

文章编号: 1006-9941(2020)07-0632-06

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

廖思丞, 邓沐聪, 宋思维, 靳云鹤, 刘天林, 张庆华

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 以乙二醇为原料,经取代、环化、硝化等五步反应合成了四联环含能化合物3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑(BNOBO)。利用BNOBO的酸性,设计、合成了BNOBO的铵盐、胍盐和羟胺盐等三种含能离子盐(5-7)。并采用红外光谱、核磁等进行了结构表征。采用溶剂挥发法培养了BNOBO铵盐的晶体,该晶体属于单斜晶系,C2/c空间群,晶胞参数为 $a=12.7490(8)$ nm, $b=9.5957(7)$ nm, $c=18.5965(12)$ nm, $V=2272.1(3)$ nm³, $Z=4$ 。利用差示扫描量热(DSC)和热重(TG)等热分析方法研究了BNOBO及其三种离子盐的热性能,基于密度仪获得的实测密度,运用EXPLO5 v6.02软件计算了目标化合物的爆轰性能,并利用BAM感度仪测试了撞击和摩擦感度。研究表明,所得化合物中BNOBO的热分解温度最高为215℃,其密度最高为1.90 g·cm⁻³,BNOBO的计算爆速和爆压分别达到8789 m·s⁻¹和32.7 GPa,离子盐5的撞击感度大于20 J,摩擦感度为220 N。

关键词: 含能材料;3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑;含能离子盐;合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019278

1 引言

含能材料是武器系统实现发射和毁伤的能量来源,其性能高低直接关系到武器装备的射程、威力、安全性等性能^[1-2]。含能材料科研人员长期致力于寻找具有高能量密度、高热稳定性、低机械感度的新型含能材料^[3]。近年来,多硝基氮杂环化合物是含能材料合成领域的研究热点,这类化合物通常具有较高的能量密度以及生成焓^[4-6]。其中噁二唑杂环骨架因在密度、生成焓、氧平衡以及热稳定性等方面都展现出良好的性质,并且可通过碳-碳或碳-氮键进行连接多噁二唑环化合物,从而在进一步提高能量的同时保持较低感度^[7],受到人们的广泛关注。截止到目前,多种综合性能优异的新型噁二唑含能化合物陆续被报道,典型

的含能化合物包括:*N*-(4-(5-(硝基氨基)-1,2,4-噁二唑-3-基)-1,2,5-噁二唑-3-基)硝酰胺、3,4-双(4-硝基-1,2,5-噁二唑-3-基)-1,2,5-噁二唑-2-氧化物(BNFF)、3,3'-双(3-硝基-1,2,5-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑(LLM-200)等^[8-9]。

以含氮、氧杂环的1,2,4-噁二唑和1,3,4-噁二唑为基本骨架单元,设计了一种新型四联环结构的含能化合物——3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑(BNOBO)。以乙二醇为原料,经环化、硝化等五步反应,首次成功合成了具有平面结构的新型单质炸药分子BNOBO,并将BNOBO进一步与氨水、胍和羟胺发生中和反应,获得了三种BNOBO的含能离子盐。采用红外光谱、核磁共振、X-射线单晶衍射等对四种新型含能化合物进行了结构表征;利用TG/DSC、密度测试等进行了理化性能测试;利用感度仪进行了摩擦和撞击感度测试;利用EXPLO5 v6.02软件计算了爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:乙二醇、氢氧化钠、盐酸羟胺、乙基乙二酰氯

收稿日期: 2019-11-01; 修回日期: 2019-11-14

网络出版日期: 2019-12-16

基金项目: 国家自然科学基金面上基金(21875228); 国家自然科学基金青年基金(21702196)

作者简介: 廖思丞(1995-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail: liaosicheng@hotmail.com

通信联系人: 刘天林(1986-),男,助理研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: hollandtian@caep.cn

引用本文: 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.

