

文章编号:1006-9941(2024)06-0615-08

两种富氮稠环型1,2,5-噁二唑类含能盐的合成及性能

李涛,易文斌,于琼

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

摘要:以5,6-二胍基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*b*]吡嗪(**1**)为原料合成了5,5'-(胍-1,2-二亚基亚胺)双(5,7-2*H*-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*e*][1,2,4]三唑并[4,3-*a*]吡嗪-8(4*H*)-亚胺)高氯酸盐(**2**)和5,5'-(二氮烯-1,2-二亚基)双([1,2,5]噁二唑并[3,4-*e*][1,2,4]三唑并[4,3-*a*]吡嗪-8(7*H*)-亚胺)硝酸盐(**3**)两种富氮含能盐。采用核磁共振(NMR)、傅里叶红外光谱(FT-IR)、元素分析(EA)、X-射线单晶衍射(XRD)等多种手段对含能离子盐**2**和**3**的结构进行了表征,利用差示扫描量热法(DSC)研究其热分解行为,运用BAM标准测试方法获得摩擦感度和撞击感度,同时基于等键反应方程与EXPLO5软件预测其爆轰性能。结果表明,化合物**2**和**3**的晶体均属于单斜晶系,分别属于 Pn 和 $P2_1/n$ 空间群,二者的晶体结构中阳离子部分具有良好的平面性,晶体堆积图中观察到了大量氢键。化合物**2**和**3**的热分解温度分别为154℃和130℃,理论爆速分别为7722 m·s⁻¹和8008 m·s⁻¹,理论爆压分别为26.3 GPa和28.4 GPa,摩擦感度均为360 N,撞击感度均大于40 J。化合物**2**和**3**在爆轰性能、摩擦感度、撞击感度性能上均优于传统炸药TNT。

关键词:噁二唑;三唑;吡嗪;含能离子盐;富氮稠环;晶体结构;性能

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2024039

0 引言

高能量密度材料(HEDMs)因其优异的能量释放能力在炸药和推进剂等方面有着广泛的应用。然而,传统HEDMs存在着诸多安全隐患,这一问题制约了其进一步的发展和应^[1]。HEDMs的爆轰性能与安全稳定性之间存在着内在的矛盾,为了提高爆轰性能,通常需要引入高能量基团,但这往往会增加材料的感度,从而降低其安全性。能量与安全的平衡是HEDMs研究中面临的关键挑战之一,科研人员需要在保持高能量密度的同时确保材料的安全性,以实现HEDMs在各种应用领域的可靠使用^[2]。近年来研究人员报道了一系列调控含能化合物性能和安全的策略,包括制备含

能共晶、含能离子盐和构建金属有机骨架化合物(MOFs)等^[3-6]。其中,含能离子盐通过含能阴阳离子之间的合理调配,可以调控其爆轰性能和稳定性,通常具有出色的综合性能。该类含能化合物的合成逐渐成为新型含能材料研发领域的主要研究方向之一。

富氮稠环类含能材料具有优良的密度、爆轰性能、稳定性以及机械感度,综合性能优于传统高能炸药^[7-10],是近几年研究的热点,应用潜力和前景巨大^[11-12]。Hu等^[9]以三氨基胍为原料合成了一系列性能优异的富氮稠环类化合物,合成过程中胍基与溴化氰反应并扩环,提升了产物的密度和爆轰性能,其中重氮-1,2-二基双([1,2,4]三唑并[4,3-*b*][1,2,4,5]四嗪-3,6-二基)双(硝基酰胺)的羟胺盐,密度达到了1.99 g·cm⁻³且理论爆速高达10233 m·s⁻¹。这类含能化合物主要以含氮量高的氮杂环为骨架^[13],结构由两部分构成:一是以五元和六元稠环为代表的基本结构单元,二是以氨基、胍基和偶氮基为代表的扩环单元^[14-16]。稠环具有共平面的特征,拥有较高的生成热和较大的环张力,此外,分子层与层之间形成的 π - π 共轭效应能够显著提高化合物的堆积密度和稳定性。富氮稠环骨架中引入N—N,N=N等基团会增加化合物

收稿日期:2024-01-25;修回日期:2024-03-06

网络出版日期:2024-04-17

基金项目:国家自然科学基金(22305124);江苏省自然科学基金(BK20220967)

作者简介:李涛(1999-),男,硕士研究生,主要从事富氮稠环类含能化合物研究。e-mail:122103010353@njjust.edu.cn

通信联系人:易文斌(1979-),男,教授,主要从事含能化合物的合成研究。e-mail:yiwb@njjust.edu.cn

于琼(1990-),女,副教授,主要从事新型含能化合物的合成与性能研究。e-mail:qyu@njjust.edu.cn

引用本文:李涛,易文斌,于琼.两种富氮稠环型1,2,5-噁二唑类含能盐的合成及性能[J].含能材料,2024,32(6):615-622.

LI Tao, YI Wen-bin, YU Qiong. Synthesis and Properties of Two 1,2,5-Oxadiazole based Energetic Salts with Nitrogen-Rich Fused Ring Skeleton[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6):615-622.

