文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-12

电化学合成偶氮桥连富氮杂环含能化合物的研究进展

刘 磊,王泽涛,刘雨季,汤永兴,黄 伟
(南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 偶氮桥连富氮杂环含能化合物在含能材料领域应用广泛。传统构建偶氮桥连化合物通常采用氧化偶联法,存在安全风险高和环境污染严重等问题。电化学合成方法由于其高效、可控和环境友好等优点备受研究者青睐。本文围绕近年来呋咱、吡唑、三唑、四唑等偶氮桥连富氮杂环含能材料的电化学合成研究,介绍了电解质和电极等条件对反应的影响,总结了不同偶氮桥连富氮杂环含能化合物的电化学合成机理,提出了未来的研究方向,如采用电化学制备传统方法无法合成的含能分子,利用电化学方法实现氮-氮单键、碳-氮单键、分子内偶氮键等化学键的构建,和探索稠环以及连环等复杂含能材料的电化学合成以及电化学合成方法的工程化放大研究等,为电化学合成偶氮桥连富氮含能分子的研究和采用电化学方法制备含能材料提供参考。未来研究中可以通过电化学方法实现已知含能材料的绿色合成,并且定制化生产和开发传统有机合成方法无法制备的高性能新含能材料。

关键词: 电化学合成;偶氮桥连;富氮杂环;含能材料
中图分类号: TJ55;O64 **文献标志码:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2024031

0 引 言

含能材料是武器装备的能量载体,是实现武器远程压制、精确打击和高效毁伤的关键因素之一,对于国家安全具有重大的战略价值,因此受到世界各国的高度重视[1-4]。富氮杂环化合物通常具有高的正生成焓、良好的稳定性、高氮含量、高产气量、易达到氧平衡以及分解产物无污染等特点,展现出良好的应用前景,已经成为新型含能材料设计与合成研究中的焦点[5]。偶氮桥连富氮杂环含能化合物是一类通过偶氮键(—N=N—)桥连富氮杂环含能材料,通过偶氮桥连的方式可以进一步地提高含能材料的密度、氮含量和生成热[6-7]。且对比单环的含能分子,通过偶氮桥连的双环化合物具有更多的可修饰点,能够通过调节取代基的位置和种类,更好地改善含能材料的性能,从而丰富含能材料的多样性[8-10]。偶氮桥连富氮杂环含能材料,已经在钝感炸药、高能推进剂和烟火剂等领域展现出潜在的应用价值[11]。因此,合成具有良好热稳定性和高能量性能的偶氮桥连富氮杂环含能化合物对含能材料的发展与应用十分重要。

目前,在含能材料领域主要采用氨基氧化偶联的方法形成偶氮键(—N=N—)。富氮杂环含能基团如吡唑[12]、咪唑[13]、1,2,3-三唑[14-15]、1,2,4-三唑[16]、四唑[17]、呋咱[18]、1,3,5-三嗪[19]、1,2,4,5-四嗪[20]等,均可以通过氧化反应得到相应的偶氮桥连产物,反应使用的强氧化剂包括高锰酸钾、二氯异氰尿酸钠和次氯酸叔丁酯等[21]。但这种常规的偶氮键构建方法由于强氧化剂的使用,其合成过程往往存在副产物较多、安全风险高以及后处理污染严重等问题[22-23]。

电化学合成是一种利用电化学技术进行材料合成的方法,在有机合成、光电材料和储能材料等领域已得到广泛应用[24-25],具有绿色环保、可控性强、高效能量利用、反应条件温和、反应选择性高以及可拓展性好等优点[26-28]。通过调节电化学反应条件,可以实现对不同结构的偶氮桥连富氮杂环含能化合物的选择性合成,精确调控反应电位可以控制特定反应的进行,有效

收稿日期: 2024-01-18; **修回日期:** 2024-03-01
网络出版日期: 2024-04-18
基金项目: 国家自然科学基金(22175093),中央高校基本科研业务费专项资金(30923010929),中国博士后科学基金(2022M721615)
作者简介: 刘磊(2001-),男,研究生,主要从事含能材料的电化学合成研究。e-mail:123103010288@njust.edu.cn
通信联系人: 黄伟(1989-),女,副教授,主要从事含能材料的合成与检测研究。e-mail:huang_wei@njust.edu.cn

引用本文: 刘磊,王泽涛,刘雨季,等. 电化学合成偶氮桥连富氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024031.
LIU Lei,WANG Ze-tao,LIU Yu-ji,et al. Research Progress in Electrochemical Synthesis of Azo Bridged Nitrogen-Containing Heterocyclic Energetic Compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024031.

地避免副反应的发生[29-30]。同时，电化学合成方法通过电流驱动化学反应，这种能量转换方式比传统热力学驱动更为高效[31]。此外，电化学反应往往只需要添加少量的化学试剂，相比传统合成方法原子利用率更高，可有效减少反应废物对环境的污染[32-33]。因此，电化学合成方法的推广应用对于推动“绿色化学”发展至关重要[34]。近年来，电化学合成偶氮桥连富氮杂环含能化合物引起了越来越多含能材料研究者的关注，并取得一定的进展，已合成多种结构多样、性能良好的偶氮桥连富氮杂环含能化合物。

本研究聚焦于近年来电化学合成偶氮桥连富氮杂环含能化合物的研究工作，重点讨论了以五元富氮杂环（呋咱、吡唑、三唑、四唑）为底物进行偶氮桥连的电化学反应，归纳了偶氮桥连富氮杂环含能分子的电化学制备方法、反应机理以及反应条件。期望通过电化学实现偶氮桥连富氮含能材料的合成方法综述，为未来采用电化学制备新型含能材料、以及通过电化学实现传统含能材料的绿色合成提供参考。

1 偶氮桥连呋咱的电化学合成

1，2，5-噁二唑（呋咱）是具有两个氮原子的五元环基团，具有芳香性平面结构，其分子结构紧凑且分子内含有高能的C═N键和N—O键，这使得呋咱基团具有较高的能量密度、良好的氧平衡性和热稳定性[17]。同时，通过向呋咱骨架引入丰富的功能基团，可以实现对呋咱基含能材料能量、感度和稳定性的有效调控。因此，呋咱基团是高氮含能化合物的重要研究对象，在含能材料领域被广泛探索与应用。偶氮呋咱类含能材料，因其偶氮键的存在有效地扩展了分子的共轭体系，并增加了氮含量，从而使这类材料具有较高的标准生成焓，较低的机械感度、较高的热稳定性。已报道构建偶氮呋咱类含能材料中偶氮键的方法，包括传统的高锰酸钾氧化法、次氯酸钠氧化法等[35]。近年来，为了避免传统氧化法带来的高能耗、高污染问题，通过绿色电化学方法合成偶氮桥连呋咱类含能材料逐渐成为研究热点。

1999年，俄罗斯科学院的Petrosyan课题组[36]报道了采用3-甲氧基-4-硝铵呋咱盐（MNAF，**1**）电化学合成偶氮桥连产物3，3′-二甲氧基偶氮桥连呋咱（**2**）的研究工作。该工作以化合物**1**为原料，采用三电极体系，铂电极为阳极，石墨电极为阴极，$Ag/AgNO_3$（0.1 M）电极为参比电极，在乙腈溶液中，通过强氧化剂Bu_4NClO_4（0.1 M）的氧化作用，成功合成了化合物**2**，其反应过程与机理如图1和图1b所示。研究表明，该反应在电氧化的第一阶段产生了相应的自由基，这些自由基可以从电解液介质中获得氢原子而稳定存在，同时这些自由基可以发生断裂形成氮宾，氮宾二聚产生相应的偶氮化合物（pathway 1），而氮宾也能与原料反应，生成中间产物，再脱去亚硝酸根，最终得到偶氮化合物（pathway 2）。该工作虽然采用了电化学方法，但仍然没有摆脱强氧化剂Bu_4NClO_4的使用，但值得注意的是氧化剂浓度较低仅为0.1 M，有效地降低了使用氧化剂的危险性，为硝铵呋咱类分子的偶氮桥连提供了新的研究思路。

