

文章编号: 1006-9941(2016)08-0757-06

含能配合物 $[Ag_2(DAT)_4](NO_3)_2$ (DAT=1,5-二氨基四唑)的合成、晶体结构及性能

张至斌, 许彩霞, 张建国, 殷昕, 尹磊

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要:以1,5-二氨基四唑(DAT)与硝酸银为起始原料制备了新型含能配合物 $[Ag_2(DAT)_4](NO_3)_2$, 收率86%。用元素分析和傅里叶变换红外光谱法对其结构进行了表征。培养了目标配合物的单晶。用X-射线单晶衍射仪测定了其晶体结构。用差示扫描量热法研究了其热分解行为。用Kissinger法和Ozawa法计算了其非等温反应动力学参数: 活化能 E_k 和 E_o 。计算了其热爆炸临界温度 T_b 。用氧弹测定了其燃烧热 Q_v 。计算了其标准生成焓 $\Delta_f H_{298}^\circ$ 。测试了目标配合物的摩擦、撞击和火焰感度。结果表明, 目标配合物属于单斜晶系, $P21/n$ 空间群, 晶胞参数为: $a=6.8109(9)\text{\AA}$, $b=19.654(3)\text{\AA}$, $c=8.4510(11)\text{\AA}$, $\beta=102.590(3)^\circ$, $V=1104.1(3)\text{\AA}^3$, $Z=2$, $D_c=2.228\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=729$ 。对目标配合物, $E_k=204.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=202.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $T_b=224.4^\circ\text{C}$, $Q_v=-4177.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{298}^\circ=258.14\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 目标配合物对撞击和火焰不敏感, 对摩擦较为敏感。

关键词: 1,5-二氨基四唑(DAT); 含能配合物; 晶体结构; 热分析; 感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.006

1 引言

为满足日益增长的军事和民用领域的各种需求, 设计研发具有优良爆轰性能, 环境友好以及安全钝感等特点的新型高能量密度含能材料(HEDEMs)显得尤为重要^[1-4]。由四唑及其衍生物构成的高氮四唑类含能材料, 因其具有良好的氧平衡, 且分解产物主要为 N_2 、对环境污染小等特点, 已成为国内外重点研究方向之一^[5-8]。含能配合物一般具有强烈爆炸特性, 在起爆药、固体推进剂催化剂领域应用较多, 其中以四唑类为配体的过渡金属含能配合物, 由于其结构多样, 且具有良好的能量性质, 受到研究者的广泛关注^[9-11]。

相对于5-氨基四唑, 1,5-二氨基四唑(DAT)氮含量高达84%, 其分解温度高达197 $^\circ\text{C}$, 热稳定性较好。除1位N原子外, DAT分子中其他N原子均有形成配位键之可能, 尤其是4位N原子^[12-14]。本课题组合成出了一系列不同的含能配合物, 如 $[Cd(DAT)_6](ClO_4)_2$,

$[Mn(DAT)_6](ClO_4)_2$, $[Zn(DAT)_6](ClO_4)_2$, $[Co(DAT)_6](PA)_2\cdot 4H_2O$, $[Cu(DAT)_2(PA)_2]$ 等, 并研究了其晶体结构、热性能及感度性能, 结果表明这些含能配合物有望应用于含能材料领域^[15-19]。

基于此, 本研究以DAT和硝酸银为原料, 合成了新型高氮含能配合物—— $[Ag_2(DAT)_4](NO_3)_2$, 并采用元素分析、傅里叶变换红外光谱(FTIR)对其进行表征。利用X-射线单晶衍射仪(XRD)对其晶体结构进行测定。采用差示扫描量热(DSC)技术研究其热分解性能, 计算得到其非等温动力学参数和热爆炸临界温度等热力学参数。利用氧弹量热技术测定其燃烧热, 并计算其标准生成焓。最后测试其撞击、摩擦和火焰感度等, 为其后续应用提供基础数据。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: $AgNO_3$ 、氨基硫脲、氧化铅、乙醇等, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; DAT为实验室参照文献[20]方法自制, 精制后用于后续实验, 实验用水为去离子水。

仪器及测试条件: Thermo Electron SPA公司Flash EA 1112全自动微量元素分析仪; Nicolet公司傅里叶变换红外光谱仪: KBr压片, 扫描范围4000~

