

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-10

# 1,2,5-噁二唑桥联双1,2,4-噁二唑化合物的合成及性能

朱腾,唐杰,程广斌,杨红伟

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

**摘要:** 氧化呋咱由于具有“潜硝基”结构而拥有高能量被广泛研究,但其稳定性相对较差限制了实际应用。本研究以二氰基氧化呋咱为原料,通过还原-肟化-环化缩合反应将氧化呋咱替换为呋咱结构,合成了稳定性更高的新型1,2,5-噁二唑桥联双1,2,4-噁二唑含能化合物(1),对其硝化后得到3-(4-(5-氨基-1,2,4-噁二唑-3-基)-1,2,5-噁二唑-3-基)-1,2,4-噁二唑-5(4H)-酮(2)。利用核磁共振(NMR)、元素分析(EA)和红外光谱(IR)对其进行了表征。此外,采用单晶X射线衍射法进一步验证了化合物的准确结构,化合物1(斜方晶系,*Pbcn*空间群, $Z=4$ , $\rho=1.825\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )与化合物2·3H<sub>2</sub>O(三斜晶系,*P-1*空间群, $Z=2$ , $\rho=1.641\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。化合物1和2的撞击感度均为40 J,摩擦感度为360 N,爆速分别为7921 m·s<sup>-1</sup>和7660 m·s<sup>-1</sup>,爆压分别为22.4 GPa和20.5 GPa,均高于传统炸药TNT(6881 m·s<sup>-1</sup>,19.5 GPa)。

**关键词:** 含能化合物;1,2,5-噁二唑;1,2,4-噁二唑;爆轰性能

中图分类号: TJ55;O63

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025231

## 0 引言

在过去的十年中,新型高能量密度材料的合成与设计已在全球范围内引起广泛关注<sup>[1-4]</sup>。氮杂环化合物因其较高的生成热、密度、热稳定性、良好的氧平衡以及环境友好性,在该领域中发挥着重要作用<sup>[5-6]</sup>。为满足对含能材料性能不断提升的需求,噁二唑类化合物受到了研究者的广泛关注。

在新型含能化合物的开发过程中,由于提升爆轰性能时往往会对稳定性产生不利影响,如机械感度升高,热稳定性下降等。因此,获得最大化爆轰性能的同时尽可能兼顾含能材料的稳定性是研究者必须要考虑的关键问题,而对含能材料分子结构的精确调控是

实现预期性能结果的关键。针对已知的含能分子骨架可以采取的平衡策略包括在分子中将致爆基团与稳定基团巧妙组合或者将中性化合物进行离子化<sup>[7-8]</sup>。另外,将多个氮杂环结构单元进行组装构建新型含能分子骨架可以从根本上改善能量与稳定性的矛盾<sup>[9-10]</sup>。其中,噁二唑的多种异构体因其独特的性能差异,常被选作基本结构单元用于构建含能分子骨架制备高性能高能材料。例如,基于氧化呋咱环与1,2,4-噁二唑的3,3'-双(5-硝胺基-1,2,4-噁二唑-3-基)-4,4'-偶氮氧化呋咱,密度达1.92 g·cm<sup>-3</sup>,理论爆速为9505 m·s<sup>-1</sup>,并在机械稳定性方面表现良好,撞击感度为4 J,摩擦感度为80 N<sup>[11]</sup>。在实现高爆轰性能的同时满足低感度要求,但其热稳定性较差,起始分解温度仅为126 °C,对其分子结构进行调整,将氧化呋咱替换为稳定的呋咱后得到新化合物3,3'-双(5-硝胺基-1,2,4-噁二唑-3-基)-4,4'-偶氮呋咱,在保持爆速为10114 m·s<sup>-1</sup>的同时其起始分解温度提升至317 °C<sup>[12]</sup>。这些结果说明,呋咱与1,2,4-噁二唑的氮杂环组合在高能量密度材料领域具有重要研究价值。然而,目前基于这两种异构体并以碳碳键连接所构建的分子骨架在结构上仍较为单一,常见的是1,2,4-噁二唑位于分子骨架中心作为桥连单元连接两个1,2,5-噁二唑环,基于该结

收稿日期:2025-10-15;修回日期:2025-11-21

网络出版日期:2026-02-04

基金项目:国家自然科学基金(22538009,22505109,22505110),江苏省自然科学基金(BK20220958),中国博士后科学基金(2024M764227,2023M741696),航天化学动力国家重点实验室开放研究基金项目

作者简介:朱腾(1997-),男,博士,主要从事含能化合物的合成研究。e-mail:441341478@qq.com

通信联系人:杨红伟(1979-),女,教授,主要从事含能化合物的合成研究。e-mail:hyang@mail.njust.edu.cn

引用本文:朱腾,唐杰,程广斌,等.1,2,5-噁二唑桥联双1,2,4-噁二唑化合物的合成及性能[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2025231.

ZHU Teng,TANG Jie,CHENG Guang-bin,et al.Synthesis and Properties of Energetic Compounds Based on 1,2,5-oxadiazole-bridged Bis(1,2,4-oxadiazole)[J].Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao),DOI:10.11943/CJEM2025231.

