

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-09

四唑联1,3,4-噁二唑基偶氮含能化合物的电化学合成与性能

秦雅琪¹,张广源²,陆明¹,王鹏程¹

(1. 南京理工大学化学工程与技术, 江苏 南京 210094; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃 白银 730900)

摘要: 为了推动含能材料的绿色化发展,提高含能材料的热稳定性和能量性能,研究通过偶氮噁二唑环嵌段插入分子的方法,电化学合成了四唑联1,3,4-噁二唑基偶氮含能化合物(H_2AzAOT),及其金属盐($Mn-AzAOT$, $Zn-AzAOT$, $Pb-AzAOT$)。利用X射线单晶衍射、红外光谱、核磁等方法对 H_2AzAOT 及其金属盐进行了结构表征;采用差式扫描量热法对其热稳定性进行研究;采用标准BAM法测试了其撞击感和摩擦感度;采用EXPLO5程序模拟得到了爆轰性能。结果表明: H_2AzAOT 及其金属盐具有优异的物化性质。其中 H_2AzAOT 的理论爆速(D)为 $8511\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压(p)为 28.9 GPa , $Pb-AzAOT$ 的 D 为 $8934\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, p 为 29.7 GPa 。这两者的爆轰性能均显著优于传统耐热钝感含能材料六硝基芪(HNS)($D=7612\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=24.7\text{ GPa}$)。

关键词: 电化学合成;偶氮化合物;金属盐;性能

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025029

0 引言

高能量密度材料(HEDM)对含能材料的发展起到了积极的作用,其主要设计方法是引入高能基团和构建高能骨架。富氮杂环是含能材料设计中最重要结构单元之一,其中富氮杂环唑类结构因其高生成焓和大环张力受到含能化合物研究人员的青睐^[1-4]。该类结构中,四氮唑的生成焓和氮含量高,较易合成,被广泛应用于高能量密度材料的制备。通过对四唑C和N上的活性位点进行修饰,可进一步提高四唑的爆轰性能。然而,单一的四唑环与高能基团的直接结合,会使产物的感度高,限制其实际应用^[5-7]。而作为典型的五元氮氧杂环噁二唑环,其结构中的活性氧原子可显著改善了含能材料的氧平衡,并且其N、O原子上的孤对电子与 π 键之间的共轭作用使其芳香性,可显著提升噁二唑类含能化合物的热稳定性和机械感度。因此,

将含有氮氧官能团的噁二唑与四唑杂环结合,是开发高能量密度材料的一项前瞻性策略^[8-11]。

偶氮键作为一种桥接单元,能够提高含能材料的生成焓、密度等性能,同时可以增加杂环的共轭性,有助于降低含能材料的机械感度^[12-14]。但是,偶氮键的传统制备条件较为苛刻,如需要高温或者危险的 $KMnO_4$ 作为氧化剂,并且制备会产生难以分离的副产物(MnO_2),带来传统合成过程中的安全问题。近年来,电化学合成为含能材料的绿色合成提供了新的机遇。电化学合成可以在无外源氧化剂的条件下通过电流驱动实现氧化反应。更重要的是,电化学合成具有高立体选择性,能够通过电位精准控制反应,避免副反应发生,且反应安全可控,成本效益高^[15-17]。

基于此,本研究尝试使用电化学方法构建噁二唑偶氮桥,将四唑单元与1,3,4-噁二唑环连接起来,改善结构的氧平衡和热稳定性;以 $N=N$ 键连接噁二唑环来增加噁二唑环的数量,进一步提升化合物的能量性能。最终制备了四唑联噁二唑偶氮化合物(H_2AzAOT ; 1,2-双(5-(1*H*-四唑-5-基)-1,3,4-噁二唑-2-基)二氮烯),及其金属盐($Mn-AzAOT$, $Zn-AzAOT$, $Pb-AzAOT$)。通过电化学分析确定了AOT电化学氧化的最佳反应工艺,并通过核磁共振(NMR)、X射线单晶衍射、差示扫描量热仪(DSC)等方法对该系列化合物进行表征。

收稿日期: 2025-02-21; 修回日期: 2025-03-19

网络出版日期: 2025-04-10

基金项目: 国家自然科学基金(22275090)

作者简介: 秦雅琪(1997-),女,博士研究生,主要从事电化学合成含能材料的方法研究。e-mail: 15252092552@njjust.edu.cn

通信联系人: 王鹏程(1985-),男,教授,主要从事多氮和全氮含能材料的合成研究。e-mail: alexwpch@njjust.edu.cn

引用本文: 秦雅琪,张广源,陆明,等. 四唑联1,3,4-噁二唑基偶氮含能化合物的电化学合成与性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025029.

