

文章编号: 1006-9941(2024)06-0623-08

富氮多环含能离子盐的合成和性能

王喆, 尹平, 庞思平

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 以多氨基稠环化合物 6,7-二氨基-3-亚氨基-[1,2,4]三唑并[1,2,4]三唑连四唑(TATOT-T)为原料,经过高锰酸钾氧化偶联和高氯酸盐等步骤,合成了一种偶氮桥联的富氮多环含能化合物 2,2'-二四唑基-3,6-二氨基-7,7'-偶氮基-[1,2,4]三唑并[1,2,4]三唑高氯酸盐(2)。采用傅里叶红外光谱、核磁共振、元素分析、X-射线单晶衍射技术,以及差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)对化合物 2 进行结构表征和热性能分析,结合高斯软件计算的生成焓,使用 EXPLO5 软件计算了其爆轰性能。结果表明,所得化合物 2 晶体属于单斜晶系,晶体密度为 $1.750\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,每个晶胞中包含 4 个分子,起始热分解温度为 $232.6\text{ }^\circ\text{C}$,理论爆速为 $8373\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 29.05 GPa ,撞击感度为 40 J ,摩擦感度为 360 N ,对外界机械刺激钝感,具有良好综合性能。

关键词: 富氮含能化合物;偶氮桥联;四唑;稠环;稳定性

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024056

0 引言

含能材料在外界刺激作用下能够释放出大量能量,被广泛应用于石油钻探、航空航天以及国防建设等关键领域^[1-3]。然而,这类材料的发展过程中,能量与稳定性之间的矛盾始终存在,比如,含能材料的高能量特性往往伴随着较低的稳定性,这对其生产制造、运输和使用过程中的安定性要求构成了极大挑战^[4-6]。因此,制备既具备高能量又展现出高稳定性的含能材料,成为了含能材料研究领域内的热门课题^[7-8]。

传统含能分子的设计常通过共价键将氧化剂单元与燃料单元进行结合,但亚稳态共价键的存在使得这种结合方式面临挑战,导致在外部刺激下,高能化合物往往不具备良好的安定性^[9-11]。随着新时期对高能低

感化合物需求的不断增加,富氮杂环含能化合物受到广泛关注^[12-13]。富氮杂环化合物中含有大量的 N—N 键和 C—N 键,具有较高的生成焓。除此之外,富氮化合物分解的主要产物为氮气,表现出环境友好的特性^[13-18]。而选择合适的富氮杂环作为高能骨架单元,引入硝基、三硝基甲基、硝氨基等氧化剂单元,可以设计合成新型的含能材料。其中,偶氮键作为一种桥联基团,在提高富氮杂环含能材料生成焓和氮含量方面发挥着重要作用。2020年,叶志文课题组^[19]以 1-四唑基-5-氨基四唑为原料,采用盐酸高锰酸钾作为偶联试剂成功合成 $\text{C}_4\text{N}_8\text{H}_2$,该化合物的氮含量高达 84%,密度为 $1.82\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,显示出了良好的应用潜力。2022年,Klapötke 课题组^[20]以 2-氨基-5-叠氮基四唑为原料,次氯酸叔丁酯为偶联试剂,合成了 2,2'-偶氮基-5-叠氮基四唑;由于偶氮键的引入,该化合物的氮含量高达 90.3%,同时该化合物的密度为 $1.803\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,计算爆速为 $9515\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,这一数据与高能炸药六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)相当。

虽然上述偶氮桥连化合物具有较高的能量水平,但是均存在热稳定性低和感度高的问题。研究发现,含能离子盐具有大量的分子内氢键相互作用,可以提升含能化合物的稳定性和密度^[21-25]。2014年,Klapötke 课题组^[7]报道了 3,3'-二硝胺基-4,4'-偶氮基

收稿日期: 2024-02-21; 修回日期: 2024-03-29

网络出版日期: 2024-05-21

基金项目: 国家自然科学基金(22075023)

作者简介: 王喆(1995-),男,硕士研究生,主要从事高氮材料的设计与合成研究。e-mail: 3120205588@bit.edu.cn

通信联系人: 尹平(1986-),男,教授,主要从事富氮杂环材料的研究。e-mail: pingyin@bit.edu.cn

庞思平(1973-),男,教授,主要从事新型高氮含能化合物的合成和应用研究。e-mail: pangsp@bit.edu.cn

引用本文: 王喆,尹平,庞思平. 富氮多环含能离子盐的合成和性能[J]. 含能材料, 2024, 32(6):623-630.

WANG Zhe, YIN Ping, PANG Si-ping. Synthesis and Properties of Nitrogen-rich Polycyclic Energetic Ionic Salts[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6):623-630.