收稿日期: 2015-11-12; 修回日期: 2016-01-06

基金项目: 国家自然科学基金项目(10776002)

作者简介: 张至斌(1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: bitZYRY@163.com

通信联系人: 张建国(1974-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事含能材料的理论与应用研究。e-mail: zjgbit@bit.edu.cn

400 cm^{-1} , 分辨率 6 cm^{-1} ; Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪; Perkin-Elmer 公司 Pyris-1 型热分析仪; 流动 N_2 气氛, 流速 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$; Parr 公司 6200 氧弹量热仪。

2.2 合成过程

称取 DAT 0.41 g (5 mmol) 溶解于 20 mL 去离子水中作为底液, 在 75 $^\circ\text{C}$ 下加热搅拌, 称取 AgNO_3 0.34 g (2 mmol) 溶于 5 mL 去离子水中并缓慢滴加入底液, 反应 60 min 后冷却至室温, 过滤, 去离子水洗涤两遍, 乙醇洗涤两遍并干燥, 得到白色粉末产物 0.64 g, 收率 86%。母液在室温下缓慢蒸发, 4 天后得到可用于结构测定的透明块状晶体。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3324, 3153, 1657, 1383, 1110, 1077, 1003, 935, 699, 605。Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{N}_{26}\text{O}_6$ (740.17): C 6.49, H 2.18, N 49.21; found C 6.47, H 2.15, N 49.26。

2.3 晶体结构分析

选取尺寸为 0.10 mm × 0.15 mm × 0.17 mm 的晶体, 采用 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪, 以石墨单色器单色化的 Mo K_α 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm) 为光源, 通过 ω - θ 扫描方式在 90(2) K, $2.07^\circ \leq \theta \leq 27.50^\circ$ 下收集 11692 个衍射点, 其中 2526 个独立衍射点 [$R(\text{int}) = 0.019$], 所有强度数据进行 L_p 因子及经验吸收校正。晶体结构通过直接法由 SHELXS-97 解析得到^[21], 并由全矩阵最小二乘法精修由 SHELXL-97 程序完成^[22]。非氢原子由直接法获得, 氢原子通过理论加氢获得。详细参数见表 1。该晶体 CIF 文件已保存在剑桥晶体结构数据中心 (CCDC No. 913276)。

3 结果与讨论

3.1 晶体分析

高氮含能配合物 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 属于单斜晶系, $P21/n$ 空间群, 其结构及堆积图分别见图 1 和图 2。表 2、表 3 和表 4 分别列出该配合物晶体结构的部分键长键角以及氢键数据。

配合物 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的分子单元中含有 2 个 Ag^+ , 4 个 DAT 分子和 2 个 NO_3^- 。中心金属 Ag(1) 表现为三配位, 呈 sp^2 杂化, 分别与 3 个来自不同 DAT 分子中的 N 原子形成配位键, 键长分别为 2.259, 2.285, 2.231 Å; 键角 N(1)—Ag(1)—N(7), N(1)—Ag(1)—N(8a) #1, N(7)—Ag(1)—N(8a) #1 分别为 109.8°, 135.6°, 113.9°, 配位形成了以 Ag^+ 为

表 1 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的晶体结构数据和结构精修参数
Table 1 Crystal data and structure refinement details for $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$

parameter	$[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$
empirical formula	$\text{C}_4\text{H}_{16}\text{Ag}_2\text{N}_{26}\text{O}_6$
formula mass	740
temperature /K	90(2)
crystal system	monoclinic
space group	$P21/n$
Z	2
a/Å	6.8109(9)
b/Å	19.654(3)
c/Å	8.4510(11)
$\beta/^\circ$	102.590(3)
cell volume /Å ³	1104.1(3)
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.190
$\mu(\text{Mo K}_\alpha)/\text{Å}$	0.71073
$\theta/^\circ$	2.07–27.50
h, k, and l range	–8–8, –25–25, –10–10
reflections collected	11692
reflections unique [R_{int}]	2526 [$R_{\text{int}} = 0.019$]
data/restraint/parameter	2526/0/205
goodness-of-fit on F^2	1.583
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0339, wR_2 = 0.1645$
R_1, wR_2 (all data)	$R_1 = 0.0342, wR_2 = 0.1649$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}(\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	1.70, –2.19