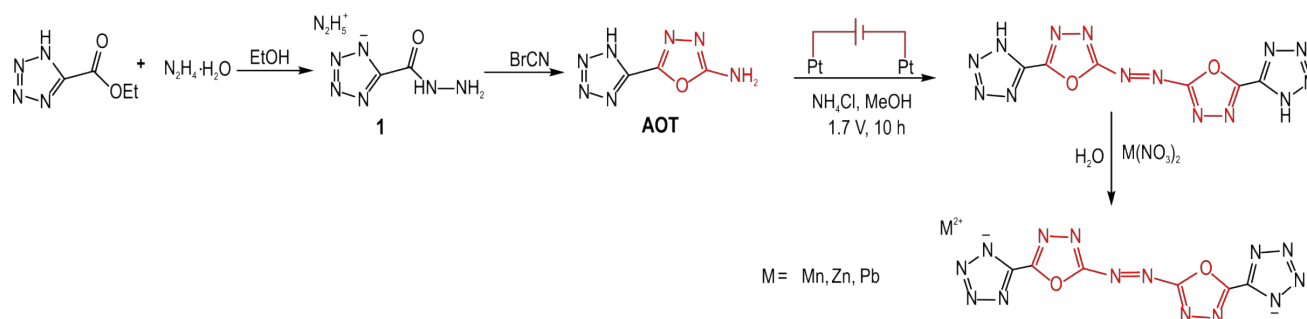
QIN Ya-qi, ZHANG Guang-yuan, LU Ming, et al. Electrochemical Synthesis and Properties of Tetrazole-1,3,4-oxadiazole azo Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025029.

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:四唑甲酸乙酯,水合肼,溴化氰,硝酸铅,高锰酸钾,硝酸锌,乙醇,*N,N*-二甲基甲酰胺,浓盐酸,甲醇均采购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

仪器:科思特CS350M电化学工作站,武汉科思特仪器股份有限公司;ETZSCH DSC204 F1 Phoenix 差示扫描量热仪,德国NETZSCH公司;Bruker AVANCE III 500 MHz 核磁共振仪,瑞士 Bruker公司;Thermo-Fisher NICOLETIS10 红外光谱仪,德国 Thermo Fisher



Scheme 1 Synthetic route of H_2AzAOT and its metal salts

1.3 实验过程

1.3.1 1*H*-四唑-5-碳酰肼(1)的合成

室温下将 1*H*-四唑-5-甲酸乙酯(7.1 g, 50 mmol)溶于 300 mL 乙醇中,再将水合肼(8.8 g, 150 mmol)加入其中并搅拌 12 h。反应完成后抽滤,并用乙醇(3×20 mL)清洗滤饼,干燥后得到白色固体,收率为 90%。IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3339(w), 3224(w), 2986(w), 1723(s), 1664(m), 1598(m), 1546(w), 1450(m), 1230(m), 1115(s), 1082(w), 995(s), 753(w); 1H NMR(DMSO- d_6) δ : 6.33(s, H, NH), 4.35(s, 2H, NH_2); ^{13}C NMR(126 MHz, DMSO- d_6 , 25 $^\circ C$) δ : 161.7(C=O), 147.78(CH_4); 元素分析: $C_2H_4N_6O$ (128.04); 计算值: C 18.75, H 3.15, N 65.61%; 实测值: C 18.81, H 3.26, N 65.5%。

1.3.2 2-氨基-5-(1*H*-四唑)-1,3,4-噁二唑(AOT)的合成

室温下将化合物 1(1.28 g, 10 mmol)溶于 150 mL 水中,然后加入溴化氰(1.3 g, 12 mmol)并搅拌 8 h,反应完成后抽滤,并用水(3×20 mL)清洗滤饼,干燥后得到淡黄色固体(1.32 g, 8.6 mmol),收率为 80%。 1H NMR(DMSO- d_6) δ : 7.70(s, 2H, NH_2), 6.33(s, H,

科技公司;Bruker SMART APEX II X-射线单晶衍射仪,德国 Bruker 公司;Micromeritics AccuPyc 1340 气体比重计,美国麦克仪器公司;Elementar Vario EL III 元素分析仪,Elementar 德国元素分析系统公司。

1.2 反应路径

1,2-双(5-(1*H*-四唑-5-基)-1,3,4-噁二唑-2-基)二氮烯($H_2AzAOT \cdot 2H_2O$)及其金属盐的合成途径如 Scheme 1 所示。以 1*H*-四唑-5-甲酸乙酯为原料,经过与水合肼反应得到 1*H*-四唑-5-碳酰肼的胍盐(1),然后通过与溴化氰反应得到 2-氨基-5-(1*H*-四唑)-1,3,4-噁二唑(AOT)。将 AOT 在阳极氧化得到 H_2AzAOT ,最后通过置换的方式得到其金属盐。

NH); ^{13}C NMR(126 MHz, DMSO- d_6 , 25 $^\circ C$) δ : 169.3($C_2N_3OH_2$), 164.7(CN_4), 148.0($C_2N_3OH_2$); IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3342(w), 3233(w), 2954(w), 1820(s), 1782(m), 1598(m), 1546(w), 1450(m), 1230(m), 1115(s), 1082(w), 995(s); 元素分析: $C_3H_3N_7O$ (153.04); 计算值: C 23.53, H 1.98, N 64.04%; 实测值: C 23.57, H 1.77, N 64.12%。

1.3.3 1,2-双(5-(1*H*-四唑-5-基)-1,3,4-噁二唑-2-基)二氮烯(H_2AzAOT)的合成

室温下将 AOT(0.152 g, 1 mmol)溶于 30 mL 甲醇,加入氯化铵(0.106 g, 2 mmol)作为电解质。铂片分别作为工作电极和对电极,饱和甘汞电极为参比电极。在未分割电解池中,施加 1.7 V vs. RHE 的恒定电压 10 h,反应完成后,将电解液减压蒸馏后得到黄色固体,并用少量冷水洗涤,干燥后得到 $H_2AzAOT \cdot 2H_2O$ (0.1 g, 0.3 mmol),收率为 60%。 1H NMR(DMSO- d_6) δ : 6.41(s, H, NH); ^{13}C (126 MHz, D_2O - d_6 , 25 $^\circ C$) δ : 168.29($C_2N_3OH_2$), 160.64(CN_4), 149.12($C_2N_3OH_2$); IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3558(w), 3189(w), 2420(w), 1633(s), 1503(m), 1397(m), 1220(m), 1199(s), 1113(w), 1086(w), 1018(w), 984(s), 733(w); 元

