

文章编号: 1006-9941(2016)10-0953-07

5,5'-联四唑-1,1'-二氧-1,2,4-三氮唑含能离子盐的合成、表征及热行为

尚宇¹, 金波¹, 刘强强¹, 彭汝芳¹, 赵凤起², 赵钧¹, 张青春¹, 楚士晋¹

(1. 西南科技大学四川省非金属复合与功能材料重点实验室——省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010;

2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO)、1,2,4-三氮唑为原料合成了一种新的 5,5'-联四唑-1,1'-二氧-1,2,4-三氮唑(T_2 BTO)含能离子盐。采用 X-射线单晶衍射、FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR 和元素分析表征了其结构。采用差示扫描量热法(DSC)和热重-微分热重(TG-DTG)研究了其热行为。用 Kissinger 法和 Ozawa 法分别计算了其热分解动力学参数(活化能 E_a 、 E_o 、指前因子 A)。采用 WL-1 型撞击感度测试仪测定了其特性落高 H_{50} 。用 Kamlet-Jacobs 经验公式计算了其爆速(D)和爆压(p)。结果表明,该晶体属于单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 晶体学参数为 $a=15.2410(12)\text{Å}$, $b=10.5185(8)\text{Å}$, $c=7.7546(7)\text{Å}$, $V=1221.26(18)\text{Å}^3$, $D_c=1.688\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=8$ 。在 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线上, 其分解峰值温度为 519.9 K , TG 曲线上只存在一个失重阶段, 该阶段位于 $453.2\sim 523.2\text{ K}$, 失重为 90.8% , 显示其有较好的热稳定性。 $E_k=144.39\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_o=145.52\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\ln(A/\text{s}^{-1})=32.99$, $H_{50}>61.0\text{ cm}$, $D=7579\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=24.49\text{ GPa}$ 。

关键词: 1,2,4-三氮唑; 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO); 单晶结构; 热行为

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.005

1 引言

近年来,寻求新一代高能量、高安全性和环境友好型的含能化合物来替代传统的硝胺类炸药一直是含能材料领域的重要研究方向^[1-3]。芳香性的氮杂环类化合物由于含有大量的 N—N 和 C—N 键以及较大的环张力,具有非常高的正生成焓,能量输出普遍高于链状含能化合物,且芳香环特有的大 π 键结构在提高分子密度的同时也大大加强了环的稳定性,被认为是一类最具潜力的化合物^[4-12]。四唑环或者联四唑环具有较高的氮含量和热稳定性,是最具有潜力的含能骨架之一^[13-16]。实践证明,如果在四唑环或者联四唑环上引入羟基或者配位氧,将会在降低感度的同时,进一步提高目标化合物的密度,改善氧平衡^[10,17-19]。2012 年德国慕尼黑大学 Thomas M. Klapötke^[20] 等沿用 Tselinskii 等合成方法

合成了以 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵盐(TKX-50)为代表的一系列 5,5'-联四唑-1,1'-二氧盐,综合性能以 TKX-50 最优,有望替代常规式炸药黑索今(RDX)。

为了探索新的高能钝感、环境友好型的含能离子盐,本研究利用 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO)的中强酸性及 1,2,4-三氮唑的弱碱性,成功合成得到了一种新的含能离子盐—5,5'-联四唑-1,1'-二氧-1,2,4-三氮唑含能离子盐(T_2 BTO),并采用 X-射线单晶衍射、FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR 和元素分析等进行了结构表征;通过差示扫描量热法(DSC)和热重-微分热重(TG-DTG)研究了其热分解过程;利用 WL-1 型撞击感度测试仪测定了 T_2 BTO 的特性落高 H_{50} ,用 Kamlet-Jacobs 经验公式理论计算了目标产物的爆轰参数,以期应用研究提供基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

乙二醛水溶液(40%)、双氧水(30%)、浓盐酸(36%)、98%浓硫酸、盐酸羟胺、氢氧化钠、无水乙醇、 N,N -二甲基甲酰胺(DMF)、叠氮钠(NaN_3)、乙醚,上述试剂均为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂;1,2,4-三氮唑,分析纯,上海阿拉丁试剂公司。

收稿日期: 2016-03-18; 修回日期: 2016-04-12

基金项目: 国家自然科学基金(51372211),西南科技大学杰出青年基金(13zx9107)和非金属复合与功能材料重点实验室—省部共建国家重点实验室培育基地开放基金项目(14tdfk05)