咪唑羟胺盐的合成。羟胺离子能够使化合物之间形成了更多的氢键相互作用,提升了3,3'-二硝胺基-4,4'-偶氮基咪唑的稳定性。由于羟胺盐分子具有较高的生成焓,3,3'-二硝胺基-4,4'-偶氮基咪唑羟胺盐相比于中性分子具有更高的计算爆速和爆压。2016年,Shreeve课题组^[22]将咪唑骨架替换成1,2,4-恶二唑骨架,合成了5,5'-二硝胺基-3,3'-偶氮基-1,2,4-恶二唑与其含能离子盐,其中羟胺盐和胍盐具有优异的生成焓,两种含能盐的爆速爆压均优于中性分子,同时相比于中性分子,两种含能盐的热稳定性和感度也有所改善。

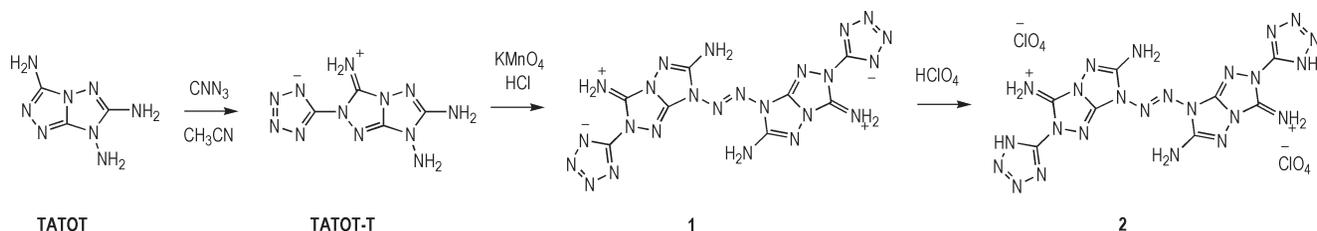
鉴于偶氮桥连类含能化合物具有高能量、高氮含量的优势,但是存在稳定性差的缺陷。本研究将偶氮桥联合含能化合物与高能离子盐相结合,制备出具有高氮含量和低感度的2,2'-二四唑基-3,6-二氨基-7,7'-偶氮基-[1,2,4]三唑并[1,2,4]三唑高氯酸盐(2)。并对化合物2的结构进行全面表征,结合计算生成焓,使用EXPLO5软件对其爆轰性能进行评估,利用撞击感度仪和摩擦感度仪对化合物2的感度进行测试。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:38%盐酸和70%高氯酸,分析纯,北京通广精细化工公司。高锰酸钾,分析纯,西陇科学。化合物3,6,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[1,2,4]三唑(TATOT)和化合物6,7-二氨基-3-亚氨基-[1,2,4]三唑并[1,2,4]三唑连四唑(TATOT-T)分别根据文献[2]和[26]制备合成。

仪器:Bruker Avance Neo 400MHz核磁共振仪,TA-DSC Q2000型差示扫描量热仪,TGA/SDTA851E热重分析仪,FLASH 2000 CHNS/O元素分析仪,D8 Venture Photon II X-射线单晶衍射仪,Micromeritics AccuPyc 1345真密度仪,Nicolette iS50红外光谱仪,BFH 10 BAM撞击感度仪,FSKM 10 BAM摩擦感度仪。



Scheme 1 Synthetic route of compounds 1-2

1.2 合成研究

化合物2,2'-二四唑基-3,6-二氨基-7,7'-偶氮基-[1,2,4]三唑并[1,2,4]三唑(1)和化合物2的合成路线见Scheme 1。将TATOT溶解在水中,向TATOT的水溶液中加入叠氮化钠的乙腈溶液得到化合物TATOT-T^[2],随后将TATOT-T溶解在38%盐酸中,向其中加入高锰酸钾,通过偶联反应得到了化合物1。化合物1在高氯酸的水溶液中进行置换反应,得到了化合物2。

TATOT-T的合成:将溴化氰(1.06 g, 10 mmol)在0℃下加入到乙腈(40 mL)中,随后加入叠氮化钠(2.6 g, 40 mmol)。加毕,在0~5℃下继续搅拌4 h。将无机盐过滤,滤液加入到TATOT(308 mg, 2 mmol)的水溶液(10 mL)中。加毕,搅拌过夜,过滤,水洗干燥,得到淡红色固体TATOT-T(409 mg, 收率为91%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃)δ: 8.90(s, 2H), 7.38(s, 2H), 5.90(s, 2H); ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃)δ: 159.9, 157.4, 147.5, 139.5; IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3368, 3292, 1661, 1542, 1415, 1160, 1112, 1051, 1007, 876, 843, 745, 666, 634, 575, 469. Anal. calcd for C₄H₆N₁₂(222.17): C 21.62, H 2.72, N 75.65; found C 21.54, H 2.84, N 75.44。