的生成焓,从而提高其爆轰性能,为 HEDMs 研究领域带来新的发展机遇^[17-18]。

基于含能离子盐和富氮稠环的优异性能,本研究设计并合成了两种高能低感的咪唑类富氮稠环含能离子盐:5,5'-(胍-1,2-二亚基亚胺)双(5,7-2*H*-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*e*][1,2,4]三唑并[4,3-*a*]吡嗪-8(4*H*)-亚胺)高氯酸盐(**2**)和5,5'-(二氮烯-1,2-二亚基)双([1,2,5]噁二唑并[3,4-*e*][1,2,4]三唑并[4,3-*a*]吡嗪-8(7*H*)-亚胺)硝酸盐(**3**)。利用核磁共振波谱(¹H NMR、¹³C NMR)、X-射线单晶衍射、元素分析(EA)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、差示扫描量热(DSC)等手段对含能离子盐**2**与**3**进行了结构表征和热分析测试,并采用 EXPLO5 软件计算其爆轰性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:甲醇和溴化氰均为分析纯,上海泰坦科技有限公司;70%高氯酸和68%硝酸,国药集团化学试剂有限公司供;5,6-二胍基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*b*]吡嗪(**1**)参考文献^[19]合成。

仪器:500 MHz 核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;差示扫描量热仪, TG/DSC3+, 德国 Mettler Toledo 公司;X-射线单晶衍射仪, Bruker D8 Quest, 德国 Bruker 公司;BAM 摩擦感度仪, FSKM 10, 捷克 OZM 公司;BAM 撞击感度仪 BFH 12, 捷克 OZM 公司;真空密度仪, AP 公司;元素分析仪, 德国 THERMO FISHER SCIENTIFIC 公司;傅里叶变换红外光谱仪, 赛默飞世尔科技公司。

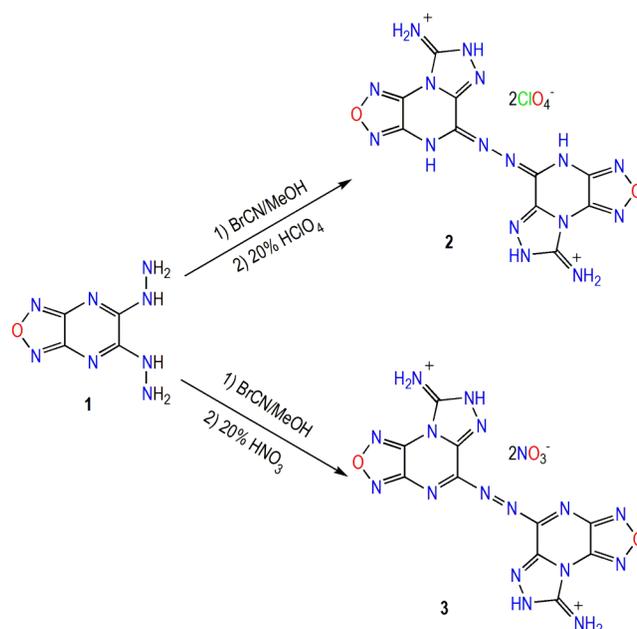
1.2 合成路线

以5,6-二胍基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*b*]吡嗪(**1**)为原料,在甲醇中与溴化氰反应后,将所得固体产物溶解至不同的稀酸中,得到高氯酸盐**2**和硝酸盐**3**,合成路线如 Scheme 1 所示。

1.3 实验过程

1.3.1 5,5'-(胍-1,2-二亚基亚胺)双(5,7-2*H*-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*e*][1,2,4]三唑并[4,3-*a*]吡嗪-8(4*H*)-亚胺)高氯酸盐(**2**)的合成

室温下,将化合物**1**(0.91 g, 5 mmol)溶于150 mL 无水甲醇中,完全溶解后,加入溴化氰(2.10 g, 20 mmol),室温反应24 h,过滤。滤液浓缩后得到的黄色固体,溶于10 mL HClO₄(20%)中,缓慢升温至50 °C,趁热过滤。滤液静置24 h,析出淡黄色晶体(0.48 g, 产率42.4%)。



Scheme 1 Synthetic route of compounds **2** and **3**

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 5.49 (s, 1H, NH₂⁺); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 137.5, 139.6, 141.2, 147.6, 149.0; IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3178, 2678, 1610, 1582, 1402, 1313, 1187, 1010, 993, 859, 761. Anal. calcd for C₁₀H₈Cl₂N₁₆O₁₀: C 20.6, H 1.38, N 38.43; Found C 20.83, H 1.44, N 39.67.

1.3.2 5,5'-(二氮烯-1,2-二亚基)双([1,2,5]噁二唑并[3,4-*e*][1,2,4]三唑并[4,3-*a*]吡嗪-8(7*H*)-亚胺)硝酸盐(**3**)的合成

室温下,将5,6-二胍基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*b*]吡嗪(0.91 g, 5 mmol)溶于150 mL 无水甲醇中,完全溶解后,加入溴化氰(2.10 g, 20 mmol),室温反应24 h,过滤。滤液浓缩后得到的黄色固体,溶于10 mL 稀硝酸(20%)中,缓慢升温至50 °C,趁热过滤。滤液静置24 h,析出淡黄色晶体(0.45 g, 产率44.4%)。

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 5.29 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 138.0, 139.7, 141.1, 147.1, 148.8; IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3153, 2768, 1713, 1682, 1553, 1486, 1301, 1192, 1001, 989, 860, 791, 710, 671. Anal. calcd for C₁₀H₈N₁₈O₈: C 23.72, H 1.19, N 49.80; Found C 23.69, H 1.20, N 48.67.