作者简介: 尚宇(1990-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。

e-mail: 350389174@qq.com

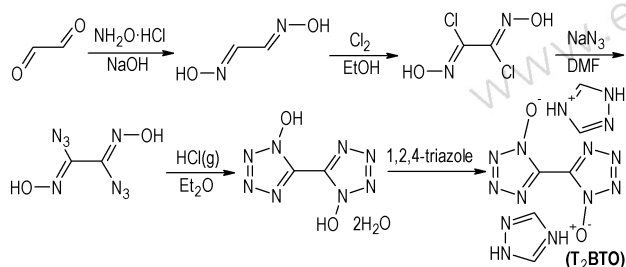
通信联系人: 金波(1982-),男,副教授,主要从事富勒烯化学和含能材料研究。e-mail: jinbo0428@163.com

美国 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外吸收光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 $400 \sim 4000 \text{ cm}^{-1}$; 单晶结构测定采用 Bruker Smart APEX II CCDX-射线面探衍射仪; 瑞士 Bruker Avance 600 型核磁共振波谱仪, 甲基硅烷(TMS)作为内标, 溶剂为 $\text{DMSO-}d_6$; 美国 TA 公司 Q200 DSC 测试仪; 美国 TA 仪器公司 SDT Q600 同步热分析仪。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

目标化合物的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of bis-1,2,4-triazolium 1H, 1'H-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (T_2BTO)

2.2.2 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO)的合成

参照文献[20]方法合成 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25°C) δ : 6.80 (s, —O—H). $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25°C) δ : 135.8 (CN_4O); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3291 (m), 1672 (m), 1377 (w), 1304 (w), 1209 (w), 1145 (m), 1020 (s), 659 (w); 元素分析 $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4$ (%): 实测值(计算值) C 11.65(11.87), H 2.91(2.65), N 54.37(54.41), 与参考文献^[20]值相吻合。

2.2.3 5,5'-联四唑-1,1'-二氧-1,2,4-三氮唑(T_2BTO)的合成

取 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO) (206 mg, 1 mmol)溶于 5 mL 蒸馏水中; 称取 1,2,4-三氮唑(138 mg, 2 mmol)溶于 3 mL 蒸馏水中,然后将 1,2,4-三氮唑水溶液在搅拌下缓慢滴加到 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物(BTO)水溶液中。滴加完毕,混合液加热回流 10 min,然后冷却到室温,无色块状晶体析出,抽滤、洗涤,自然干燥得到目标化合物(228 mg, 0.74 mmol),产率为 74.0%。 DSC ($10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$): 227.0°C (m.p.), 246.8°C (dec.); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25°C) δ : 8.89 (s, CH, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (150 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25°C) δ : 145.39 ($\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_3^+$), 135.63 (CN_4O); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3495 (vs),

3412 (vs), 3140 (s), 2923 (s), 1891 (w), 1636 (w), 1570 (w), 1428 (s), 1384 (m), 1227 (s), 1166 (w), 1040 (s), 951 (w), 906 (s), 730 (m), 637 (w), 520 (m); 元素分析 $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{14}\text{O}_2$ (%): 实测值(计算值) C 23.38(23.26), H 2.62(2.51), N 63.62(63.62)。

2.3 晶体结构测定

选取尺寸为 $0.65 \text{ mm} \times 0.25 \text{ mm} \times 0.15 \text{ mm}$ 的单晶,置于 Bruker Smart APEX II CCDX-射线面探衍射仪上,在 293 K 的温度下用 $\text{CuK}\alpha$ 射线($\lambda = 1.54184 \text{ nm}$)。用 Multi-scan 方式扫描,共收集到 3333 个数据,其中 1093 个 ($R_{\text{int}} = 0.021$) 为独立衍射点。全部强度数据均经过 L_p 因子和多次扫描吸收校正。主要原子坐标用 SHELXS-97 程序由直接法求得,其它非氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。用 SHELXL-97 程序选用各向异性参数,由全矩阵最小二乘法对非氢原子进行结构优化。所有氢原子均为理论加氢,利用几何参数对氢原子坐标进行结构优化。测试的详细晶体学参数和结构优化参数见表 1。