Chinese Journal of Energetic Materials, Vol.28, No.7, 2020 (632-637)

含能材料

www.energetic-materials.org.cn

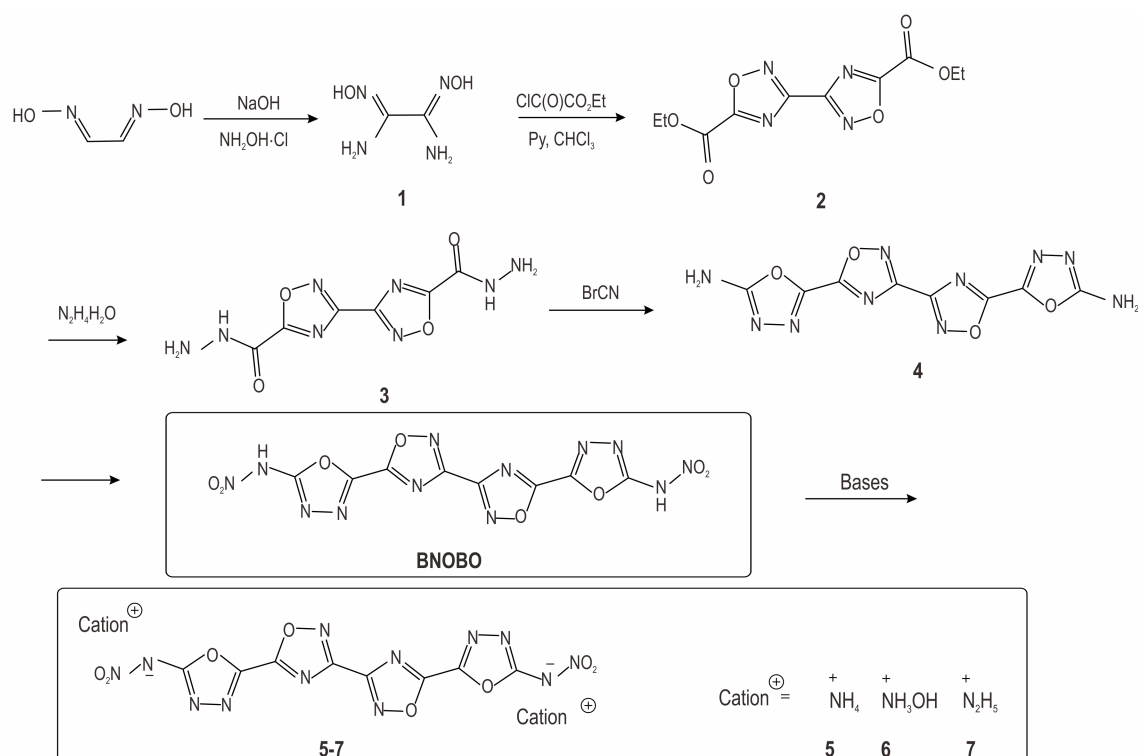
酯、吡啶、三氯甲烷、水合肼(80%)以及溴化氰等均为分析纯,麦克林试剂公司。

仪器:D8 Venture 型 X-射线单晶衍射仪,德国 Bruker 公司;400 AVANCE 型超导核磁共振波谱仪,德国 Bruker 公司;Spectrum Two 型傅里叶红外光谱仪,美国 PerkinElmer 公司;TGA/DSC 热同步分析仪,瑞士 Mettler Toledo 公司;Accupyc II 1340 型真密度仪,

美国 Micromeritics 公司。

2.2 合成路线

以乙二醇为原料,经取代、环化和硝化等五步反应得到了新型含能化合物 3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑(BNOBO)。BNOBO 进一步与氨水、肼和羟胺反应合成了三种含能离子盐,合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of BNOBO and its energetic salts

2.3 实验过程

2.3.1 二氨基乙二醇(1)的合成

室温下,依次将乙二醇 17.6 g(0.2 mol)和氢氧化钠溶液 100 mL(5M)加入 250 mL 圆底烧瓶中,搅拌溶解,随后分批加入盐酸羟胺 27.8 g(0.4 mol)。升温至 90 °C 并保温回流 6 h,待冷却至室温后有无色针状固体析出,过滤,冷水洗涤数次后得到黄色固体(14 g,收率 60%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 5.18 (br s, 4H), 9.76 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO) δ : 145.2; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3470, 3468, 1573, 1448; 元素分析 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_2$ (%): 实测值(计算值) C 20.31 (20.34), H 5.12 (5.08), N 47.44 (47.46)。