2015年，俄罗斯Sheremetev等[37]报道了一种新型高效且易于操作的绿色电化学方法来制备偶氮桥连呋咱。该研究以3-氨基-4-甲基呋咱（**3**）为原料，通过使用浓度为1%的碱性水溶液在NiO（OH）阳极上进行氧化反应，成功地合成了4，4′-二甲基偶氮呋咱（**4**），其反应过程如图2a所示。在此基础上，他们还实现不同取代的3-氨基-4-R-呋咱的电化学偶联（R=乙基、丙基、丁基、环丙基、甲氧基、丙氧基、氨基、叠氮基、羟基或四唑等），这些化合物均表现出良好的基团耐受性。

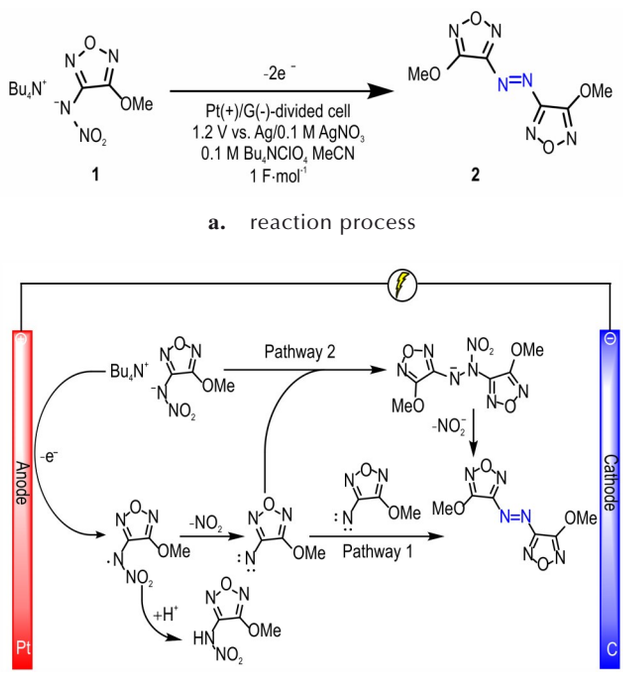


图1 3-甲氧基-4-硝铵呋咱盐（**1**）电化学制备3，3′-二甲氧基偶氮桥连呋咱（**2**）的反应过程与反应机理[36]

Fig.1 Reaction process and mechanism of the electrochemical synthesis for 3，3′- dimethoxyazo bridged furazan（**2**）from 3-methoxy-4-nitroammonium furazanate（**1**）[36]

该方法在水溶液中通过电化学氧化进行，而不需要使用无机/有机氧化剂或其他溶剂，具有环境友好特性。研究还发现，碱的种类、浓度、电流密度和反应时间对该反应的产率都有一定的影响。在该反应体系中，碱作为电解质，不仅起到了导电的作用，还参与了NiO(OH)的形成，是反应进行的关键因素；对于电流密度而言，提高电流密度虽然能够提高反应速率，但随着电流密度的增加，反应的副产物也随之增加。当采用浓度为0.2 M的NaOH，电流密度设置为6 mA·cm^{-2}时，该条件下合成**4**的产率最高，达到97%。

该反应的电化学机理如图2b所示。Ni阳极上，镍在碱性环境下形成氢氧化镍($Ni(OH)_2$)，进一步转化为羟基氧化镍(NiO(OH))。NiO(OH)作为氧化剂促进氨基呋咱发生电化学氧化反应，而NiO(OH)再转化为$Ni(OH)_2$。同时，H_2O分子在Ti阴极上发生简单的水解析氢反应。这种方法创新地采用了电化学绿色方法来合成偶氮桥连呋咱，并阐明了该过程的电化学机理。通过探索电解液种类、浓度以及反应参数对产率的影响，为后续设计偶氮桥连呋咱含能分子奠定了基础。

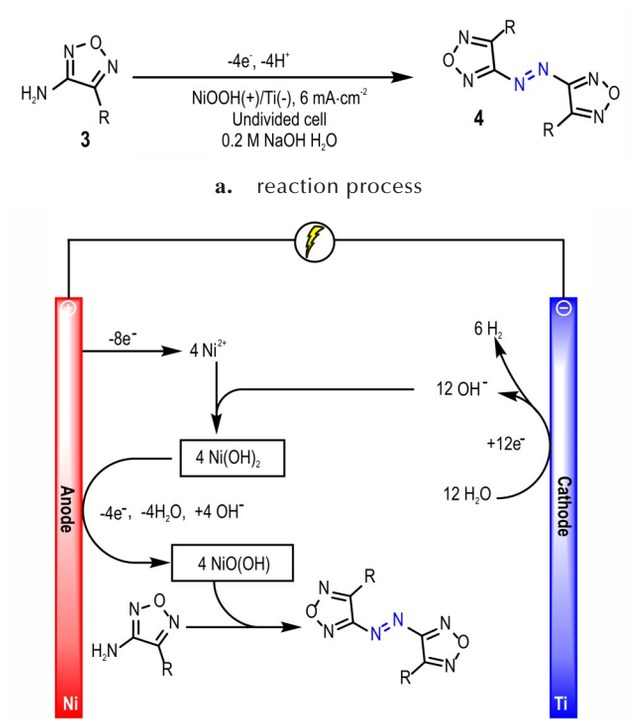


图2 3-氨基-4-甲基呋咱(**3**)电化学制备4,4′-二甲基偶氮呋咱(**4**)的反应过程与反应机理[37]

Fig.2 Reaction process and mechanism of the electrochemical synthesis for 4,4′- dimethylazofuranzan (**4**) from 3-amino-4-methylfuranzan (**3**)[37]

2018年，俄罗斯科学院的Petrosyan课题组[38]成功通过电化学方法合成偶氮桥连氧化呋咱，其反应路线如图3所示。该方法首先通过电化学方法合成次卤酸盐(NaOCl和NaOBr)，在此基础上，将4-氨基-3-苯基氧化呋咱(**5a**)添加到电解液中，次卤酸盐作为活性物质氧化**5a**，最终实现氧化呋咱的偶氮桥连。值得注意的是，当**5a**与异构体3-氨基-4-苯基氧化呋咱(**5b**)同时存在时，反应得到了一种独特的不对称偶氮桥连化合物6b，在含能材料领域，这种不对称偶氮桥连化合物鲜有报道，展示出电化学合成方法的独特优势。偶氮桥连氧化呋咱作为有潜力的高能化合物，此研究为其绿色、高效合成提供理论基础。

2023年，西北大学马海霞课题组[39]报道了基于Pt基催化的3,3′-二氨基-4,4′-偶氮呋咱(DAAzF)含能材料的绿色电合成与高效制氢工作。他们构建了一个协同偶联体系，采用负载泡沫铜的氧化铜纳米线催化剂为阳极，通过电化学方法代替传统氧化剂对3,4-二氨基呋咱(**7**)进行偶联，成功合成了3,3′-二氨基-4,4′-偶氮呋咱(**8**)，其反应过程示意图如图**4**所示。同时，以二硫化钨纳米片和三维导电碳布为载体，制备了铂单原子/团簇($Pt_{1,n}$)修饰的高效催化剂，以其作为阴极来实现低能耗产氢气。该研究还通过密度泛函理论计算结合实验设计揭示了$WS_2/Pt_{1,n}$中促进碱性氢析反应Volmer-Tafel动力学速率的协同效应，而由自由基驱动的原料DAAzF氧化偶联可能是合成**8**的潜在机