Note: $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.1000P)^2 + 0.0000P]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

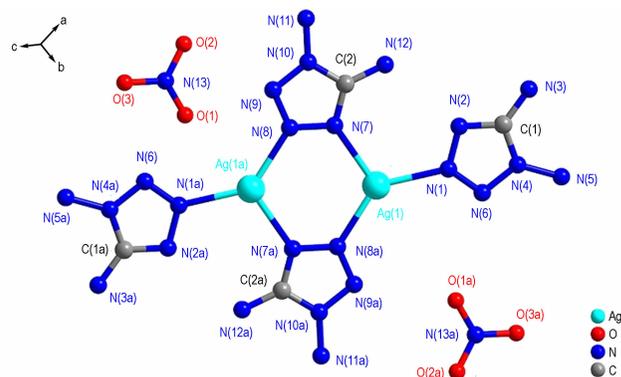


图 1 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$

顶点的畸变四面体结构, 其 $\text{Ag}-\text{N}$ 配位键较 $\text{Zn}(\text{DAT})_6(\text{ClO}_4)_2$ ^[18] 中 $\text{Zn}-\text{N}$ 键 (2.218 Å) 长, 较 $\text{Mn}(\text{DAT})_6(\text{ClO}_4)_2$ ^[23] 中 $\text{Mn}-\text{N}$ 键 (2.291 Å) 短。4 个 DAT 分子以两种配位形式参与中心离子 Ag^+ 的配位, 其中两个 DAT 分子作为桥联配体, 由四唑环上 3, 4 位氮原子 N(7)、N(8) 以及 N(7a)、N(8a) 分别与两个 Ag^+ 形成配位键, 来自这两个 DAT 分子中的四

个 N 原子和两个 Ag^+ 构成共平面的六元环状结构, 另有两个 DAT 分子作为单齿配体, 分别提供四唑环上 3 位 N 原子 N(1) 和 N(1a) 与中心金属 Ag^+ 形成配位键。由表 2 可知, DAT 配体分子的 N—N 键的键长为 1.290~1.402 Å, 介于 N—N 单键(1.454 Å) 和 N=N 双键(1.245 Å) 之间; C—N 键的键长为 1.330~1.347 Å, 介于 C—N 单键(1.47 Å) 和 C=N 双键(1.27 Å) 之间。这说明由于存在离域大 π 键作用, 使四唑环的键长趋于平均, 且 DAT 配体分子中各原子共面性较好, 形成一个大的共轭体系, 与已报道的 DAT

含能配合物结构中 DAT 分子情况类似^[19,23]。

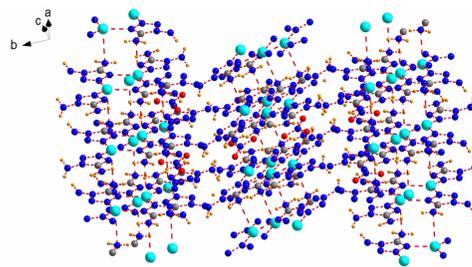


图 2 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的堆积图

Fig.2 Packing diagram of $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$

表 2 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的部分键长

Table 2 Selected bond lengths for $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$

bond	length/Å	bond	length/Å	bond	length/Å
Ag(1)—N(1)	2.259(3)	N(8)—N(9)	1.294(4)	N(3)—C(1)	1.336(5)
Ag(1)—N(7)	2.285(2)	N(9)—N(10)	1.361(4)	N(4)—N(5)	1.398(4)
Ag(1)—N(8a)#1	2.231(3)	N(9)—N(10)	1.361(4)	N(4)—N(6)	1.372(4)
N(10)—N(11)	1.402(4)	N(1)—N(6)	1.290(4)	N(4)—C(1)	1.347(4)
N(10)—C(2)	1.338(4)	N(1)—N(2)	1.367(5)	N(7)—C(2)	1.330(5)
N(12)—C(2)	1.346(4)	N(2)—C(1)	1.341(5)	N(7)—N(8)	1.370(4)
N(13)—O(1)	1.231(4)	N(13)—O(2)	1.255(4)	N(13)—O(3)	1.284(4)