表 1 T_2BTO 的晶体学参数和结构优化参数

Table 1 Crystallographic data and structure determination details of T_2BTO

compound	T_2BTO
empirical formula	$\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{14}\text{O}_2$
formula mass	308.26
CCDC number	1435484
crystal size/ mm^3	$0.65 \times 0.25 \times 0.15$
crystal system	monoclinic
space group	$\text{C2}/c$
$a/\text{\AA}$	15.2410(12)
$b/\text{\AA}$	10.5185(8)
$c/\text{\AA}$	7.7546(7)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	100.767(8)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	1221.26(18)
Z	8
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.688
T/K	293
$F(000)$	640.0
R_{int}	0.0329
data	1093
restraints	0
parameters	108
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0474
$\omega R_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.1247
R_1 (all data)	0.0522
ωR_2 (all data)	0.1331

3 结果与讨论

3.1 T₂BTO 的图谱分析

采用 FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR 和元素分析对 T₂BTO 进行结构表征。FT-IR 分析表明, T₂BTO 在 3412 cm⁻¹ 处有较强的 N—H 的伸缩振动, 3140 cm⁻¹ 为三唑鎓中 C—H 的伸缩振动吸收峰, 1636 cm⁻¹ 为 C=N 伸缩振动, 1428 cm⁻¹ 为 N=N 伸缩振动, 1384 cm⁻¹ 为 C—N 伸缩振动, 1227 cm⁻¹ 为 N—O 伸缩振动吸收峰, 906 cm⁻¹ 为 C—H 的面外弯曲振动。在 ¹H NMR 谱图中, 由于 BTO²⁻ 离子中无质子, 相比 BTO 在 δ=6.80 (s, —O—H) 的单峰消失, 而 1,2,4-三氮唑阳离子只出一个单峰 δ=8.89 (s, CH, 2H)。在 ¹³C NMR 谱图中 δ=135.63 为 BTO²⁻ 阴离子中碳的化学位移, 与 BTO 碳化学位移 δ=135.8 (CN₄O) 相一致, δ=145.39 为 1,2,4-三氮唑阳离子中碳的化学位移值, 由于 BTO²⁻ 阴离子中为季碳而三氮唑阳离子中为叔碳且各自只有一种碳化学环境, 所以 BTO²⁻ 阴离子中碳信号较强且各自只有一个单峰, 与合成目标物质结构相符合。元素分析表明, 所合成的含能离子盐 T₂BTO w(C)=23.26%, w(H)=2.51%, w(N)=63.62%, 与理论值 w(C)=23.38%, w(H)=2.62%, w(N)=63.62% 基本一致。

3.2 T₂BTO 的晶体结构

化合物 T₂BTO 属于单斜晶系, C2/c 空间群, 密度为 1.688 g·cm⁻³。T₂BTO 晶体结构如图 1 所示, 由图 1 可知 T₂BTO 分子由一个 BTO²⁻ 阴离子和两个

1,2,4-三唑鎓阳离子组成离子型化合物, 分子中不含结晶水。1,1'-二羟基-5,5'-联四唑是一种中强酸, 在反应中失去了两个羟基的氢离子形成了 BTO²⁻ 阴离子。1,2,4-三氮唑是一种弱碱, 在反应中 4 位 N 原子上得到了一个氢离子, 以正一价的形式与 BTO²⁻ 阴离子形成了稳定的盐 (图 1)。

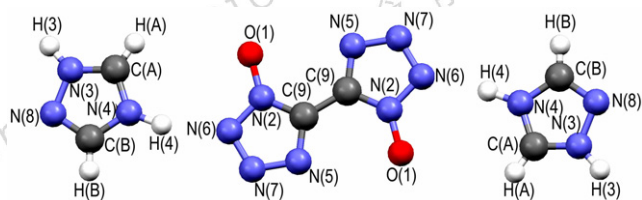


图 1 T₂BTO 的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of T₂BTO

由表 2 中键长键角数据可知, BTO²⁻ 阴离子中四唑环的 N—N 键长范围为 1.304(2)~1.340(2) Å, 介于 N—N 单键键长 (1.454 Å) 和 N=N (1.245 Å) 双键键长之间。连接两个四唑环的 C—C 单键键长 [d(C(9)—C(9)¹)=1.437(3) Å] 以及四唑环羟基 C—O 单键键长 [d(O(1)—N(2))=1.3209(17) Å] 均分别介于相应单键键长与双键键长之间。这表明 BTO²⁻ 阴离子所带的负电荷分布在整個联四唑环上形成了一个大的共轭结构, 与相关文献^[20]报道一致。同样, 三氮唑鎓阳离子的正电荷分布在整個三唑环上形成了一个共轭结构。由二面角数据可知 (见表 2), 三唑环和 BTO 环中所有原子几乎处于一个平面内, 最大二面角 [O(1)—N(2)—N(6)—N(7)] 为 179.93(16)°。