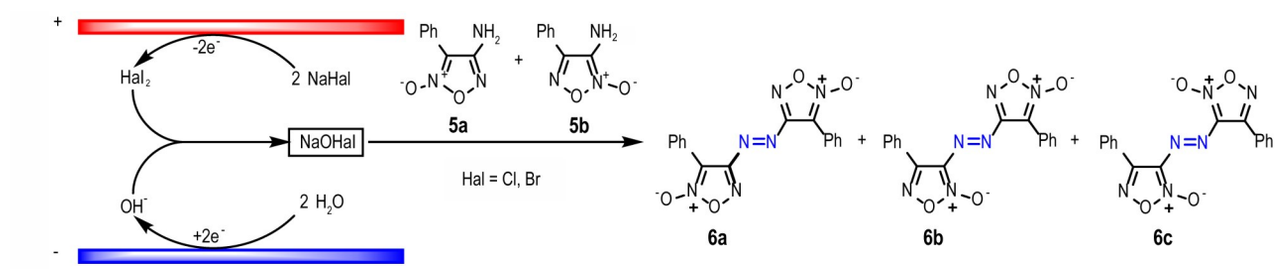


图3 氧化呋咱电化学制备偶氮桥连氧化呋咱的反应路线图[38]

Fig.3 Reaction schema of electrochemical synthesis for azofuroxans from aminofuroxans[38]

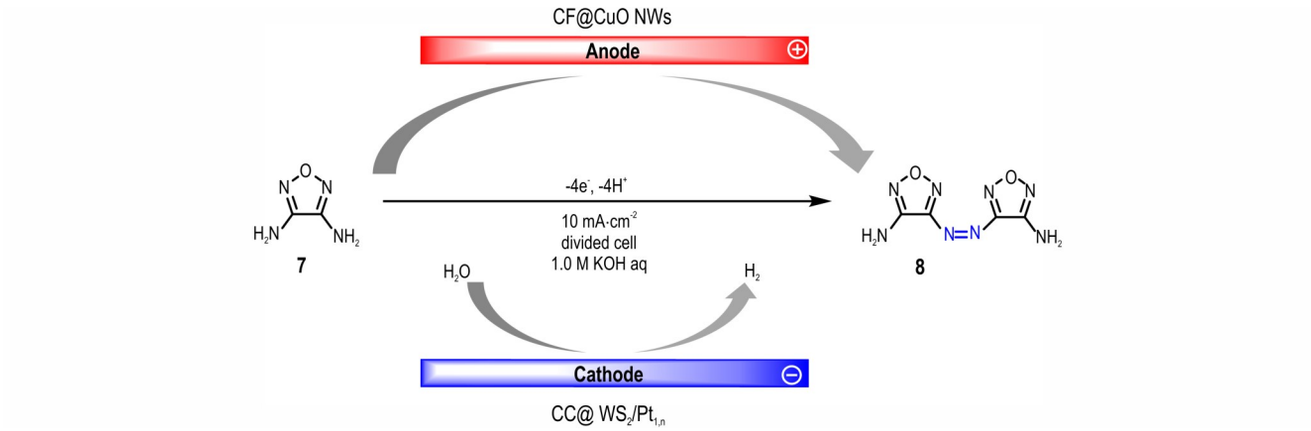


图4 3,4-二氨基呋咱(**7**)电化学合成3,3′-二氨基-4,4′-偶氮呋咱(**8**)示意图[39]

Fig.4 Schematic diagram of electrochemical synthesis for 3,3′- diamino-4,4′- azofurazan (**7**) from 3,4-diaminofurazan (**8**)[39]

制。实验证明在电解液中添加2,2,6,6-四甲基哌啶-1-氧基(TEMPO)和异丙醇作为·OH捕获剂后，反应体系的电流密度显著降低，同时相应产物的产率降低。因此，推测电化学合成的可能机理是在对反应体系施加电位后，OH^-转化为·OH，·OH作为活性物质氧化**7**得到目标产物**8**。该反应体系由阴极与阳极集成构成双电极耦合系统，与传统的整体水裂解技术相比，能以超低的电压实现低能耗制氢。同时，研究实现了DAAzF的绿色电化学合成，避免了传统制备方法的危险合成条件。

综上，偶氮桥连呋咱的电化学方法可以发现，其发展过程逐渐摆脱对氧化剂的依赖，且具有相较于传统合成方法更高的转化率和产率。但目前上述方法主要适用于合成具有给电子取代基的偶氮侨联呋咱含能材料，对于含有吸电子取代基呋咱的偶氮桥连反应的电化学合成方法有待进一步开发。

2 偶氮桥连吡唑的电化学合成

吡唑是含有两个氮原子的五元富氮杂环，通过偶氮桥连吡唑基团也是构建富氮含能材料的一种有效途径。研究已报道过多种基于偶氮桥连的吡唑基含能分子具有出众的热稳定性和感度[40]。目前，对于偶氮桥联的吡唑基含能分子的电化学合成研究相对比较少。

2015年，俄罗斯科学院的Petrosyan等[41]报道了一种电化学合成偶氮桥连吡唑的方法。研究以*N*-烷基氨基吡唑(**9**)为原料，通过电化学手段实现偶氮反应，生成偶氮桥连的吡唑基含能材料(**10**)，这种方法具有低成本、高原子利用率和高产率的优点。在该过程中，以**9**为原料，NiO(OH)为阳极，在NaOH碱性水溶液中进行电催化反应，将**9**进行N═N偶联。该电化学合成反应机理如图5b所示，阳极表面存在的吸附态$Ni(OH)_2$很容易被氧化为吸附态NiO(OH)，而NiO(OH)作为氧化剂氧化底物**9**，生成目标产物**10**，NiO(OH)则被还原为$Ni(OH)_2$，继续参与新一轮的氧化还原反应。与前节所述通过NiO(OH)阳极合成偶氮桥连呋咱一致[37]，氨基吡唑的浓度和电流密度是优化氨基吡唑到偶氮产物的电催化转化的关键因素，当电流密度过高时，体系产生的副产物增多从而降低转化率。该研究通过电化学方法，获得高产率的偶氮

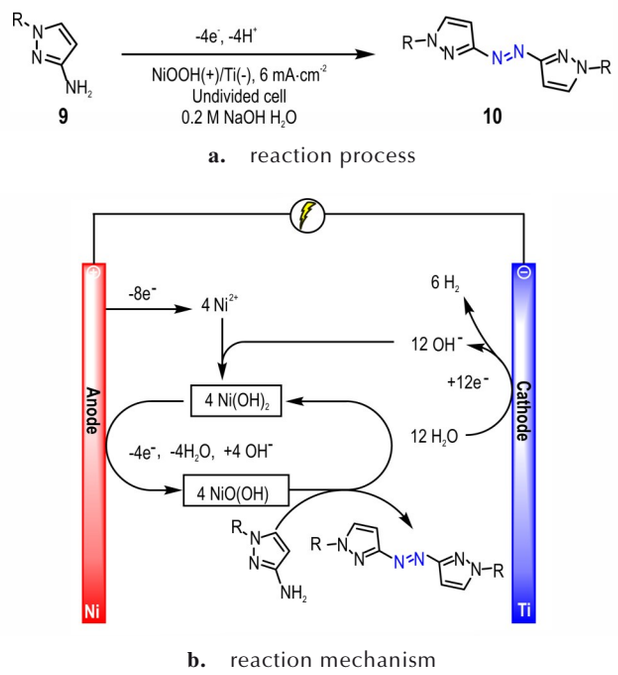


图5 *N*-烷基氨基吡唑(**9**)电化学绿色合成偶氮吡唑(**10**)的反应过程与反应机理[41]

Fig.5 Reaction process and mechanism of the electrochemical green synthesis for azopyrazole (**10**) from *N*-alkylaminopyrazole (**9**)[41]