构所得的硝化产物具有良好的爆轰性能但稳定性普遍较差,亟待进一步优化与结构拓展<sup>[13-14]</sup>。在保持氮杂环种类不变的前提下,通过精准调控分子骨架中咪唑环与1,2,4-噁二唑的相对位置与数量,有望得到在保持良好爆轰性能的前提下兼顾化合物的热稳定性。

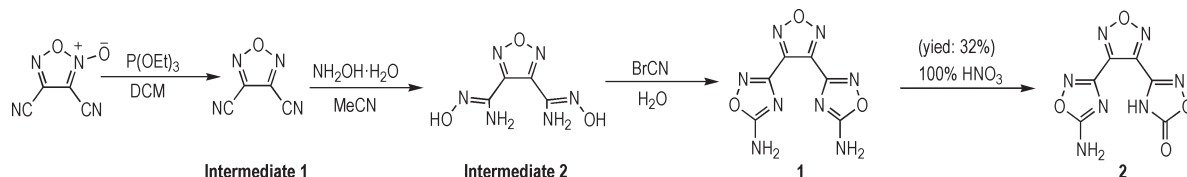
针对目前的研究现状,本研究对含能分子骨架进行调整,以二氰基氧化咪唑为原料,经过还原,脞化及环化缩合得到咪唑桥联双1,2,4-噁二唑的新型含能分子骨架。利用100%硝酸对其进行含能修饰。通过红外光谱(IR)、核磁共振波谱(NMR)及元素分析(EA)对新合成化合物进行表征,并利用单晶X射线衍射进一步确认了其分子结构。此外,对新合成化合物的热稳定性、爆轰性能及机械感度进行了研究。同时,基于特定晶体结构对部分化合物的表面静电势与分子间的相互作用进行了研究。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:二氯甲烷、亚磷酸三乙酯、溴化氰、50%羟胺水溶液、乙腈均采购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯。100%硝酸为自制,二氰基氧化咪唑,二氰基咪唑,二氨基脞咪唑参照文献<sup>[15-17]</sup>合成。

仪器:METTLER TGA/DSC1型差示扫描量热仪,



Scheme 1 Synthetic route of compounds 1 and 2

### 1.3 实验过程

#### 1.3.1 二氰基咪唑 (Intermediate 1) 的合成

根据文献<sup>[15-16]</sup>制备二氰基氧化咪唑,在室温下将二氰基氧化咪唑(2.62 g, 19.3 mmol)溶于5 mL二氯甲烷,随后将反应瓶转移至冰浴中,逐滴滴加5 mL亚磷酸三乙酯并控制反应液温度不超过20 °C,滴加完毕后继续搅拌2 h随后升温至35 °C搅拌1 h,停止加热,冷却至室温后用稀硫酸溶液(20 mL×1, 1M)洗涤二氯甲烷相,随后用去离子水(30 mL×3)洗涤二氯甲烷相,收集有机相并用无水氯化钙干燥,浓缩除去二氯甲烷得到淡红色中间体1(1.83 g, 79%)。<sup>13</sup>C NMR (125 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 149.65, 135.42。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2392, 2389, 1539, 1204, 1068, 963,

Micromeritics AccuPyc II 1340 全自动气体置换法真密度仪, Thermo Nicolet AVA TAR 370 红外光谱仪, Vario MICRO cube Elementar Analyser 元素分析仪, BFH 12 BAM 撞击感度仪, 2000 Bruker-AXS X-射线单晶衍射仪, Bruker Avance III 500 MHz 数字化核磁共振仪, FSKM 10 BAM 摩擦感度仪。

### 1.2 反应路线

以二氰基氧化咪唑为底物,根据文献<sup>[15-16]</sup>报道的方法,利用亚磷酸三乙酯对其进行还原得到二氰基咪唑。已经报道的还原反应条件是以苯作为反应溶剂,并且涉及加热浓缩溶剂,本研究对还原反应的反应条件进行了优化,将反应溶剂替换为二氯甲烷,可以大幅度降低溶剂毒性。此外,二氰基咪唑有毒且具有高挥发性,与苯相比,二氯甲烷的沸点更低,可在较低温度下蒸发,从而抑制了二氰基咪唑的挥发,减少其损失,产率由73%提升至79%。二氰基咪唑与羟胺水溶液发生取代反应得到氨脞化合物,随后与溴化氰发生环化反应得到3,3'-(1,2,5-噁二唑-3,4-二基)双(1,2,4-噁二唑-5-胺)(1),采用100% HNO<sub>3</sub>对其硝化后得到3-(4-(5-氨基-1,2,4-噁二唑-3-基)-1,2,5-噁二唑-3-基)-1,2,4-噁二唑-5(4H)-酮(2),采用100% HNO<sub>3</sub>对其硝化后未得到硝胺基化合物而是羰基化合物3-(4-(5-氨基-1,2,4-噁二唑-3-基)-1,2,5-噁二唑-3-基)-1,2,4-噁二唑-5(4H)-酮(2)。合成路线如Scheme 1所示。

941, 194, 178。 Anal. calcd for C<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O (120.07): C 40.01, N 46.66; found: C 39.74, N 46.97。

#### 1.3.2 3,3'-(1,2,5-噁二唑-3,4-二基)双(1,2,4-噁二唑-5-胺)(1)的合成

根据文献<sup>[17]</sup>制备的二氨基脞咪唑(1.00 g, 5.4 mmol)在室温下分散于20 mL水中,加入10 mL KHCO<sub>3</sub>(1.30 g, 13.0 mmol)溶液,缓慢加入至澄清的反应溶液中,随后分批加入溴化氰(1.40 g, 13.0 mmol)。反应溶液温度略有升高,且烧瓶底部出现气泡。在室温下继续搅拌24 h,反应结束,固体经简单过滤分离,用少量水洗涤。最后经风干去除残留水分,得到深红色固体粉末1(0.95 g, 75%)。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 8.39(s, 4H, NH<sub>2</sub>)。 <sup>13</sup>C NMR

(125 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 172.84, 157.76, 144.98。 IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3491, 3487, 1661, 1653, 1475, 1353, 9944, 385, 330。 Anal. calcd for  $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_3$  (236.15): C 30.52, H 1.71, N 47.45; found: C 30.83, H 1.62, N 47.32。