Note: #1: -x, -y, 1-z

表 3 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的部分键角

Table 3 Selected bond angles for $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(1)—Ag(1)—N(7)	109.8(11)	Ag(1a)#1—N(8)—N(7)	123.5(2)
N(1)—Ag(1)—N(8a)#1	135.6(10)	Ag(1a)#1—N(8)—N(9)	124.7(2)
N(7)—Ag(1)—N(8a)#1	113.9(11)	N(8)—N(9)—N(10)	104.9(3)
Ag(1)—N(1)—N(2)	117.8(2)	N(9)—N(10)—N(11)	124.6(3)
Ag(1)—N(1)—N(6)	129.0(2)	N(9)—N(10)—C(2)	110.1(3)
N(2)—N(1)—N(6)	112.5(3)	N(11)—N(10)—C(2)	124.8(3)
N(1)—N(2)—C(1)	105.4(3)	O(1)—N(13)—O(3)	119.3(3)
N(5)—N(4)—N(6)	124.8(3)	O(1)—N(13)—O(2)	121.8(3)
N(5)—N(4)—C(1)	125.8(3)	O(2)—N(13)—O(3)	118.9(3)
N(6)—N(4)—C(1)	109.4(3)	N(2)—C(1)—N(4)	107.7(3)
N(1)—N(6)—N(4)	105.1(3)	N(2)—C(1)—N(3)	127.7(3)
Ag(1)—N(7)—C(2)	131.7(2)	N(3)—C(1)—N(4)	124.6(3)
N(8)—N(7)—C(2)	105.8(2)	N(7)—C(2)—N(12)	128.5(3)
N(7)—N(8)—N(9)	111.8(3)	N(7)—C(2)—N(10)	107.5(3)
Ag(1)—N(7)—N(8)	122.5(2)	N(10)—C(2)—N(12)	123.8(3)

Note: #1: -x, -y, 1-z

配合物分子中含有一定数量的氢键, 如表 4 所示。其中具有 DAT 配体分子间存在的氢键, 如 N(12)—H(12A)⋯N(2); 此外多数是外界 NO_3^- 中的 O 原子和 DAT 配体中氨基 N 原子形成的分子间氢键, 如 N(3)—H(3A)⋯O(1), N(11)—H(11A)⋯O(2), N(3)—H(3B)⋯O(2) 等, 这些氢键的存在对提高配合

物稳定性有重要作用。由图 2 可以看出, 在 DAT 配体分子和 NO_3^- 离子间存在的分子间氢键作用下, 配合物形成二维层状结构, 片层之间也是通过 DAT 配体分子和 NO_3^- 离子间的分子间氢键连接起来形成晶体结构。以上分析表明, NO_3^- 离子对于目标配合物晶体结构的形成和稳定具有重要作用, 分子内及分子间氢键共同

作用,形成稳定的配合物结构。

表 4 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的部分氢键

Table 4 Selected hydrogen bonds for $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$

D—H...A	length (D—H) /Å	length (H...A) /Å	length (D...A) /Å	angle (D—H...A) /(°)
N(3)—H(3A)...O(1)	0.93	2.12	3.005	158
N(3)—H(3B)...O(1)	1.23	2.55	3.462	129
N(3)—H(3B)...O(2)	1.23	1.71	2.933	169
N(5)—H(5A)...O(3)	0.80	2.41	3.020	134
N(5)—H(5B)...O(3)	0.78	2.28	3.017	158
N(11)—H(11A)...O(2)	0.85	2.29	2.941	134
N(12)—H(12A)...N(2)	0.84	2.12	2.942	167
N(12)—H(12B)...O(1)	1.01	2.55	3.056	111
N(12)—H(12B)...O(3)	1.01	1.91	2.884	163

3.2 热行为分析

$10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时含能配合物 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可知,目标配合物的热分解行为包含一个吸热过程和一个放热过程,其吸热过程起始于 $188\text{ }^\circ\text{C}$,其尖锐吸热峰温度为 $196.2\text{ }^\circ\text{C}$,该过程为 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的晶体熔化过程。熔化后该配合物立即放热分解,放热峰出现在 $202\sim 256\text{ }^\circ\text{C}$ 之间,其放热峰温度为 $228.6\text{ }^\circ\text{C}$ 。

