

文章编号:1006-9941(2020)04-0344-08

## 两种多硝基偶氮苯类含能化合物的合成及其性能

杨晓明<sup>1</sup>,周铭锐<sup>2</sup>,林芯羽<sup>1</sup>,李志敏<sup>1</sup>,王林<sup>1</sup>,张同来<sup>1</sup>

(1.北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081; 2.中国运载火箭技术研究院物流中心,北京 100076)

**摘要:** 为了研制新型耐热含能材料,合成了2,2',4,4',6,6'-六氯-3,3',5,5'-四硝基偶氮苯(HCTNAB)和4,4'-二氯-2,2',3,3',5,5'-六硝基-6,6'-二甲氧基偶氮苯(DCHNDOCAB)两种新型的多硝基偶氮苯化合物,通过元素分析、FTIR、X-射线单晶衍射等表征了合成产物结构,应用DSC和TG-DTG研究了其热稳定性,其中HCTNAB分解温度为266.8℃,DCHNDOCAB分解温度为269℃。基于Gaussian 09程序,在6-311++G\*\*基组水平上用B3LYP法对DCHNDOCAB分子结构进行优化和性能预估。研究发现:HCTNAB的是一种重要的含氯含能中间体;计算得DCHNDOCAB的爆速达到7117 m·s<sup>-1</sup>,爆压为21.0 GPa,有望成为一种新型的偶氮类耐热炸药。

**关键词:** 含能材料;偶氮苯;合成;晶体结构;热分析

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2019092

### 1 引言

通常耐热炸药<sup>[1]</sup>是指耐热性超过250℃的单质炸药或混合炸药,其在油井钻探、安全炸药生产和太空探索中具有广泛的应用。目前现有的耐热炸药也存在各种各样的不足,因此开发出能量高、热稳定性好、环境友好的耐热炸药是目前含能材料的研究热点之一<sup>[1-4]</sup>。对已报道的耐热炸药结构进行分析,可以发现在骨架上常见的官能团是硝基和氨基,但是硝基基团更多,硝基越多能量越高。硝基与骨架连接可以提供N—O、C—N、N—N键,提高化合物的能量密度,另外硝基上的N—O键也能改善性能和感度之间的平衡<sup>[5]</sup>。因而,硝基化合物在耐热炸药的合成中占据着非常重要的地位。

其中,硝基偶氮联苯类化合物在耐热炸药领域有独特的优势。一方面它以N=N偶联的苯环为母体,

两个苯环和N=N在同一平面上,分子结构具有较高对称性,同时也有利于形成分子间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积,分子内与分子间形成的大共轭体系使得分子具有较低感度并提高了分子的耐热性能<sup>[6]</sup>;另一方面,通过高能基团(—N<sub>3</sub>、氧化咪唑基)来修饰苯环可以提高含能化合物的能量<sup>[7]</sup>。国外许多学者对此类化合物进行了研究,2004年Mehilal等<sup>[8]</sup>首次报道了耐热炸药N,N'-双(1,2,4-三唑-3-基)-4,4'-二氨基-2,2',3,3',5,5',6,6'-八硝基偶氮苯(BTDAONAB)的合成,其分解温度达到550℃,计算的爆速爆压分别为8321 m·s<sup>-1</sup>和34.1 GPa,表明这是一种耐热性能优于TATB的耐热炸药。2013年Keshavarz等<sup>[9]</sup>以相似的方法合成了N,N'-双(1,2,3,4-四唑-5-基)-4,4'-二氨基-2,2',3,3',5,5',6,6'-八硝基偶氮苯(BTeDAONAB),其分解温度为275℃,计算的爆速爆压分别为8700 m·s<sup>-1</sup>和35.4 GPa,但是均未得到其单晶结构。2014年,Esmailpour等<sup>[10]</sup>报道了纳米-BTDAONAB的合成,通过纳米化,其摩擦感度和撞击感度有所降低,但是分解温度降低到300℃。与此同时,国内也有学者<sup>[11-12]</sup>对偶氮苯类化合物进行研究,集中在中间体4,4'-二氯-2,2',3,3',5,5',6,6'-八硝基偶氮苯(DCONAB)的合成条件探究和优化,并没有确切的得到其分子结构以及新的偶氮类化合物。

收稿日期:2019-04-04;修回日期:2019-08-17

网络出版日期:2019-08-22

基金项目:爆炸科学与技术国家重点实验室重点基金项目资助(ZD-KT17-01, QNKT19-01, YDKT16-17);国家自然科学基金(21805008)

作者简介:杨晓明(1990-),男,博士研究生,主要从事含能材料的研究。e-mail:3120170136@bit.edu.cn

通信联系人:张同来(1960-),男,教授,主要从事含能材料的研究。e-mail:ztlbit@bit.edu.cn

引用本文:杨晓明,周铭锐,林芯羽,等.两种多硝基偶氮苯类含能化合物的合成及其性能[J].含能材料,2020,28(4):344-351.

YANG Xiao-ming, ZHOU Ming-rui, LIN Xin-yu, et al. Synthesis and Properties of Two Kinds of Polynitroazobenzene Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(4):344-351.