2.3.2 二乙基[3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二羧酸酯(2)的合成

室温下,向装有回流冷凝器、温度计和加料漏斗的三

口烧瓶中依次加入二氨基乙二醇 7.9 g(67.0 mmol)和三氯甲烷(500 mL),搅拌溶解,待体系冷却至 5~10 °C 后加入无水吡啶 32.7 mL(0.42 mol)。然后通过滴液漏斗缓慢加入乙基乙二酰氯酯 23.0 mL(0.2 mol)。体系升至室温并搅拌 30 min 后加热回流 3 h,待冷却至室温后,过滤除去固体不溶物,用二氯甲烷(150 mL)稀释滤液,依次使用 1 mol·L⁻¹ 盐酸(3×300 mL)、水(2×300 mL)和饱和食盐水(2×300 mL)洗涤,无水硫酸钠干燥,旋蒸除去溶剂得到黄色固体(16 g,收率 84%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 1.44 (t, 6H), 4.55 (q, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO) δ : 14.2, 64.0, 153.6, 160.2, 168.7; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2986, 1758, 1314, 1234; 元素分析 $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_6$ (%): 实测值(计算值) C 42.52 (42.56), H 3.61 (3.57), N 19.82 (19.85)。

2.3.3 [3,3'-双3,3'-联(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二甲酰肼(3)的合成

室温下,依次将二乙基[3,3'-联(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二羧酸酯 14.1 g(50 mmol)、150 mL 乙醇和 5 mL 水合联氨(80%)加入 250 mL 圆底烧瓶中,搅拌过夜,过滤,洗涤得到黄色固体(9 g,收率 70%)

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 7.02 (br s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO) δ : 151.5, 159.9, 171.0; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1685, 1569, 1259, 958, 681, 614; 元素分析 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4$ (%): 实测值(计算值) C 28.31(28.35), H 2.43(2.38), N 44.02(44.09)。

2.3.4 5,5'-([3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二基)双(1,3,4-噁二唑-2-胺)(4)的合成

冰浴下,将[3,3'-双3,3'-联(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二甲酰肼 5.08 g(20 mmol)、水(130 mL)、碳酸氢钾 4.4 g(44 mmol)和溴化氰 4.2 g(40 mmol)依次加入 250 mL 圆底烧瓶中。搅拌下缓慢升至室温反应 8 h 后过滤,甲醇洗,水洗,真空干燥后得到黄色固体(4 g,收率 65%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 8.23(s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO) δ : 147.10, 160.10, 164.95, 165.95; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1223, 1137, 1091, 956, 735, 674; 元素分析 $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_4$ (%): 实测值(计算值) C 31.63(31.59), H 1.31(1.33), N 46.10(46.05)。

2.3.5 BNOBO 的合成

冰浴下,将 5,5'-([3,3'-双(1,2,4-噁二唑)]-5,5'-二基)双(1,3,4-噁二唑-2-胺)(300 mg)分批缓慢加入含有 1.5 mL 发烟硝酸的 10 mL 圆底烧瓶中,加完后升温至 20 °C 下反应 6 h,将反应液倒入 50 g 冰中,搅拌 0.5 h 后过滤,水洗,得到白色固体(230 mg,收率 58%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 8.76 (br s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO) δ : 147.28, 160.19, 164.98, 165.88; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1785, 1595, 1522, 1383, 959, 777, 720, 677; 元素分析 $\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_{12}\text{O}_8$ (%): 实测值(计算值) C 24.42(24.38), H 0.54(0.51), N 42.58(42.64)。

2.3.6 3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑二铵盐(5)的合成

室温下,将 BNOBO 0.78 g(2 mmol)加入无水甲醇(10 mL)中,然后加入 28% 氨水 0.24 g(4 mmol)搅拌 0.5 h 后,过滤,干燥得到黄色固体(0.65 g,收率 76%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 7.16(s, 8H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO) δ : 148.10, 160.20, 165.38, 167.89; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1621, 1515, 1076, 962, 732, 681; 元素分析 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{14}\text{O}_8$ (%): 实测值(计算值) C 22.39(22.44), H 1.85(1.88), N 45.83(45.79)。

2.3.7 3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑二羟胺盐(6)的合成

室温下,将 BNOBO 0.78 g(2 mmol)加入无水甲醇(10 mL)中,然后加入 50% 羟胺水溶液 0.26 g(4 mmol)搅拌半小时后,旋转蒸发溶剂得到黄色固体(0.76 g,收率 82%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 9.91(s, 2H), 10.52(s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO) δ : 148.09, 160.20, 165.36, 167.87; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1725, 1516, 1436, 1225, 1083, 958, 727; 元素分析 $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{14}\text{O}_{10}$ (%): 实测值(计算值) C 20.90(20.88), H 1.73(1.75), N 42.62(42.61)。