### 1.3.3 3-(4-(5-氨基-1,2,4-噁二唑-3-基)-1,2,5-噁二唑-3-基)-1,2,4-噁二唑-5(4H)-酮(2)的合成

将化合物 1 (1.00 g, 4.2 mmol) 分批加入到 0 °C 的 100% 硝酸 (8 mL) 中, 随后恢复室温并继续搅拌 24 h, 将黄色反应液倒入冰水中淬灭, 用乙酸乙酯 (25 mL $\times$ 3) 对混合溶液进行萃取, 收集有机相并用无水硫酸钠干燥, 浓缩除去溶剂后得到黄色固体化合物 2 (0.32 g, 32%)。  $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 8.39 (s, H, NH), 7.09 (s, 2H, NH $_2$ )。  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz, DMSO- $d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 175.68, 172.72, 157.73, 157.18, 145.35, 144.95。 IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3500, 3498, 1866, 1664, 1525, 1489, 1419, 1172, 1155, 562。 Anal. calcd for  $\text{C}_6\text{H}_3\text{N}_7\text{O}_4$  (237.14): C 30.39, H 1.28, N 41.35; found: C 30.13, H 1.42, N 41.27。

## 1.4 结构与性能表征

**单晶结构测试:** 将化合物 1 和 2 配制成饱和甲醇溶液, 通过在室温下缓慢挥发溶剂, 获得了适用于 X 射线衍射分析的透明针状单晶。衍射数据收集在 Bruker SMART APEX II CCD 衍射仪上进行。选取尺寸适宜的单晶, 在 193 K 下, 使用经石墨单色化的 MoK $\alpha$  射线 ( $\lambda=0.71073$  Å) 或 CuK $\alpha$  射线 ( $\lambda=1.54178$  Å) 进行测定。以  $\varphi/\omega$  方式进行扫描。所有晶体结构解析用 SHELXS97 程序完成, 并基于 F2 的全矩阵最小二乘法进行精修。

**热性能测试:** 利用 TGA/DSC 3+ LF/1100 型同步热分析仪通过热重法 (TG) 和差示扫描量热法 (DSC) 对新合成化合物的热稳定性进行分析测定。测试前, 将所有的样品在 40 °C 的环境中干燥 24 h 除去样品中残余的溶剂。以 50 mL $\cdot$ min $^{-1}$  的氮气作为载气, 升温速率为 5 °C $\cdot$ min $^{-1}$ 。

**机械感度测试:** 按照 BAM 测试标准, 相对湿度  $\leq 80\%$ , 落锤质量 5 kg, 测试药量为 30 mg, 环境温度 10~35 °C, 测试化合物 1 和 2 的摩擦感度和撞击感度。

## 2 结果与讨论

### 2.1 晶体结构分析

化合物 1 和 2 的晶体结构如表 1 所示。根据表 1

可知, 晶体 1 (193 K) 的 CCDC 号是 2239912, 晶体属于斜方晶系, 空间群为 *Pbcn*, 晶胞体积为 859.7(2) Å $^3$ , 晶体密度为 1.825 g $\cdot$ cm $^{-3}$ , 晶胞参数为  $a=8.7680(14)$  Å,  $b=13.9761(19)$  Å,  $c=7.0159(11)$  Å,  $\alpha=90^\circ$ ,  $\beta=90^\circ$ ,  $\gamma=90^\circ$ , 每个晶胞中含有 4 个分子。晶体 2 $\cdot$ 3H $_2$ O (193 K) 的 CCDC 号是 2239913, 晶体属于三斜晶系, 空间群为 *P-1*, 晶胞参数为  $a=6.5479(3)$  Å,  $b=9.1310(3)$  Å,  $c=10.0472(3)$  Å,  $\alpha=91.652(2)^\circ$ ,  $\beta=95.480(3)^\circ$ ,  $\gamma=99.452(3)^\circ$ , 晶胞体积为 589.24(4) Å $^3$ 。每个晶胞中含有 2 个分子, 因晶体结构中含有 3 个水分子, 其相对密度值较低, 为 1.641 g $\cdot$ cm $^{-3}$ 。

化合物 1 的晶体示意图 1 所示, 其内部扭转角 O(2)—N(3)—C(2)—C(1) 176.80(13)°, N(1)—C(1)—C(2)—N(3) -175.07(14)°, O(1)—N(1)—C(1)—C(2) -178.20(11)° 以及 N(1)—C(1)—C(2)—N(2) 1.7(2)° 接近 180°, 表明 1,2,4-噁二唑与 1,2,5-噁二唑环上的原子几乎处在同一平面上, 图 1b 显示化合物 1 的分子结构具有良好的平面性。化合物 1 的堆积模式为交叉堆积 (图 1c), 层间距为 3.18 Å, 远小于常见的芳香  $\pi$ - $\pi$  相互作用距离 (3.65~4.00 Å)<sup>[18]</sup>。图 1d 显示单层的分子之间存在大量氢键, 化合物 1 分子内部 1,2,4-噁二唑环上氮原子的与相邻分子 1,2,4-噁二唑环上氨基形成分子间氢键, 即 N(4)—H(4A) $\cdots$ N(2), N(4)—H(4A) $\cdots$ N(3), N(4)—H(4B) $\cdots$ N(2), N(4)—H(4B) $\cdots$ N(3)。同时, 由于化合物 1 分子内部的 1,2,4-噁二唑环上的氨基也可以形成氢键, 氢键数量的叠加导致单层分子间存在丰富的氢键网络。

