

文章编号: 1006-9941(2011)05-0588-09

一类重要含能材料: 5-取代四唑含能金属配合物

舒远杰¹, 李华荣¹, 高晓敏¹, 殷明¹, 熊鹰¹, 李寅川²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 分类综述了 5-取代四唑金属含能配合物(TEMCS)的合成及研究进展。目前,国内外关于 TEMCS 的研究不多,其中以 5-氰基四唑(CT)、5-硝基四唑(NT)、5-氨基四唑(AT)为配体的 TEMCS 因其优越的性能和突出的特点,成为含能材料领域研究的重要方向。经过调研、分析,得出如下结论:① TEMCS 的合成步骤较少,反应条件温和、易于操作和控制、产率高,且环境友好,但对其结构与性能的研究较困难,特别是对其固态摩尔生成焓的探究没有文献报道;② 可通过改变外阳离子或中心金属离子、调控配合物分子中配体数目、调控合成过程等方式寻找性能优良的 TEMCS;③ 通过有目的的设计和选择合适的配体与金属离子以及控制反应条件等因素来系统研究配合物的结构与性能,对指导实验研究具有重要意义。

关键词: 有机化学; 含能材料; 5-取代四唑金属含能配合物(TEMCS); 四唑配体; 综述

中图分类号: TJ55; TQ563; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.024

1 引言

含能金属配合物(EMCs)是一类具有强爆炸性的配合物。大多数 EMCs 由强还原性高氮配体与金属离子形成的配合物阳离子通过静电作用与强氧化性外阴离子(如 ClO_4^- 、 NO_3^- 等)相结合而形成^[1-2](图 1 和表 1 的化合物 1~4)。近年,美国 Huynh^[3-8]等设计出了配合物阴离子与外阳离子结合而形成的配合物(图 2, 表 1 的化合物 2~18)。四唑类高氮杂环分子是一类非常优良的含能配体^[9-11]。若将爆炸性基团如硝基、氨基、氰基等引入四唑环上^[12],可进一步提高配合物的氮含量、增加配体的配位能力、改善配位方式的多样性。

5-取代四唑是最容易得到的四唑衍生物^[13](图 3a,3b,3c),其中 5-氰基四唑(CT)、5-硝基四唑(NT)、5-氨基四唑(AT)最为典型^[11]。四唑类高氮杂环金属配合物(TEMCS)具有氮含量高、碳氢含量低、密度高、较容易达到氧平衡(OB)、安定性好等优点^[1-11,14-16](表 1)。尤其是不含有毒金属(铅、汞等)的环境友好的 TEMCS 可用作各种武器弹药的起爆药、推进剂的含能催化剂等^[17],是起爆药研究领域的重要

发展方向,在国防领域具有重要的应用前景^[10,18]。此外,TEMCS 还可用于民用领域如烟火制品的成分^[19]、半导体纳米粒^[20]、超低密度纳米结构金属泡沫材料的引发物^[21]、气体贮藏^[22]及抗癌剂^[23]等。目前,国外仅美国^[1-8]、俄罗斯^[24-28]、德国^[29-34]、印度^[35-42]等对 TEMCS 进行了研究,主要集中在制备和表征方面,而对其爆炸性能、结构与性能的关系等研究得非常少。国内张建国^[43-49]、盛涤伦^[50-51]等也开展了 TEMCS 的合成及少量理论研究。

本文重点介绍以 NT 为配体的高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)系列及以 AT 为配体的最重要的两类 5-取代 TEMCS 的国内外合成研究进展,并进行了展望。

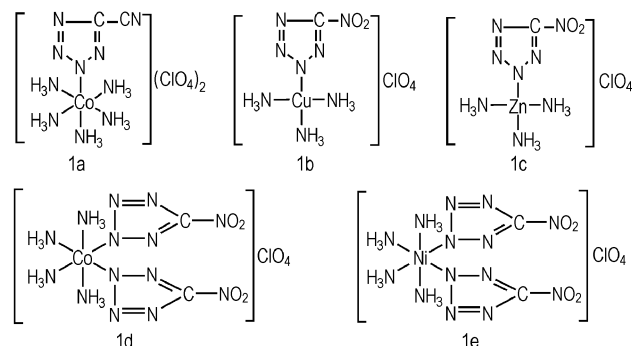


图 1 以 NT 为配体金属配合物的结构示意图(a、b、c、d、e 分别代表 CP、MNCuP、MNZnP、BNCP、BNNP)

Fig. 1 Structures of metal complexes with NT ligands(a, b, c, d and e are CP, MNCuP, MNZnP, BNCP, BNNP, respectively)

收稿日期: 2011-06-21; 修回日期: 2011-07-04

基金项目: 中国工程物理研究院“双百人才工程”基金(ZX03010)和中俄国际合作项目(No. 10610194; No. 11011120241/A0401)