本课题组前期研究合成了1,1'-二氯-2,2',3,3',6,6'-六硝基-5,5'-二羟基偶氮苯(DCHNDOAB)<sup>[13]</sup>,培养得到其单晶结构并对其进行表征和性能研究。本研究以DCHNDOAB为基础合成了两种新型偶氮联苯类化合物2,2',4,4',6,6'-六氯-3,3',5,5'-四硝基偶氮苯(HCTNAB)和4,4'-二氯-2,2',3,3',5,5'-六硝基-6,6'-二甲氧基偶氮苯(DCHNDOCAB),表征了其结构,研究了热化学性能、感度和爆轰性能,为研究和开发该类化合物提供基础数据。

## 2 实验部分

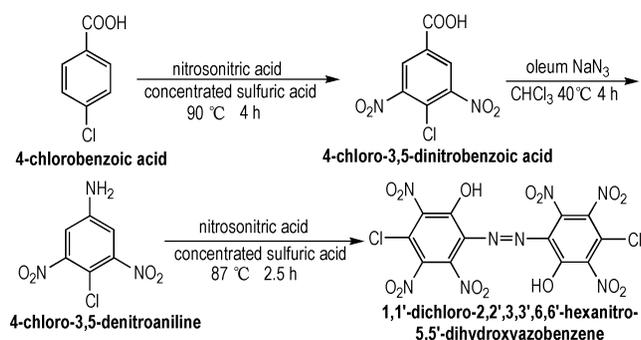
### 2.1 试剂与仪器

对氯苯甲酸,上海麦克林生化科技有限公司;浓硝酸,西陇科学股份有限公司;浓硫酸、发烟硫酸,均为北京化工厂;叠氮化钠,中国医药公司;三氯甲烷、无水甲醇,均为北京市通广精细化工公司;羟胺盐酸盐,国药集团化学试剂有限公司;氨基胍盐酸盐,阿拉丁。所有试剂均为分析纯。

德国Bruker公司Equinox 55型傅里叶变换红外光谱仪(用KBr压片,4000~400 cm<sup>-1</sup>,分辨率4 cm<sup>-1</sup>)、Flash EA II 12全自动微量元素分析仪(美国热电公司)、Rigaku Saturn 724<sup>+</sup> CCD型X-射线单晶衍射仪(日本理学公司)、CDR-4型差示扫描量热仪(上海乐申仪表电子有限公司)、德国Bruker Advance III 400 HD MHz核磁共振波谱仪。

### 2.2 实验过程

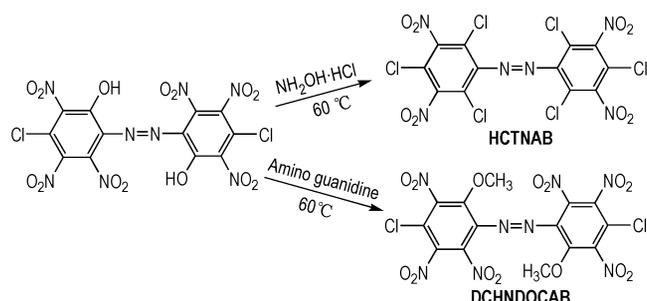
DCHNDOAB的合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 The synthesis routes of DCHNDOAB

HCTNAB和DCHNDOCAB的合成路线见Scheme 2。

在三口圆底烧瓶中加入0.2084 g DCHNDOAB,加入10 mL甲醇,磁力搅拌,冷凝回流。用2 mL甲醇溶解0.1033 g 羟胺盐酸盐,逐滴加入,缓慢搅拌,



Scheme 2 The synthesis routes of HCTNAB and DCHNDOCAB

60 °C下冷凝回流反应5 h。反应结束后过滤得到橙黄色固体,自然风干,得产物0.1079 g。收率:47.7%。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3428.8(m), 2919.7(m), 2364.3(s), 1560.1(s), 1469.5(w), 1342.2(s), 1253.5(m), 1056.8(s), 950.7(w), 782.9(m), 703.9(m); <sup>13</sup>C NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$ : 120.5, 129.6, 147.8, 165.5; Anal. calcd for C<sub>12</sub>O<sub>8</sub>N<sub>6</sub>Cl<sub>6</sub>: C 25.34, N 14.78; found C 25.53, N 14.82。

在三口圆底烧瓶中加入0.1890 g DCHNDOAB,加入10 mL甲醇,磁力搅拌,冷凝回流。用2 mL甲醇溶解0.0367 g 氨基胍盐酸盐,逐滴加入,缓慢搅拌,60 °C下冷凝回流反应5 h。反应结束后过滤得到橙红色固体,自然风干,得产物0.1521g。收率:73.3%。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3421.1(s), 2917.7(m), 2350.1(m), 2327.7(m), 1569.8(s), 1542.8(s), 1471.4(w), 1349.9(s), 1253.5(w), 1058.7(s), 790.7(m), 663.4(w), 584.3(s); <sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$ : 3.82(s, 6H, —OCH<sub>3</sub>); <sup>13</sup>C NMR(400 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C)  $\delta$ : 63.1, 63.8, 127.2, 133.9, 135.5, 148.5, 150.0, 165.4; Anal. calcd for C<sub>14</sub>H<sub>6</sub>O<sub>14</sub>N<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>: C 28.93, H 1.04, N 19.28; found C 28.24, H 1.03, N 19.61。

## 3 结果与讨论

### 3.1 X-射线单晶衍射分析

将HCTNAB和DCHNDOCAB两种化合物分别溶于丙酮中,室温下静置,培养2 d后得到红棕色针状晶体,用于X-射线单晶结构测定。

采用Rigaku Saturn 724<sup>+</sup> CCD单晶X-射线衍射仪,在102.0 K温度下,石墨单色化的MoK $\alpha$ 射线,波长 $\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$ 进行衍射分析。

选择0.08 mm  $\times$  0.05 mm  $\times$  0.02 mm尺寸的HCTNAB单晶,在 $-8 \leq h \leq 8, -10 \leq k \leq 10, -11 \leq l \leq 11$ 采集到衍射点5808个,其中独立衍射点2148个用于结构解析。