化合物 2 $\cdot$ 3H $_2$ O 的晶体示意图 2 所示, 如图 2b 所示, 化合物 2 $\cdot$ 3H $_2$ O 分子内的噁二唑环不在同一平面, 通过扭转角可以进一步验证分子的平面性变差, 即带有氨基的 1,2,4-噁二唑环与咪唑形成的扭转角 (N(2)—C(2)—C(3)—N(4) 8.0(4)°, N(3)—C(2)—C(3)—N(4) -170.8(3)°, N(3)—C(2)—C(3)—C(4) 8.6(5)°) 大于带有羰基的 1,2,4-噁二唑环 (N(5)—C(4)—C(5)—N(6) 2.6(4)°, C(3)—C(4)—C(5)—N(6) -179.3(3)°) 形成的扭转角。化合物 2 $\cdot$ 3H $_2$ O 的堆积方式为面对面堆积 (图 2c), 层间距为 2.90 Å。图 2d 显示, 除氨基与相邻分子上的氮原子形成分子间氢键 (N(1)—H(1B) $\cdots$ N(6)) 外, 分子内同样存在氢键 (N(7)—H(7) $\cdots$ N(3))。

近年来研究表明, 含能材料的机械感度与其分子表面的电荷分布密切相关<sup>[19]</sup>。为探究化合物 1 和 2 的电荷分布, 基于晶体结构数据计算了分子表面静电势<sup>[20-21]</sup>, 该分析可直观揭示分子表面的正负电荷区

表1 化合物1和2·3H<sub>2</sub>O的部分晶体数据及结构参数Table 1 Crystal data and structure parameters for compounds 1 and 2·3H<sub>2</sub>O

parameters	1	2·3H <sub>2</sub> O
empirical formula	C <sub>6</sub> H <sub>4</sub> N <sub>8</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>6</sub> H <sub>9</sub> N <sub>7</sub> O <sub>7</sub>
temperature / K	193.00	193.00
formula weight	236.17	291.20
space group	<i>Pbcn</i>	<i>P</i> -1
crystal system	orthorhombic	triclinic
<i>a</i> / Å	8.7680(14)	6.5479(3)
<i>b</i> / Å	13.9761(19)	9.1310(3)
<i>c</i> / Å	7.0159(11)	10.0472(3)
$\alpha$ / (°)	90	91.652(2)
$\beta$ / (°)	90	95.480(3)
$\gamma$ / (°)	90	99.452(3)
<i>Z</i>	4	2
$\rho_{\text{calc}}$ / g·cm <sup>-3</sup>	1.825	1.641
<i>F</i> (000)	480.0	300
$\mu$ / mm <sup>-1</sup>	0.152	1.318
volume / Å <sup>3</sup>	859.7(2)	589.24(4)
2 $\theta$ range for data collection / (°)	5.484 to 55.076	8.85 to 137.032
radiation	MoK $\alpha$ ( $\lambda$ = 0.71073)	CuK $\alpha$ ( $\lambda$ = 1.54178)
crystal size / mm <sup>3</sup>	0.15 × 0.13 × 0.12	0.13 × 0.12 × 0.1
data/restraints/parameters	994/0/78	2151/3/190
reflections collected	8831	7297
goodness-of-fit on <i>F</i> <sup>2</sup>	1.075	1.086
final <i>R</i> indexes [ <i>I</i> >= 2 $\sigma$ ( <i>I</i> )]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0360, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0901	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0590, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1677
largest diff. peak/hole / e Å <sup>-3</sup>	0.30/-0.22	0.54/-0.55
final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0452, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.0983	<i>R</i> <sub>1</sub> = 0.0732, <i>wR</i> <sub>2</sub> = 0.1807
CCDC No.	2239912	2239913