素分析: $C_6H_6N_{14}O_4$ (338.25); 计算值: C 21.31, H 1.78, N 57.98%; 实测值: C 21.17, H 1.77, N 58.28%。

1.3.4 1,2-双(5-(1H-四唑-5-基)-1,3,4-噁二唑-2-基)二氮烯锰盐(Mn-AzAOT)的合成

室温下将 $H_2AzAOT \cdot 2H_2O$ (0.338 g, 1 mmol) 溶于 20 mL 水中, 然后加入六水合硝酸锰 (0.251 g, 1 mmol) 并搅拌 1 h。反应完成后抽滤, 干燥得到亮黄色固体 (0.44 g, 0.82 mmol), 收率为 82%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3587(w), 3082(w), 1715(w), 1532(m), 1364(m), 1172(s), 1075(w), 975(s), 743(w), 713(w); 元素分析 $C_6H_{20}N_{14}O_{12}Mn$ (535.31); 计算值: C 13.45, H 3.77, N 36.63%; 实测值: C 13.28, H 3.79, N 37.02%。

1.3.5 1,2-双(5-(1H-四唑-5-基)-1,3,4-噁二唑-2-基)二氮烯锌盐(Zn-AzAOT)的合成

室温下将 $H_2AzAOT \cdot 2H_2O$ (0.338 g, 1 mmol) 溶于 20 mL 水中, 然后加入六水合硝酸锌 (0.298 g, 1 mmol) 并搅拌 1 h。反应后过滤, 将得到红色固体 (0.48 g, 0.88 mmol), 收率为 88%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3174(w), 2157(w), 2027(w), 1603(w), 1434(m), 1367(m), 1182(s), 1092(w), 1045(w), 970(s), 761(w), 733(w); 元素分析值 $C_6H_{20}N_{14}O_{12}Zn$ (545.75); 计算值: C 13.23, H 3.50, N 35.89%; 实测值: C 13.21, H 3.69, N 35.93%。

1.3.6 1,2-双(5-(1H-四唑-5-基)-1,3,4-噁二唑-2-基)二氮烯铅盐(Pb-AzAOT)的合成

室温下将 $H_2AzAOT \cdot 2H_2O$ (0.68 g, 2 mmol) 溶于 20 mL 水中, 加入硝酸铅 (0.33 g, 1 mmol) 并搅拌 1 h, 反应后过滤得到橙色固体 (0.5 g, 0.86 mmol), 收率为 86%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3415(w), 3302(w), 1600(s), 1540(m), 1449(m), 1367(m), 1221(m), 1179(s), 1169(s), 1082(w), 1030(w), 999(s), 981(s), 786(w), 763(w); 元素分析值 $C_6H_8N_{14}O_6Pb$ (579.35); C 12.48, H 1.30, N 33.93%; 实测值: C 12.44, H 1.39, N 33.857%。

1.4 工艺优化

AOT 电化学氧化反应工艺采用铂片作为工作电极, 铂片和饱和甘汞电极 (SCE) 分别用作对电极和参比电极; 以 NH_4Cl 为支撑电解质, 甲醇为溶剂, 在室温下反应电压为 1.7 V。为了分析 AOT 电化学氧化反应的最佳反应条件, 对该反应过程中的电压, 电解质与电极条件进行优化。通过循环伏安法 (CV), 线性扫描伏

安法 (LSV) 和长期计时电流测试确定该反应的最佳工艺。

1.5 性能测试

利用差式扫描量热分析仪 (DSC) 测量化合物的热稳定性, 升温速率为 $5^\circ C \cdot min^{-1}$, 氮气流 $50 mL \cdot min^{-1}$ 。按照 BAM 测试方法, 测定化合物的机械感度, 药量 (25 ± 1) mg, 落锤质量 2 kg, 环境温度 $20 \sim 30^\circ C$, 相对湿度小于 70%。

2 结果与讨论

2.1 电化学工艺优化

研究采用循环伏安法 (CV) 和扫描速率进行线性扫描伏安法 (LSV), 确定 AOT 氧化反应电位, 结果如图 1 所示。由图 1a 可以看出, 反应中纯甲醇溶液的电流响应很小, 当加入底物 AOT, 出现了一个独立的氧化过程, 即 AOT 的不可逆氧化反应, 峰值电流电为 0.95 V。由图 1b 的 LSV 曲线得知, 与四丁基溴化铵 (TBAB) 和四丁基高氯酸铵 (TBAP) 相比, NH_4Cl 作为电解质不仅具有最大的电流密度, 而且其起始氧化电位最小, 为 1.05 V。可见, 当反应电解质为 NH_4Cl 时,