表 2 T₂BTO 部分键长、键角及二面角

Table 2 Selected bond length, angles and dihedral angle of T₂BTO

bond	length/Å	bond	angle/(°)	A—B—C—D	angle/(°)
O(1)—N(2)	1.3209(17)	O(1)—N(2)—N(6)	121.72(13)	O(1)—N(2)—N(6)—N(7)	179.93(16)
N(2)—N(6)	1.334(2)	O(1)—N(2)—C(9)	129.10(14)	O(1)—N(2)—C(9)—N(5)	-179.87(17)
N(2)—C(9)	1.338(2)	N(6)—N(2)—C(9)	109.18(14)	O(1)—N(2)—C(9)—C(9) ¹	0.1(3)
N(3)—N(8)	1.3531(19)	C(A)—N(3)—N(8)	111.43(14)	N(2)—N(6)—N(7)—N(5)	-0.3(2)
N(3)—C(A)	1.296(2)	C(A)—N(4)—C(B)	105.81(14)	N(3)—N(8)—C(B)—N(4)	0.2(2)
N(4)—C(A)	1.325(3)	C(9)—N(5)—N(7)	105.95(14)	N(6)—N(2)—C(9)—N(5)	-0.4(2)
N(4)—C(B)	1.346(2)	N(7)—N(6)—N(2)	105.93(14)	N(6)—N(2)—C(9)—C(9) ¹	179.6(2)
N(5)—N(7)	1.340(2)	N(6)—N(7)—N(5)	111.18(15)	N(7)—N(5)—C(9)—N(2)	0.2(2)
N(5)—C(9)	1.330(2)	C(B)—N(8)—N(3)	103.47(15)	N(7)—N(5)—C(9)—C(9) ¹	-179.8(2)
N(6)—N(7)	1.304(2)	N(2)—C(9)—C(9) ¹	124.83(18)	N(8)—N(3)—C(A)—N(4)	0.0(2)
N(8)—C(B)	1.300(2)	N(5)—C(9)—N(2)	107.76(15)	C(9)—N(2)—N(6)—N(7)	0.4(2)
C(9)—C(9) ¹	1.437(3)	N(5)—C(9)—C(9) ¹	127.41(19)	C(9)—N(5)—N(7)—N(6)	0.0(2)
		N(3)—C(A)—N(4)	107.55(15)	C(A)—N(3)—N(8)—C(B)	-0.1(2)
		N(8)—C(B)—N(4)	111.73(16)	C(A)—N(4)—C(B)—N(8)	-0.2(2)
				C(B)—N(4)—C(A)—N(3)	0.1(2)

分子中氢键信息如表 3 所示, 分子内存在许多分子内及分子间氢键作用, 形成三维空间层状结构, 图 2 为沿 b 轴的晶胞堆积图。通过对 T_2 BTO 结构的分析, 整个分子处于公平面结构且形成一个较大的共轭体系, 这与含能离子盐具有较好的热稳定性和较低的撞击感度相吻合。

表 3 T_2 BTO 的氢键

Table 3 Hydrogen bonds for T_2 BTO

D—H...A	$d(D-H)$ /Å	$d(H...A)$ /Å	$d(D...A)$ /Å	$\angle DHA$ /(°)
C(A)—H(A)...N(8)1#	0.930	2.441	3.221	141.46
C(B)—H(B)...N(7)2#	0.930	2.693	3.342	127.50
N(3)—H(3)...O(1)3#	0.940	1.830	2.701	152.78
N(3)—H(3)...N(5)3#	0.940	2.351	2.917	118.32
N(4)—H(4)...O(1)	1.027	1.616	2.620	164.43
N(4)—H(4)...N(2)	1.027	2.433	3.434	164.41
N(4)—H(4)...N(6)	1.027	2.642	3.442	134.69

Note: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms:

1# $-x+1/2, -y-1/2, -z+3/2$; 2# $-x+1, -y+1, -z+1$;

3# $-x+1/2, y+1/2, -z+3/2$.