选择 0.15 mm×0.03 mm×0.02 mm 尺寸的 DCHNDOCAB 单晶,在  $-25 \leq h \leq 25$ ,  $-44 \leq k \leq 46$ ,  $-6 \leq l \leq 5$  采集到衍射点 7088 个,其中独立衍射点 1837 个用于结构解析。

所得晶体学数据如表 1 所示。结果表明:

HCTNAB 属于三斜晶系,  $P-1$  空间群,密度为

$1.994 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $a=6.5458(13) \text{ \AA}$ ,  $b=8.4131(17) \text{ \AA}$ ,  $c=9.1578(18) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=94.65(3)^\circ$ ,  $\beta=106.88(3)^\circ$ ,  $\gamma=98.13(3)^\circ$ ,  $Z=1$ 。

DCHNDOCAB 属于正交晶系,  $Fdd2$  空间群,密度为  $1.765 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $a=21.327(4) \text{ \AA}$ ,  $b=39.617(8) \text{ \AA}$ ,  $c=5.1766(10) \text{ \AA}$ ,  $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$ ,  $Z=8$ 。

表 1 HCTNAB 和 DCHNDOCAB 的晶体学参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details of compound HCTNABD and DCHNDOCAB

Item	HCTNAB	DCHNDOCAB
CCDC	1889691	1889692
empirical formula	$\text{C}_{12}\text{N}_6\text{O}_8\text{Cl}_6$	$\text{C}_{14}\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_{14}\text{Cl}_2$
formula mass	568.88	581.17
temperature/K	153.15	153.15
crystal system	triclinic	orthorhombic
space group	$P-1$	$Fdd2$
$a/\text{\AA}$	6.5458(13)	21.327(4)
$b/\text{\AA}$	8.4131(17)	39.617(8)
$c/\text{\AA}$	9.1578(18)	5.1766(10)
$\alpha/^\circ$	94.65(3)	90
$\beta/^\circ$	106.88(3)	90
$\gamma/^\circ$	98.13(3)	90
volume/ $\text{\AA}^3$	473.75(18)	4373.9(15)
$Z$	1	8
density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.994	1.765
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.968	0.390
$F(000)$	280.0	2336.0
data/restraints/parameters	2148/0/145	1837/1/173
goodness-of-fit on $F^2$	1.195	1.143
final $R$ indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1=0.0585$ , $wR_2=0.1149$	$R_1=0.0453$ , $wR_2=0.0730$
final $R$ indexes (all data)	$R_1=0.0654$ , $wR_2=0.1189$	$R_1=0.0490$ , $wR_2=0.0741$
largest diff. peak/hole/ $e \text{ \AA}^{-3}$	0.52/-0.41	0.18/-0.19

HCTNAB 的分子结构图和堆积图如图 1 所示。从图 1a 可以看出, HCTNAB 分子为中心对称结构, 所有与苯环直接相连的原子共平面, 但是分子构型发生了轻微的偏转, 扭转角  $\text{N}(2)-\text{N}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(5)$  为  $-140.5(3)^\circ$ , 两个苯环平面以一定的扭曲角互相平行, 其中  $\text{N}(2)-\text{N}(2)-\text{C}(4)$  的夹角为  $113.2(3)^\circ$ 。连接苯环的  $\text{N}=\text{N}$  键长为  $1.257 \text{ \AA}$  比正常的  $\text{N}=\text{N}$  ( $1.25 \text{ \AA}$ ) 略长。苯环上的  $\text{C}$  与  $\text{N}$  的  $\text{C}-\text{N}$  键长介于  $1.430 \sim 1.477 \text{ \AA}$ , 比正常的  $\text{C}-\text{N}$  键 ( $1.490 \text{ \AA}$ ) 略短, 这种现象可以归因于整个分子电荷的离域效应使得键长平均化。从图 1b 可以看出分子为层状堆积结构, 类似于石

墨的晶型结构。头对头相互平行的两个苯环中心的距离为  $4.179 \text{ \AA}$ , 比正常的  $\pi-\pi$  堆积略长, 形成了分子间的密集堆积, 提高了分子的晶体密度 ( $1.994 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。

DCHNDOCAB 的晶体结构图和堆积图分别如图 2 所示。从图 2b 可以看出, 该分子发生了较大的构型偏转, 两个苯环平面近乎垂直。连接苯环的  $\text{N}=\text{N}$  键长为  $1.269 \text{ \AA}$  比正常的  $\text{N}=\text{N}$  ( $1.25 \text{ \AA}$ ) 长, 整个分子的电荷离域现象明显, 具有较强的共轭效应。从图 2c 可以看出每层的分子平行排列, 相邻的不同层为垂直排列, 形成了交叉状波浪形堆积。晶体结构空隙较大, 没有形成紧密的堆积, 导致该晶体密度不高 ( $1.765 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )。HCTNAB