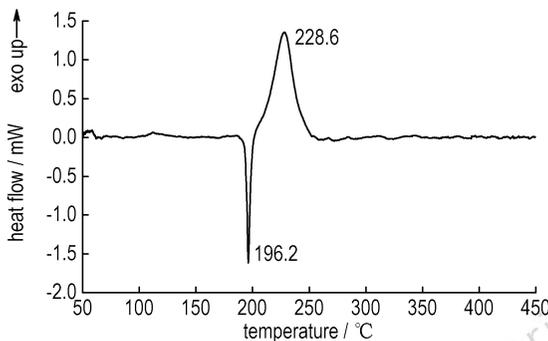


图 3 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的 DSC 曲线 ($10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)

Fig. 3 DSC curve of $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ at heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

测定 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 在 $5, 10, 15, 20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 四种线性升温速率下的 DSC 曲线,得到其在不同升温速率下放热峰的峰温数据,列于表 5。根据 Kissinger 法^[24]和 Ozawa-Doyle^[25]法计算其放热分解反应的表观活化能 E_a 和指前因子 A ,两种方法的计算公式如式(1)和式(2)所示:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A_k R}{E_k}\right) - \frac{E_k}{R T_p} \quad (1)$$

$$\log\beta + \frac{0.4567 E_a}{R T_p} = C \quad (2)$$

式中, T_p 为放热分解峰温, $^\circ\text{C}$, 由 DSC 曲线得到; R 为气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{ }^\circ\text{C}^{-1}$; β 为线性升温速率, $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; C 为常数,应用两种方法计算得到的非等温动力学参数同样列于表 5。

表 5 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的放热分解峰温度及非等温动力学参数

Table 5 Peak temperatures and non-isothermal kinetic parameters for the exothermic decomposition of $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$

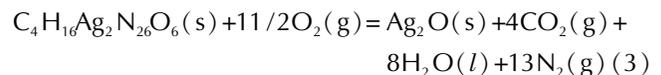
β / $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	T_p / $^\circ\text{C}$	E_k / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg(A_k/\text{s}^{-1})$	R_k	E_o / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	R_o
5	222.3					
10	228.6					
15	233.1	204.9	19.54	-0.9993	202.8	-0.9993
20	235.8					

Note: β is the heating rate; T_p is the peak temperatures; E is the apparent activation energy. A is the pre-exponential factor. R is the linear correlation coefficient. The subscript K and O represent Kissinger's method and Ozawa's method, respectively.

由表 5 可以看出,通过两种方法所计算得到的 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 表观活化能结果相近,分别为 $204.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $202.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,且可以得到其热分解的 Arrhenius 方程为: $\ln k = 19.54 - 203.9 \times 10^3 / RT$,其中 k 为非等温动力学反应速率常数。

3.3 标准生成焓及热爆炸临界温度计算

对新型含能配合物,燃烧热和生成焓是评价其含能特性的重要参数。选择 Parr 公司 1104 型氧弹,充氧 1 min,使内部气压达到 3.0 MPa ,测试条件为室温 $25\text{ }^\circ\text{C}$,相对湿度 30%,药量 500 mg 。平行测试 5 次,测定 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的定容燃烧热 (Q_v) 为 $-4177.59\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。通过其燃烧反应方程式(3)和计算式(4)得到其定压燃烧热 (ΔH) 为 $-4149.08\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。



$$\Delta H = Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (4)$$

通过已知的标准生成焓 $\Delta_f H_{298}^\ominus [\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}] = -30.54\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{298}^\ominus [\text{H}_2\text{O}, \text{l}] = -285.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{298}^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ^[26],通过下式计算 $[\text{Ag}_2(\text{DAT})_4](\text{NO}_3)_2$ 的标准生成焓为 $\Delta_f H_{298}^\ominus = 258.14\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta_f H_{298}^\ominus (\text{l}) = \Delta_f H^\ominus (\text{Ag}_2\text{O}, \text{s}) + 8\Delta_f H^\ominus (\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + 4\Delta_f H^\ominus (\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_c H^\ominus (\text{s}) \quad (5)$$