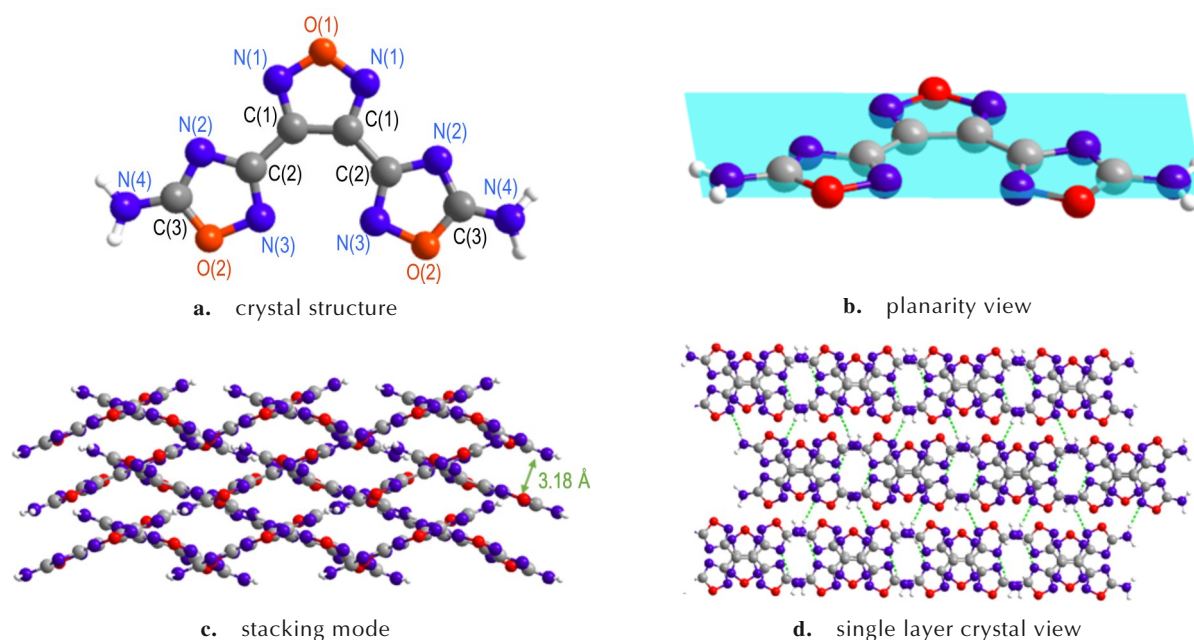


图1 化合物1的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of compound 1

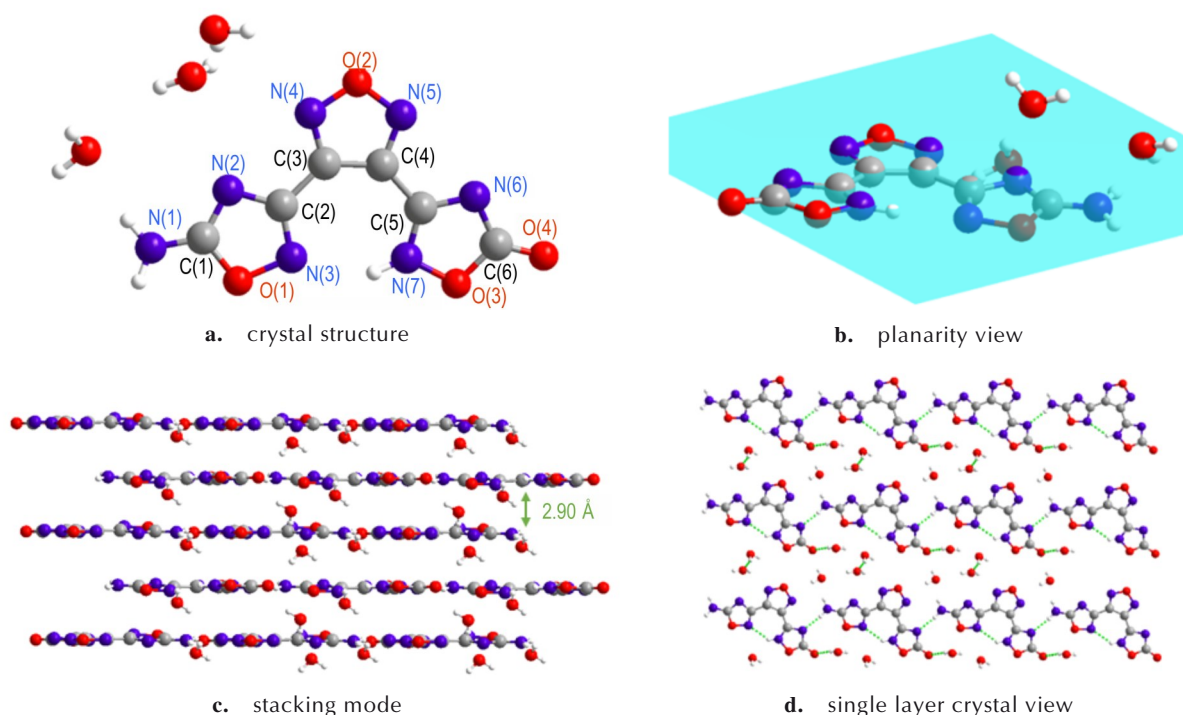
图2 化合物 $2 \cdot 3H_2O$ 的晶体结构图Fig.2 Crystal structure  $2 \cdot 3H_2O$ 

表2 化合物1氢键的键长和键角数据

Table 2 Hydrogen bonds lengths and angles of compound 1

D—H...A	d(D—H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<(DHA) / (°)
N(4)—H(4A)...N(2)	0.8800	2.1600	2.9970(19)	160.00
N(4)—H(4A)...N(3)	0.8800	2.2400	3.0370(19)	163.00
N(4)—H(4B)...N(2)	0.8800	2.5200	3.2304(18)	138.00
N(4)—H(4B)...N(3)	0.8800	2.2900	3.1457(19)	165.00

表3 化合物 $2 \cdot 3H_2O$ 氢键的键长和键角数据Table 3 Hydrogen bond lengths and angles of compound  $2 \cdot 3H_2O$ 

D—H...A	d(D—H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<(DHA) / (°)
N(1)—H(1B)...N(6)	0.8800	2.0100	2.876(3)	168.00
N(7)—H(7)...N(3)	0.8800	2.2000	2.945(3)	142.00

域。近期的研究显示机械感度高的化合物的其分子表面的正电位ESP值通常较高<sup>[24]</sup>。化合物1和2的静电势图如图3所示,正电荷的分布区域颜色为红色,负电荷的分布区域标记为蓝色,颜色越深代表该区域的电荷分布越集中。由图3a可以看出,化合物1的正电主要分布在分子两侧的氨基附近,静电势数值分别为 $51.48 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $215.39 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )和 $51.49 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $215.43 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),负电荷主要集中在1,2,4-噁二唑中与氧原子相连的

氮原子上,最大静电势数值为 $-35.49 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $-148.49 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ )。由于化合物2的分子中只有一个氨基,正电荷主要集中在分子一侧的氨基附近,最大静电势数值为 $58.99 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$  ( $246.82 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ),比化合物1的正电荷分布更加集中,因此从分子静电势角度出发,化合物2理论上应具有更高的感度。