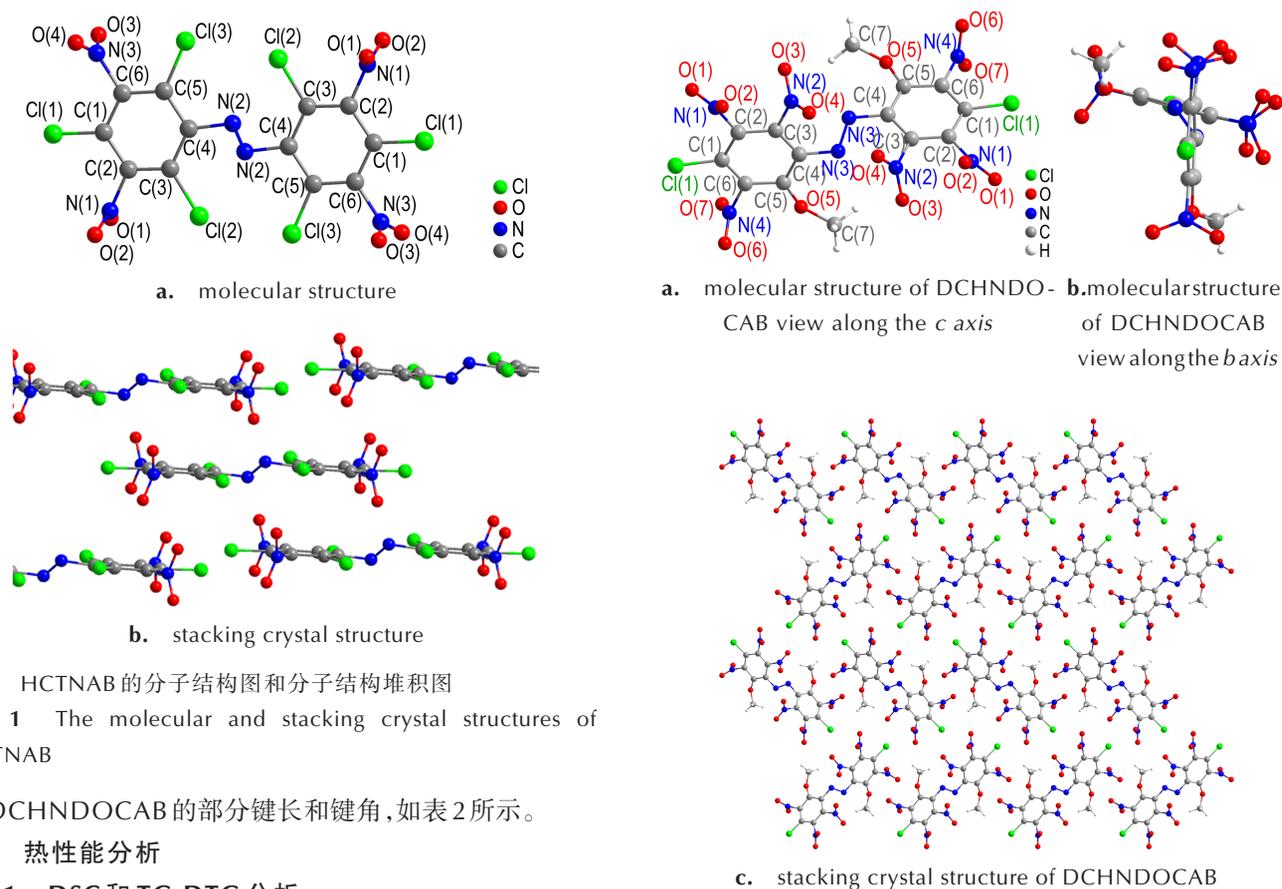


图1 HCTNAB的分子结构图和分子结构堆积图  
**Fig. 1** The molecular and stacking crystal structures of HCTNAB

和DCHNDOCAB的部分键长和键角,如表2所示。

### 3.2 热性能分析

#### 3.2.1 DSC和TG-DTG分析

化合物HCTNABD和DCHNDOCAB的DSC和TG-DTG曲线如图3所示。从DSC曲线可以看出,这两种化合物均只有一个剧烈的放热峰,峰顶温度分别为266.8℃和269℃,放热峰尖而窄,说明该温度下化合物迅速分解、大量放热。相比于4-氯-3,5-二硝基苯胺(188℃有吸热峰,无放热峰),它们具有良好的热稳定性。这是因为通过N=N键连接起来的苯环构成了大π键体系,使得化合物的热稳定性提高。另外,其分

图2 沿c轴观察DCHNDOCAB的分子结构图,沿b轴观察的DCHNDOCAB分子的空间排布以及DCHNDOCAB的晶体结构堆积图

**Fig. 2** The molecular structure of DCHNDOCAB view along the *c* axis, the molecular structure of DCHNDOCAB view along the *b* axis and the stacking crystal structure of DCHNDOCAB

表2 HCTNAB和DCHNDOCAB的部分键长和键角

**Table 2** Select bond lengths and angles of compounds HCTNABD and DCHNDOCAB

HCTNAB		DCHNDOCAB	
bond lengths/Å	angles/(°)	bond lengths/Å	angles/(°)
O(1)—N(1)	1.219(4)	O(1)—N(1)—C(2)	116.7(3)
O(2)—N(1)	1.210(4)	O(2)—N(1)—O(1)	125.6(3)
O(3)—N(3)	1.205(4)	O(2)—N(1)—C(2)	117.7(3)
O(4)—N(3)	1.213(4)	N(2)—N(2)—C(4)	113.2(3)
N(2)—N(2)	1.257(5)	O(3)—N(3)—O(4)	127.2(3)
—	—	O(3)—N(3)—C(6)	116.7(3)
—	—	O(4)—N(3)—C(6)	116.2(3)
—	—	—	—
		DCHNDOCAB	
		bond lengths/Å	angles/(°)
		O(2)—N(1)	1.228(6)
		O(3)—N(2)	1.221(5)
		O(4)—N(2)	1.224(5)
		O(6)—N(4)	1.219(5)
		O(5)—C(5)	1.332(5)
		O(5)—C(7)	1.444(5)
		N(3)—C(4)	1.428(5)
		N(3)—N(3)	1.269(6)
		O(1)—N(1)—C(2)	117.6(5)
		O(2)—N(1)—C(2)	116.8(4)
		O(3)—N(2)—C(3)	117.2(4)
		O(4)—N(2)—C(3)	116.0(4)
		N(3)—N(3)—C(4)	112.8(4)
		O(6)—N(4)—C(6)	117.9(4)
		O(7)—N(4)—C(6)	116.7(4)
		C(5)—O(5)—C(7)	121.9(4)