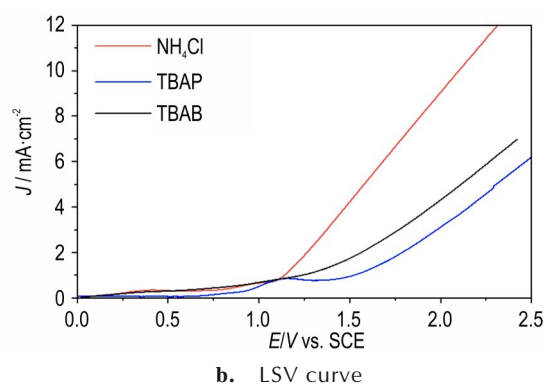
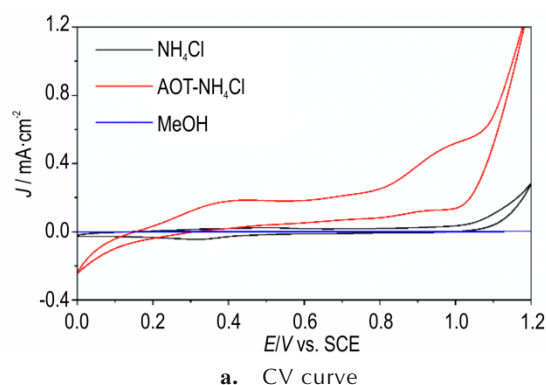


图 1 电化学氧化 AOT 的 CV 曲线和 LSV 曲线

Fig. 1 CV and LSV curves of electrochemical oxidation of AOT

AOT 电化学氧化反应的具有最低的起始电位。为了进一步确定该反应最佳反应电压,通过在不同电位下的长期计时电流测试得到不同电压下的产率,结果如图 2 所示。当电压从 1.1 V 增加至 1.8 V 时,AOT 的产率逐渐增加。在 1.7 V 时已经达到最大,加大电压无法进一步促进产率提高。可见,AOT 电化学氧化反应的最佳反应电位为 1.7 V。

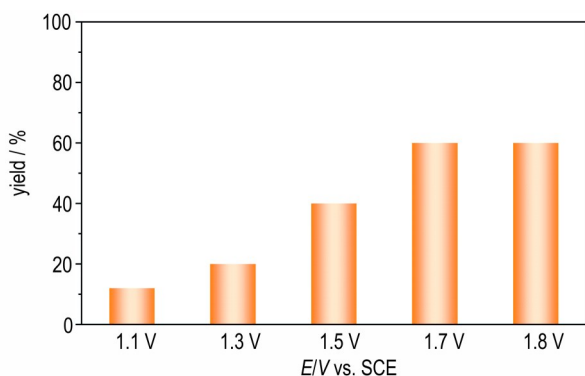


图 2 不同电压下 AOT 的产率

Fig.2 The yields of AOT under different voltages

研究对电解质与电极条件进行了优化筛选。以 NH_4Cl 为电解质,Pt 作为阳极,甲醇为溶剂,在室温下施加 1.7 V 的恒定电压,选取 AOT 电化学反应最佳工艺,结果见表 1。由表 1 可以看到,以 NH_4Cl 为电解质,AOT 的产率为 60%。当去除 NH_4Cl 时,反应几乎不发生,表明有机溶剂下,虽没有游离 OH^- 作为质子转移的桥梁,但支撑电解质对 AOT 的脱氢偶联非常重要。当分别选择 TBAP 和 TBAB 代替 NH_4Cl ,使用 TBAB 时,AOT 在甲醇中溶解性下降,产率仅为 12%。使用大分子量 TBAP 时,产率为 43%。分析认为这是由于 NH_4^+ 能够促进 AOT 电化学氧化中电子转移^[12],并且 NH_4Cl 易于分离。电极选择上,碳布作为阳极时,AOT 产率为 40%。而在甲醇溶液中,Ni 电极容易被腐蚀,因此 Ni 电极稳定性较差无法得到产物。可

表 1 AOT 电化学反应条件优化

Table 1 Optimization of reaction conditions of electrochemical reaction of AOT

No.	electrolyte	anode	yield / %
1	NH_4Cl	Pt	60%
2	no NH_4Cl	Pt	trace
3	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{BrN}$	Pt	12%
4	$\text{C}_{16}\text{H}_{36}\text{N}\cdot\text{ClO}_4$	Pt	43%
5	NH_4Cl	CC	40%
6	NH_4Cl	Ni	None