通常采用热爆炸临界温度 (T_{bp}) 来评估含能材料

的热安全性。根据热爆炸临界温度估算式^[27-29],当升温速率 $\beta \rightarrow 0$ 时,所对应的分解峰值温度可通过下式进行估算:

$$T_{pi} = T_{p0} + a\beta + b\beta^2 + c\beta^3 \quad (6)$$

式中, T_{pi} 为升温速率 β_i 时的峰温, $^{\circ}\text{C}$; a 、 b 、 c 为常数。通过待定系数拟合方程求得升温速率 $\beta \rightarrow 0$ 时对应的峰温为 $T_{p0} = 214.2$ $^{\circ}\text{C}$ 。然后根据方程(7)^[27-29],求得目标配合物的热爆炸临界温度 $T_{bp} = 224.4$ $^{\circ}\text{C}$:

$$T_{bp} = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{p0}}}{2R} \quad (7)$$

同时由下述方程可计算得到热力学参数 ΔS^{\ddagger} 、 ΔH^{\ddagger} 和 ΔG^{\ddagger} 的值^[27-29]:

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^{\ddagger}/R} \quad (8)$$

$$\Delta H^{\ddagger} = E - RT \quad (9)$$

$$\Delta G^{\ddagger} = \Delta H^{\ddagger} - T\Delta S^{\ddagger} \quad (10)$$

式中, E 为Ozawa方法计算得到的活化能, k_B 为玻尔兹曼常数, 1.381×10^{-23} $\text{J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, 6.626×10^{-34} $\text{J} \cdot \text{s}^{-1}$ 。最终计算得到的热力学参数分别为 $\Delta S^{\ddagger} = -86.54$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^{\ddagger} = 200.85$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G^{\ddagger} = 243.02$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

3.4 感度性能研究

按照 GJB5891.22-2006、GJB5891.24-2006、GJB5891.25-2006,测试[Ag₂(DAT)₄](NO₃)₂的撞击感度、摩擦感度和火焰感度。采用CGY-1型机械撞击感度仪,测试条件为药量0.02 g,压药压强39.2 MPa,落锤800 g,升降法测试[Ag₂(DAT)₄](NO₃)₂的撞击感度 H_{50} 为0,表明其对撞击钝感;采用MGY-1摆式摩擦感度仪,测试条件为药量0.02 g,摆锤1.5 kg,摆角90°,表压1.96 MPa,测试结果表明[Ag₂(DAT)₄](NO₃)₂摩擦感度发火率为40%;采用HGY-1型火焰感度仪,测试条件为药量0.02 g,压药压强58.8 MPa,标准黑药柱(WJ636)点火,升降法测试[Ag₂(DAT)₄](NO₃)₂的火焰感度 H_{50} 为0,表明其对火焰钝感。

由上述结果可知,[Ag₂(DAT)₄](NO₃)₂对外界摩擦刺激较敏感,对机械撞击和火焰刺激钝感,属于钝感含能材料。

4 结论

(1)以1,5-二氨基四唑及AgNO₃为起始原料合成新型高氮含能配合物[Ag₂(DAT)₄](NO₃)₂,收率

86%,并通过元素分析、红外光谱对其结构进行了表征。

(2)[Ag₂(DAT)₄](NO₃)₂的单晶分析结果表明,该配合物属于双核结构,中心Ag⁺和来自三个DAT分子的六个N原子配位形成畸变四面体结构,同时一个结构单元中两个Ag⁺和四个N原子形成平面六元环结构。此外分子中含有一定数量的氢键,有助于提高其结构稳定性。

(3)DSC分析表明[Ag₂(DAT)₄](NO₃)₂分解过程经历一个吸热过程和一个放热过程,放热峰温为228.6 $^{\circ}\text{C}$ 。运用Kissinger法和Ozawa-Doyle法计算得其表观活化能分别为204.9 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和202.8 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,其标准生成焓为258.14 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,热爆炸临界温度 $T_{bp} = 224.4$ $^{\circ}\text{C}$,其热力学参数分别为 $\Delta S^{\ddagger} = -86.54$ $\text{J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta H^{\ddagger} = 200.85$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; $\Delta G^{\ddagger} = 243.02$ $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