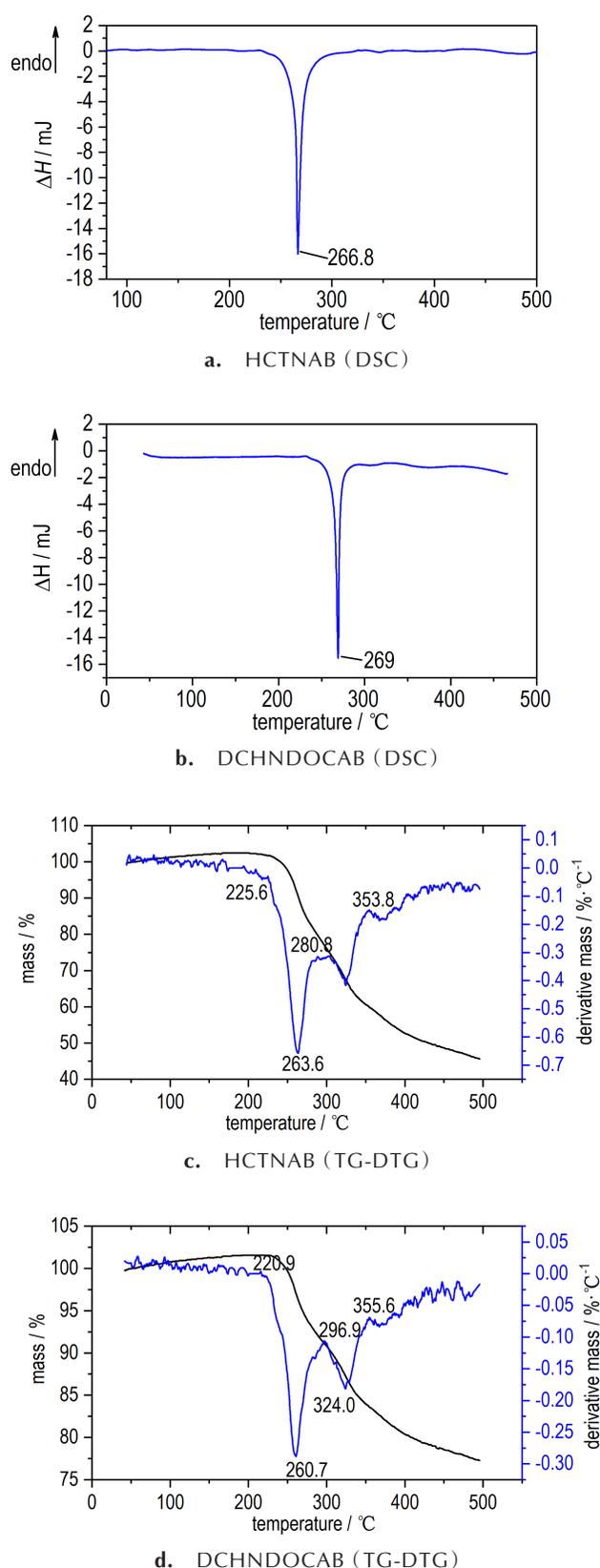


图3 HCTNAB和DCHNDOCAB的DSC和TG-DTG曲线  
Fig. 3 The DSC and TG - DTG curves of compounds HCTNAB and DCHNDOCAB

解温度均低于原料1,1'-二氯-2,2',3,3',6,6'-六硝基-5,5'-二羟基偶氮苯的分解温度(346 °C),说明硝基比氯取代基和烷氧基对热稳定的贡献大。从TG-DTG曲线可以看出,这两种化合物均具有两个失重过程。化合物HCTNAB在225.6~280.8 °C有一个明显的快速质量损失阶段,质量损失为17.7%。在280.8~353.8 °C有一个快速的失重阶段,质量损失为22.3%。对于DCHNDOCAB,220.9~355.6 °C有两个快速质量损失阶段,质量损失总共为17.4%。通过与DSC分解曲线对比发现第一个失重过程最大质量损失速率处的温度与DSC分解峰几乎相同,说明DSC曲线上的快速分解过程导致第二个失重过程的分解峰被掩饰。同时,在温度达到500 °C时,质量残余分别为45.6%和77.3%,说明这两种化合物的最终分解产物为一种复杂的高温难分解的物质。

### 3.2.2 非等温反应动力学

通过计算动力学参数(表观活化能 $E_a$ 和对应的之前因子 $A$ )可以从微观上量化的研究含能化合物的热稳定性,因此研究含能化合物的非等温反应动力学和热力学参数具有重要意义。基于化合物不同升温速率下的DSC曲线的第一解放热峰峰温,采用Kissinger法((1)式)<sup>[14]</sup>和Ozawa法((2)式)<sup>[15]</sup>可以计算含能化合物的动力学参数。如下式(1)和式(2)分别是Kissinger法和Ozawa法的计算方程:

$$\ln \beta / T_p = \ln AR / E_k + E_k / RT_p \quad (1)$$

$$\ln \beta = \lg AE_o / G(\alpha)R - 0.4567 E_o / RT_p - 2.315 \quad (2)$$

式中, $T_p$ 第一解放热峰的峰顶温度,K; $R$ 是气体常数,8.314 J·K<sup>-1</sup>·mol<sup>-1</sup>; $\beta$ 是线性升温速率,K·min<sup>-1</sup>; $G(\alpha)$ 是反应动力学函数积分形式, $A$ 是指前因子,s<sup>-1</sup>; $E_k$ 是用Kissinger法中计算的表观活化能,kJ·mol<sup>-1</sup>; $E_o$ 是用Ozawa法计算的表观活化能,kJ·mol<sup>-1</sup>。