化合物1的合成:将TATOT-T(224 mg, 1 mmol)加入到38%盐酸(30 mL)中,加热到60℃使其完全溶解。随后按摩尔比1:1加入高锰酸钾(157 mg, 1 mmol)水溶液2 mL。加毕,在60℃下连续搅拌3 h,过滤,用水洗涤,干燥,得到黄色固体1(63 mg, 收率为56%)。¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃)δ: 9.33(s, 2H), 7.63(s, 2H); ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃)δ: 160.2, 154.8, 148.4, 140.3; IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3570, 3351, 3161, 3051, 2556, 1710, 1661, 1611, 1576, 1478, 1463, 1437, 1397, 1295, 1273, 1254, 1176, 1062, 1011, 993, 868, 850, 834, 755, 736, 715, 670, 630, 470, 440. Anal. calcd for C₈H₈N₂₄(440.14) C 21.82, H 1.83, N 76.35;

found C 20.94, H 2.11, N 75.26。

化合物**2**的合成:将黄色固体**1**(63 mg, 0.14 mmol)在60 °C下加入到水中(3 mL)。然后按摩尔比1:2滴加70%的高氯酸溶液,加毕,搅拌30 min,待溶液清澈,停止加热,将溶液在室温下放置2 h,过滤,用水洗涤,干燥,得到白色固体**2**(53 mg, 收率为59%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 9.68 (s, 2H), 8.26 (s, 2H); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 171.3, 159.6, 149.6, 139.7; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3281, 3098, 1674, 1655, 1546, 1469, 1407, 1284, 1269, 1069, 1002, 835, 758, 736, 665, 621, 444. Anal. calcd for C₈H₁₀C₁₂N₂₄O₈(640.04): C 14.98, H 1.57, N 52.43; found C 13.76, H 1.78, N 51.49。

1.3 合成条件分析

根据文献条件^[17],研究最初选择在0 °C下使用20%盐酸进行偶联反应。然而在该反应条件下,原料化合物TATOT-T并不能完全溶解,在加入高锰酸钾溶液后,没有发生偶联反应。对反应条件进行探究发现,TATOT-T加热到60 °C时可以溶解在38%盐酸中。在该条件下加入高锰酸钾溶液后,能够发生偶联反应。

1.4 结构与性能测试

单晶结构测试:以去离子水作为溶剂配置化合物**2**的饱和溶液,在室温下缓慢挥发得到化合物**2**的晶体。选取0.15 mm×0.09 mm×0.03 mm的单晶,使用X-射线单晶衍射仪,在170 K下进行数据收集。晶体结构用全矩阵最小二乘法^[27]修正。

热性能测试:在氮气氛围下,利用TA-DSC Q2000型差示扫描量热仪与TGA/SDTA851E热重分析仪测定化合物**2**的热分解温度。升温速率为10 °C·min⁻¹,温度测试范围为40~400 °C。

感度测试:按照BAM测试标准^[28],相应测试条件药量(30±1) mg,落锤质量5 kg,环境温度10~35 °C,相对湿度不大于80%,测试化合物**2**的撞击感度和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

为了了解化合物的结构特点,对化合物**2**的晶体结构进行了研究。化合物**2**·3H₂O的晶体学数据见表1。从表1可知,化合物**2**·3H₂O的晶体中含有三分子水,属于单斜晶型,每个晶胞中包含4个化合物**2**分子,在170 K下的晶体密度为1.750 g·cm⁻³。

表1 **2**·3H₂O的晶体数据及结构参数

Table 1 Crystal data and structure parameters for **2**·3H₂O

parameters	2 ·3H ₂ O
empirical formula	C ₈ H ₁₀ N ₂₄ ·2(ClO ₄) ₃ (H ₂ O)
formula weight	695.35
temperature / K	170
crystal system	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>n</i>
<i>a</i> / Å	7.5172(10)
<i>b</i> / Å	30.951(4)
<i>c</i> / Å	11.9200(15)
α / (°)	90
β / (°)	107.870(5)
γ / (°)	90
volume / Å ³	2639.6(6)
<i>Z</i>	4
density (calculated) / g·cm ⁻³	1.750
<i>f</i> (000)	1416.0
crystal size / mm ³	0.150 × 0.090 × 0.030
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.040
final <i>R</i> indexes [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0719, <i>wR</i> ₂ =0.2068

为了解释化合物**2**的稳定性,对化合物**2**的晶体结构进行了研究。化合物**2**的分子结构如图1a所示,两个四唑环与稠环骨架相连的C(1)—N(5)和C(8)—N(19)的键长分别为1.381 Å和1.368 Å,展现出不同的长度。偶氮键N(12)—N(13)的距离为1.254 Å,处于常规的N—N键和N=N键之间,表明了两个稠环骨架之间具有较强的共轭效应。由图1b可以看出,化合物**2**的晶体堆积呈现出平面型的堆积模式,两分子的高氯酸根和三分子的水都与稠环骨架处于同一平面层内,其层间距为3.421 Å,表明化合物**2**可以通过晶体层间滑移吸收外界刺激。如图1c所示,两个四唑环与稠环骨架处于同一平面中,两个由偶氮键相连接的稠环骨架则具有9.10°的平面夹角,而没有四唑衍生化的稠环类似物**2a**二面角为14.31°^[17],说明了四唑环对于分子的平面化起到一定的作用。图2为化合物**2**形成的氢键网络图,由图2可发现,在同一层中,化合物**2**的4个分子之间通过氢键相互作用连接在一起,这种网状的氢键结构可以提升化合物的稳定性^[22]。

为了了解化合物中电荷分布,对化合物**2**的表面静电势(ESP)进行了研究。化合物的静电势可以表明正负电荷在化合物中分布状态。化合物**2**的静电势图如图3a所示,正电荷分布集中的区域显示为