桥连吡唑化合物，温和的反应条件和高的成键效率使这种电氧化偶联策略在未来的应用中具有高度的可行性。

2017年，Petrosyan等[42]首次报道了以电化学方法合成的NaOCl为介质，将3-氨基-1-甲基吡唑电氧化为偶氮吡唑化合物的工作。该工作采用两步法合成，第一阶段以NaCl（4 M）为电解液，钌钛氧化物电极为阳极，Ti电极为阴极，在恒定电流密度 j_a = 100 mA·cm^{-2} 下进行，生成具有较高的反应活性的NaOCl。第二阶段将原料3-氨基-1-甲基吡唑（**11**）添加到上述电解质溶液中，投料摩尔比控制在**11**∶NaOCl=1∶2，搅拌0.5 h，最后分别获得了产率为40%的1，1′-二甲基-3，3′-偶氮吡唑（**12a**）和4，4′-二氯-1，1′-二甲基-3，3′-偶氮吡唑（**12b**）。作者也尝试了通过一步电化学合成得到目标产物偶氮吡唑，但令人失望的是，只得到极少量产物。

研究反应机理如图6所示，电化学生成的NaOCl在水介质中容易水解产生HOCl，HOCl是一种强亲电试剂，具有O和Cl两个反应中心，可以与氨基吡唑有效反应。反应存在两种路径，路径1是氨基吡唑环上的N原子对Cl原子进攻并脱去一分子H_2O得到**11e**，之后氨基再与HOCl作用脱水形成**11f**，**11f**再进一步脱去一分子HCl，与**11e**发生质子耦合形成**11g**，**11g**最后在HOCl氧化下得到最终产物**12b**；路径2则是氨基上的N原子直接与HOCl反应，脱水形成**11b**，**11b**与**11**再发生质子耦合形成**11c**，最后被HOCl氧化得到最后产物**12a**。该工作虽然以两步法实现偶氮桥连，但是过程绿色环保、操作简洁，且使用中性NaCl溶液作为电解质溶液避免了碱性条件，为实现碱性条件不能稳定存在底物的电化学偶氮桥连提供了有效方法。

本节综述的电化学法生成活性介质（NiO(OH)、NaClO）氧化吡唑合成偶氮桥连吡唑的研究工作，分别可在碱性和中性条件下得到目标产物。通过电化学法生成活性介质避免了传统上高温、高浓度氧化剂的反应条件，实现了偶氮桥连吡唑含能材料的绿色合成。

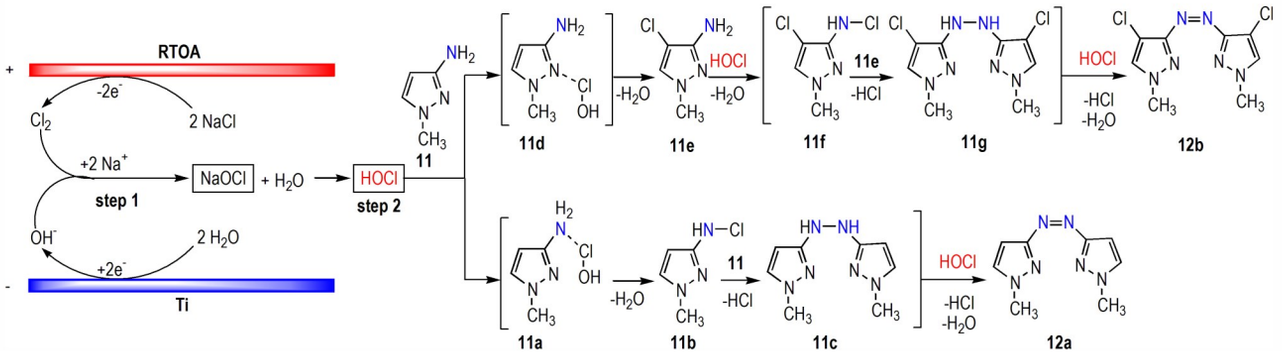


图6 3-氨基-1-甲基吡唑（**11**）电化学合成1，1′-二甲基-3，3′-偶氮吡唑（**12a**）和4，4′-二氯-1，1′-二甲基-3，3′-偶氮吡唑（**12b**）的反应机理[42]

Fig.6 Reaction mechanism of electrochemical green synthesis for 1，1′-diamino-3，3′-azo-pyrazole（**12a**）and 4，4′-dichlor-1，1′-dimethyl-3，3′-azo-pyrazole（**12b**）from 3-amino-1-methyl-1*H*-pyrazole（**11**）[42]

3 偶氮桥连三唑的电化学合成

偶氮桥连三唑类化合物是通过偶氮键连接两个独立的三唑环，相对于单一的三唑环而言，偶氮桥连三唑拥有更高的密度、更大的生成热和更多的活性位点。与许多以偶氮其他杂环为基础的含能化合物相比，偶氮桥连的三唑化合物的毒性明显更低，因此其被作为含能骨架广泛使用。偶氮桥连三唑含能材料的传统合成方法通常需要过量的氧化剂，并且反应需要在加热条件下才能进行。采用电化学方式合成偶氮桥连三唑有望解决反应污染大、能耗高等问题。

2007年，澳大利亚新南威尔士大学的Wallace课题组[43]报道了从硝基三唑酮（**13**）废水中电化学修复产生氧化偶氮三唑酮（AZTO，**14**）的研究。该研究发现通过电化学还原即可实现氧化偶氮桥连，无需后续氧化反应。该反应通过构建阴阳极分离电解池，以0.1 M H_2SO_4为电解液，铂电极为阳极，石墨电极为阴极，在恒电压为−1.2 V（以SCE（饱和甘汞电极）为参比电极）时发生偶氮桥连反应，其反应机理如图7所示。通过该电化学合成方法可以获得较高的收率，合成AZTO的收率高达95%。且采用该方法获得的AZTO为黄色沉淀物，可以从溶液中直接析出，再通过过滤、提纯、干燥等步骤，操作步骤简单。该方法可以有效回收氧化偶氮三唑酮，且能显著减少废水中的有机污染物，绿色高效。

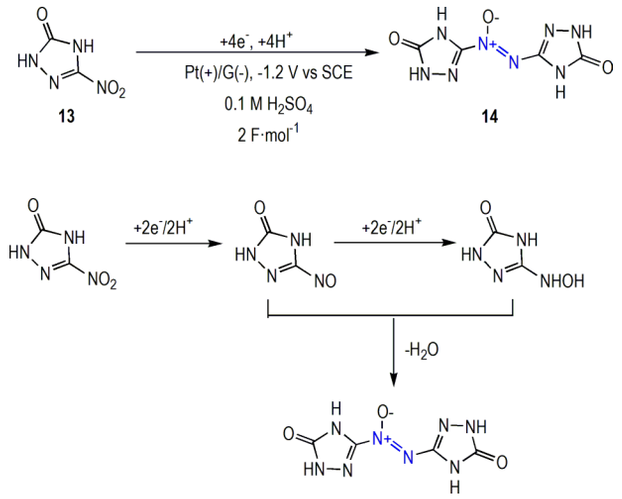


图7 硝基三唑酮(**13**)电化学合成氧化偶氮三唑酮(**14**)的合成机理[43]

Fig.7 Mechanism of electrochemical synthesis for azoxytriazolone (**14**) from Nitrotriazolone (**13**)[43]