因HCTNAB结构中含有较多的氯,可以作为含能中间体,其热力学参数、感度、爆轰性能等本研究不进行研究。对DCHNDOCAB的非等温动力学参数计算结果列于表3。

所以,根据Kissinger法计算得到的表观活化能和指前因子,得到含能化合物DCHNDOCAB的阿仑尼乌斯方程式为: $\ln k = 23.95 - 129.2 \times 10^3 / (RT)$ 。该化合物的表观活化能 $E_k$ 为129.2 kJ·mol<sup>-1</sup>,表明该含能化合物的热分解活化处于中等水平,可用作含能材料。

### 3.2.3 热力学参数

热力学参数包括热爆炸临界温度( $T_b$ )、活化自由

表 3 化合物 DCHNDOCAB 的峰温和非等温动力学参数

Table 3 Peak temperatures and the non-isothermal kinetics parameters of DCHNDOCAB

$\beta / \text{min}^{-1}$	$T_p / \text{K}$	Kissinger's method				Ozawa's method			
		$E_k / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\log A$	$R_c$	$S$	$E_o / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\log A$	$R_c$	$S$
5	531.1								
10	542.2	129.2	10.4	-0.9852	0.1182	131.5	-	-0.9871	0.6932
15	547.1								
20	556.4								

Note:  $E_k$  is the apparent activation energies;  $A$  is the pre-exponential factor;  $R$  is the gas constant;  $S$  is the standard deviation.

能( $\Delta G^\ddagger$ )、活化熵( $\Delta S^\ddagger$ )和活化焓( $\Delta H^\ddagger$ )都是评价含能化合物热安全性重要的指标。其中热爆炸临界温度可以通过张-胡-谢-李方程<sup>[16]</sup>计算得到,含能化合物物理化学性质的基础参数( $\Delta G^\ddagger$ 、 $\Delta S^\ddagger$ 、 $\Delta H^\ddagger$ )可以通过式(3)~式(7)计算得到。

$$T_{pi} = T_{p0} + a\beta + b\beta^2 + c\beta^3 \quad (3)$$

$$T_b = (E_k - \sqrt{E_k^2 - 4E_kRT_{p0}})/2R \quad (4)$$

$$A = (k_B T_{p0}/h)\exp(1 + \Delta S^\ddagger/R) \quad (5)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT_{p0} \quad (6)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0}\Delta S^\ddagger \quad (7)$$

式中, $a$ 、 $b$ 、 $c$ 为常数, $k_B$ 是玻尔兹曼常数, $1.381\times 10^{-23} \text{J}\cdot\text{K}^{-1}$ ; $h$ 是普朗克常数, $6.626\times 10^{-34} \text{J}\cdot\text{s}$ ; $T_{p0}$ 为升温速率 $\beta\rightarrow 0$ 时的放热峰顶温度,K; $T_{pi}$ 为升温速率 $\beta$ 时的第一放热峰顶温度,K。计算结果列于表4。从表4可以看出,该化合物的吉布斯自由能大于0,表明其热分解过程是一个非自发的过程。

表 4 DCHNDOCAB 含能化合物的热力学参数

Table 4 The thermodynamic parameters of DCHNDOCAB

Compound	$T_{p0} / \text{K}$	$T_b / \text{K}$	$\Delta G^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta S^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\Delta H^\ddagger / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
DCHNDOCAB	503.2	520.7	150.3	-50.2	125.0

Note:  $T_{p0}$  is the values of the peak temperature corresponding to  $\beta\rightarrow 0$ ;  $T_b$  is the corresponding critical temperature of thermal explosion;  $\Delta S^\ddagger$  is the entropy of activation;  $\Delta H^\ddagger$  is the enthalpy of activation;  $\Delta G^\ddagger$  is the free energy of activation.

### 3.3 量子化学计算

运用 Gaussian 09 程序,用 B3LYP/6-311++G\*\* 方法对 DCHNDOAB 和 DCHNDOCAB 分子体系进行几何全优化计算,预估 DCHNDOCAB 的生成焓为  $-187.45 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。图4显示了两种化合物的静电势能图。从图4可以看出,这两种化合物的正电荷主要集中在苯环以及 N=N 处,负电荷主要集中在  $-\text{NO}_2$  处,羟基与烷氧基对整个分子电荷分布影响较大。对于化合物 DCHNDOAB,羟基处的正电荷远高于氯,暗示了化合物反应活性羟基更强。进行取代反应时并未发生氯取代而是和溶剂甲醇发生了成醚反应也证实了这一点。对于化合物 DCHNDOCAB,因为烷氧基使得整个分子电荷比 DCHNDOAB 更加分散,但是烷氧基处的正电荷也更多,暗示了分子分解的起始键可能发生在该位置<sup>[17]</sup>,从而导致了 DCHNDOCAB 的热稳定性比 DCHNDOAB 略差。