(4)感度测试表明该配合物对摩擦刺激较敏感,但对撞击和火焰刺激钝感,属于钝感含能材料。

参考文献:

- [1] Klapötke T M, Petermayer C, Piercey D C, et al. 1,3-Bis(nitroimido)-1,2,3-triazolate anion, the N-nitroimide moiety, and the strategy of alternating positive and negative charges in the design of energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(51): 20827-20836.
- [2] Klapötke T M, Stierstorfer J. The CN₇ anion[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2009, 131(3): 1122-1134.
- [3] Ye C F, Gard G L, Winter R W, et al. Synthesis of pentafluoro-sulfanylpyrazole and pentafluorosulfanyl-1,2,3-triazole and their derivatives as energetic materials by click chemistry[J]. *Organic Letters*, 2007, 9(19): 3841-3844.
- [4] Sun Q, Li Z, Xu K Z, et al. Synthesis and characterization of a new cadmium complex based on 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 67(15): 2576-2582.
- [5] Gao H X, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Review*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [6] Klapötke T M, Karaghiosoff K, Mayer P, et al. Synthesis and characterization of 1,4-dimethyl-5-aminotetrazolium 5-nitrotetrazolate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(3): 188-195.
- [7] Klapötke T M, Sabate C M, Stierstorfer J. Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(1): 136-147.
- [8] Joo Y-H, Shreeve J M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 15081-15090.
- [9] Joo Y-K, Twamley Brendan, Shreeve J M. Carbonyl and oxalyl bridged bis(1,5-diaminotetrazole)-based energetic salts[J]. *Chemistry A European Journal*, 2009, 15(36): 9097-9104.
- [10] Fischer N, Klapötke T M, Piercey D G, et al. Hydroxylammonium 5-nitriminotetrazolated[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem*, 2012, 638(2): 302-310.
- [11] Klapötke T M, Piercey D G. 1,1'-Azobis(tetrazole): a highly