2011年，Wallace课题组[44]在此前工作的基础上，尝试在水介质中以硝基三唑酮(**15**)和硝基三唑(**17**)为底物，通过电化学还原硝基三唑类化合物，合成了氧化偶氮三唑化合物(**16**)和偶氮三唑化合物(**18**)。研究表明，化合物**15**的还原主要产生固体氧化偶氮三唑酮(**16**)，次要产物为偶氮三唑酮(**18**)和氨基三唑酮(ATO)，其结构如图8所示。而以化合物**17**为原料，其反应的主产物为3-羟胺三唑，并未得到目标产物。该反应得到的化合物**16**和**18**具有较低的机械感度，因此有望作为不敏感高爆炸药得到应用。由其反应路线可知，副产物ATO并非通过**15**直接电还原得到，而是通过**16**或**18**进一步电还原生成的肼基三唑酮中间体，再发生热歧化反应产生。该工作还评估了不同反应条件，如pH值、电位、反应温度和底物浓度等，对反应的影响。研究结果表明，以化合物**15**为底物，得到**16**、**18**以及副产物ATO的比例受pH值、底物浓度和温度的影响较大。随着反应体系pH值的增加，副产物ATO的产率提高，化合物**16**的产率降低，**18**相对于16的比例提高。随着底物浓度的降低，副产物ATO的产率升高；与室温条件相比，较低的反应温度(5~10 ℃)有利于产物**16**和**18**的析出，有效阻断了**16**在溶液中的进一步还原，从而降低副产物ATO的生产，**16**的产率达到82.65%，明显高于室温条件下的产率(58.70%)。因此，较低的pH，适当高的底物浓度和较低的反应温度，可以有效地提高目标产物的产率并减少副产物的生成。这种绿色电合成方法可用于以硝基三唑类底物制备新的氧化偶氮和偶氮三唑化合物。

2020年，美国普渡大学Piercey课题组[45]报道了以3,4,5-三氨基-1,2,4三唑(**19**)为原料，在电解质水溶液中电化学制备4,4′,5,5′-四氨基-3,3′-偶氮-双-1,2,4-三唑(**20**)的氧化偶联反应，其反应过程与机理如图9a和9b所示。该反应以石墨棒为阳极，铂电极为阴极，在2.5 V(以水在铂电极上的裂解电位为参比电位)恒电位的作用下，实现了三氨基-三唑的单组分氨基氧化偶联。原料**19**存在两类氨基

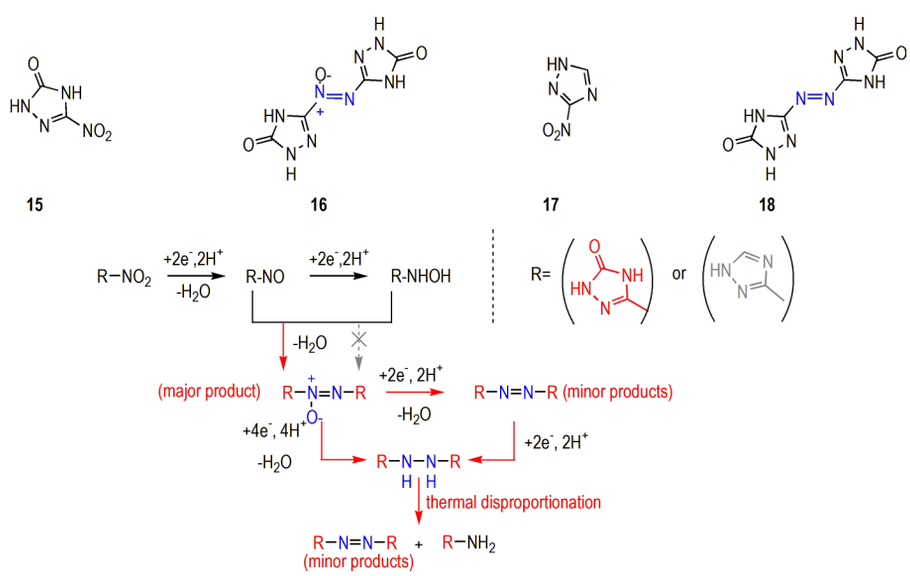


图8 硝基三唑酮(**15**)和硝基三唑(**17**)电化学还原合成氧化偶氮和偶氮三唑化合物的反应路线图[44]

Fig.8 Reaction schema of electrochemical reduction synthesis for azoxy and azo triazoles from nitrotriazolone (**15**) and nitrotriazolone (**17**)[44]

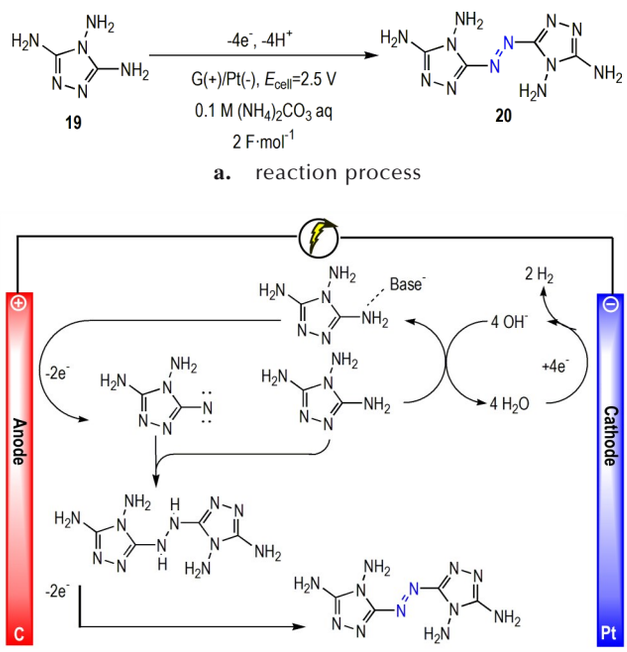


图9 3,4,5-三氨基-1,2,4三唑(**19**)电化学合成4,4′,5,5′-四氨基-3,3′-偶氮二-1,2,4-三唑(**20**)的反应过程与反应机理[45]

Fig.9 Reaction process and mechanism of the electrochemical synthesis for 4, 4′, 5, 5′-Tetraamino-3, 3′-azo-bis-1, 2, 4-triazole (**20**) from 3,4,5-triamino-1,2,4 triazole (**19**)[45]

($C—NH_2$和$N—NH_2$),反应选择性发生在$C—NH_2$上,这归因于反应中间体氮宾的形成,其中$N—NH_2$形成的氮宾活性更高但稳定性差,而$C—NH_2$形成的氮宾能够被芳香性的氮杂环稳定。

优化反应条件发现,温和碱性电解质可显著提高产率。添加1 mol或2 mol当量Na_2CO_3时的产率大约是中性电解质的两倍;而当电解质为0.1 M $(NH_4)_2CO_3$时,反应产率最高,达到40.2%。然而,当使用碱性更强的电解质时,反而无法得到目标产物。同时,当实验在非常高的电势下进行时(E_{cell}>3.5 V,以水在铂电极上的裂解电位为参比电位),观察到起始材料的过度氧化和未识别的副产物的形成。利用酸碱反应进一步合成**20**的含能离子盐,对其进行一系列结构表征、性能测试和理论计算,化合物**20**及其含能离子盐展现出高热稳定性、低机械感度以及良好的爆轰性能。该研究所报道的电化学合成方法展示了电化学在生产新型现代高能材料方面的实用性,可用于合成传统合成途径下很难获得的高能材料。

2023年,西南科技大学的戴亚堂课题组[46]报道了3,5-二氨基-1*H*-1,2,4-三唑合成偶氮化合物的绿色偶联反应。他们通过一步电化学偶联方法成功地构建了3,5-二氨基-1*H*-1,2,4-三唑(**21**)之间的N═N双键,合成3,3′-二氨基-5,5′-偶氮-1,2,4-三唑(**22**)。通过对电解液的优化、电极的选择等参数的设定,选择性地发生氧化反应,当阳极为碳电极,阴极为铂电极时该反应的最高产率可达到45.77%。他们还进一步探究了该底物与电化学产生的羟基氧化镍或次氯酸钠的氧化偶联反应,推测其反应机理为自由基反应,在阴极则发生的是水裂解为氢气的反应,其反应过程与机理分别如图10a与10b所示。该路线可以在绿色高效合成偶氮桥连三唑含能材料的同时实现氢气的低能耗制备。