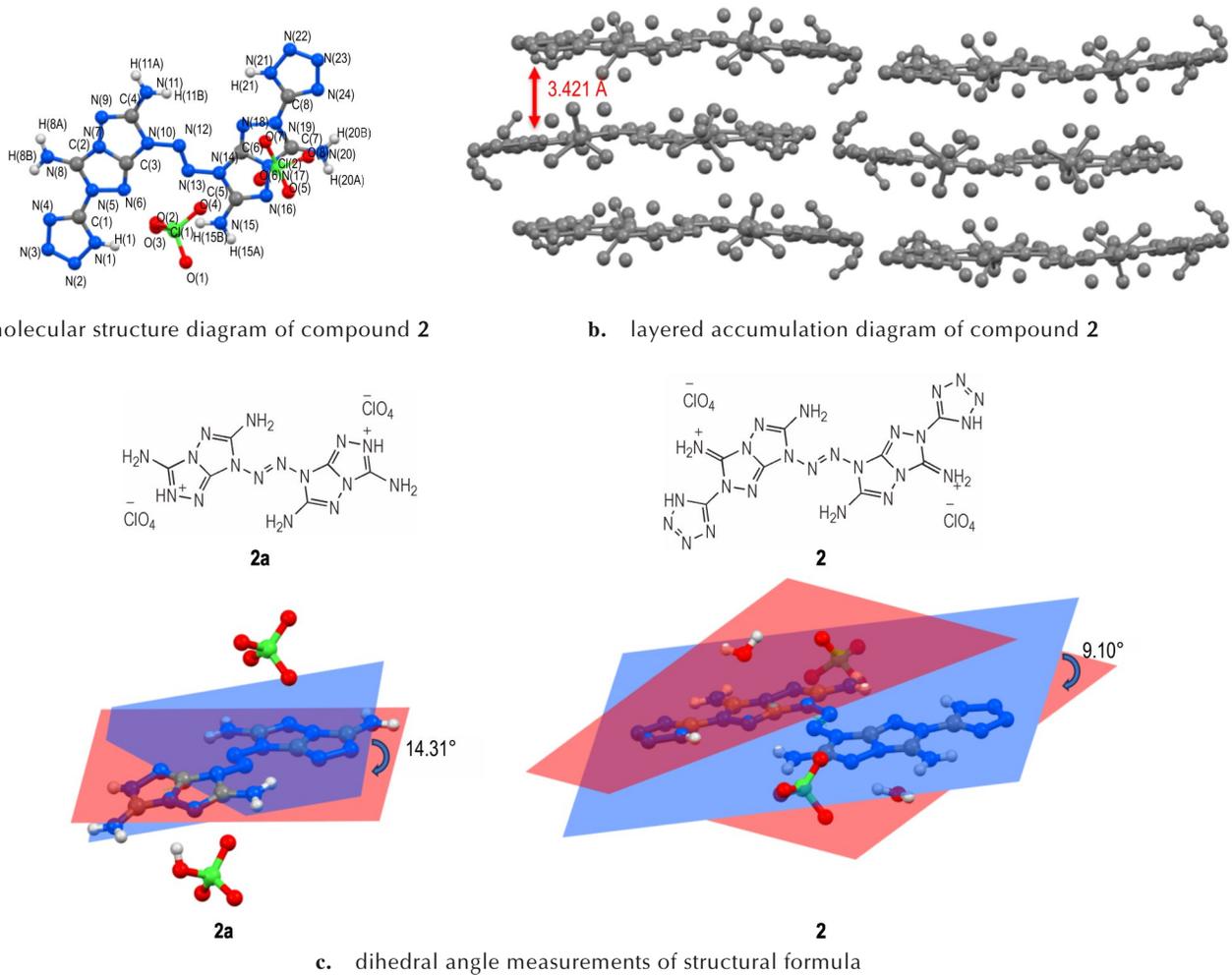


图1 化合物2的分子结构图和层状堆积图,化合物2和化合物2a结构式的二面角测量图

Fig.1 Molecular structure diagram, layered accumulation diagram of compound 2 and dihedral angle measurements of structural formulas for compounds 2 and 2a

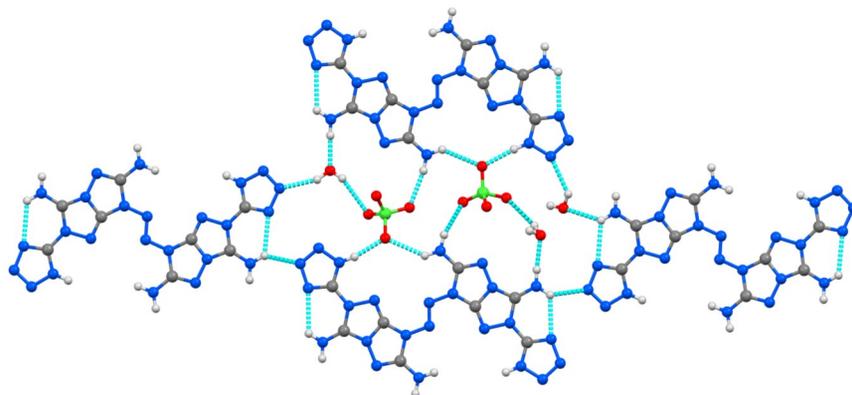


图2 化合物2形成的氢键网络图

Fig.2 Hydrogen bond network formed by compound 2

红色,负电荷集中分布的区域显示为蓝色,颜色越深表示该位置的电荷分布越集中^[24]。一般而言,ESP数值越大,代表正电荷在此区域分布越集中,往往导致更高的感度^[29]。由图3a可以看见,化合物2