1.4 单晶结构测试

将化合物**1**与溴化氰反应所得的黄色固体分别溶于20%的高氯酸水溶液和20%的硝酸水溶液中,缓慢

升温至 50 °C 搅拌溶解,再趁热过滤。滤液静置,24 h 后析出化合物 **2** 和 **3** 的淡黄色晶体。对于化合物 **2** 与 **3**,分别选取了尺寸为 0.09 mm×0.16 mm×0.15 mm, 0.26 mm×0.16 mm×0.10 mm 的单晶进行 X 射线衍射实验,采用经石墨单色器单色化的 MoK α 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$)作为 X 射线源,以 ω 扫描方式在一定的 θ 范围收集单晶衍射数据。晶体结构通过 SHELXS97 和 SHELXL97 程序解出^[20-21],经多次傅里叶合成获得所有非氢原子的坐标和各向异性热参数,然后经过全矩阵最小二乘法修正和收敛。

1.5 性能测试

热性能测试:采用差示扫描量热仪测试化合物 **2** 和 **3** 的热分解行为,药量约为 0.3 mg 样品,氧化铝坩埚, N₂ 环境, 5 °C·min⁻¹ 的升温速率,温度范围为 50~400 °C。

感度测试:采用 BAM 法^[22]测定化合物 **2** 与 **3** 的撞击感度和摩擦感度,环境温度 25 °C、药量约为 30 mg、落锤质量为 5 kg、相对湿度 $\varphi < 80\% \text{ RH}$ 。

2 结果与讨论

2.1 合成机理分析

对化合物 **2** 和 **3** 的合成过程进行分析,推测其合

成机理如图 1 所示,化合物 **1** 在酸性条件下攫取质子形成中间体 **II**。**II** 与未获得质子的 **1** 进行亲核加成反应得到中间体 **III**,然后脱掉一分子脛生成 **IV**。由于空间位阻增大,**IV** 难以发生脛基的偶联,更倾向于与 BrCN 合环得到化合物 **V**。化合物 **V** 既有可能发生互变异构变成中间体 **VI**,进一步与高氯酸根形成高氯酸盐 **2**;也有可能被氧化生成 **VII**,与硝酸根离子结合生成硝酸盐 **3**,该过程与 Dharavath 教授课题组^[23]曾报道的脛基与 BrCN 反应意外获得偶氮产物的反应相似。为了进一步验证该机理的合理性,利用高分辨质谱对溴化氰的合环产物 **V**/**VI** 进行表征,测得质荷比为 383.093,证实了化合物 **V**/**VI** 的存在,从而进一步验证了该机理的合理性。

2.2 晶体结构分析

化合物 **2**·4H₂O 和 **3**·2H₂O 的晶体均在稀酸溶液(分别为 20% HNO₃ 和 20% HClO₄ 的水溶液)中获得,其相关晶体结构数据如表 1 所示,图 2 和图 3 展示了两种含能离子盐具体的晶体结构和堆积方式。如图 2b 和 3b 所示,化合物 **2**·4H₂O 的单晶堆积方式为 Z 字形堆积方式,而化合物 **3**·2H₂O 为波浪形堆积,化合物 **2**·4H₂O 和 **3**·2H₂O 的堆积系数分别为 70.9% 和 69.4%,前者的堆积方式更为紧密。化合物 **2**·4H₂O

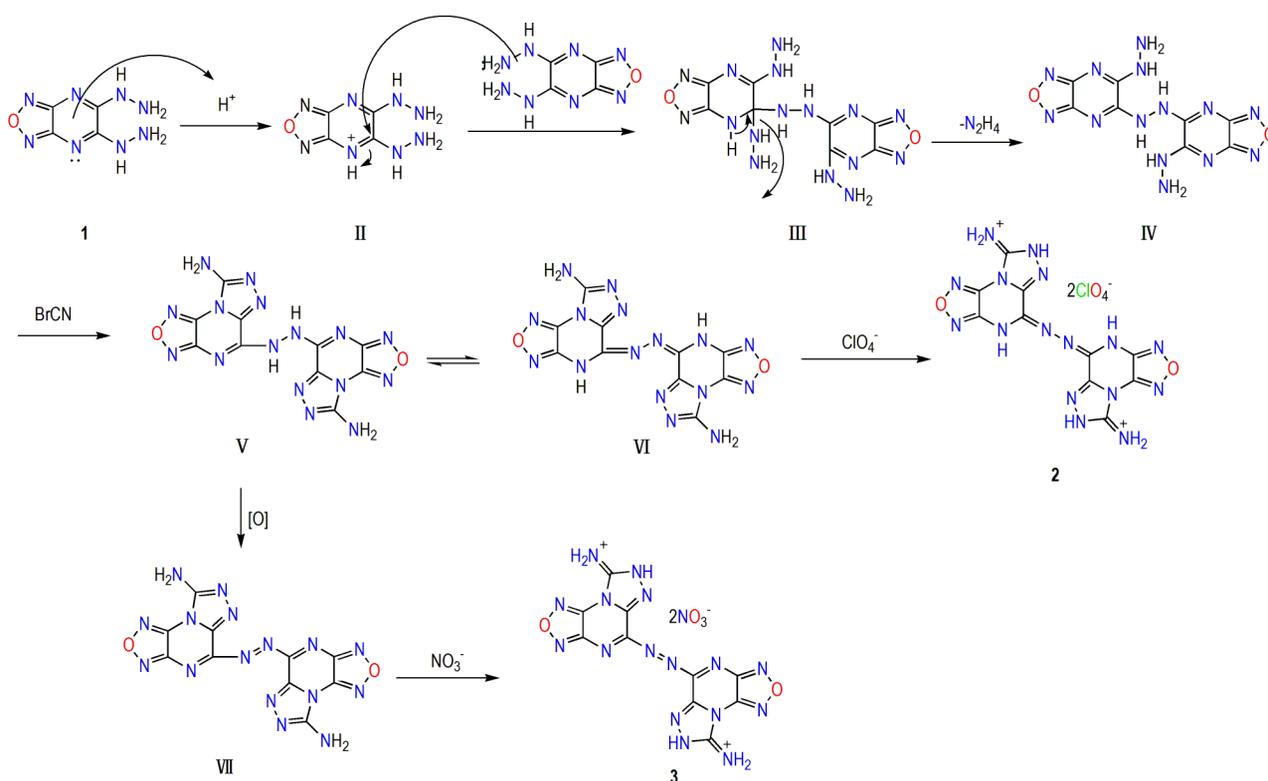


图 1 化合物 **2** 和 **3** 可能的合成机理

Fig.1 Possible synthetic mechanism of compounds **2** and **3**

的晶体结构属于 e 空间群, 尽管每个晶胞中含有 4 个水分子, 但其在 301 K 下测试的晶体密度仍然高达 $1.757 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