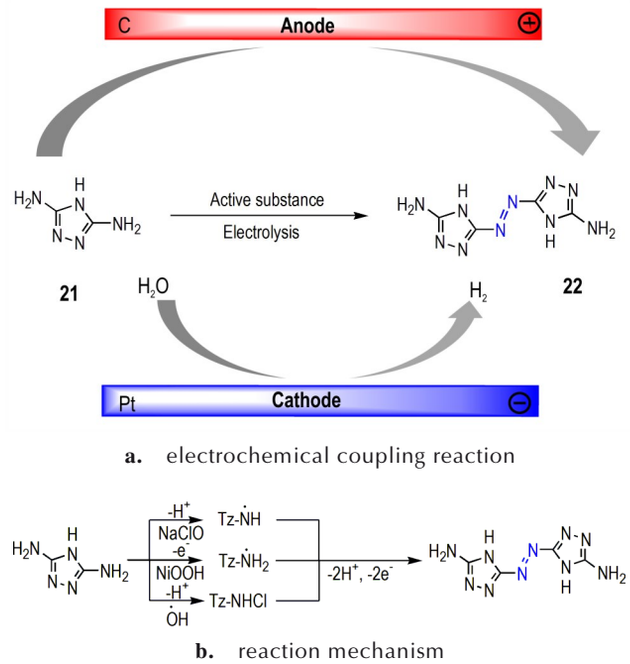


图10 3,5-二氨基-1*H*-1,2,4-三唑(**21**)的电化学偶联反应(a)和反应机理(b)[46]

Fig.10 Electrochemical coupling reaction (a) and reaction mechanism (b) of 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole[46]

本节综述了偶氮桥连三唑类的电化学合成,其不仅能够通过$C—NH_2$电氧化偶联实现,也能利用硝基的电还原来制备,这进一步拓展了电化学合成偶氮桥连富氮杂环含能化合物的方法。同时,偶氮桥连三唑化合物能够通过简单的酸碱反应合成含能盐,展示出高稳定性、低机械感度和良好的爆轰性能等特点,在含能材料领域具有很大的发展潜力。

4 偶氮桥连四唑的电化学合成

四唑类含能化合物是公认的绿色含能材料,高含氮量和平面环结构使其具有高生成焓和良好的稳定

性，并且其燃烧爆炸的分解产物主要是N_2、CO_2、H_2O等气体，具有环境友好特性。偶氮键的引入延长了四唑类含能化合物的氮链长度，显著提升生成焓，降低机械感度，因此偶氮桥连四唑类具有重要的研究价值。然而，通过电化学方法制备偶氮桥联四唑含能材料的发展非常滞后，近年来通过电化学合成偶氮四唑类含能化合物的国内外研究进展如下：

2020年，付晓雪等[47]发现了一种在温和条件下简便合成5，5′-偶氮四唑高能盐的电化学方法，为工业化绿色合成5，5′-偶氮四唑高能盐提供了理论基础。5-氨基四唑（**23**）电化学氧化偶联合成偶氮四唑含能盐（**24**）反应在常温（25 ℃）常压下进行，以0.5 M Na_2CO_3和0.25 M 5-氨基四唑混合溶液作为电解液，以碳棒为阴极，在阳极以Ni为代表的过渡金属电极或以Pt为代表的贵金属电极上成功实现了**23**的电化学氧化偶联，得到化合物**24**。该过程在Pt阳极和Ni阳极上的反应机理推测如图11所示，值得注意的是，Ni阳极和Pt阳极电化学氧化偶联**23**合成**24**的具体机理不同。实验结果表明，在Pt电极上首先是电催化水形成具有高活性的羟基自由基（·OH），随后·OH氧化氨基实现偶联，而在Ni电极上则是直接发生偶联，不需要活性物质作用。进行10 g级电化学放大实验，2.0 M Na_2CO_3−1.0 M 5-氨基四唑混合溶液在Pt涂覆的Ti网阳极下用2.0 V电极电解8 h，得到10.8 g五水合偶氮四唑钠盐，产率达到72%。该方法后处理简单清洁，反应过程中产物不断从水相中析出，反应结束后仅需通过简单的过滤操作便能得到纯度较高的目标产物，

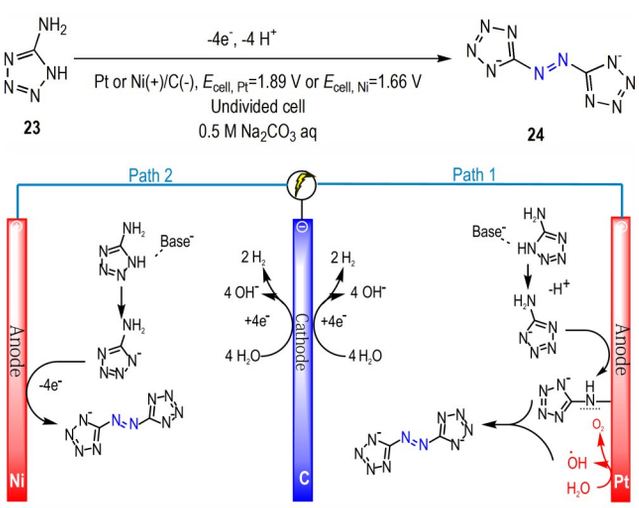


图11 5-氨基四唑（**23**）合成偶氮四唑含能盐（**24**）的反应式及可能的反应机理图[47]

Fig.11 Possible reaction mechanism diagram for synthesis of 5，5′- azotetrazole（**24**）from 5- aminotetrazole（**23**）[47]

利于工业生产。

2022年，马海霞教授课题组[48]也成功实现了5，5′-偶氮四唑盐含能材料**24**的电化学制备。在泡沫铜电极（CF）阳极催化下，5-氨基四唑氧化偶联成功合成**24**，产率为78.3%，同时阴极在二硒化钼/钌单原子催化剂（CC@$MoSe_2$/Ru SAs）作用下绿色高效获得H_2，电解过程是在1.0 M KOH与0.2 M **23**的混合溶液进行的，采用双室电解池，如图12所示。机理研究表明，**23**的氧化偶联同样是由于水氧化产生的·OH引起的，阴极高效制氢则是基于CC@$MoSe_2$/Ru SAs表现出高效产氢的协同效应，能够在碱性析氢过程中显著降低水解离的能垒。

该工作将含能材料制备与节能制氢相结合，不仅克服了传统合成5，5′-偶氮四唑盐含能材料所需的苛刻条件（包括强氧化剂、高温条件和难以分离的副产物），而且取代了水裂解（overall water splitting，OWS）过程中阳极发生的吸氧反应（Oxygen Evolution Reaction，OER），使得该体系仅需要1.35 V的低电压即可在10 mA·cm^{-2}的电流密度下产生H_2，与传统的OWS过程相比电池电压降低了410 mV，减少能源消耗。

2023年，马海霞教授课题组[49]报道了另一种绿色电氧化合成**24**并同时产氢的偶联体系。该体系采用双电极H型电解槽的耦合系统，以负载二硫化钼/钌基单原子催化剂的碳布电极（Ru SAs-MoS_2/CC）作为阴极，泡沫铜（CF）作为阳极。在CF阳极部分实现了**24**

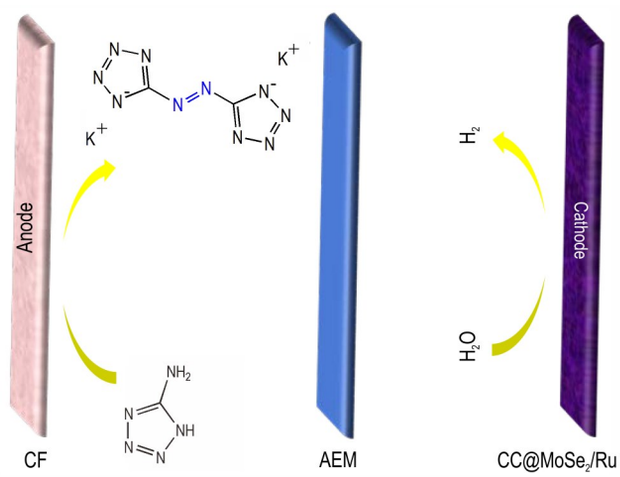


图12 绿色电氧化法协同合成5，5′-偶氮四唑钾盐（**24**）并制备氢气的电化学偶合体系示意图[48]