的正电荷主要分布在稠环骨架的亚胺键附近,为 $87.23 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,负电荷主要集中在两个高氯酸根之间,为 $-88.02 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$;而在没有四唑连接的化合物2a中^[17],最大的表面静电势为 $98.25 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$,

表明该化合物的正电荷分布更加集中,从而具有更高的感度。因此,化合物 **2** 较低的正电荷数值表明该化合物具有较低的感度。

为了研究化合物 **2** 的分子间相互作用,使用 Crystal Explorer 软件对化合物 **2** 进行分析,得到化合物 **2** 的 Hirshfeld 表面分析图(图 3b)。在图 3b 中,红色部分表示分子之间具有强相互作用,蓝色部分表示分子之间具有弱相互作用,而红色区域主要分布在氨基、四唑和亚胺键附近,这是由于这些基团中的氢原子与相邻

分子之间形成强氢键相互作用引起的。在化合物 **2** 的二维指纹图(图 3c)中,左下角突出的部分表示分子之间氢键相互作用(H—O、O—H、H—N 和 N—H 相互作用)。图 3d 显示,N—H 和 O—H 相互作用占到了 57.4%,具有较高的比例。这证明了化合物 **2** 的分子之间存在较多的氢键相互作用,而氢键在提升化合物的密度和稳定性具有着重要的作用,氢键相互作用使得化合物之间排布更加紧密,因此化合物 **2** 具有较高的密度。

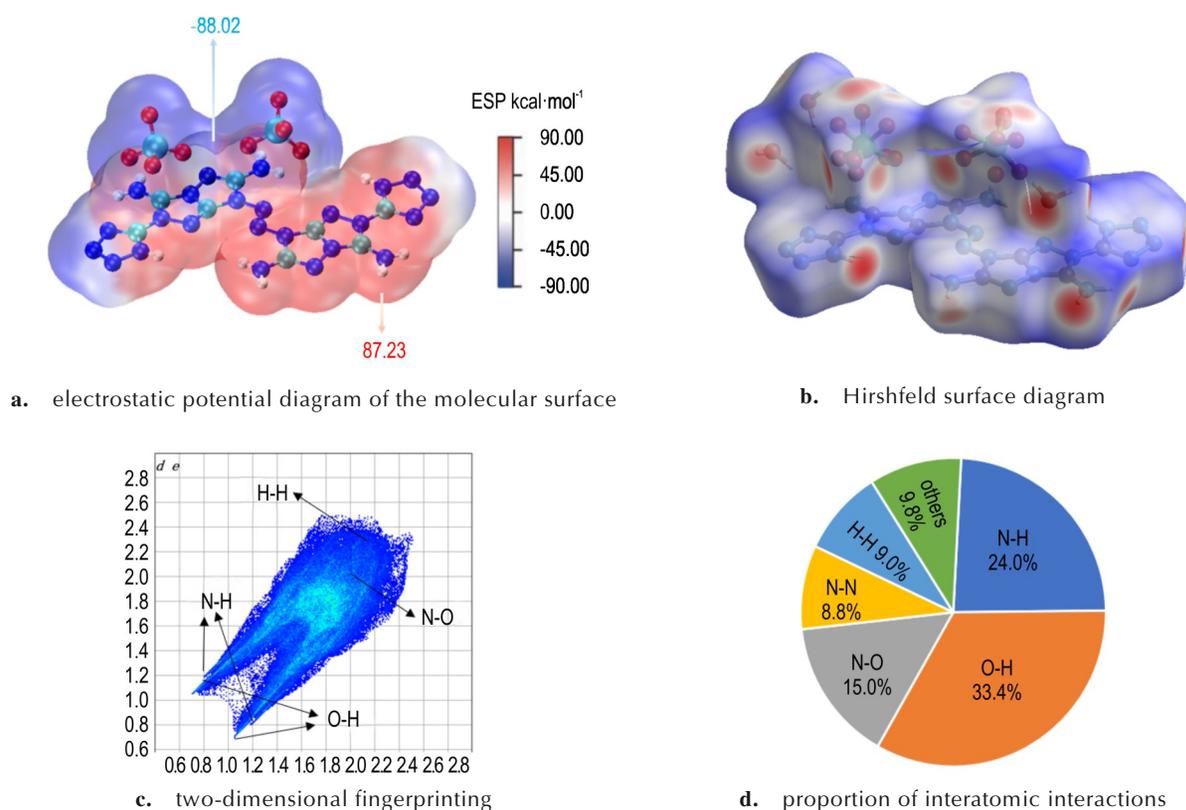


图 3 化合物 **2** 的分子表面静电势图、Hirshfeld 表面图、二维指纹图和原子间相互作用的比例

Fig.3 Electrostatic potential diagram of the molecular surface, Hirshfeld surface diagram, two-dimensional fingerprinting and the proportion of interatomic interactions of compound **2**