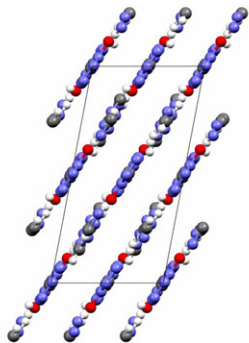


图 2 沿 b 轴方向 T_2 BTO 的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram of T_2 BTO viewed down the b axis

3.3 T_2 BTO 的热稳定性

采用 DSC 研究了 T_2 BTO 的热稳定性 (N_2 气氛, 样品量约为 1 mg, 升温速率 $10 K \cdot \min^{-1}$), 其 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可知, T_2 BTO 在峰值温度为 $500.2 K$ 处有一个向下的熔化吸热峰, 在 $519.9 K$ 处有一个尖锐的放热峰, 说明具有较好的热稳定性, 热稳定性高于 RDX ($483.2 K$)、CL-20 ($488.2 K$) 等传统含能材料。峰形窄而尖, 说明在该分解范围内发生了剧烈的热分解反应。在同样测试条件下其 TG-DTG 曲线如图 4 所示, 该化合物只存在一个失重阶段, 该阶段位于 $453.2 \sim 523.2 K$, 失重为 90.8% , 整个失重阶段目标化合物几乎完全分解。

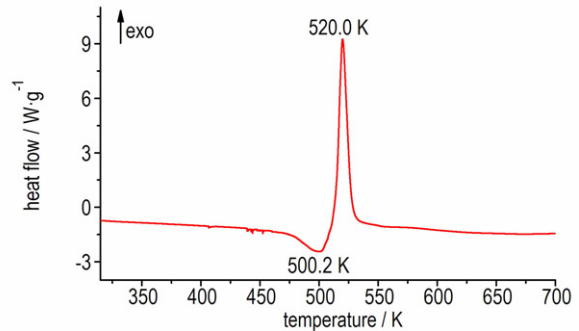


图 3 T_2 BTO 的 DSC 曲线 ($10 K \cdot \min^{-1}$, N_2 气氛)

Fig. 3 DSC curve of T_2 BTO ($10 K \cdot \min^{-1}$, N_2 atmosphere)

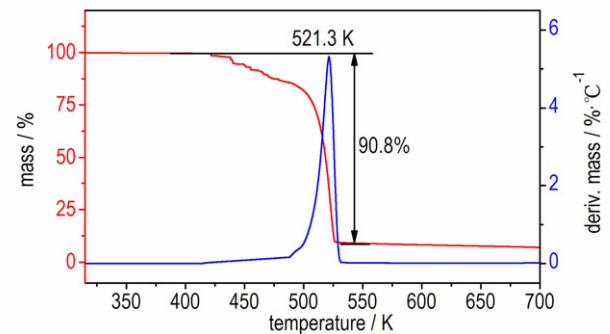


图 4 T_2 BTO 的 TG-DTG 曲线 ($10 K \cdot \min^{-1}$, N_2 气氛)

Fig. 4 TG-DTG curves of T_2 BTO ($10 K \cdot \min^{-1}$, N_2 atmosphere)

3.4 T_2 BTO 热分解动力学

为研究 5, 5'-联四唑-1, 1'-二氧-1, 2, 4-三氮唑 (T_2 BTO) 的热分解反应动力学, 得到其热分解动力学参数, 利用美国 TA 公司 Q200 DSC 测试仪对 T_2 BTO 进行 DSC 曲线分析, 实验气氛为高纯 N_2 , 样品量约为 1 mg, 升温速度分别为 $5, 10, 15, 20 K \cdot \min^{-1}$, 温度范围为 $313.2 \sim 623.2 K$, 见图 5。

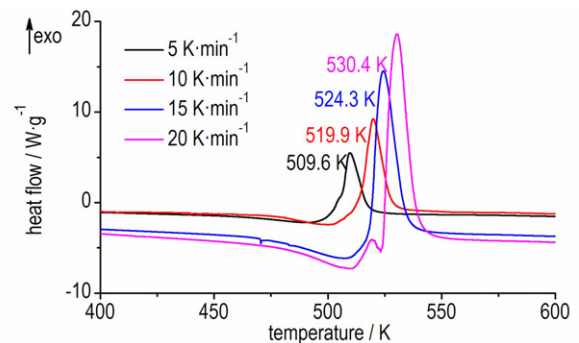


图 5 不同升温速率下 T_2 BTO 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curves of T_2 BTO at different heating rates

由图 5 可知, 随着升温速率的增加 T_2 BTO 的 DSC

曲线明显发生右移,分解温度也随之增高。根据表4中不同升温速率所对应的峰值温度 T_p ,利用多重扫描速率法(Kissinger法^[21](方程1)和Ozawa法^[22](方程2))进行拟合计算。