- energetic nitrogen-rich compound with a N_{10} chain[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(7): 2732–2734.
- [12] Li Z M, Zhang J G, Yang W, et al. Synthesis and structure characterization of a new 1D polymeric energetic complex $[Hg(DAT)_6Cl_2]_n$ (DAT=1,5-diaminotetrazole) [J]. *Chinese Journal of Structure Chemistry*, 2013, 32(5): 653–658.
- [13] 齐书元, 张同来, 杨利, 等. 1,5-二氨基四唑及其系列化合物研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 486–490.
QI Shu-yuan, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Progress in 1,5-diamino-1H-tetrazole and its derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 486–490.
- [14] Zhai Q G, Li S N, Gao X, et al. Self-assembly of a novel 3D copper-tetrazolate supramolecular framework via interpenetration porous 2D double-layer motifs[J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2010, 13(1): 211–214.
- [15] Cui Y, Zhang J G, Zhang T L, et al. Synthesis, structural investigation, thermal decomposition mechanism and sensitivity properties of an energetic compound $[Cd(DAT)_6](ClO_4)_2$ (DAT=1,5-diaminotetrazole) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(1): 45–50.
- [16] Cui Y, Zhang T L, Zhang J G. Study on crystal structure and thermal decomposition mechanism of a novel coordination compound $[Zn(DAT)_2(H_2O)_4](PA)_2 \cdot 2H_2O$ [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2008, 33(6): 437–442.
- [17] Cui Y, Zhang J G, Zhang T L, et al. Synthesis, structural investigation and thermal analyses of a novel coordination compound $[Cd(DAT)_6](HTNR)_2 \cdot 3.5H_2O$ (DAT=1,5-diaminotetrazole) [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 889(1–3): 177–185.
- [18] 尚静, 张建国, 崔燕, 等. 含能配合物 $[Zn(DAT)_6](ClO_4)_2$ (DAT=1,5-二氨基四唑) 的合成、晶体结构及性能[J]. 化学学报, 2010, 68(3): 233–236.
SHANG Jing, ZHANG Jian-guo, CUI Yan, et al. Synthesis, crystal structure, and properties of an energetic compound $[Zd(DAT)_6](ClO_4)_2$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(3): 233–236.
- [19] Bi Y G, Feng Y A, Zhang T L, et al. Synthesis, structure, and thermal decomposition of two copper coordination compounds $[Cu(DAT)_2(PA)_2]$ and $[Cu(DAT)_2(HTNR)_2]$ with nitrogen rich 1,5-diaminotetrazole (DAT) [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2015, 68(1): 181–194.
- [20] Gálvez-Ruiz J C, Holl G, Klapötke, T. M, et al. Derivatives of 1,5'-diamino-1H-tetrazole: a new family of energetic heterocyclic-based salts[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(12): 4237–4253.
- [21] Sheldrick G M, SHELXS-97, Program for solution of crystal structures[CP], University of Gottingen, Germany, 1990.
- [22] Sheldrick G M, SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures[CP], University of Gottingen, Germany, 1997.
- [23] 齐书元, 张建国, 张同来, 等. 含能配合物 $[Mn(DAT)_6](ClO_4)_2$ 的合成、晶体结构、热行为及感度性质[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(10): 1935–1939.
QI Shu-yuan, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Synthesis, crystal structure, thermal behavior and sensitivity properties of a new energetic compound $[Mn(DAT)_6](ClO_4)_2$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(10): 1935–1939.
- [24] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 19: 1702–1706.
- [25] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data bull[J]. *Chem Soc Jpn*, 1965, 38: 1881–1886.
- [26] Li F G, Bi Y G, Zhang T L, et al. Nitrogen-rich salts based on the energetic [monoquabis(N,N-bis(1H-tetrazol-5-yl)amine)-zinc] anion: a promising design in the development of new energetic materials[J]. *Inorganic Chemistry*, 2015, 54: 2050–2057.
- [27] 胡拥鹏, 赵旭芳, 赵宁宁, 等. DNGTz 的非等温热分解动力学及热安全性[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 767–773.
HU Yong-peng, ZHAO Xu-fang, ZHAO Ning-ning, et al. Non-isothermal thermal decomposition kinetics and thermal safety of DNGTz [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 767–773.
- [28] ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, XIE Yi, et al. The estimation of critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244(2): 171–176.
- [29] Zhang Hang, Xu Kang-zhen, Gao Shuai, et al. Characterization and thermal properties of 2-(dinitromethylene)-1,3-diazacyclopentane guanidine salt [J]. *Indian Journal of Chemistry*, 2013, 52: 473–479.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Energetic Complex $[Ag_2(DAT)_4](NO_3)_2$

ZHANG Zhi-bin, XU Cai-xia, ZHANG Jian-guo, YIN Xin, YIN Lei

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: A novel energetic complex $[Ag_2(DAT)_4](NO_3)_2$ (DAT=1,5-diaminotetrazole) was synthesized by using 1,5-diaminotetrazole (DAT) and $AgNO_3$ as raw materials, and the yield was 86%. Its structure was characterized by elemental analysis and Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy. The single crystal of the target complex was cultured and its structure was determined by X-ray single-crystal diffraction instrument. Its thermal decomposition behavior was investigated by differential scanning calorimetry (DSC). Its kinetic parameters (activation energies E_k and E_o) of non-isothermal reaction were calculated by Kissinger method and Ozawa method. Its critical temperature of thermal explosion T_b was calculated. Its constant-volume energy of combustion (Q_v) was measured by using an oxygen bomb calorimeter. Its standard heat of formation was calculated. The impact, friction and flame sensitivities of the target complex were measured. Results show that the crystal of the target complex is monoclinic, space group $P21/n$ with the cell parameters of $a=6.8109(9)$ Å, $b=19.654(3)$ Å, $c=8.4510(11)$ Å, $\beta=102.590(3)^\circ$, $V=1104.1(3)$ Å³, $Z=2$, $D_c=2.228$ g·cm⁻³, $F(000)=729$. For the target complex, $E_k=204.9$ kJ·mol⁻¹, $E_o=202.8$ kJ·mol⁻¹, $T_b=224.4$ °C, $Q_v=-4177.59$ kJ·mol⁻¹, $\Delta_f H_{298}^\ominus=258.14$ kJ·mol⁻¹. The target complex is insensitive to impact and flame, but sensitive to friction.

Key words: 1,5-diaminotetrazole (DAT); energetic complex; crystal structure; thermal analysis; sensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.006