作者简介: 舒远杰(1969-),男,博士,研究员,主要从事含能材料的合成与理论研究工作。e-mail: syjfree@sohu.com

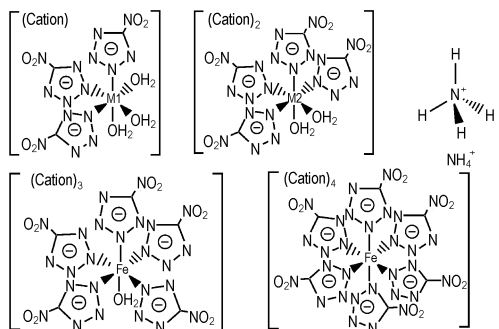


图2 以 NT 为配体的配阴离子型配合物^[3-8]
 (Cation = NH₄⁺ 或 Na⁺; M1 = Fe^{II} 或 Co^{II}; M2 = Ni^{II}, Fe^{II} 或 Cu^{II})
Fig. 2 Complexes with NT coordination complex anions
 (Cation = NH₄⁺ or Na⁺; M1 = Fe^{II} or Co^{II}; M2 = Ni^{II}, Fe^{II} or Cu^{II})

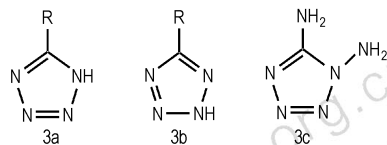


图3 5-取代四唑的结构示意图(R = —CN, —NO₂, —NH₂ 等)
Fig. 3 Structures of 5-substituted tetrazoles
 (R = —CN, —NO₂, —NH₂ etc)

2 以 CT 为配体——CP 系列的 TEMCs

20 世纪 70 年代,美国 Sandia 国家实验室探索新型高能安全钝感起爆药,获得了爆炸性能较好的高氯酸·五氨·2-(5-氰基四唑)合钴(III)(CP)(图 1a)。

表 1 新型四唑类 EMCs 与 Pb(N₃)₂ 及斯蒂芬酸铅(LS)的物理性质、感度和爆炸特性比较^[3-8]

Table 1 Comparison of physical properties, sensitivity and explosion performance of novel TEMCs with that of lead azide and lead styphnate

compounds	$\rho/g \cdot cm^{-3}$	$T_d/^\circ C$	$D/km \cdot s^{-1}$	S_I/cm	S_F/g	S_S/J	OB/%	C/%	H/%	N/%	yield/%
1	1.98	224	/	5	15	0.0689	-16.40	7.69	2.82	53.81	91
2	2.08	228	/	10	2000	3.125	-23.27	8.73	2.91	65.16	94
3	2.03	194	/	5	<10	0.0375	-20.58	8.42	2.81	58.95	93
4	2.14	232	/	5	<10	0.0312	-20.40	8.35	2.78	58.43	94
5	2.10	261	/	15	4200	>0.36	0	7.67	2.13	47.67	95
6	2.04	270	6.74	22	800	>0.36	0	7.61	2.11	47.37	91
7	2.15	255	/	14	36	>0.36	5.05	7.58	1.26	44.22	94
8	/	264	/	>0	<500	>0.36	5.02	7.53	1.26	43.94	92
9	2.20	255	7.14	25	2800	>0.36	-2.74	8.22	2.06	52.75	96
10	2.44	270	7.02	18	1500	>0.36	-2.73	8.18	2.04	52.50	93
11	2.0	265	7.39	12	500	>0.36	-2.70	8.11	2.03	52.07	93
12	2.25	250	/	12	20	>0.36	5.39	8.08	0.67	47.15	92
13	/	265	/	>0	<500	>0.36	5.36	8.04	0.67	46.92	90
14	2.14	259	/	12	40	>0.36	5.32	7.98	0.66	46.55	94
15	2.34	253	/	10	1300	>0.36	-4.58	8.60	2.01	56.17	92
16	2.38	252	/	8	17	>0.36	5.61	8.42	0.28	49.10	/
17	2.45	252	/	8	800	>0.36	-5.91	8.87	1.97	58.63	94
18	2.47	250	/	6	12	>0.36	5.77	8.66	0	50.49	/
Pb(N ₃) ₂	4.8	315	5.5	10 ^[12]	6	0.0047	0	0	0	16.85	/
LS	3.0	282	5.2	14	40	0.0002	5.33	15.99	0.22	9.33	/

Note: T_d is decomposition temperature from DSC ($\beta=5^\circ C$); D is detonation velocity, S_I is impact sensitivity, S_S is spark sensitivity, S_F is friction sensitivity; oxygen balance (OB) is an index of the deficiency or excess of oxygen in a compound required to convert all C to CO, all H to H₂O, all alkaline metal to A₂O, and all transition metals to metal oxides; C is carbon; H is hydrogen; N is nitrogen. Compounds 1~4 are [Cu^{II}(DAT)₃H₂O](ClO₄)₂, [Cu^{II}(DAT)₅NO₃](NO₃)₂, [Fe^{II}(DAT)₆](ClO₄)₂, [Cu^{II}(DAT)₆](ClO₄)₂, respectively. The formulas of compounds 5~8 are (Cat)[M^{II}(NT)₃(H₂O)₃], where Cat and M1 are NH₄⁺ and Fe^{II}, NH₄⁺ and Co^{II}, Na⁺ and Fe^{II}, Na⁺ and Co^{II}, respectively. The formulas of compounds 9~14 are (Cat)2[M^{II}(NT)₄(H₂O)₂], where Cat and M2 are NH₄⁺ and Fe^{II}, NH₄⁺ and Ni^{II}, NH₄⁺ and Cu^{II}, Na⁺ and Fe^{II}, Na⁺ and Ni^{II}, Na⁺ and Cu^{II}, respectively; 15~18 are (NH₄)₃[Fe^{II}(NT)₅H₂O], (Na)₃[Fe^{II}(NT)₅H₂O], (NH₄)₄[Fe^{II}(NT)₆] and (Na)₄[Fe^{II}(NT)₆], respectively.