化合物 $2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的键长、键角数据如补充材料中表 S2 和表 S3 所示, 二面角数据如表 S4 所示。化合物 $2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的 C—N 键键长基本介于碳氮双键 (1.27 \AA)

和碳氮单键 (1.47 \AA) 之间, C—C 键也存在类似规律 (表 S2), 这说明偶联分子三唑环和吡嗪环、呋咱环之间形成了大离域共轭结构, 再通过氮氮双键连接到整体的偶联结构, 电子较为均匀地分散到环的各个部分, 致使该分子具有良好的稳定性。由表 S2 可知, N(7)—C(2) 键长为 1.295 \AA , 比 N(5)—C(2) (1.307 \AA)

表 1 化合物 $2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for compounds $2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$

parameters	$2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$	$3\cdot 2\text{H}_2\text{O}$
identification code	2291085	2291084
empirical formula	$\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{Cl}_2\text{N}_{16}\text{O}_{14}$	$\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{18}\text{O}_{10}$
formula weight	655.29	542.36
temperature / K	301.00	301.00
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	Pn	$P2_1/n$
$a / \text{\AA}$	7.749(4)	6.878(5)
$b / \text{\AA}$	13.000(6)	10.296(9)
$c / \text{\AA}$	12.390(5)	14.774(12)
$\alpha / (^\circ)$	90	90
$\beta / (^\circ)$	97.17(2)	94.24(2)
$\gamma / (^\circ)$	90	90
volume / \AA^3	1238.5(10)	1043.4(15)
Z	2	4
$\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.757	1.726
μ / mm^{-1}	0.363	0.153
$F(000)$	668.0	552.0
index ranges	$-9 \leq h \leq 9, -16 \leq k \leq 16, -15 \leq l \leq 15$	$-8 \leq h \leq 8, -12 \leq k \leq 12, -18 \leq l \leq 18$
goodness-of-fit on F^2	1.039	1.033
final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0508, wR_2 = 0.1355$	$R_1 = 0.0422, wR_2 = 0.1117$
final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0662, wR_2 = 0.1522$	$R_1 = 0.0625, wR_2 = 0.1269$

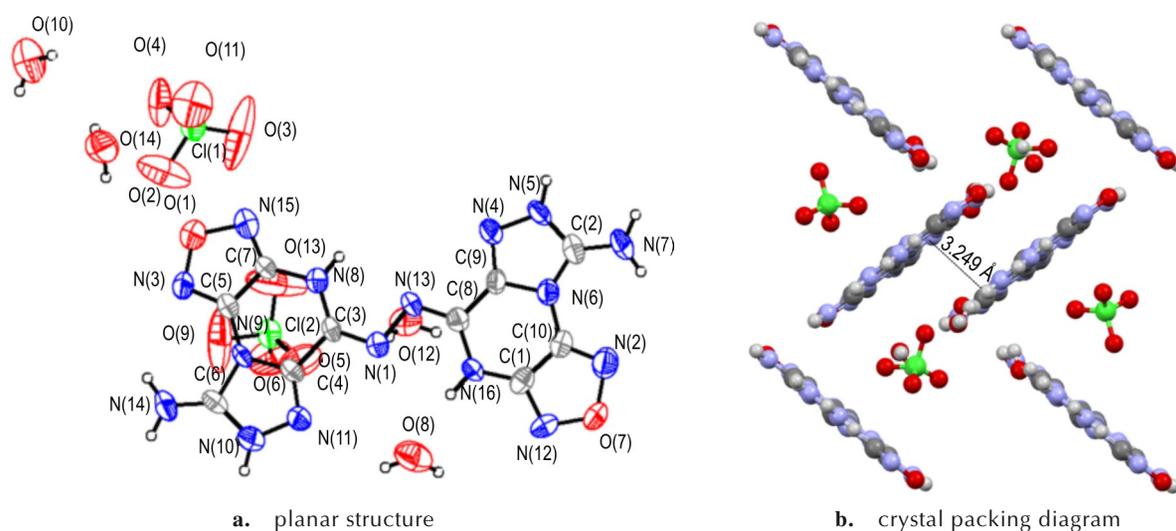


图 2 化合物 $2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的平面结构 (热椭球概率设定为 50%) 和晶体堆积图

Fig.2 Planar structure (with thermal ellipsoids set at 50% probability) and crystal packing diagram of compound $2\cdot 4\text{H}_2\text{O}$