Fig.12 Schematic diagram of electrochemical coupling system for the synergistic synthesis of 5，5′- azotetrazole potassium salt（**24**）and the preparation of H_2 using green electrooxidation method[48]

的绿色合成，其反应机理与图12类似，该方法解决了传统含能化合物合成过程中需要高温和过量氧化剂的反应条件苛刻问题。同时在阴极，Ru SAs-MoS_2/CC具有较低的过电位和较长的稳定性，MoS_2和Ru SAs之间的电荷再分配和协同作用，使得该体系可以在低电池电压生产H_2。这项工作进一步展示了含能材料绿色合成与高效制氢相结合的电化学合成策略的独特优势。

本节对偶氮桥连四唑类的电化学合成进行了综述，合成含能材料与高效制氢相结合的工作模式为后续电化学合成含能材料提供新的发展方向。同时尽管电化学合成偶氮桥连四唑的放大实验取得一定成功，但实现工业生成还需要含能工作者进一步探索。

5 总结与展望

综述了近年来通过电化学合成方法制备偶氮桥连富氮杂环含能化合物的相关研究，系统地分析和讨论相关反应的反应条件、反应机理和反应特点，并且总结归纳了基于呋咱、吡唑、三唑、四唑结构单元构建偶氮桥连含能材料的制备方法，得到以下结论：

（1）在电极上施加电位从而使得底物发生电子转移实现氧化还原的电化学合成方法，无需外加氧化剂和还原剂，为含能材料的绿色合成提供了新的途径。

（2）偶氮桥连富氮杂环化合物的电化学合成大多在碱性电解质条件下进行，碱性电解质的选择与底物有关，且工作电极的选择较多，可采用如石墨电极、贵金属电极和过渡金属电极等。

（3）偶氮桥连富氮杂环化合物的电化学合成反应以C—NH_2氧化偶联为主，一般通过两种反应途径形成目标产物：一种是由电化学过程产生的活性物质（如NiOOH、·OH和NaOCl等）氧化底物从而实现偶联；另一种则是由电化学过程的底物直接形成氮宾，发生后续偶联反应。

基于以上综述内容，采用电化学合成方法制备偶氮桥连富氮杂环含能化合物属于含能材料领域的新兴研究方向，尚未得到广泛的应用。未来应用电化学方法合成含能材料可以从以下两方面入手：

从含能分子的设计而言，可以从三个角度进一步发展：

（1）在含能材料传统合成研究的基础上，充分发挥电化学优势，通过电极、反应条件以及电压范围等的调控，突破传统合成的反应壁垒，制备常规方法无法制备的含能分子，从而进一步丰富含能材料的种类；

（2）在已有电化学合成的基础上，拓展更多化学键的电化学构建，如N—N单键桥连、C—N单键桥连以及分子内的N=N键等。比较电化学方法与传统合成方法的优劣，从而优化合成方式。

（3）在三唑、四唑等单环富氮杂环的电化学合成基础上，进一步探究基于如稠环、连环等复杂基础单元的电化学桥连构建，从而得到更多性能优异的含能材料。

从未来工业应用角度而言，电化学合成偶氮桥连含能化合物目前还处于实验室规模的小剂量合成研究阶段，在后续反应装置和生产规模的放大中，产率、纯度、副反应等问题也是未来研究的重要课题。总之，电化学合成方法在合成偶氮桥连富氮杂环化合物中的成功应用，充分展示了其高效、绿色、原子经济性的优势，未来电化学合成方法将成为合成含能材料的重要有效途径之一。

参考文献：

[1] DENG M, FENG Y, ZHANG W, et al. A green metal-free fused-ring initiating substance [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1): 1339.

[2] YAN Q L, GOZIN M, ZHAO F Q, et al. Highly energetic compositions based on functionalized carbon nanomaterials [J]. *Nanoscale*, 2016, 8(9): 4799-4851.

[3] WANG Q, WANG S, FENG X, et al. A heat-resistant and energetic metal-organic framework assembled by chelating ligand [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2017, 9 (43): 37542-37547.

[4] CHEN D, YANG H, YI Z, et al. $C_8N_{26}H_4$: An environmentally friendly primary explosive with high heat of formation [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(8): 2081-2084.

[5] TANG J, YANG H, CUI Y, et al. Nitrogen-rich tricyclic-based energetic materials [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5 (19): 7108-7118.

[6] LI S H, PANG S P, LI X T, et al. Synthesis of new tetrazene (N-NN-N)-linked bi (1, 2, 4-triazole) [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18(10): 1176-1178.

[7] ZHANG Q, HE C, YIN P, et al. Insensitive nitrogen-rich mater ials incorporating the nitroguanidyl functionality [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2013, 9(1): 212-217.

[8] GHULE V D, RADHAKRISHNAN S, JADHAV P M, et al. Quantum chemical studies on energetic azo-bridged azoles [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2013, 31(1): 35-48.

[9] FENG S-B, LI F-S, ZHAO X-Y, et al. Comparative study on 1, 2, 3-triazole based azo- and triazene-bridged high-nitrogen energetic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2 (2): 125-130.

[10] LARIN A A, SHAFEROV A V, KULIKOV A S, et al. Design and synthesis of nitrogen-rich azo-bridged furoxanylazoles as high-performance energetic materials [J]. *Chemistry-A Europe-*

an Journal, 2021, 27(59): 14628-14637.

[11] TANG Y, GAO H, IMLER G H, et al. Energetic dinitromethyl group functionalized azofurazan and its azofurazanates [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(94): 91477-91482.

[12] YIN P, PARRISH D A, SHREEVE J M. N-diazo-bridged nitroazoles: catenated nitrogen-atom chains compatible with nitro functionalities [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20 (22): 6707-6712.

[13] YIN P, ZHANG Q, SHREEVE J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: Versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials [J]. *Acc Chem Res*, 2016, 49(1): 4-16.

[14] ZHANG Y, PARRISH D A, SHREEVE J N M. Derivatives of 5-nitro-1,2,3-2H-triazole - high performance energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1 (3): 585-593.

[15] ZHANG Q, SHREEVE J N M. Growing catenated nitrogen atom chains [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(34): 8792-8794.

[16] QI C, LI S-H, LI Y-C, et al. A novel stable high-nitrogen energetic material: 4,4′-azobis(1,2,4-triazole)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9): 3221-3225.

[17] FISCHER D, KLAPOTKE T M, PIERCEY D G, et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1*N*-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2013, 19(14): 4602-4613.

[18] LEONARD P W, CHAVEZ D E, PAGORIA P F, et al. Azotetrazolylfurazan and nitrogenous salt derivatives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(3): 233-239.

[19] LOEW P, WEIS C D. Azo-1,3,5-triazines[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2009, 13(4): 829-833.

[20] 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, 54(44): 12973-12975.

[21] TANG Y, HE C, MITCHELL L A, et al.Potassium 4,4′-bis(dinitromethyl)-3, 3′-azofurazanate: A highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (18): 5565-5567.

[22] TURKER L. Azo-bridged triazoles: green energetic materials [J]. *Defence Technology*, 2016, 12(1): 1-15.

[23] QU Y, BABAILOV S P. Azo-linked high-nitrogen energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6 (5): 1915-1940.

[24] YAVARI I, SHAABANZADEH S. Electrochemical synthesis of *β*-ketosulfones from switchable starting materials [J]. *Organic Letters*, 2020, 22(2): 464-467.

[25] LI H, HAN X, ZHAO W, et al. Electrochemical preparation of nano/micron structure transition metal-based catalysts for the oxygen evolution reaction [J]. *Materials Horizons*, 2022, 9 (7): 1788-1824.

[26] WANG Z, MA C, FANG P, et al. Advances in organic electrochemical synthesis [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2022, 80 (8): 1115-1134.