见,AOT 电化学氧化反应最佳反应电解质为 NH_4Cl ,电极为 Pt。

2.2 晶体结构分析

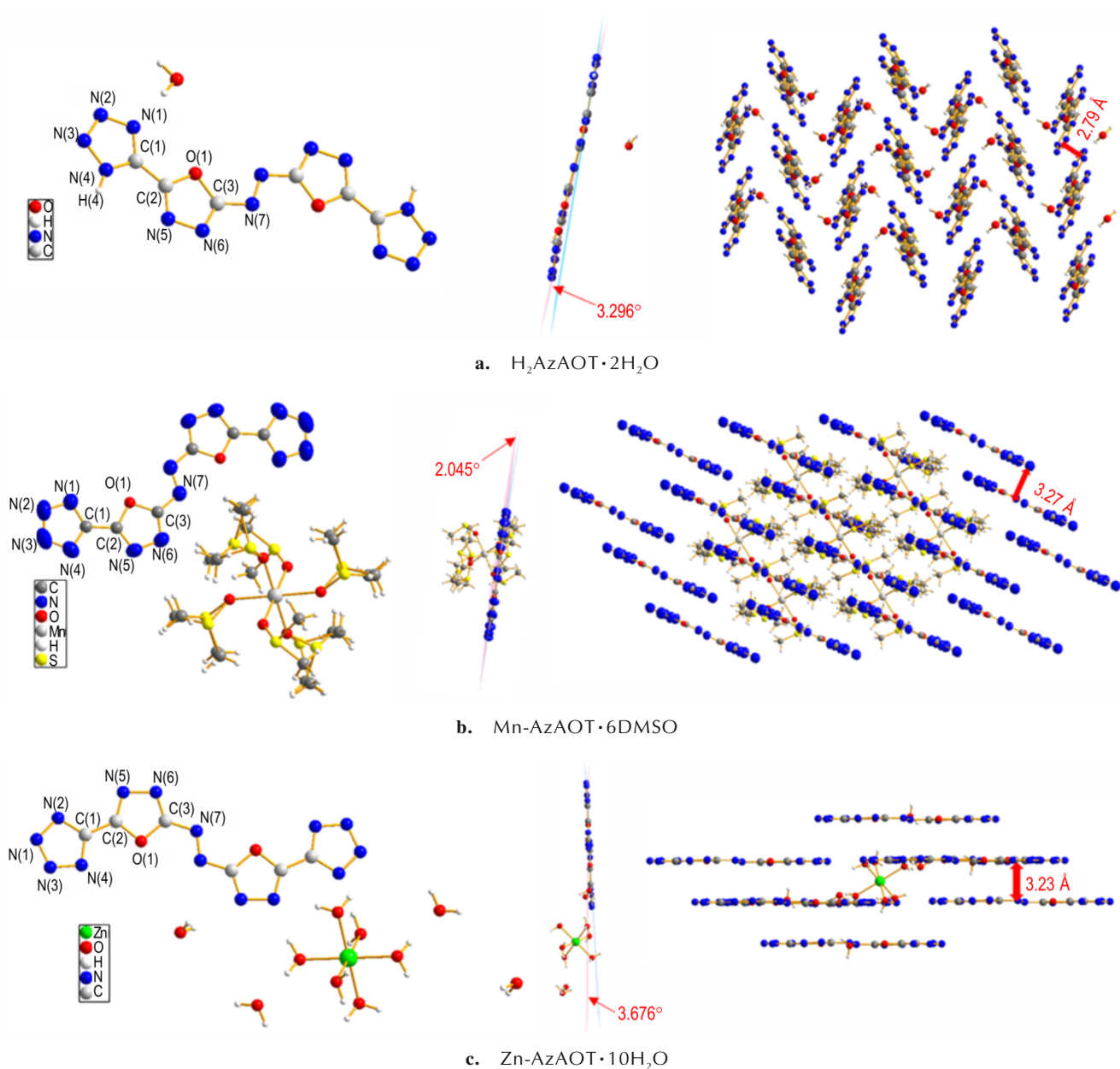
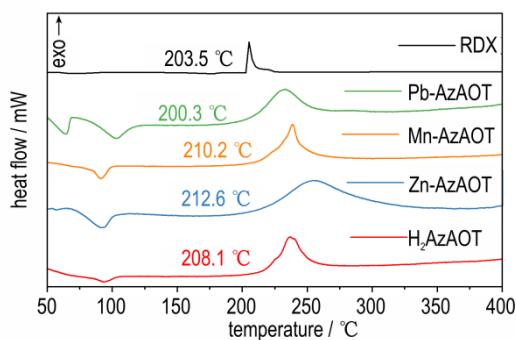
$\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 和 $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的晶体是在水中挥发获得, $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 的晶体是在 DMSO 中重结晶获得,而 Pb-AzAOT 的晶体未获得。图 3 分别展示了三种化合物具体的晶体结构和堆积方式。在图 3a 中, H_2AzAOT 分子周围分布着 2 个水分子,四唑和 1,3,4-噁二唑组成的双环骨架几乎共面,二面角为 3.296° 。 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 属于单斜晶系 $P2_1/c$ 空间群,晶体密度在 170 K 下为 $1.675\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。从堆叠结构来看, $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的晶体充填为交叉堆叠模式,层间距离为 2.79 \AA ,远短于普通芳香 π - π 堆叠 ($3.65\sim 4.00\text{ \AA}$)。由于分子间存在强的 π - π 相互作用,使得化合物 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 具有较高的热稳定性和较低的机械灵敏度。

$\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 的晶体结构如图 3b 所示。 $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 属于三斜晶系 $P-1$ 空间群,由于 6 个溶剂分子 DMSO 存在, $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 的晶体密度较低,在 296 K 下为 $1.472\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。DMSO 分子与 Mn 离子六配位,这阻碍了堆叠过程中高能分子的相互接近。与 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 相比, $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 中的四唑和 1,3,4-噁二唑之间的二面角更小,仅为 2.045° 。在晶体堆积方面,由于 Mn 离子在层中间与 DMSO 配位, $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 的分子堆积呈三维网络结构。此外相邻平行排列的分子间的层间距离为 3.27 \AA ,略大于 TATB (3.20 \AA),这种结构特性使得 $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 具有良好的分解温度。