2.2 热分解性能分析

为研究化合物 **2** 的热分解性能,在氮气氛围下,升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为室温至 $400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的条件下测试化合物 **2** 的 DSC 和 TG 曲线,结果如图 4 所示。从图 4 中的 DSC 曲线可以看出,在 $200\sim 250\text{ }^{\circ}\text{C}$ 化合物 **2** 存在尖锐的放热峰,表明化合物在此温度区间内快速放热分解。通过 DSC 的基线与放热峰拐点处作切线得到相交点,得到化合物 **2** 的起始热分解温度为 $232.6\text{ }^{\circ}\text{C}$,峰值温度为 $238\text{ }^{\circ}\text{C}$,这表明了化合物 **2** 具有良好的热稳定性,这与化合物 **2** 的大共轭稠环结构及强氢键相互作用有一定的相关性。图 4 的 TG 曲线则

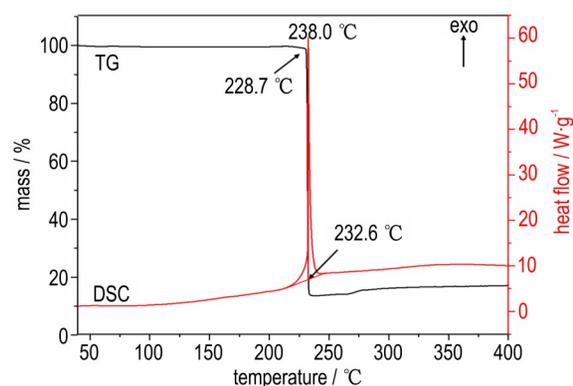


图 4 化合物 **2** 的 DSC 和 TG 曲线

Fig.4 DSC and TG curves of compound **2**

表明,在 228~240 °C 间,化合物 2 的质量损失为 82.5%,结合化合物 2 的元素组成可以推断,该过程中化合物 2 的四唑骨架和稠环骨架均发生了分解。

2.3 理化性能分析

为了研究化合物 2 的理化性能,对化合物 2 与传统炸药三硝基甲苯(TNT)、黑索今(RDX)的性能进行对比分析,结果如表 2 所示。由表 2 可知,化合物 2 的热分解温度为 232.6 °C,介于 RDX(204 °C)与 TNT(295 °C)之间,证明了化合物 2 具有良好的热稳定性。在室温、氮气氛围下用气体比重计真密度法测量了化合物 2 的密度,为 1.87 g·cm⁻³,高于 TNT($\rho=1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[30]和 RDX($\rho=1.81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[26]。根据公式 $PC=\sum V_{\text{mol}}V_{\text{cell}}^{-1}$ (V_{mol} 为分子体积, V_{cell} 为晶胞体积)计算可得,化合物 2 的晶体堆积效率(PC)为 72.64%。TNT 的晶体堆积效

率为 71.15%。这证明了化合物 2 具有较好的晶体排布结构,化合物的排布较为合理,填充紧密,因此具有较高的密度。

为了研究化合物 2 的爆轰性能,运用密度泛函理论中的 B3LYP 基组^[31],计算得到化合物 2 的生成焓,根据计算生成焓和实测密度,使用 EXPLO5(V6.05.02)软件^[32]计算了化合物 2 的爆轰性能,同时根据 BAM 标准测试法测定得到化合物 2 的撞击感度和摩擦感度,数据在表 2 中列出。由于存在大量高能 N—N 键,化合物 2 具有较高的生成焓,达到 1020.12 kJ·mol⁻¹;撞击感度和摩擦感度分别为 40 J 和 360 N,展现出钝感的特性;理论爆速和爆压分别为 8373 m·s⁻¹ 和 29.05 GPa,展现出良好的爆轰性能。综上所述,化合物 2 具有优异的稳定性和良好的能量性能,具有作为猛炸药应用的前景。

表 2 化合物 2, TNT^[30] 和 RDX^[26] 的理化性质

Table 2 Physicochemical properties of 2, TNT^[30] and RDX^[26]

compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	PC / %	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$v_D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
2	232.6	1.87	72.64	1020.12	8373	29.05	40	360
TNT ^[30]	295	1.65	71.15	-67.0	6821	19.4	15	358
RDX ^[26]	204	1.81	76.68	86.3	8748	34.9	7	120

Note: T_d is decomposition temperature (onset). ρ is density measured by gas pycnometer at 25 °C. PC is packing coefficient calculated by the formula $PC=\sum V_{\text{mol}}V_{\text{cell}}^{-1}$. ΔH_f is heat of formation. v_D is detonation velocity (calculated with EXPLO5 v6.05). p is detonation pressure (calculated with EXPLO5 v6.05). IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