### 3.4 感度及爆炸性能预估

对 DCHNDOCAB 的撞击感度进行测试(测试条件为药量  $(20\pm 2) \text{mg}$ 、落锤质  $5 \text{kg}$ ),其  $H_{50}$  为  $40 \text{cm}$ ; DCHNDOCAB 的摩擦感度测试结果表明其对摩擦钝感 ( $>360 \text{N}$ )。可以认为该化合物是一种低感炸药。以优化的 DCHNDOCAB 结构计算的生成焓 ( $-187.5 \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )和测得的晶体密度为基础,用 EXPLO 5 6.01 预估其爆轰性能,其爆速为  $7117 \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为  $21.0 \text{GPa}$ ,表明其爆轰性能优于 TNT 炸药。HCTNAB、DCHNDOCAB、DCHNDOAB 与 TNT 的理化性质与爆轰性能对比见表5。苯环上  $-\text{OH}$  变为  $-\text{OCH}_3$  后,分子空间构型和电子分布发生了变化,其热稳定性略微变差,爆轰性能也略微变差。

## 4 结论

(1) 以对氯苯甲酸为原料合成的 1,1'-二氯-2,

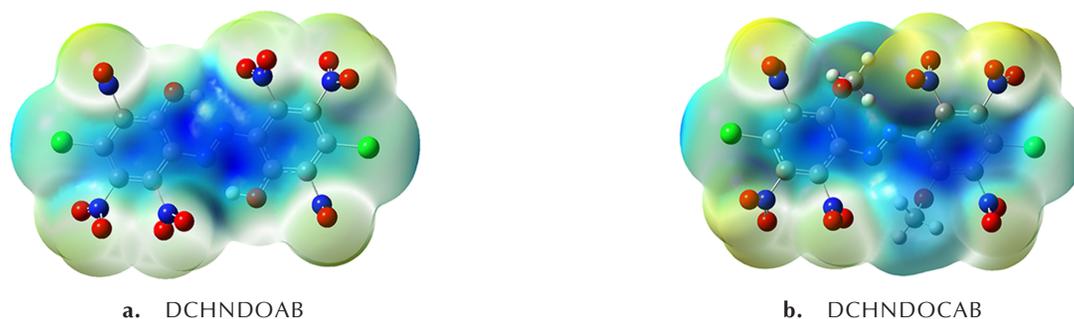


图4 DCHNDOAB和DCHNDOCAB的静电势能(红色代表负电势,蓝色代表正电势)

Fig. 4 ESP of DCHNDOAB and DCHNDOCAB. Color coding for ESP are from red (negative) to blue (positive).

表5 化合物HCTNAB、DCHNDOCAB、DCHNDOAB与TNT理化性质与爆轰性能的对比

Table 5 Physiochemical properties and detonation performances of HCTNAB, DCHNDOCAB and DCHNDOAB compared with those of TNT

	$T_d / ^\circ\text{C}$	$D / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$V_D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	IS / J	FS / N
HCTNAB	266.8	1.994	-	-	-	-	-
DCHNDOCAB	269.0	1.765	-187.5	7117	21.0	19.6	>360
DCHNDOAB	336.0	1.933	-190.2	8082	30.8	15.0	192
TNT <sup>[18]</sup>	240.0	1.650	-115.0	6881	19.5	15.0	353

Note:  $T_d$  is the thermal decomposition temperature;  $D$  is the density of crystal density at 153 K;  $\Delta_f H$  is the calculated heat of formation;  $V_D$  is the detonation velocity;  $P$  is the detonation pressure; IS is the impact sensitivity; FS is the friction sensitivity.

2', 3, 3', 6, 6'-六硝基-5, 5'-二羟基偶氮苯(DCHNDOAB)为基础合成了含能化合物2, 2', 4, 4', 6, 6'-六氯-3, 3', 5, 5'-四硝基偶氮苯(HCTNAB)和4, 4'-二氯-2, 2', 3, 3', 5, 5'-六硝基-6, 6'-二甲氧基偶氮苯(DCHNDOCAB), 并对两种物质进行了结构表征。测试了DCHNDOCAB的感度, 表明目标化合物DCHNDOCAB是一种低感耐热含能材料。

(2) 合成的HCTNAB的两个苯环通过N=N偶联且含有多个硝基和多个活性氯取代基。

(3) 通过DSC-TG对两种化合物的热稳定性进行研究, 两种化合物分解温度分别为266.8 °C和269 °C, 结果表明其均具有较好的热稳定性。分别用Kissinger法和Ozawa法计算了DCHNDOCAB的表观活化能( $E_k$ 和 $E_o$ )、指前因子( $A_k$ ), 得到其热分解动力学参数, 结果表明该化合物具有适宜的活化能,  $E_k$ 为129.2 kJ·mol<sup>-1</sup>。

(4) 为研究DCHNDOCAB的爆轰性能, 通过Gaussian计算其理论生成焓为-187.45 kJ·mol<sup>-1</sup>, 通过EXPLO 5预估其爆速为7117 m·s<sup>-1</sup>, 爆压为21.0 GPa, 表明该化合物是一种新型的偶氮类耐热炸药。