图 3c 为 $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的晶体结构。 $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 属于三斜晶系 $P-1$ 空间群,在 170 K 时密度为 $1.68\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。 $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 中含有 10 个结晶水中,其中 6 个与 Zn 离子配位。不仅被配位的水分子之间没有氢键,而且游离的水分子和含能分子之间也不存在氢键的作用。此外, $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 分子的四唑和 1,3,4-噁二唑之间二面角为 3.676° 。在晶体堆积图中,与 $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 的晶体内部分子堆积情况相似,Zn 离子在层间配位与水分子配位使得 $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的晶体堆积也呈现三维网络结构,两个相邻平面之间的距离 (3.23 \AA)。

2.3 热稳定性分析

使用差示扫描量热法 (DSC) 测试了 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其金属盐的热稳定性,结果如图 4 所示。

图3 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其金属盐的X射线晶体结构Fig.3 Crystal structure of $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its metal salts图4 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其金属盐和RDX的DSC曲线Fig.4 DSC curves of $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ and its metal salts and RDX

$\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的热稳定性与RDX($T_d=204\text{ }^\circ\text{C}$)^[15]相当,起始分解温度为208.1 $^\circ\text{C}$,而含能盐的起始分解略有提升,Zn-AzAOT·10 H_2O 具有最优的热稳定性,起始分解温度为212.6 $^\circ\text{C}$,锰盐也有很高的起始分解温度,为210.2 $^\circ\text{C}$ 。在Pb-AzAOT的DSC曲线显示其在分解温度200.3 $^\circ\text{C}$ 之前出现了2个吸热峰,分别为64.3 $^\circ\text{C}$ 和102.5 $^\circ\text{C}$,这可能是分子内含有结晶水的影响。可见,得益于 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其金属盐分子内部独特的三维结构,该系列化合物展现出优异的热稳定性。

非共价相互作用(NCI)能够更直观的展现出含能分子结构中的相互作用力,为了获得AzAOT的NCI更详细的信息,使用Multiwfn计算^[19]得到NCI图,进一步可视化分子间 π - π 相互作用。图5a为 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$,图5b为 $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$,图5c为 $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 。三种晶体内部均存在 π - π 堆积作用,这种层间较弱的相互作用能够有效的分散由机械刺激在晶体内部产生的热量,这也表明 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 及其金属盐具有良好的稳定性。

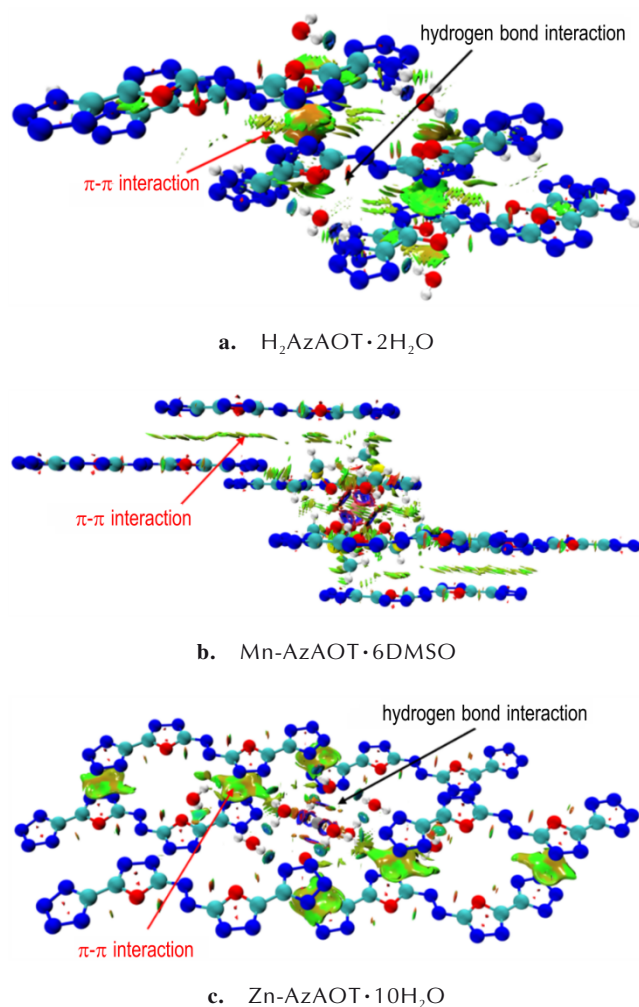


图5 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ 和 $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的非共价相互作用分析图(还原密度梯度(RDG)等值面用颜色填充;蓝色表示氢键作用;红色表示环张力;平行环之间的宽绿色区暗示 π - π 堆积引起的 π - π 相互作用)

Fig. 5 NCI plots of $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Mn-AzAOT}\cdot 6\text{DMSO}$ and $\text{Zn-AzAOT}\cdot 10\text{H}_2\text{O}$ (The isosurface of the reduced density gradient (RDG) is filled with colors; blue indicates hydrogen bonding; red indicates ring strain; the wide green area between the parallel rings suggests the π - π interaction caused by π - π stacking)