Kissinger方法计算式为:

$$\ln[\beta/T_{p2}] = \ln[AR/E_a] - [E_a/RT_p] \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $K \cdot \text{min}^{-1}$; T_p 为分解峰温, K ; E_a 为表观活化能, $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{K}^{-1} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

表4 Kissinger法和Ozawa法得到的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters obtained by Kissinger and Ozawa method

$\beta/K \cdot \text{min}^{-1}$	T_p/K	Kissinger method			Ozawa method	
		$E_k/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln A$	r	$E_o/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
5	509.6	144.39	32.99	0.9934	145.52	0.9941
10	519.9					
15	524.3					
20	530.4					

3.5 T_2 BTO的爆轰性能

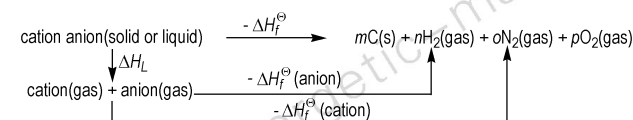
爆速和爆压是衡量含能材料的重要参数指标之一。采用经验公式Kamlet-Jacobs(方程3,方程4)^[23]计算 T_2 BTO的爆速和爆压:

$$D = 1.01 (N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.3p) \quad (3)$$

$$p = 1.558 \rho^2 N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2} \quad (4)$$

式中, D 为爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为爆压, GPa ; ρ 为单晶密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; N 为每克炸药爆轰生成气体的摩尔数, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; \bar{M} 为气体产物的平均摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q 为每克炸药的爆轰化学能, $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

根据Kamlet-Jacobs方程,为获得爆压、爆速等爆轰参数值,首先运用Born-Haber循环^[24](图6)计算得到目标化合物的标准摩尔生成焓。



Scheme 2 Born-Haber circle of ionic salt

根据该循环体系, T_2 BTO的标准摩尔生成焓可用方程(5)^[24]计算得到

$$\Delta H_f^0(\text{ionic salt}, 298 \text{ K}) = \Delta H_f^0(\text{anion salt}, 298 \text{ K}) + \Delta H_f^0(\text{cation salt}, 298 \text{ K}) - \Delta H_L \quad (5)$$

式中, $\Delta H_f^0(\text{cation}, 298 \text{ K})$ ^[16]和 $\Delta H_f^0(\text{anion}, 298 \text{ K})$ ^[20]

Ozawa方法计算式为:

$$\lg \beta = C - 0.4567 E_a / RT \quad (2)$$

式中, $C = \lg[AE_a/RTG(\alpha)] - 2.315$,其中 $G(\alpha)$ 为机理函数的积分式。

分别对 $\ln(\beta/T_{p2}) - 1/T_p \times 10^3$ 和 $\lg \beta - 1/T \times 10^3$ 作线性回归分析,由直线的斜率分别计算出 T_2 BTO的活化能 E_a ,由Kissinger法和截距计算出其指前因子 $\ln A$,具体数据见表4。可知,Ozawa法与Kissinger法的计算结果一致。

分别为阳离子和阴离子的生成焓,可由文献得到; ΔH_L 为离子盐的晶格能;对于1:2型离子盐,考虑到阳离子和阴离子非线性性质, ΔH_L 由方程(6)^[23-24]得到:

$$\Delta H_L = U_{\text{POT}} + [P(n_M/2 - 2) + q(n_X/2 - 2)] RT \quad (6)$$

式中, n_M 和 n_X 分别由离子 M_p^+ 和 X_q^- 的性质决定; P, Q 分别为阴阳离子电荷数; R 为气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T 为温度单位为 K ,对于单原子离子取3,线型多原子离子取5,非线性多原子离子取6。 $U_{\text{POT}}(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$ 可由方程(7)^[23-24]得到:

$$U_{\text{POT}} = 8375.6 (r/M)^{1/3} - 178.8 \quad (7)$$

式中, M 为离子盐的分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ 为单晶密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。综合以上各式,Kamlet-Jacobs公式中相关参数及该离子盐的爆速及爆压详见表5。由表5可知, T_2 BTO的爆速为 $7579 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为 24.49 GPa ,其爆速爆压大于传统含能材料TNT^[25](爆速 $6881 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 19.5 GPa)。