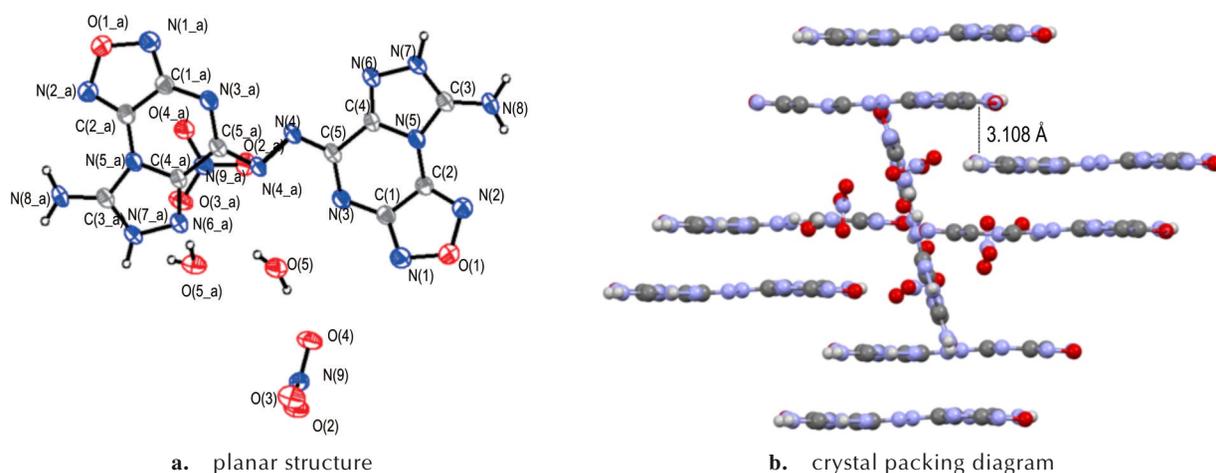


图3 化合物 $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的平面结构(热椭球概率设定为50%)和晶体堆积图

Fig.3 Planar structure (with thermal ellipsoids set at 50% probability) and crystal packing diagram of compound $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

更加接近于碳氮双键,因此阳离子的H倾向于加在N(7)原子上。由图2a和表S3可知,呋咱环上N(3)—C(5)—C(7)、N(3)—O(1)—N(15)、C(7)—N(15)—O(1)、C(5)—N(3)—O(1)、N(15)—C(7)—N(8)的键角分别为 $109.2(9)^\circ$ 、 $112.7(8)^\circ$ 、 $102.3(9)^\circ$ 、 $103.7(8)^\circ$ 、 $127.9(9)^\circ$,平均值为 111.16° ,接近 sp^3 杂化碳原子成键的键角(109.5°),说明化合物 $2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 中五元环骨架环张力小,有利于其整体保持良好的稳定性。其分子的二面角O(1)—N(3)—C(5)—N(9)和O(1)—N(15)—C(7)—N(8)分别为 179.7° 和 179.8° (表S4),扭转角O(1)—N(3)—C(5)—C(7)和O(1)—N(15)—C(7)—C(5)分别为 -2.2° 和 -0.7° ,说明化合物 $2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 具有非常好的平面性,化合物 $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 也展示了相似的特点(图3b),其分子的二面角O(1)—N(1)—C(1)—N(3)和O(1)—N(2)—C(2)—N(5)分别为 179.3° 和 -178.6° (表S7),扭转角O(1)—N(1)—C(1)—C(2)和O(1)—N(2)—C(2)—C(1)均为 -0.2° 。此外,由图2b和3b可知,化合物 $2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的层间距分别为 3.249 \AA 和 3.108 \AA ,其结构中层层堆积形成的面对面排布,有利于提升化合物稳定性,降低其感度。

为了更深入地分析化合物 $2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的钝感原理,利用CrystalExplorer软件^[24]研究了二者的Hirshfeld表面图和二维指纹图,如图4所示。Hirshfeld指纹图是一种比较直观描述分子间相互作用的工具,分子间相互作用的主要代表有氢键、 π - π 堆积、范德华作用等,其蓝色部分越平坦则表示分子堆积的模式越倾向于平面堆积,红色圆点部分则体现了分子间

的强相互作用力,主要是分子间氢键的作用。由图4a和4d可见,化合物 $2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的氢键等强相互作用主要位于母环的三唑部分,氨基,高氯酸阴离子和硝酸阴离子附近。而从图4b和4e中可以观察到在化合物 $2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 和 $3 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的二维指纹图谱中,左下方显示一对显著的尖峰(O...H和H...O相互作用),其占比之和分别为54.9%(图4c)和47.3%(图4f),这说明二者的结构中存在大量的氢键,可以有效缓冲外界的机械刺激,是化合物2和3具有较低的机械感度(均为大于40 J和360 N)的原因。

2.3 热分解性能分析

采用DSC对化合物2和3的热分解温度进行考察,利用基线和放热峰拐点切线确定其热分解起始温度(onset),结果如图5所示。化合物2的初始热分解温度为 154°C ,峰值温度为 161°C 。放热峰峰型尖锐,温度跨度小($154 \sim 161^\circ\text{C}$),说明化合物2的分解速度快,放热量大且放热集中,对应化合物2中阳离子部分的分解。在剧烈放热前,化合物2有缓慢分解,可能是离子键的断裂导致。化合物3的初始热分解温度为 130°C ,峰值温度为 155°C 。相较于化合物2,化合物3的放热峰峰型较宽,温度跨度大,离子键的断裂伴随着阳离子的分解缓慢进行。

2.4 理化性能分析

为进一步研究化合物2和3的爆轰参数和理化性质,采用标准BAM方法测得化合物2和3的机械感度,利用Gaussian 09 (Revision D.01)软件^[25],经过B3LYP函数^[26]和6-31G**基组^[27-28]几何优化和频率分析后,在M06-2X/DEF2-TZVP^[29]水平下计算单点能,