2.3.8 3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑二胍盐(7)的合成

室温下,将 BNOBO 0.78 g(2 mmol)加入无水甲醇(10 mL)中,然后加入 80% 水合胍 0.25 g(4 mmol)搅拌 0.5 h 后,过滤,干燥得白色固体(0.78 g,收率 85%)。

$^1\text{H NMR}$ (400 MHz, d_6 -DMSO) δ : 7.16(s, 4H); $^{13}\text{C NMR}$ (100 MHz, d_6 -DMSO) δ : 148.10, 160.20, 165.38, 167.89; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1630, 1504, 1436, 1079, 963, 775, 729, 680; 元素分析 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_{16}\text{O}_8$ (%): 实测值(计算值) C 20.95(20.97), H 2.17(2.20), N 48.94(48.90)。

2.4 单晶培养

称取 100 mg 纯度为 99% 的铵盐 5,将其分散于适量的蒸馏水中,加热至 50 °C,待固体完全溶解后,得到淡黄色澄清溶液,缓慢冷却至室温,过滤除去不溶物,将滤液分批转移至数个干净的玻璃样品瓶中,在室温下静置待溶剂挥发后得到淡黄色晶体。

2.5 晶体结构测定

选取尺寸适合的单晶,在 D8 Venture 衍射仪上,用 Mo K_α 射线($\lambda=0.71073$ nm)、石墨单色器,在 170.0 K 温度下,以 ω 扫描方式扫描,扫描范围: $2.658 \leq \theta \leq 27.489$, $-16 \leq h \leq 16$, $-12 \leq k \leq 12$, $-24 \leq l \leq 23$,共收集衍射点 11252 个,其中独立衍射点 2608 个,选取 $I > 2\sigma(I)$ 的 1923 个点用于结构的测定和修正。

3 结果与讨论

3.1 单晶结构

BNOBO的铵盐晶体结构图和堆积图分别如图1和图2所示。结果表明该晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶胞参数为 $a=12.7490(8)$ nm, $b=9.5957(7)$ nm, $c=18.5965(12)$ nm, $Z=4$ 。具体晶体学数据如表1所示。铵盐的晶体堆积图中, 铵盐的晶体沿 c 轴方向呈AB层状堆积, 其中相邻的AB两层交错呈X形堆积。结合晶体的中部分二面角数据(表2), 可以看出分子中四个碳碳单键连接的噁二唑环及连接的硝胺基团几乎在同一平面上, 有助于提高化合物的稳定性。由于晶体中存在结合水, 从而使该物质的单晶密度小于其实测密度。