表5 Kamlet-Jacobs公式中参数的计算结果

Table 5 Calculation of the parameters in the Kamlet-Jacobs equation

M $/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	ρ $/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	N $/\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$	\bar{M} $/\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	ΔH_f $/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	D $/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p $/\text{GPa}$
308.26	1.688	0.036	21.45	952.79	7579	24.49

为了进一步研究 T_2 BTO在储存和使用过程中的

稳定性,依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》撞击感度测试方法 602.2,采用 WL-1 型撞击感度测试仪测定 T₂BTO 的特性落高 H₅₀,药量 30 mg,落锤质量为 10 kg。测试结果表明,与传统的含能材料如 RDX^[26] (H₅₀=7.6 cm)、HMX^[26] (H₅₀=7.1 cm) 及新型离子化合物 TKX-50^[27] (H₅₀=20.4 cm) 相比,T₂BTO (H₅₀>61.0 cm) 较钝感,是一种潜在的钝感含能材料。

4 结 论

(1) 以 5,5'-联四唑-1,1'-二羟基二水合物 (BTO)、1,2,4-三氮唑为原料合成了一种新型含能离子盐——5,5'-联四唑-1,1'-二氧-1,2,4-三氮唑盐。通过 X-射线单晶衍射、FT-IR、¹H NMR、¹³C NMR 和元素分析进行了结构表征。

(2) 采用 DSC、TG-DTG 研究了其热力学性质,其分解峰值温度为 519.9 K,具有较好的热稳定性;并用 Kissinger 法和 Ozawa 法分别计算了其热分解动力学参数,活化能分别为 144.39 和 145.52 kJ·mol⁻¹,指前因子 lnA=32.99。

(3) 采用 WL-1 型撞击感度测试仪测定 T₂BTO 的特性落高 H₅₀>61.0 cm。Kamlet-Jacobs 公式计算其爆速为 7579 m·s⁻¹,爆压为 24.4 GPa。

参考文献:

- [1] Dippold A A, Klapötke T M. A study of dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and derivatives: design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of N-oxides[J]. *J Am Chem Soc*, 2013, 135 (26): 9931-9938.
- [2] SONG Jin-hong, ZHOU Zhi-ming, Dong Xiao, et al. Super-high-energy materials based on bis(2,2-dinitroethyl) nitramine [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(7): 3201-3209.
- [3] Thottempudi V, Gao Hai-xiang, Shreeve J M. Trinitromethyl-substituted 5-nitro-or 3-azo-1,2,4-triazoles: synthesis, characterization, and energetic properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(16): 6464-6471.
- [4] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 不敏感四唑非金属含能离子化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 805-811. BI Fu-jian, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Review on insensitive non-metallic energetic ionic compounds of tetrazolate anions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 805-811.
- [5] 刘晓建, 张慧娟, 林秋汉, 等. 唑类含能离子化合物的合成研究[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 6-10. LIU Xiao-jian, ZHANG Hui-juan, LIN Qiu-han, et al. Progress of study on the synthesis of azole energetic ionic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(1): 6-10.
- [6] Thottempudi V, Shreeve J M. Synthesis and promising properties