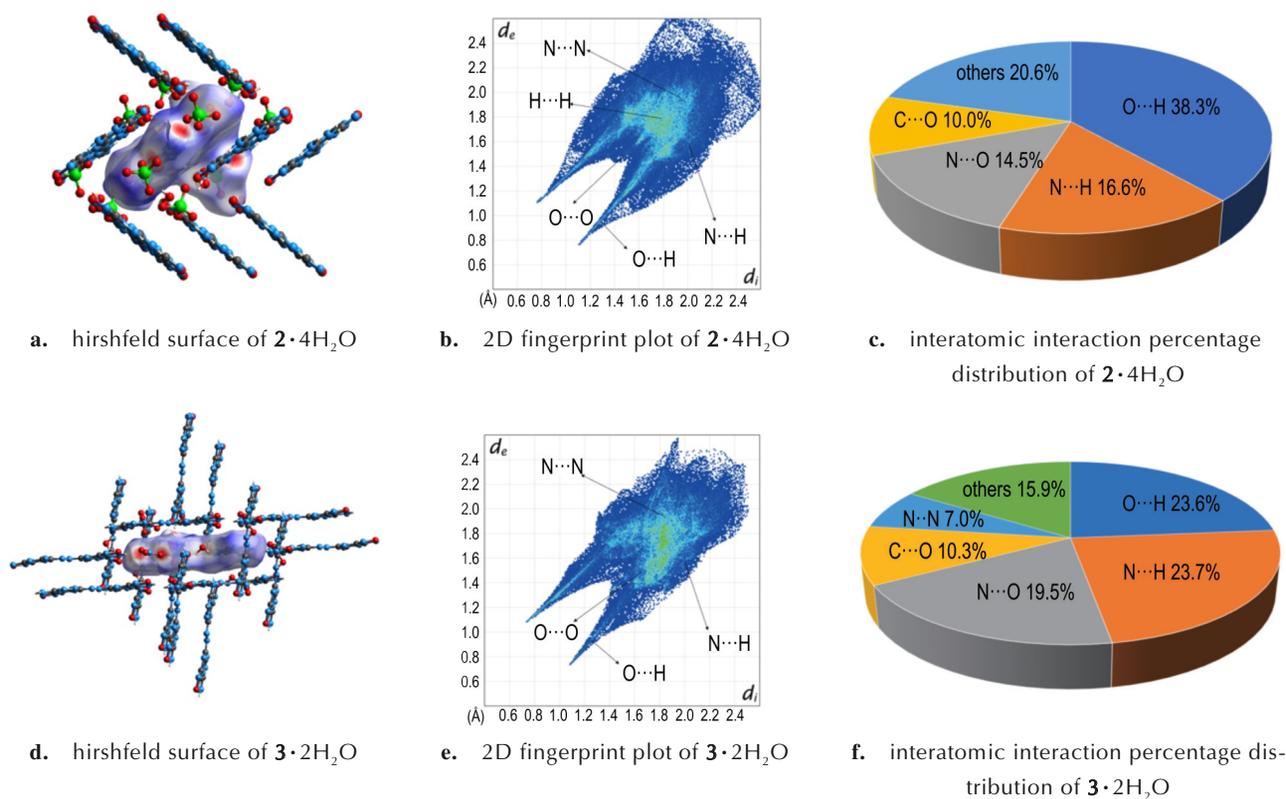


图4 化合物 $2 \cdot 4H_2O$ 和 $3 \cdot 2H_2O$ 的 Hirshfeld 表面, 二维指纹图和原子间相互作用比例分布

Fig.4 Hirshfeld surfaces, 2D fingerprint plots and interatomic interaction percentage distributions of compounds $2 \cdot 4H_2O$ and $3 \cdot 2H_2O$

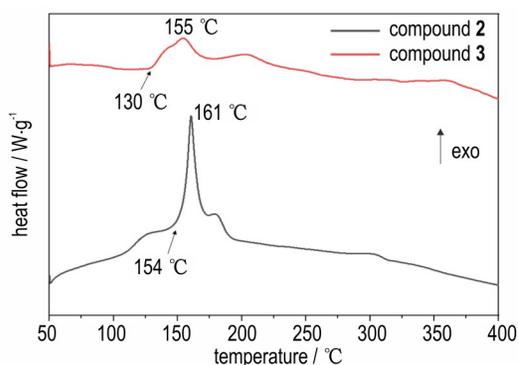
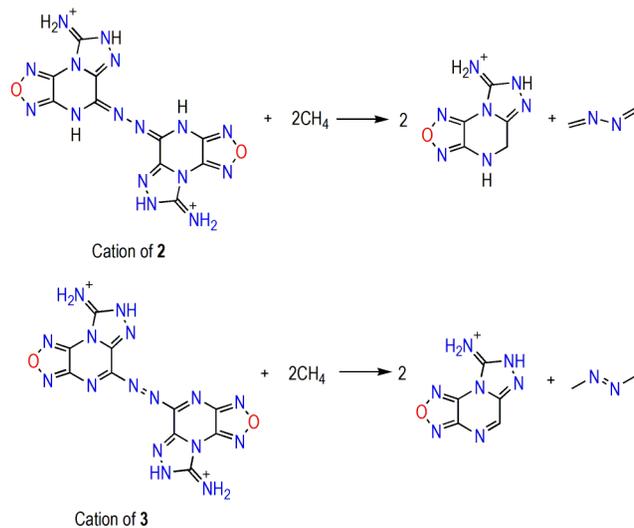


图5 化合物 2 和 3 的 DSC 曲线

Fig.5 DSC curves of compounds 2 and 3

得到化合物 2 和 3 的生成焓。基于化合物的生成焓和实测密度, 利用等键方程 (Scheme 2) 和 EXPLO5 (V6.01) 软件^[30] 计算出化合物 2 和 3 的爆轰性能, 结果如表 2 所示。