## 2.2 热稳定性分析

热稳定性是评估含能材料在高温环境下是否能够保持结构稳定性和化学惰性的的重要依据,对新合成化合物的热稳定性进行测试并绘制了对应的DSC曲线和TG曲线。图4a显示,化合物1在 $278 \sim 296 \text{ }^\circ\text{C}$ 存在放热峰,对应于其放热分解过程,同时,TG曲线开始出现急剧下降趋势,当温度到达 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ 时,有超过75%的质量损失。结合DSC与TG分析表明,化合物1的起始分解温度和峰值温度分别为 $278 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $286 \text{ }^\circ\text{C}$ ,显示出良好的热稳定性。这一特性可归因于其分子间的氢键相互作用。图4b显示,化合物2在 $191 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始放热分解,峰值温度为 $208 \text{ }^\circ\text{C}$ ,除此之外,可以观察到在 $251 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $301 \text{ }^\circ\text{C}$ 出现另外的两个放热峰并同样伴随失重。这可能是由于氨基变为羰基后使得氢键网络强度下降,影响了热稳定性,同时官能团的变化为整个分子提供了新的热分解途径,使得起始分解温度降低<sup>[22]</sup>。

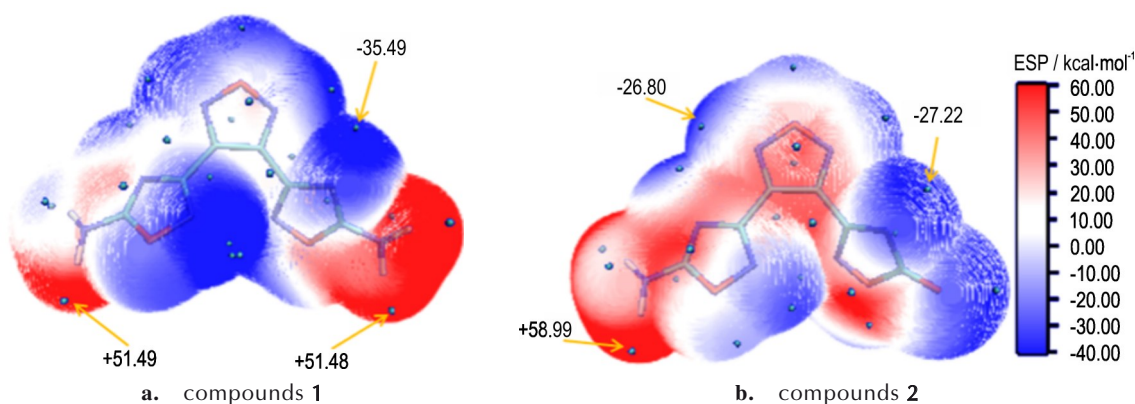


图3 化合物1和2的ESP图

Fig.3 ESP plot of compounds 1 and 2

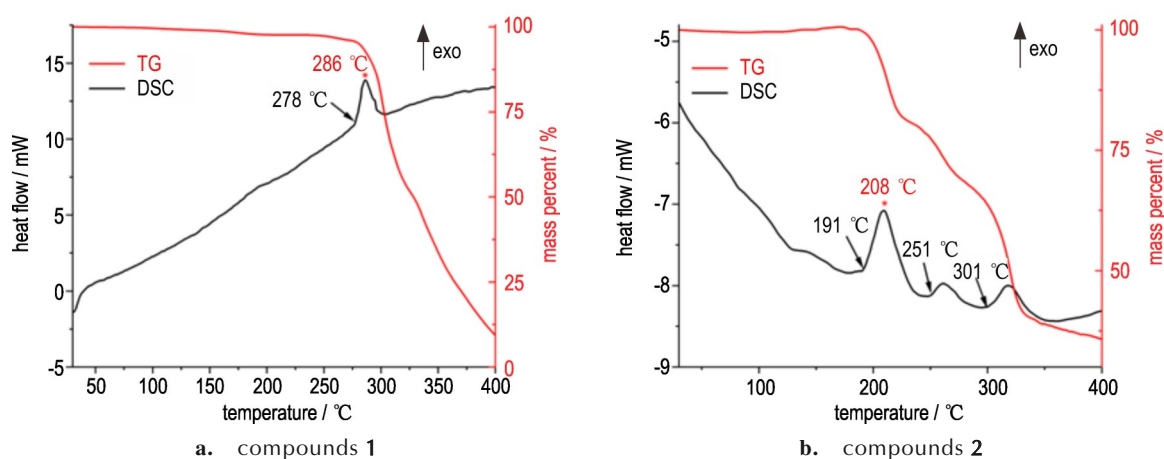


图4 化合物1和2的DSC和TG曲线

Fig.4 DSC and TG curves of compounds 1 and 2

### 2.3 理化性能分析

密度是计算和预测高能化合物爆轰性能的关键因素。在氩气氛围下在25 °C使用气体密度计测得的这些化合物的密度,化合物1的密度为 $1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,与环三亚甲基三硝胺(RDX)相同,化合物2的密度为

表4 化合物1和2的理化性质和爆轰参数

Table 4 Physiochemical properties and detonation performances of compounds 1 and 2

compound	$T_d$ / °C	$\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ / $\text{kJ g}^{-1}$	$D_v$ / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p$ / GPa	$IS$ / J	$FS$ / N
1	278	1.80	448.7/1.90	7921	22.4	40	360
2	191	1.76	354.3/1.49	7660	20.5	40	360
TNT <sup>[24]</sup>	295	1.65	-67.9/-0.30	6881	19.5	15	353
RDX <sup>[24]</sup>	204	1.80	70.3/0.32	8795	34.9	7.4	120

Note:  $T_d$  is initial decomposition temperature.  $\rho$  is powder density measured by gas pycnometer at 298 K.  $\Delta H_f$  is heat of formation.  $D_v$  is calculated detonation velocity.  $p$  is calculated detonation pressure.  $IS$  is experimental impact sensitivity.  $FS$  is experimental friction sensitivity.