- of a new family of high-density energetic salts of 5-nitro-3-trinitromethyl-1H-1,2,4-triazole and 5,5'-bis(trinitromethyl)-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133(49): 19982-19992.
- [7] Gao Hai-xiang, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(11): 7377-7436.
 - [8] Klapötke T M, Sabaté C M. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts: a new family of insensitive energetic materials[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(5): 1750-1763.
 - [9] Klapötke T M, Sabaté C M. Bistetrazoles: nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds[J]. *Chem Mater*, 2008, 20(11): 3629-3637.
 - [10] Göbel M, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. Nitrotetrazolate-2 N-oxides and the strategy of N-oxide introduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(48): 17216-17226.
 - [11] Joo Y H, Shreeve J M. High-density energetic mono-or bis(oxy)-5-nitroiminotetrazoles[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49(40): 7320-7323.
 - [12] Thottempudi V, Shreeve J M. Synthesis of trinitromethyl-and dinitromethyl-substituted azoles using nitrate salts in sulfuric acid[J]. *Synthesis*, 2012, (8): 1253-1257.
 - [13] Tao Guo-hong, Guo Yong, Parrish D A, et al. Energetic 1,5-diamino-4H-tetrazolium nitro-substituted azolates [J]. *J Mater Chem*, 2010, 20(15): 2999-3005.
 - [14] Gálvez-Ruiz J C, Holl G, Karaghiosoff K, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole: a new family of energetic heterocyclic-based salts[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44(12): 4237-4253.
 - [15] Zhang Qing-hua, Zhang Jia-heng, Parrish D A, et al. Energetic N-trinitroethyl-substituted mono-, di-, and triaminotetrazoles [J]. *Chem Eur J*, 2013, 19(33): 11000-11006.
 - [16] Srinivas D, Ghule V D, Muralidharan K, et al. Tetraanionic nitrogen-rich tetrazole-based energetic salts [J]. *Chem Asian J*, 2013, 8: 1023-1028.
 - [17] TANG Yong-xing, YANG Hong-wei, SHEN Jian-hua, et al. 4-(1-Amino-5-aminotetrazolyl) methyleneimino-3-methylfuroxan and its derivatives: synthesis, characterization, and energetic properties[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014(7): 1231-1238.
 - [18] Fischer D, Klapötke T M, Reymann M, et al. Synthesis of 5-(1H-tetrazolyl)-1-hydroxy-tetrazole and energetically relevant nitrogen-rich ionic derivatives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 550-557.
 - [19] Churakov A M, Tartakovsky V A. Progress in 1,2,3,4-tetrazine chemistry[J]. *Chem Rev*, 2004, 104(5): 2601-2616.
 - [20] Fischer N, Klapötke T M, Reymann M, et al. Nitrogen-rich salts of 1H,1'H-5,5'-bitetrazole-1,1'-diol: energetic materials with high thermal stability[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2013, 2013(12): 2167-2180.
 - [21] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.
 - [22] Ozawa T. Kinetics of non-isothermal crystallization[J]. *Polym*, 1971, 12(3): 150-158.
 - [23] Kamlet M J, Ablard J E. Chemistry of detonations. II. Buffered equilibria[J]. *J Chem Phys*, 1968, 48: 36-42.
 - [24] Jenkins H D B, Tudela D, Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(9): 2364-2367.
 - [25] BIAN Cheng-ming, DONG Xiao, ZHANG Xiu-hui, et al. The unique synthesis and energetic properties of a novel fused heterocycle: 7-nitro-4-oxo-4,8-dihydro-[1,2,4] triazololo [5,1-d] [1,

- 2,3,5] tetrazine 2-oxide and its energetic salts [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(7): 3594–3601.
- [26] Wang R, Xu H, Guo Y, et al. Bis [3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: Synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(34): 11904–11905.
- [27] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(38): 20418–20422.

Synthesis, Characterizations and Thermal Behavior of Bis-1,2,4-triazolium 1H, 1'H-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate

SHANG Yu¹, JIN Bo¹, LIU Qiang-qiang¹, PENG Ru-fang¹, ZHAO Feng-qi², ZHAO Jun¹, ZHANG Qing-chun¹, CHU Shi-jin¹

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new energetic ionic salt bis-1,2,4-triazolium 1H,1'H-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (T₂BTO) was synthesized by using 1H,1'H-5,5'-bistetrazole-1,1'-diol dihydrate (BTO) and 1,2,4-triazole as starting materials. Its structure was characterized by X-ray single crystal diffraction, FT-IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and elemental analyses. Its thermal behavior was studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG). Its kinetic parameters of thermal decomposition (activation energy E_a , E_o and pre-exponential factor A) were calculated by Kissinger's and Ozawa's method. The characteristic drop height of impact sensitivity (H_{50}) was determined by WL-1 type impact sensitivity test instrument. Its detonation velocity (D) and detonation pressure (p) were calculated by Kamlet-Jacobs empirical formula. Results show that the crystal of T₂BTO is monoclinic, space group $C2/c$ with crystal parameters of $a=15.2410(12)$ Å, $b=10.5185(8)$ Å, $c=7.7546(7)$ Å, $V=1221.26(18)$ Å³, $\rho=1.688$ g · cm⁻³, $Z=8$. Its thermal decomposition temperature on DSC curve at 10 K · min⁻¹ is 519.9 K, there is only one stage on TG curve with a mass loss of 90.8 % between 453.2 K and 523.2 K, revealing a better thermal stability. $E_k=144.39$ kJ · mol⁻¹, $E_o=145.52$ kJ · mol⁻¹, $\ln(A/s^{-1})=32.99$, $H_{50}>61.0$ cm, $D=7579$ m · s⁻¹, $p=24.49$ GPa.

Key words: 1,2,4-triazolium; 1H,1'H-5,5'-bistetrazole-1,1'-diol dehydrate (BTO); single crystal; thermal behavior

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.005