两种离子盐的摩擦感度均大于 40 J, 撞击感度均为 360 N, 二者均对摩擦和撞击钝感, 表明了该离子盐具有较高的安全性, 具有潜在的应用价值。化合物 2 和 3 的晶体中掺杂较多的水分子而导致二者的晶体密度较低, 分别为 $1.757 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 和 $1.726 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。然而, 化合物 2 和 3 的粉末实测密度分别达到了 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$



Scheme 2 Isodesmic reactions for computing the heat of formation

和 $1.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 这是因为没有水分子掺杂后, 二者的堆积系数提高, 导致实测密度高于理论值。

含能材料的爆轰性能与其生成焓密切相关, 生成焓越高, 表示化合物燃烧时释放的热量也越大, 因此爆轰性能也越好。化合物 2 和 3 的生成焓分别为 $1084.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $1145.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 理论爆速和爆压分别为 $7722 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,

表2 化合物2和3的爆轰参数和理化性质

Table 2 Physicochemical properties and detonation performances of 2 and 3

compound	T_d / °C	ρ / g·cm ⁻³	$\Delta_f H^\circ$ / kJ·mol ⁻¹	D / m·s ⁻¹	p / GPa	IS / J	FS / N
2	154	1.84	1084.4	7722	26.3	>40	360
3	130	1.80	1145.2	8008	28.4	>40	360
TNT ^[31]	295	1.65	-59.3	7303	21.3	15.0	353

Note: T_d is decomposition temperature (onset, heating rate: 5 °C·min⁻¹). ρ is density measured based on a gas pycnometer at 298 K. $\Delta_f H^\circ$ is the calculated heat of formation. D is detonation velocity. p is detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

26.3 GPa 和 8008 m·s⁻¹, 28.4 GPa, 均高于传统炸药 TNT(-59.3 kJ·mol⁻¹, 7303 m·s⁻¹, 21.3 GPa)^[31]。

3 结论

研究以5,6-二胍基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*b*]吡嗪为原料合成了两种含能离子盐,并通过核磁谱图、红外光谱、高分辨质谱、元素分析、单晶衍射对其结构进行表征,同时获得了其爆轰参数和理化性质,得到结论如下:

(1) 化合物2为单斜晶系, Pn 空间群, 晶体密度为 1.757 g·cm⁻³; 化合物3为单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 晶体密度为 1.726 g·cm⁻³。其中2具有非常好的平面性, 偶联分子三唑环和吡嗪环和咪唑环之间形成了大离域共轭结构, 再通过氮氮双键连接到整体的偶联结构, 电子较为均匀地分散到环的各个部分, 使其具有良好的稳定性。

(2) 分析了化合物2和3的合成机理, 首先为5,6-二胍基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*b*]吡嗪(1)在酸性条件下攫取质子与另一未质子化的1分子进行亲核加成, 然后与溴化氰合环得到胍基/偶联稠环中间体, 最后与高氯酸/硝酸进行中和反应。研究利用高分辨质谱证实了胍基/偶联稠环中间体的存在, 进而验证了该机理的合理性。

(3) 采用DSC研究了化合物2和3的热稳定性, 热分解温度(onset)分别为154 °C和130 °C, 其中化合物2放热峰峰型尖锐, 分解速度快, 放热量大且放热集中; 化合物3的放热过程比较缓慢。

(4) 采用BAM测定得到两种含能离子盐的撞击感度均大于40 J, 摩擦感度均为360 N, 具有较好的安全性。化合物2和3的理论爆速和爆压分别为7722 m·s⁻¹, 26.3 GPa 和 8008 m·s⁻¹, 28.4 GPa, 优于传统炸药

TNT(7303 m·s⁻¹, 21.3 GPa), 显示出良好的应用潜力。

参考文献:

- [1] ZHANG J, ZHANG Q, THAO T, et al. Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1697-1704.
- [2] YIN P, PARRISH D A, SHREEVE J M, et al. Energetic multi-functionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: Ternary hydrogen-bond induced high energy density materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(14): 4778-4786.
- [3] 周奕霏, 汪涛, 王秋晓, 等. 含硝胺基类含能离子盐研究进展 [J]. 含能材料, 2018, 26(11): 967-982. ZHOU Yi-fei, WANG Tao, WANG Qiu-xiao, et al. Progress in the study of energy-containing ionic salts containing nitrosamines [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 967-982.
- [4] CHAVEZ D E, BOTTARO J C, PETRIE M, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic 1,2,3,4-tetrazine ring system [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 127(44): 13165-13167.
- [5] BENNETT A J, FOROUGH L M, MATZGER A J, et al. Perchlorate-free energetic oxidizers enabled by ionic crystallization [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2024, 146(3): 1771-1775.
- [6] SHANG Y, JIN B, PENG R, et al. A novel 3D energetic MOF of high energy content: Synthesis and superior explosive performance of a Pb(II) compound with 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(35): 13881-13887.
- [7] YIN P, ZHANG J, IMLER G H, et al. Polynitro-functionalized dipyrzolo-1,3,5-triazinanes: Energetic polycyclization toward high density and excellent molecular stability [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(30): 8834-8838.
- [8] ZHANG J, ZHANG Q, VO T T, et al. Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1697-1704.
- [9] HU L, YIN P, ZHAO G, et al. Conjugated energetic salts based on fused rings: Insensitive and highly dense materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(44): 15001-15007.
- [10] ZHANG J, SHREEVE J M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfuran and its derivatives: An assembly of diverse N-O building blocks for high-performance energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437-4445.
- [11] PAGORIA P A. Comparison of the structure synthesis and properties of insensitive energetic compounds [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 452-469.
- [12] YU Q, YANG H, IMLER G H, et al. Derivatives of 3,6-bis(3-ami-nofurazan-4-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine: Excellent energetic properties with lower sensitivities [J]. *Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31522-31531.
- [13] 徐松林. 高氮含能化合物的合成放大及其炸药性能研究 [D]. 长沙: 国防科技大学, 2005. XU Song-lin. Synthesis and scale-up of high-nitrogen energetic compounds and their explosive properties [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2005.