$1.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。采用 Gaussian 09 软件包计算了化合物的生成焓( $\Delta H_f$ ),该参数是预测爆轰性能的关键因素。基于计算生成焓和实测密度,利用 EXPLO5 V6.01 软件计算得到化合物1和2的爆速分别为 $7921 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $7660 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压分别为22.4 GPa和20.5 GPa,均高于传统炸药TNT( $6881 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 19.5 GPa)<sup>[23]</sup>。

### 3 结论

(1)以二氟基氧化呋喃为原料,优化已报道的还原反应条件,将反应试剂由苯替换为二氯甲烷,降低了反应过程的毒性,经过脲化及环化过程得到热稳定性良好的3,3'-(1,2,5-噁二唑-3,4-二基)双(1,2,4-噁二唑-5-胺)(1),对其硝化后得到3-(4-(5-氨基-1,2,4-噁二唑-3-基)-1,2,5-噁二唑-3-基)-1,2,4-噁二唑-5(4H)-酮(2)。

(2)三元联环化合物1的分子中非氢原子基本处

在同一平面,晶体堆积为交叉堆积,每个晶胞中含有4个分子,晶体密度为 $1.825\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。化合物2的分子的平面性较差,由于晶体结构中存在溶剂分子,堆积形式虽然为面对面堆积,晶体密度较低为 $1.641\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(3)化合物1具有良好的热稳定性,起始分解温度为 $278\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。化合物1和2的理论爆速分别为 $7921\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $7660\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压分别为 $22.4\text{ GPa}$ 和 $20.5\text{ GPa}$ ,爆轰性能优于TNT,撞击感度均为 $40\text{ J}$ ,摩擦感度为 $360\text{ N}$ ,在含能材料领域有一定的应用潜力。

#### 参考文献:

- [1] LARIN A A, DUBASOVA E V, ANANYEV I V, et al. Advanced assembly of 1,2,5-oxadiazole units for the construction of thermally stable high-performance organic energetic materials[J]. *Organic Letters*, 2025, 27(37): 10314-10319.
- [2] TARIQ Q-u-N, TARIQ M-u-N, MANZOOR S, et al. Development of super-heat-resistant purine-based coordination polymers for applications in energetic materials[J]. *Dalton Transactions*, 2025, 54(33): 12454-12462.
- [3] LAI X, LI Z, FAN H, et al. Construction of high-energy low-sensitivity energetic materials: Selective nitration of structural isomers[J]. *Organic Letters*, 2025, 27(29): 8094-8098.
- [4] LIU Y, WANG J, YI Z, et al. An efficient synthetic method for cage-like energetic frameworks with high energy density and appropriate oxygen balance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2025, 13(26): 20562-20567.
- [5] MENG F, ZHOU R, YUAN X, et al. Azide- and trinitromethyl-functionalized bitriazoles: environmentally friendly high-nitrogen energetic materials with zero-oxygen balance[J]. *Organic Letters*, 2025, 27(37): 10276-10280.
- [6] 张艾雅,胡俊彪,黄伟,等.5,7-二氨基-8-硝基四唑并[1,5-c]嘧啶的合成、晶体结构与性能[J].含能材料,2025,33(5): 433-439.  
ZHANG Ai-ya, HU Jun-biao, HUANG Wei, et al. Synthesis, Crystal Structure and Properties of 5,7-Diamino-8-nitrotetrazolo[1,5-c]pyrimidine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(5): 433-439.
- [7] HAO X, ZOU Y, ZHANG H, et al. Design, synthesis, and characterization of novel, nitrogen-rich fused energetic materials with high energy, low sensitivity, and thermal stability[J]. *Crystal Growth & Design*, 2025, 25(18): 7648-7654.
- [8] ZHANG H, DU X, LIU Y, et al. Fused triazole-tetrazine assembled with different functional moieties: Construction of multipurpose energetic materials[J]. *ACS Omega*, 2024, 9, 31: 33557-33562.
- [9] GÖBEL M, KARAGHIOSOFF K, KLAPÖTKE T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(48): 17216-17226.
- [10] DIPPOLD AA, IZSÁK D, KLAPÖTKE TM. A Study of 5-(1,2,4-Triazol-C-yl)tetrazol-1-ols: Combining the Benefits of Different Heterocycles for the Design of Energetic Materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(36): 12042-12051.
- [11] XIONG H, YANG H, LEI C, et al. Combinations of furoxan and 1,2,4-oxadiazole for the generation of high performance energetic materials [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(39): 14705-14711.
- [12] QU Y, ZENG Q, WANG J, et al. Furazans with azo linkages: Stable CHNO energetic materials with high densities, highly energetic performance, and low impact and friction sensitivities [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(35): 12527-12532.
- [13] WEI H, HE C, ZHANG J, et al. Combination of 1,2,4-oxadiazole and 1,2,5-oxadiazole moieties for the generation of high-performance energetic materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(32): 9367-9371.
- [14] 廖思丞,邓沐聪,宋思维,等.3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑及其含能离子盐的合成及性能[J].含能材料,2020,28(7): 632-637.  
LIAO Si-cheng, DENG Mu-cong, SONG Si-wei, et al. Synthesis and properties of 3,3'-bis(2-nitroamino-1,3,4-oxadiazol-4-yl)-5,5'-linked-1,2,4-oxadiazole and its energetic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 632-637.
- [15] GRUNDMANN C. Über die spezifische Reduktion von Furoxanen zu Furazanen [J]. *Chemische Berichte*, 1964, 97(2): 575-578.
- [16] TANG Y, HE C, IMLER G H, et al. Energetic 1,2,5-oxadiazolo-pyridazine and its N-oxide [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(60): 15022-15025.
- [17] ZHANG Q, HE C, PANG S. Synthesis of heterocyclic (triazole, furoxan, furazan) fused pyridazine di-N-oxides via hypervalent iodine oxidation [J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46(30): 14324-14327.
- [18] ZHANG J, ZHANG Q, VO T T, et al. Energetic salts with  $\pi$ -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1697-1704.
- [19] CHEN L, TANG J, ZHU T, et al. Combination of nitropyrazole and nitroaminotriazole: A novel high-energy insensitive energetic material[J]. *Crystal Growth & Design*, 2025, 25(10): 3414-3424.
- [20] 王显锋,杨峰,许元刚,等.5-硝基-3-(三硝基甲基)-1H-1,2,4-三唑富氮含能离子盐的合成与性能[J].含能材料,2025,33(5): 423-432.  
WANG Xian-feng, YANG Feng, XU Yuan-gang, et al. Synthesis and performance of 5-nitro-3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole nitrogen-rich energetic ionic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2025, 33(5): 423-432.
- [21] SPACKMAN M A, JAYATILAKA D. Hirshfeld surface analysis [J]. *CrystEngComm*, 2009, 11(1): 19-32.
- [22] ZHANG R, XU Y, YANG F, et al. Synthesis, characterization and properties of new heat resistant energetic materials based on two C—C bridged pyrazole and benzene skeletons[J]. *CrystEngComm*, 2023, 25(41): 5827-5833.
- [23] 杨雅麟,秦逸枫,夏江璐,等.含四唑多环自组装含能化合物的合成、晶体结构及性能[J].含能材料,2024,32(6): 591-600.  
YANG Ya-lin, QIN Yi-feng, XIA Jiang-lu, et al. Synthesis, crystal structures and properties of tetrazole based polycyclic self-assembled energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(6): 591-600.