#### 参考文献:

- [1] 杨建钢, 赵丹丹. 耐热炸药的研究现状与进展[J]. 山东化工, 2012, 41(12): 54-56.  
YANG Jian-gang, ZHAO Dan-dan. Status and progress of the study on the heat-resistance explosive[J], *Shandong Chemical Industry*, 2012, 41(12): 54-56.
- [2] Li C, Zhang M, Chen Q, et al. 1-(3,5-Dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-3-nitro-1H-1,2,4-triazol-5-amine (HCPT) and its energetic salts: highly thermally stable energetic materials with high-performance[J]. *Dalton Trans*, 2016, 45(44): 17956-17965.
- [3] Agrawal J P. Recent trends in high-energy materials[J]. *Progress in Energy & Combustion Science*, 1998, 24(1): 1-30.
- [4] Agrawal J P, Hodgson R D. Organic Chemistry of Explosives [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010, 32(2): 182-182.
- [5] Zhang J, Shreeve J M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfuran and its derivatives: an assembly of diverse N-O building blocks for high-performance energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437-4445.
- [6] Agrawal J P. Past, Present & Future of Thermally Stable Explosives [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9(3): 273-290.
- [7] Shreeve J M, Kumar D, Imler G H, et al. 3,4,5-Trinitro-1-(nitromethyl)-1H-pyrazole (TNNMP): A Perchlorate Free High Energy Density Oxidizer with High Thermal Stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(21): 10437-10441.
- [8] Mehilal, Sikder N, Sikder A K, et al. N,N'-bis(1,2,4-triazol-3-yl)-4,4'-diamino-2,2',3,3',5,5',6,6'-octanitroazobenzene

- (BTDAONAB): a new thermally stable insensitive high explosive[J]. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 2004, 11: 516-520.
- [9] Mousavi S, Esmailpour K, Keshavarz M H. A new thermally-stable insensitive high explosive: *N,N'*-Bis(1,2,3,4-tetrazol-5-yl)-4,4'-diamino-2,2',3,3',5,5',6,6'-octanitroazobenzene (BTDAONAB)[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(4): 455-465.
- [10] Mousavi S, Esmailpour K, Keshavarz M H. Preparation and characterization of nano *N,N'*-bis(1,2,4-triazol-3-yl)-4,4'-diamino-2,2',3,3',5,5',6,6'-octanitroazo-benzene explosive[J]. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 2014, 21(5): 585-588.
- [11] 魏华男, 于雁武, 刘玉存, 等. 新型耐热含能中间体-4,4'-二氯-2,2',3,3',5,5',6,6'-八硝基偶氮苯(DCONAB)合成研究[J]. *火工品*, 2016, (2): 49-52.  
WEI Hua-nan, YU Yan-wu, Liu Yu-cun, et al. A novel thermo-stable energetic intermediate-the synthesis of the 4,4'-dichloro-2,2',3,3',5,5',6,6'-octanitroazobenzene(DCONAB)[J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2016, (2): 49-52.
- [12] 靳雅蕙, 于雁武, 刘玉存, 等. 新型耐热含能中间体-4,4'-二氯-2,2',3,3',5,5',6,6'-八硝基偶氮苯(DCONAB)合成工艺改进[J]. *科学技术与工程*, 2016, 16(32): 224-228.  
JIN Ya-hui, YU Yan-wu, LIU Yu-cun, et al. The improvement of a new-type heat-resistant energetic intermediate: 4,4'-dichloro-2,2',3,3',5,5',6,6'-octanitroazo-benzene (DCONAB) synthesis process[J]. *Science Technology and Engineering*, 2016, 16(320): 224-228.
- [13] Yang X, Yang L, Zhang T, et al. A novel method to synthesize stable nitrogen-rich polynitrobenzenes with  $\pi$ -stacking for high-energy-density energetic materials[J]. *Chemical Communications*, 2018, 54: 10296-10299.
- [14] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [15] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bull.Chem.Soc.Jpn*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [16] Zhang T, Hu R, Li F, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244(244): 171-176.
- [17] Zhang J, Zhang Q, Shreeve J M, 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.
- [18] Gamage N-D H, Benedikt S, Jörg S, et al. Less sensitive oxygen-rich organic peroxides containing geminal hydroperoxy groups[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(68): 13298-13300.

## Synthesis and Properties of Two Kinds of Polynitroazobenzene Energetic Compounds

YANG Xiao-ming<sup>1</sup>, ZHOU Ming-ru<sup>2</sup>, LIN Xin-yu<sup>1</sup>, LI Zhi-min<sup>1</sup>, WANG Lin<sup>1</sup>, ZHANG Tong-lai<sup>1</sup>

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Logistics center, China Academy of Launch Vehicle Technology, Beijing 100076, China)

**Abstract:** In the preparation of new heat-resisting energetic materials, two new polynitroazobenzene energetic compounds, 2,2',4,4',6,6'-hexachloro-3,3',5,5'-tetranitroazobenzene (HCTNAB) and 4,4'-dichloro-2,2',3,3',5,5'-hexanitro-6,6'-dime-thoxy-azobenzene (DCHNDOCAB), were prepared and their structures were determined by elemental analyses, FTIR, single-crystal X-ray diffraction analysis. Meanwhile, the thermal decomposition temperature was determined by differential scanning calorimetry (DSC) and TG-DTG, the thermal decomposition temperature of HCTNAB is 266.8 °C, and the thermal decomposition temperature of DCHNDOCAB is 269 °C. To accomplish the performance prediction of DCHNDOCAB, we used the calculations that based upon the B3LYP (Becke three-parameter Lee-Yang-Parr)/6-311++G\*\* method gain optimized structure using Gaussian 09. Our research shows that HCTNAB can be seen as a vital energetic intermediate containing active chlorine. The calculated detonation velocity of DCHNDOCAB is 7117 m·s<sup>-1</sup>, and the detonation pressure is 21.0 GPa, show that the DCHNDOCAB is hopeful to become a new heat-resisting azo aromatic energetic materials.

**Key words:** energetic material; azobenzene; synthesis; crystal structure; thermal analysis

**CLC number:** TJ55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2019092

(责编:高毅)