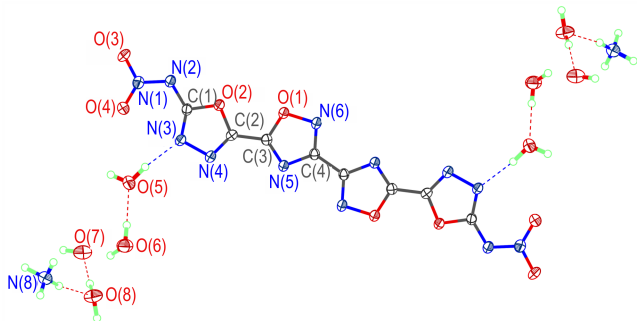


图1 化合物5的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of compound 5

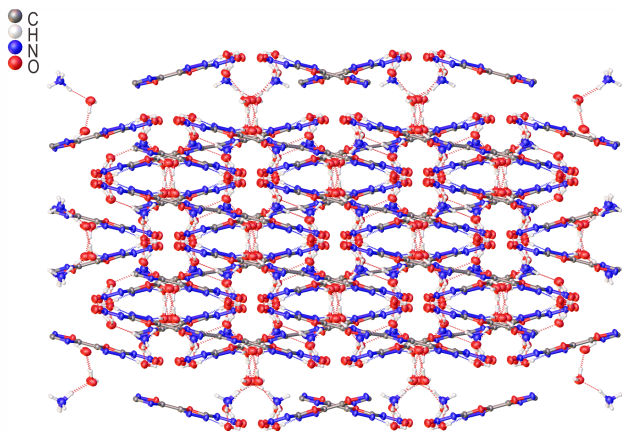


图2 沿 c 轴方向化合物5的晶胞堆积图

Fig.2 Packing diagram of compound 5 viewed along the c axis

3.2 BNOBO及其离子盐的热性能研究

在氮气氛下, 温度范围 $50\sim 300$ °C, 升温速率 10 °C \cdot min $^{-1}$, 试样量约为 $0.8\sim 1.2$ mg, 试样皿为氧化铝坩埚的条件下对合成的4种化合物的热性能进行研究, 其DSC和TG结果如图3和图4所示。

表1 化合物5的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data of compound 5

formula	$C_8H_{22}N_{14}O_{15}$
formula mass	554.39
CCDC number	1959102
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
$a/\text{Å}$	12.7490(8)
$b/\text{Å}$	9.5957(7)
$c/\text{Å}$	18.5965(12)
$\alpha/(\circ)$	90
$\beta/(\circ)$	92.901(2)
$\gamma/(\circ)$	90
$V/\text{Å}^3$	2272.1(3)
Z	4
$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.650
T/K	170
M/mm^{-1}	0.142
$F(000)$	1152.0
data/restraints/parameters	2608/0/176
$R_1[I>2\sigma(I)]$	0.0826
$wR_2[I>2\sigma(I)]$	0.2178
$R_1(\text{all data})$	0.1110
$wR_2(\text{all data})$	0.2458
largest diff. peak and hole [$e\cdot\text{Å}^{-3}$]	0.564 / -0.983

表2 化合物5的部分二面角数据

Table 2 Selected dihedral angle of compound 5

bond	angle/ (\circ)
O(4)—N(1)—N(2)—C(1)	2.80
N(1)—N(2)—C(1)—O(2)	-178.03
C(2)—O(2)—C(1)—N(2)	-179.16
C(2)—O(2)—C(1)—N(3)	-0.44
O(1)—N(6)—C(4)—C(4a)	179.20
C(4)—N(5)—C(3)—C(2)	176.79
C(3)—N(5)—C(4)—N(6)	0.09

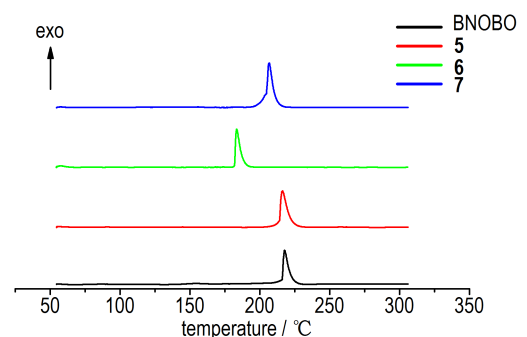


图3 BNOBO及其离子盐的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of BNOBO and its energetic salts

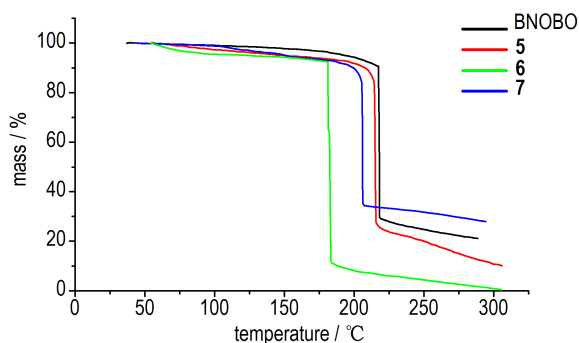


图4 BNOBO及其离子盐的TG曲线

Fig.4 TG curves of BNOBO and its energetic salts

从图3可以看出, BNOBO及其铵盐5、羟胺盐6和胍盐7的热分解过程中均未出现明显的吸热峰, 只出现一个明显的放热分解峰, 表示四种物质均不存在明确的熔点, 其热分解过程中不存在吸热熔化的相变过程, 是由固相直接热分解。四种化合物的分解放热峰都呈尖锐的峰形, 表明其分解过程迅速。BNOBO的分解开始于215℃, 分解峰值温度218℃, 铵盐、羟胺盐和胍盐起始分解温度分别为212, 169℃和203℃。结合图4可知, 在达到各自起始分解温度前, 四种化合物的热失重都较低, 约占总重量的10%。BNOBO铵盐与胍盐的最大热分解失重峰均出现在200℃以上, 表明其具有较好的热稳定性, 羟胺盐的热稳定性稍差, 在169℃时即开始分解。