3 结论

研究以 TATOT-T 为原料,使用盐酸和高锰酸钾进行氧化偶联反应得到了新型富氮多环含能化合物 1,再利用高氯酸的成盐反应得到化合物 2,并对高氯酸盐 2 的晶体结构、热分解和理化性能进行测试分析,得到如下结论:

(1) 化合物 2 的晶体堆积为层状堆积方式,阴阳离子之间通过氢键相互作用连接在一起,构成了氢键网络结构。这种堆积模式和氢键网络结构使得化合物 2 具有稳定的结构和较低感度。化合物晶体属于单斜晶系,晶体密度为 1.750 g·cm⁻³,每个晶胞中包含 4 个分子。

(2) 化合物 2 具有较高的密度(1.87 g·cm⁻³)、较高的热稳定性($T_d=232.6 \text{ }^\circ\text{C}$)、较低感度(IS: 40 J; FS: 360 N)和良好的能量性能(v_D : 8373 m·s⁻¹; p : 29.05 GPa)。化合物 2 展现出良好的综合性能,有望作为一种钝感含能材料投入使用,化合物 2 的合成成为构建稠环钝感含能化合物提供了一种设计思路。

参考文献:

- [1] CHEN Dan, YANG Hong-wei, YI Zhen-xin, et al. C₈N₂₆H₄: an environmentally friendly primary explosive with high heat of formation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(8): 2081–2084.
- [2] YIN Ping, ZHANG Jia-heng, PARRISH D A, et al. Energetic fused triazoles-a promising C—N fused heterocyclic cation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8606–8612.
- [3] DALINGER I L, SUPONITSKY K Y, SHKINEVA T K, et al. Bipyrazole bearing ten nitro groups - a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(30): 14780–14786.
- [4] YOCCA S R, ZELLER M, BYRD E F C, et al. 1,5-Diaminotetrazole-4N-oxide (SYX-9): A new high-performing energetic material with a calculated detonation velocity over 10 km·s⁻¹ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(4): 1876–1884.
- [5] KLAPÖETKE T M, STIERSTORFER J. The CN₇⁻ Anion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(3): 1122–1134.
- [6] LAI Qi, FEI Teng, YIN Ping, et al. 1,2,3-Triazole with linear and branched catenated nitrogen chains-the role of regiochemistry in energetic materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 410: 128148.
- [7] FISCHER D, KLAPÖETKE T M, REYMANN M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes [J]. *Chemistry A European Journal*, 2014, 20(21): 6401–6411.
- [8] LI Jie, LIU Yu-bing, MA Wen-qi, et al. Tri-explosophoric