[27] GHOSHAL T, PATEL T M, KOTTURI S. A facile electrochemical synthesis of suvorexant[J]. *Tetrahedron Letters*, 2021, 70: 153014.

[28] KEHL A, SCHUPP N, BREISING V M, et al. Electrochemical synthesis of carbazoles by dehydrogenative coupling reaction [J]. *Chemistry*, 2020, 26(68): 15847-15851.

[29] YAN M, KAWAMATA Y, BARAN P S. Synthetic organic electrochemical methods since 2000: On the verge of a renaissance[J]. *Chem Rev*, 2017, 117(21): 13230-13319.

[30] ZHU C, ANG N W J, MEYER T H, et al. Organic electrochemistry: Molecular syntheses with potential [J]. *ACS Cent Sci*, 2021, 7(3): 415-431.

[31] TABEY A, VEMURI P Y, PATUREAU F W. Cross-dehydrogenative N—N couplings[J]. *Chem Sci*, 2021, 12(43): 14343-14352.

[32] GUAN C, YIN J, JI J, et al. Regioselectively electrochemical synthesis of n(2)-selective c-h amination of ethers with n-tosyl 1,2,3-triazole via triazole radical cation[J]. *Org Lett*, 2023, 25(28): 5383-5388.

[33] YAVARI I, SHAABANZADEH S, SHEIKHI S. Electrochemical synthesis of *β*-ketonitriles from aryl methyl ketones[J]. *ChemistrySelect*, 2020, 5(2): 564-568.

[34] XUE Q, ZHANG M, HE L, et al. An environment friendly electrochemical synthesis of 1,1,4,4-tetramethyl-2-tetrazene energetic materials from undimethylhydrazine[J]. *Chem Commun (Camb)*, 2023, 59(96): 14261-14264.

[35] LI Hong-zhen, HUANG Ming, HUANG Yi-gang, et al. Progress in diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3):192-195.

[36] FROLOVSKII V A, PETROSYAN V A. Electrooxidation of primary nitramine anions on platinum in MeCN [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1999, 48(10): 1911-1915.

[37] SHEREMETEV A B, LYALIN B V, KOZEEV A M, et al. A practical anodic oxidation of aminofurazans to azofurazans: An environmentally friendly route[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(47): 37617-37625.

[38] LYALIN B V, SIGACHEVA V L, FERSHTAT L L, et al. Eco-friendly N — N coupling of aminofuroxans into azofuroxans under the action of electrogenerated hypohalites [J]. *Mendeleev Communications*, 2018, 28(5): 518-520.

[39] LI J, MA Y, ZHANG C, et al. Green electrosynthesis of 3, 3′-diamino-4,4′-azofurazan energetic materials coupled with energy-efficient hydrogen production over Pt-based catalysts [J]. *Nature communications*, 2023, 14(1): 8146-8146.

[40] GLADYSHKIN A G, SHEREMETEV A B. An unusual fluorodinitroethylation reaction of 3-azidopyrazole[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2019, 55(8): 779-782.

[41] LYALIN B V, SIGACHEVA V L, KOKOREKIN V A, et al. Electrosynthesis of azopyrazoles via the oxidation of *N*-alkylaminopyrazoles on a NiO(OH) anode in aqueous alkali - a green method for N—N homocoupling[J]. *Tetrahedron Letters*, 2018, 59(28): 2741-2744.

[42] ROYER J, LYALIN B V, SIGACHEVA V L, et al. Oxidative conversion of N-substituted 3-aminopyrazoles to azopyrazoles using electrogenerated NaOCl as the mediator[J]. *Arkivoc*, 2017 (3): 55-62.

[43] CRONIN M P, DAY A I, WALLACE L. Electrochemical remediation produces a new high-nitrogen compound from NTO wastewaters [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 149 (2): 527-531.

[44] WALLACE L, UNDERWOOD C J, DAY A I, et al. Electrochemical reduction of nitrotriazoles in aqueous media as an approach to the synthesis of new green energetic materials[J]. *New Journal of Chemistry*, 2011, 35(12): 2894-2901.

[45] YOUNT J R, ZELLER M, BYRD E F C, et al. 4,4′,5,5′-tetraamino-3,3′-azo-bis-1,2,4-triazole and the electrosynthesis of high-performing insensitive energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(37): 19337-19347.

[46] XIE M, GONG J, ZHOU J, et al. Green coupling of 3,5-diamino-1*H*-1,2,4-triazole into the azo compound[J]. *Mendeleev Communications*, 2023, 33(5): 717-720.

[47] FU X, DU J, WU B, et al. Convenient synthesis of 5,5′-azotetrazolate energetic salts through electrochemical oxidative-coupling of 5-amino-1*H*-tetrazole under mild conditions[J]. *Journal of the Electrochemical Society*, 2020, 167(6): 065503.

[48] LI J, ZHANG C, ZHANG C, et al. Green electrosynthesis of 5,5′-azotetrazolate energetic materials plus energy-efficient hydrogen production using ruthenium single-atom catalysts[J]. *Advanced Materials*, 2022, 34(32): 2203900.

[49] ZHANG C, ZHANG C, LI J, et al. Green N-N oxidative coupling synthesis of energetic compounds and energy-saving hydrogen evolution reaction[J]. *Applied Surface Science*, 2023, 611: 155659.

Research Progress in Electrochemical Synthesis of Azo Bridged Nitrogen-Containing Heterocyclic Energetic Compounds

LIU Lei, WANG Ze-tao, LIU Yu-ji, TANG Yong-xing, HUANG Wei

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

Abstract: Azo-bridged nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds have high heat of formation and low mechanical sensitivity, making them widely applicable in the field of energetic materials. However, traditional preparation methods often involve oxidative coupling, suffering from high risks to safety and environment. In contrast, the electrochemical synthesis method is favored by researchers for its efficiency, controllability, and environmental friendliness. By adjusting the electrochemical reaction conditions, selective synthesis of azo-bridged nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds with different structures can be achieved, opening up new possibilities for their synthesis. This study reviews the electrochemical synthesis methods, effects of electrolytes and electrodes, and possible reaction mechanisms of azo-bridged nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds such as furazan, pyrazole, 1,2,4-triazole, and tetrazole. It is expected to provide a reference for the research and development of electrochemically synthesized azo-bridged nitrogen-containing heterocyclic energetic molecules.

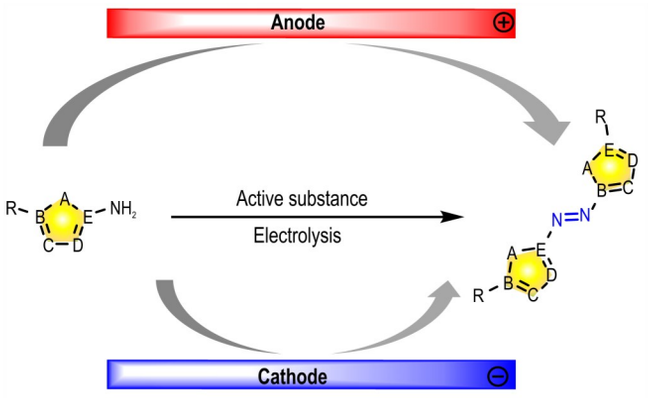
Key words: electrochemical synthesis; azo bridging; nitrogen rich heterocycles; energetic materials

CLC number: TJ55; O64 **Document code:** A **DOI:** 10.11943/CJEM2024031

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.22175093), Fundamental Research Funds for the Central Universities of Ministry of Education of China (No.30923010929), China Postdoctoral Science Foundation (No.2022M721615)

(责编：卢学敏)

图文摘要：



The green electrochemical synthesis of azo-bridged nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds has been reviewed. By using electrochemical methods, diversified green synthesis of reported energetic materials has been achieved, and provide a customized tool for developing novel energetic molecules that cannot be prepared by traditional organic synthesis methods.