表3 BNOBO及其含能离子盐的物理化学性质和计算爆轰参数

Table 3 Physiochemical properties and calculated detonation parameters of BNOBO and its energetic salts

compound	formula	$T_d^{1)}/^{\circ}\text{C}$	$\rho^{2)}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f^{3)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$v_D^{4)}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p^5)/\text{GPa}$	$IS^{6)}/\text{J}$	$FS^{7)}/\text{N}$
BNOBO	$\text{C}_8\text{H}_2\text{N}_{12}\text{O}_8$	215	1.90	418.98	8789	32.7	10	110
5	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{14}\text{O}_8$	212	1.81	185.39	8340	27.8	>20	220
6	$\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{14}\text{O}_{10}$	169	1.84	302.02	8644	31.7	>20	200
7	$\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_{16}\text{O}_8$	203	1.79	514.45	8648	30.6	>20	240
TNT ^[15]	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	290	1.648	-59.35	7459	23.5	15	353
RDX ^[16]	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	204	1.80	70.3	8795	34.9	7	120

Note: 1) Thermal decomposition temperature (onset) under nitrogen gas (DSC, $10^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$); 2) The density of BNOBO and compounds 5, 6, 7 measured at 25°C ; 3) Calculated molar enthalpy of formation; 4) Calculated detonation velocity via EXPLO5 v6.02; 5) Calculated detonation pressure via EXPLO5 v6.02; 6) Impact sensitivity; 7) Friction sensitivity.

4 结论

(1)以乙二醇为起始原料经五步反应合成了新型四联环含能化合物——3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑(BNOBO),并进一步与氨水、胍和羟胺反应,制备了三种新型含能离子盐。

3.3 物化性能和理论能量水平

含能材料的密度与化合物的爆轰性能密切相关,借助真密度仪对各化合物的密度进行了实测,结果见表3。结果显示, BNOBO的密度为 $1.90\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,超过RDX的密度。成盐后密度略微降低,铵盐、羟胺盐和胍盐的密度分别为 $1.81, 1.84\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.79\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。结合各化合物的分解温度,基于Bron-Haber能量循环机理^[10],利用Gaussian 03软件^[11-14],计算了四种新化合物的生成焓。由于化合物骨架由四个高生成焓的噁二唑环构成,合成的四种化合物均具有较高的生成焓,其中BNOBO胍盐具有最高的生成焓,为 $514.45\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 。利用Explore5软件计算了化合物的爆速和爆压,化合物BNOBO的计算爆轰性能较优,爆速可达 $8789\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压可达 32.7 GPa ,与黑索今(RDX)性能相当。离子盐化合物的爆速爆压相比BNOBO有所降低,三者中胍盐爆速最高,为 $8648\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,羟胺盐的爆压最高,为 31.7 GPa ,三种离子盐性能均优于2,4,6-三硝基甲苯(TNT)。使用BAM感度仪,药量 30 mg ,落锤质量 2 kg ,环境温度 25°C ,分别测试了BNOBO及其离子盐的撞击和摩擦感度。实验结果显示BNOBO的撞击感度为 10 J ,摩擦感度 110 N ,撞击感度优于RDX,摩擦感度基本与RDX持平。成盐后,感度进一步降低,化合物5,6和7撞击感度均大于 20 J ,优于TNT,摩擦感度分别为 $220\text{ N}, 200\text{ N}$ 和 240 N ,超过RDX。

(2)采用TG/DSC研究了化合物的热稳定性, BNOBO及其铵盐和胍盐的热分解温度均大于 200°C ,展现出较好的热稳定性。

(3)采用EXPLO5 v6.02软件对合成的含能化合物爆轰性能进行了计算,四种化合物中BNOBO计算爆速为 $8789\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压可达到 32.7 GPa 。

(4)使用BAM感度仪,测试了BNOBO以及衍生

离子盐的撞击感度和摩擦感度,其中BNOBO的撞击感度为10 J,摩擦感度为110 N。

参考文献:

- [1] Hermann T S, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. Synthesis and characterization of 2,2'-dinitramino-5,5'-bi(1-oxa-3,4-diazole) and derivatives as economic and highly dense energetic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(50): 12087-12091.
- [2] Yin P, Zhang J, Mitchell L A, et al. 3,6-Dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-based multipurpose energetic materials through versatile N-functionalization strategies [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(41): 12895-12897.
- [3] 田均均, 张庆华, 李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [4] Yu Q, Yin P, Zhang J, et al. Pushing the limits of oxygen balance in 1,3,4-oxadiazoles[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(26): 8816-8819
- [5] 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.
- [6] Klapötke T M, Schmid P C, Schnell S, et al. Thermal stabilization of energetic materials by the aromatic nitrogen-rich 4,4',5,5'-tetraamino-3,3'-bi-1,2,4-triazolium cation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 3(6): 2658-2668.
- [7] Wang Q, Shao Y, Lu M. $C_8N_{12}O_8$: A promising insensitive high-energy-density material [J]. *Crystal Growth & Design* 2018, 18(10): 6150-6154.
- [8] 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.
- [9] Tsyshevsky R, Pagoria P, Zhang M, et al. Comprehensive end-to-end design of novel high energy density materials: I. synthesis and characterization of oxadiazole based heterocycles [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2017, 121(43): 23853-23864.
- [10] Jenkins H D B, Tudela D, Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9):2364-2367.
- [11] Dorofeeva O V, Ryzhova O N, Suntsova M A. Accurate prediction of enthalpies of formation of organic azides by combining G4 theory calculations with an isodesmic reaction scheme [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(31): 6835-6845.
- [12] Headgordon M, Pople J, Frisch M. MP2 energy evaluation by direct methods[J]. *Chemical Physics Letters*, 1988, 153(6): 503-506.
- [13] Martin J M L. Ab initio total atomization energies of small molecules-towards the basis set limit[J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 259(5-6): 669-678.
- [14] Zhang X, Gong X. Theoretical studies on the energetic salts of substituted 3,3'-aino-N,N'-azo-1,2,4-triazoles: The role of functional groups [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2015, 60(10): 2869-2878.
- [15] Golovina N I, Titkov A N, Raevskii A V, et al. Kinetics and mechanism of phase transitions in the crystals of 2,4,6-trinitrotoluene and benzotrifuroxane[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 113(2): 229-238.
- [16] Tang Y, Gao H, Mitchell L A, 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.

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

LIAO Si-cheng, DENG Mu-cong, SONG Si-wei, JIN Yun-he, LIU Tian-lin, ZHANG Qing-hua

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: A new energetic compound 3,3'-bis(2-nitroamino-1,3,4-oxadiazol-4-yl)-5,5'-linked-1,2,4-oxadiazole (BNOBO) was synthesized starting from glyoxime through a five-step reaction. Based on the acidity of BNOBO, three energetic salts (5-7) were obtained through the reactions between BNOBO and aqueous ammonia, hydrazine and hydroxylamine, respectively. The structures of as-synthesized compounds were characterized by single-crystal X-ray diffraction, IR, NMR and element analysis. The crystal of BNOBO ammonium salt was obtained through solvent evaporation method, the obtained results show that it belongs to a monoclinic system and $C2/c$ space group with $a=12.7490(8)$ nm, $b=9.5957(7)$ nm, $c=18.5965(12)$ nm, $V=2272.1(3)$ nm³ and $Z=4$. Their thermal stability, density, detonation properties and sensitivity were evaluated by TG/DSC analysis, densitometer, EXPLO5 v6.02 software and BAM sensitivity tester, respectively. Among these new energetic compounds, BNOBO possesses the highest measured density of 1.90 g·cm⁻³ and the highest onset decomposition temperature of 215 °C. The calculated detonation velocity and pressure of BNOBO are as high as 8789 m·s⁻¹ and 32.7 GPa, respectively. These new energetic compounds also exhibit relatively low mechanical sensitivities, in which energetic salt 5 display the low impact sensitivity of more than 20 J and friction sensitivity of 220 N.

Key words: energetic materials; 3,3'-bis(2-nitroamino-1,3,4-oxadiazol-4-yl)-5,5'-linked-1,2,4-oxadiazole (BNOBO); energetic salts; synthesis

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019278

(责编:王艳秀)