- [14] ROSS W M, SIMON P P, ROBERT P C, et al. Studies of novel heterocyclic insensitive high explosive compounds; Pyridines, pyrimidines, pyrazines and their bicyclic analogues[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2004, 29(2): 81–92.
- [15] GAO H, SHREEVE J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377–7436.
- [16] ZHANG C, WANG X, HUANG H, et al. π -Stacked interactions in explosive crystals: buffers against external mechanical stimuli[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8359–8365.
- [17] TANG Y, HE C, MITCHELL L A, et al. C—N Bonded energetic biheterocyclic compounds with good detonation performance and high thermal stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4: 3879–3885.
- [18] LEI C, TANG J, ZHANG Q, et al. Toward high-energy and low-sensitivity energetic materials based on a fused [5, 5, 5, 6]-tetracyclic backbone[J]. *Organic Letters*, 2023, 25(19): 3487–3491.
- [19] KHISAMUTDINOV G K, KOROLEVA V L, PARKHOMENKO T N, et al. Synthesis and properties of 1, 2, 4-triazolo [4, 3-*d*]-1, 2, 4-triazolo-[3, 4-*f*]furazano[3, 4-*b*]pyrazines[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1993, 42(10): 1700–1702.
- [20] SHELDRIK G M. SHELXS-97, program for crystal structure solution[CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [21] SHELDRIK G M. SHELXL-97, program for crystal structure refinement[CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [22] UNIES N. Recommendations on the transport of dangerous goods[M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [23] BANIK S, KUMAR P, GHULE V D, et al. Facile synthesis of nitroamino-1, 3, 4-oxadiazole with azo linkage: A new family of high-performance and biosafe energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(42): 22803–22811.
- [24] SPACKMAN P R, TURNER M J, MCKINNON J J, et al. CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals[J]. *Journal of applied crystallography*, 2021, 54(3): 1006–1011.
- [25] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian09, Revision D.01, Gaussian[CP/DK].Inc., Wallingford CT, 2009.
- [26] BECKE A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [27] HARIHARAN P C, POPLE J A. The influence of polarization functions on molecular orbital hydrogenation energies[J]. *Analytica Chimica Acta*, 1973, 28(3): 213–222.
- [28] STEPHENS P J, DEVLIN F J, CHABALOWSKI C F, et al. Initio calculation of vibrational absorption and circular dichroism spectra using density functional force fields[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2002, 98(45): 11623–11627.
- [29] WEIGEND F, AHLRICHS R. Balanced basis sets of split valence, triple zeta valence and quadruple zeta valence quality for H to Rn: Design and assessment of accuracy[J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2005, 7(18): 325–330.
- [30] SUCESKA M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280–285.
- [31] GAO H X, ZHANG Q H, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2020, 8(8): 4193–4216.

Synthesis and Properties of Two 1, 2, 5-Oxadiazole based Energetic Salts with Nitrogen-Rich Fused Ring Skeleton

LI Tao, YI Wen-bin, YU Qiong

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Two nitrogen-rich energetic salts, 5, 5'-(hydrazine-1, 2-diyl)bis(5, 7-dihydro-[1, 2, 5]oxadiazolo[3, 4-*e*][1, 2, 4]triazolo[4, 3-*a*]pyrimidine-8(4*H*)-one) perchlorate (**2**) and 5, 5'-(diazene-1, 2-diyl)bis([1, 2, 5]oxadiazolo[3, 4-*e*][1, 2, 4]triazolo[4, 3-*a*]pyrimidine-8(7*H*)-one) nitrate (**3**) were accomplished from the raw material of 5, 6-diamino-[1, 2, 5]oxadiazolo[3, 4-*b*]pyrazine (**1**). Structure characterization of energetic ionic salts **2** and **3** were achieved through various techniques, including Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), Fourier Transform infrared spectroscopy (FTIR), elemental analysis (EA) and X-ray single crystal diffraction (XRD). Their thermal decomposition behaviors were investigated using differential scanning calorimetry (DSC) method, while their friction and impact sensitivities were identified according to BAM standard test methods. Moreover, their detonation performances were predicted based on the combination of Isodesmic Reactions and EXPLO5 software. The results prove that compounds **2** and **3** crystallize in the monoclinic system, belonging to space groups Pn and $P2_1/n$, respectively. The cationic parts of their crystal structures show good planarity and intensive hydrogen bonds in the crystal packing are observed. The thermal decomposition temperatures of compounds **2** and **3** are 154 °C and 130 °C, respectively. Their theoretical detonation velocities are 7722 m·s⁻¹ and 8008 m·s⁻¹, while their theoretical detonation pressures are 26.3 GPa and 28.4 GPa, respectively. Their friction sensitivities are both 360 N, and impact sensitivities are greater than 40 J. Compounds **2** and **3** outperform traditional explosives TNT in terms of detonation performance, friction sensitivity, and impact sensitivity.

Key words: oxadiazole; triazole; pyrazine; energetic salts; nitrogen-rich fused ring; crystal structure; properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024039

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22305124); Natural Science Foundation of Jiangsu Province (No. BK20220967)

(责编: 卢学敏)