良好的稳定性。

2.4 能量性能分析

爆速(D)和爆压(p)是决定含能材料爆炸威力的重要指标,其中生成热(ΔH_f)和密度(ρ)是计算 D 和 p 的主要参数。由于偶氮键的引入,使含能化合物的生成热和爆轰性能得到了改善。所有化合物都表现出高生成热,与双环四唑联噁二唑 AOT ($\Delta H_f=36.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[18]相比, H_2AzAOT 的 ΔH_f 值为 $1512.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。在密度方面,用气体密度计测量的不含结晶水和溶剂的AzAOT含能化合物的密度,范围为 $1.78\sim 2.66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。中性化合物 H_2AzAOT 密度为 $1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, Pb-AzAOT 的密度最高,为 $2.66 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。使用EXPLO5^[20]程序计算其爆轰性能。由于四唑联噁二唑骨架和偶氮键的存在, H_2AzAOT 及其金属盐都具有优异的爆轰性能。 H_2AzAOT ($D=8511 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=28.9 \text{ GPa}$)和 Pb-AzAOT ($D=8934 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=29.7 \text{ GPa}$)的理论爆速和爆压远高于传统钝感含能材料HNS。对于机械感度方面,采用BAM标准方法对该系列化合物进行了感度测定,其撞击感度(IS)在 $14\sim 32 \text{ J}$ 之间,摩擦感度(FS)在 $120\sim 360 \text{ N}$ 之间(表2)。其中 $\text{H}_2\text{AzAOT}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的撞击感度和摩擦感度均低于HNS,这主要得益于其分子呈现出一种交叉的堆积方式以及分子间存在强的 π - π 相互作用,有效缓冲了外界机械刺激的能量传递。这些实验数据证实了该系列化合物是具备良好应用前景的高能钝感炸药备选物。

表2 H_2AzAOT 及其金属盐与传统含能材料的物化性能比较

Table 2 Comparison of physicochemical properties of H_2AzAOT and its metal salts with traditional energetic materials

compound	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	T_d / $^{\circ}\text{C}$	ΔH_f / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	D / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
H_2AzAOT	1.78	208.1	1512.2	8511	28.9	32	360
Mn-AzAOT	1.96	210.2	2008.8	8731	29.2	18	180
Zn-AzAOT	2.05	212.6	2555.1	8842	29.5	14	120
Pb-AzAOT	2.66	200.3	1950.3	8934	29.7	16	140
AOT ^[10]	1.65	227	36.6	7175	17.8	>40	>360
HNS ^[15]	1.75	318	78.2	7612	24.3	5	240
RDX ^[15]	1.80	203.5	74.8	8762	33.6	7.4	120

Note: ρ is measure density at 298 K. T_d is decomposition temperature. ΔH_f is enthalpy of formation. D is detonation velocity. p is detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. N is nitrogen content.

3 结论

(1) 电化学制备了四唑联噁二唑基偶氮含能化合物 H_2AzAOT , 并合成了其金属盐 (Zn, Mn, Pb), 在电压 1.7 V 下, 产率为 60%。

(2) DSC 和 NCI 分析显示, 由于 $H_2AzAOT \cdot 2H_2O$ 及其金属盐的分子内存在 π - π 相互作用, 从而表现出良好热稳定性和机械感度。IS 范围在 14~32 J 之间, FS 在 120~360 N 之间。

(3) 在能量性能上, EXPLO5 程序计算的结果表明, 由于 N=N 键的引入和噁二唑环数量增加, 该系列化合物都表现出优异的爆轰性能。其中, H_2AzAOT 的爆速为 $8511 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 28.9 GPa; Pb-AzAOT 的爆速为 $8934 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 29.7 GPa, 远高于传统钝感耐热含能材料 HNS ($D=7612 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $p=24.3 \text{ GPa}$)。

参考文献:

- [1] QIN Y, YANG F, XU Y, et al. Insensitive nitrogen-rich compounds with a planar 2D configuration based on an imidazole-tetrazole [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24 (46): 8099-8104.
- [2] CHEN S, ZHANG W, WANG Y, et al. [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine as a building block towards low-sensitivity high-energy materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421: 129635.
- [3] 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.
- [4] FENG J, SUN J, YANG L, et al. 3,7-Dinitroimidazo[1,2-b]pyridazine-6,8-diamine: A promising building block for advanced heat-resistant and low-sensitivity energetic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2024, 5(1): 1-7.
- [5] RAVI P, BADGUJAR D M, GORE G M, et al. Review on melt cast explosives[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393-403.
- [6] LI F, BI Y, ZHAO W, et al. Nitrogen-rich salts based on the energetic [monoquabis (N, N-bis (1H-tetrazol-5-yl) amine)-zinc(II)] anion: A promising design in the development of new energetic materials [J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54(4): 2050-2057.
- [7] XU Z, HOU T, YANG F, et al. 2,2'-Azobis(1,5'-bitetrazole) with a N10 Chain and 1,5'-Bitetrazolate-2N-oxides: Construction of Highly Energetic Nitrogen-Rich Materials Based on C-N-Linked Tetrazoles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15(35): 41580-41589.
- [8] 肖悠悠, 雷才金, 杨红伟, 等. [1,2,5]噁二唑[3,4-b]吡嗪-5,6-(1H,3H)-二酮及其含能盐的合成及性能[J]. *含能材料*, 2022,30(3):236-241.
- [9] XIAO You-you, LEI Cai-jin, YANG Hong-wei, et al. Synthesis and performance of [1,2,5] oxadiazolo [3,4-b]pyrazine-5,6-(1H,3H)-dione and its energetic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30 (3): 236-241.
- [9] WANG S, XU Y, JIANG S, et al. 4,4'-Bis(trinitromethyl)-3,3'-azo/azoxy-furazan: High-energy dense oxidizers[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 454: 125226.
- [10] CHINMA A K, SINGH J, STAPLES R J, et al. Manipulating sensitivities of planar oxadiazole-based high performing energetic materials [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2024, 61 (3): 506-513.
- [11] CHEN C, YU Q, LIU N, et al. Synthesis of 2-(3,5-Dinitrophenyl)-5-(trinitromethyl)-1,3,4-oxadiazole [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89(23): 17475-17481.
- [12] YOUNT J R, ZELLER M, BYRD E F, et al. 4,4',5,5'-Tetraamino-3,3'-azo-bis-1,2,4-triazole and the electro-synthesis of high-performing insensitive energetic materials [J]. *Journal of materials chemistry A*, 2020, 8(37): 4771-4775.
- [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): 19337-19347.
- [13] 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] 钱亚东, 尹平, 庞思平. 含氮桥头类含能稠环的合成和性能研究[J]. *含能材料*, 2023, 31(11): 1158-1172.
- [14] QIAN Ya-dong, YIN Ping, PANG Si-ping. Synthesis and properties of N-bridgehead energetic fused heterocycles [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(11):1158-1172.
- [15] QIN Y, YANG F, JIANG S, et al. A new breakthrough in electrochemical synthesis of energetic materials: Constructing super heat-resistant explosives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2024, 486: 149968.
- [16] WANG Y, HU Y, CHEN R, et al. Ni^{3+} -induced formation of active NiOOH on the spinel Ni-Co oxide surface for efficient oxygen evolution reaction [J]. *Advanced Energy Materials*, 2015, 5(10): 150091.
- [17] MA Y, ZHAO Z, ZHANG C, et al. Synergistic reaction kinetics of Pt single atoms/ MoS_2 and nanoparticles for energy-saving hydrogen production assisted by green electro-synthesis of azotetrazolate compound [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 475(475): 146303.
- [18] ZHANG C, Xu M, DONG W, et al. Combining the advantages of 1,3,4-oxadiazole and tetrazole enables achieving high-energy insensitive materials [J]. *Dalton Transaction*, 2023, 52(35), 12404.
- [19] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [20] SUĆESKA M. EXPLO5 V6.05.02 [CP]. Brodarski institute, Zagreb, Croatia, 2019.

Electrochemical Synthesis and Properties of Tetrazole-1,3,4-oxadiazole azo Energetic Compounds

QIN Ya-qi¹, ZHANG Guang-yuan², LU Ming¹, WANG Peng-cheng¹

(1. Chemical Engineering and Technology, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Gansu Yinguang Chemical Industry Group. Co. Ltd, Baiyin 730900, China)

Abstract: To promote the green development of energetic materials and improve their thermal stability and energy performance, the electrochemical synthesis of tetrazole-1,3,4-oxadiazole azo energetic compounds (H_2AZAOT) and its metal salts ($Mn-AzAOT$, $Zn-AzAOT$, $Pb-AzAOT$) were studied by inserting the azoxadiazole ring block into the molecule. The structures of H_2AZAOT and its metal salts were characterized by single crystal X-ray diffraction, infrared spectroscopy and nuclear magnetic resonance. The thermal stability, impact sensitivity and friction sensitivity were studied by differential scanning calorimetry and standard BAM method. The detonation performances were calculated by EXPLO5 program. The results indicate that H_2AZAOT and its metal salts have excellent physicochemical properties. Among them, the theoretical detonation velocity (D) and detonation pressure (p) of H_2AZAOT are $8511\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 28.9 GPa , respectively. The D and p of $Pb-AzAOT$ are $8934\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 29.7 GPa , respectively. The detonation performances of both compounds are significantly better than that of the traditional heat-resistant and insensitive energetic material hexanitrostibene (HNS) ($D=7612\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=24.7\text{ GPa}$).

Key words: electrochemical synthesis; azo compounds; metal salts; performance

CLC number: TJ55;O64

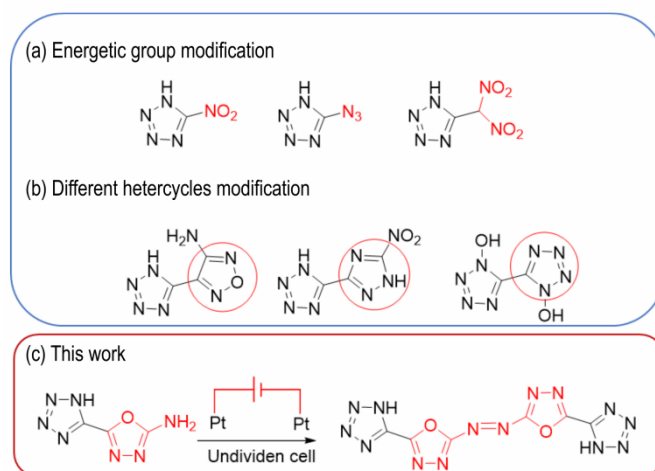
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025029

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22275090)

(责编:姜梅)

图文摘要:



The tetrazole-1,3,4-oxadiazole azo energetic compound H₂AzAOT and its metal salts (Mn-AzAOT, Zn-AzAOT, Pb-AzAOT) were prepared by electrochemical method. The structures of H₂AzAOT and its metal salts were characterized, and the physicochemical properties were fully investigated.