- [24] YAN T, YANG H, YANG C, et al. An advanced and applicable heat-resistant explosive through controllable regiochemical modulation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8 (45): 23857–23865.

## Synthesis and Properties of Energetic Compounds Based on 1,2,5-oxadiazole-bridged Bis(1,2,4-oxadiazole)

ZHU Teng, TANG Jie, CHENG Guang-bin, YANG Hong-wei

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

**Abstract:** Furoxan has been extensively studied due to its high energy provided by potential “nitro” fragment, but the relatively poor stability limits its practical applications. A novel energetic compound, 3,3'-(1,2,5-oxadiazole-3,4-diyl)bis(1,2,4-oxadiazol-5-amine) (**1**), was synthesized from dicyanofuroxan via a three-step procedure involving reduction, oximation, and cyclization-dehydration reactions. Subsequent nitration of **1** afforded 3-(4-(5-amino-1,2,4-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,4-oxadiazol-5(4H)-one (**2**). The structures of both compounds were characterized by nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy, elemental analysis (EA), infrared (IR) spectroscopy, and single crystal X-ray diffraction analyses. Results show that compound **1** crystallizes in orthorhombic crystal system, space group *Pbcn*, *Z* = 4, with a crystal density of 1.825 g·cm<sup>-3</sup>. The trihydrate of compound **2**·3H<sub>2</sub>O crystallizes in triclinic crystal system, space group *P1*, *Z* = 2, with a crystal density of 1.641 g·cm<sup>-3</sup>. Both compounds exhibit high insensitivity to mechanical stimuli, with impact sensitivity >40 J and friction sensitivity >360 N. Their calculated detonation velocity (7921 m·s<sup>-1</sup> for **1** and 7660 m·s<sup>-1</sup> for **2**) and detonation pressure (22.4 GPa for **1** and 20.5 GPa for **2**) are superior to those of TNT (6881 m·s<sup>-1</sup>, 19.5 GPa).

**Key words:** energetic compound; 1,2,5-oxadiazole; 1,2,4-oxadiazole; detonation property

**CLC number:** TJ55;O63

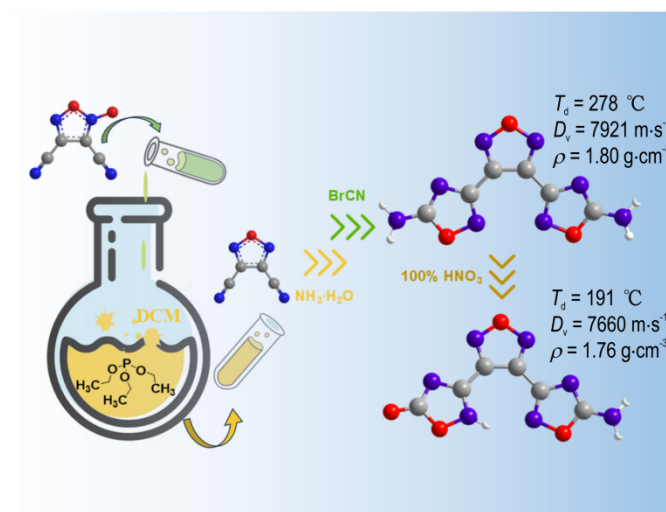
**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025231

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (Nos. 22538009, 22505109, 22505110), Natural Science Foundation of Jiangsu Province (BK20220958), China Postdoctoral Science Foundation (2024M764227, 2023M741696), and Open Research Fund Program of National Key Laboratory of Aerospace Chemical Power

(责编:姜梅)

图文摘要:



Two energetic compounds based on 1,2,5-oxadiazole-bridged bis(1,2,4-oxadiazole) were synthesized from dicyanofuroxan via reduction, oximation, cyclization-dehydration, and nitration reactions. The structures and properties of these compounds were fully characterized and investigated.