- groups driven fused energetic heterocycles featuring superior energetic and safety performances outperforms HMX [J]. *Nature Communications*, 2022, 13(1): 5697.
- [9] BENNION J C, CHOWDHURY N, KAMPF J W, et al. Hydrogen peroxide solvates of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitanes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 13118–13121.
- [10] WANG Yi, SONG Si-wei, HUANG Chuan, et al. Hunting for advanced high-energy-density materials with well-balanced energy and safety through an energetic host-guest inclusion strategy [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2019, 7(33): 19248–19257.
- [11] DENG Mu-cong, FENG Yong-an, ZHANG Wen-quan, et al. A green metal-free fused-ring initiating substance [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1339.
- [12] SHI Jun-hao, XIA Hong-lei, SONG Si-wei, et al. Structure-activity relationship analysis and molecular structure construction of fused tricyclic energetic molecules containing flexible ring [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4(3): 194–201.
- [13] 周治宇, 廖思丞, 刘天林, 等. 亚氨基桥联的富氮杂环化合物研究进展 [J]. 含能材料, 2022, 30(11): 1177–1186.
- ZHOU Zhi-yu, LIAO Si-cheng, LIU Tian-lin, et al. Review on imino-bridged nitrogen-rich heterocyclic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(11): 1177–1186.
- [14] NIE Xin-yu, LEI Cai-jin, XIONG Hua-lin, et al. Methylation of a triazole-fused framework to create novel insensitive energetic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3–4): 165–171.
- [15] KLENOV M S, GUSKOV A A, ANIKIN O V, et al. Synthesis of tetrazino-tetrazine 1, 3, 6, 8-tetraoxide (TTTO) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(38): 11472–11475.
- [16] TOMASZ G W, ELENA S, BULAT G, et al. 2, 3, 5, 6-Tetra (1H-tetrazol-5-yl) pyrazine: A thermally stable nitrogen-rich energetic material [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(2): 589–593.
- [17] LI Xin, SUN Qi, LIN Qiu-han, et al. [N=N=N]-linked fused triazoles with π - π stacking and hydrogen bonds: Towards thermally stable, insensitive, and highly energetic materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 406: 126817.
- [18] DOU Hui, CHEN Peng, HE Chun-lin, et al. Synthesis and characterization of oxygen-containing imidazo[1, 2-d][1, 2, 4] oxadiazole fused-ring energetic compounds [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 3(3): 154–160.
- [19] DONG Zhen, YE Zhi-wen. Synthesis and properties of salts derived from $C_4N_{18}^{2-}$, $C_4N_{18}H^{3-}$ and $C_4N_{18}H_3^-$ anions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(47): 25035–25039.
- [20] BENZ M, KLAPOETKE T M, STIERSTORFER J, et al. Synthesis and characterization of binary, highly endothermic, and extremely sensitive 2, 2'-azobis(5-azidotetrazole) [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2022, 144(14): 6143–6147.
- [21] WANG Bin-shen, QI Xiu-juan, ZHANG Wen-quan. Synthesis of 1-(2H-tetrazol-5-yl)-5-nitraminotetrazole and its derivatives from 5-aminotetrazole and cyanogen azide: a promising strategy towards the development of C—N linked bistetrazolate energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(39): 20867–20873.
- [22] TANG Yong-xing, GAO Hai-xiang, LAUREN A M, et al. Syntheses and promising properties of dense energetic 5, 5'-dinitramino-3, 3'-azo-1, 2, 4-oxadiazole and its salts [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(9): 3200–3203.
- [23] ZHOU Yi-fei, GAO Hai-xiang, SHREEVE J M. Dinitromethyl groups enliven energetic salts [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(1): 2–15.
- [24] 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. Research progress in synthesis of energetic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 967–982.
- [25] 张计传, 王振元, 王滨桑, 等. 富氮稠环含能化合物: 平衡能量与稳定性的新一代含能材料 [J]. 含能材料, 2018, 26(11): 983–990.
- ZHANG Ji-chuan, WANG Zhen-yuan, WANG Bin-shen, et al. Fused-ring nitrogen-rich heterocycles as energetic materials: Maintaining a fine balance between performance and stability [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 983–990.
- [26] WANG Zhe, LAI Qi, DING Ning, et al. Construction of zwitterionic 3D hydrogen-bonded networks: Exploring the upper-limit of thermal stability in ternary CHN-based energetic materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145512.
- [27] 梁丽, 董贻诚, 林政炯. 晶体结构修正的最小二乘法 [J]. 化学通报, 1979(3): 25–27.
- LIANG Li, DONG Yi-cheng, LIN Zheng-jiong. Least-squares methods for crystal structure correction [J]. *Chemistry*, 1979(3): 25–27.
- [28] The UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [29] ZHANG Jia-heng, SHREEVE J M. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physicochemical, and energetic properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(23): 12887–12895.
- [30] 刘静, 董亚群, 李渺, 等. 1-羟基-N-(1H-1, 2, 4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺的合成和性能 [J]. 含能材料, 2023, 31(12): 1198–1205.
- LIU Jing, DONG Ya-qun, LI Miao, et al. Synthesis and properties of 1-hydroxy-N-(1H-1, 2, 4-triazol-3-yl)-1H-tetrazole-5-carboxamide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(12): 1198–1205.
- [31] 刘玥, 易平平, 林晨晨, 等. 含能材料三种生成热计算方法的比较 [J]. 火炸药学报, 2023, 46(11): 971–983.
- LIU Yue, YI Ping-ping, LIN Chen-chen, et al. A comparative study of three methods for calculating heat of formation of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2023, 46(11): 971–983.
- [32] 何飘, 杨俊清, 李彤, 等. 含能材料量子化学计算方法综述 [J]. 含能材料, 2018, 26(1): 34–35.
- HE Piao, YANG Jun-qing, LI Tong, et al. Overview on the quantum chemical methods for energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 34–35.

Synthesis and Properties of Nitrogen-rich Polycyclic Energetic Ionic Salts

WANG Zhe, YIN Ping, PANG Si-ping

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A coupling reaction using hydrochloric acid and potassium permanganate as oxidizing agents was carried out to synthesize compound **1** from the polyamino fused heterocyclic compound 5-(6,7-diamino-3-imino-3*H*-[1,2,4]triazolo[4,3-*b*][1,2,4]triazolo-2(7*H*)-yl)tetrazole. Subsequent displacement reaction in perchloric acid gave the perchlorate **2**. The structure and thermal performance of compound **2** were characterized by X-ray single crystal diffraction, Fourier Infrared spectroscopy, Nuclear Magnetic Resonance, elemental analysis, differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry analysis (TG). Additionally, the heat of formation was computed using Gaussian software, and the detonation properties of compound **2** were calculated using EXPLO5 software. The results showed that compound **2** crystallizes in the monoclinic crystal system, possessing a crystal density of $1.750 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ with four molecules per unit cell. The onset thermal decomposition temperature of compound **2** is $232.6 \text{ }^\circ\text{C}$, its theoretical detonation velocity and pressure are $8373 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 29.05 GPa , respectively. Remarkably, compound **2** exhibited insensitivity to external mechanical stimuli, evidenced by an impact sensitivity of 40 J and a friction sensitivity of 360 N , indicative of its robust performance overall.

Key words: nitrogen-rich energetic compound; azo bridging; tetrazoles; fused rings; stability

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024056

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22075023)

(责编: 卢学敏)