其合成步骤分为^[52](图 4): (1) 高氯酸水合五氨络钴(III)APCP 的合成; (2) CT 的合成; (3) CP 的合成。
 差示扫描量热法(DSC, 升温速率 5 °C · min⁻¹)测试

CP 的放热峰值为 284 °C, 与几种常规炸药(如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)等)相容性好^[29], 与铝、不锈钢、镍-铬以及钨也相容, 但是与黄铜和紫铜不相容。CP 既具

起爆药特征,又可做猛炸药使用,用明火不易点燃,100~200目CP的摩擦感度(9.0℃,2.0MPa)为60%(相同条件下RDX为24%),撞击感度(5kg,25cm)32%(相同条件下RDX为50%),爆发点356℃(5s),故CP是一种安全钝感性能良好的起爆药^[53]。

自1979年以来,CP已开始用于美国能源部(DOE)的武器系统、油田作业、美国海军导弹的雷管中等。然而在合成CT的过程中使用剧毒物KCN,反应中转化成(CN)₂,制备工艺复杂,生产过程不易控制^[10],易造成人员伤害和环境污染,CP已经难以满足现代绿色起爆药的要求,因而其广泛应用受到极大限制。

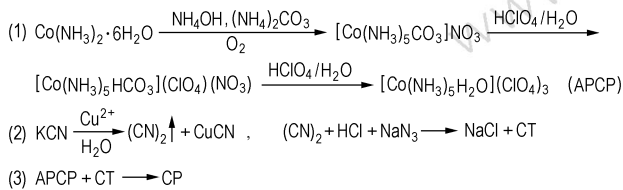


图4 CP的合成路线

Fig. 4 Synthetic route of CP

3 以NT为配体——BNCP系列的TEMCS

将硝基引入四唑环可大幅提高密度和能量^[12]。NT环上的H容易失去,因而NT大多以盐或配合物形式存在,其结构与性能等方面的研究仍处在理论阶段^[42]。根据配位方式的不同,NT配合物可分为配阳离子型和配阴离子型,配阳离子型即配体与中心离子配合形成的一个大的配位阳离子与外界阴离子作用而形成的配合物,配阴离子型则正好相反。

3.1 配阳离子型NT配合物

配阳离子型NT配合物中研究最多的是BNCP(图1d),BNCP结构与CP类似,比CP更容易完成燃烧转爆轰(DDT)过程,雷管壳不需特殊材料,甚至在塑料管壳中都可以完成DDT过程,有更大的能量输出,机械感度高于CP,而低于Pb(N₃)₂。近年,盛涤伦^[50]报道了BNCP的合成(图5)和主要性能。

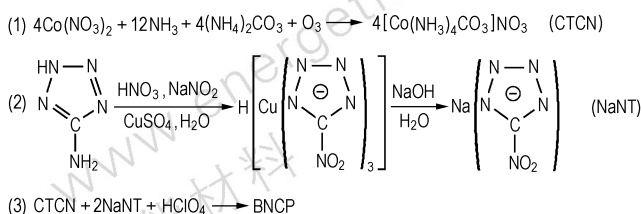


图5 BNCP的合成路线

Fig. 5 Synthetic route of BNCP

张蕊^[54]和周建华^[55]等研究了BNCP的热性能,

并与Pb(N₃)₂、CP、苯并三氧化咪唑(BTF)和超细六硝基萘(HNS-IV)进行了对比,结果表明,BNCP的热分解温度低于Pb(N₃)₂和CP,但其表观活化能大于二者。BNCP在温度低于90℃的条件下,具有良好的热安定性,可以长期放置。

2005年,Talawar^[39]等以BNCP为模板合成了高氯酸·四氨·双-(5-硝基-2H-四唑-N²)合钴(III)或镍(III)(BNCP、BNNP)(图1d,图1e)、高氯酸·三氨·(5-硝基-2H-四唑-N²)合铜(II)或锌(II)(MNCuP、MNZnP)(图1b,图1c,图6),他们报道的BNCP、BNNP及MNCuP的热分解温度在260~278℃,而MNZnP则为150℃。这些配合物的撞击感度为30~36cm(表2)。BNCP/BNNP所具有的热性能和物化特性使其有可能应用于未来的起爆装置实现其燃烧转爆轰。

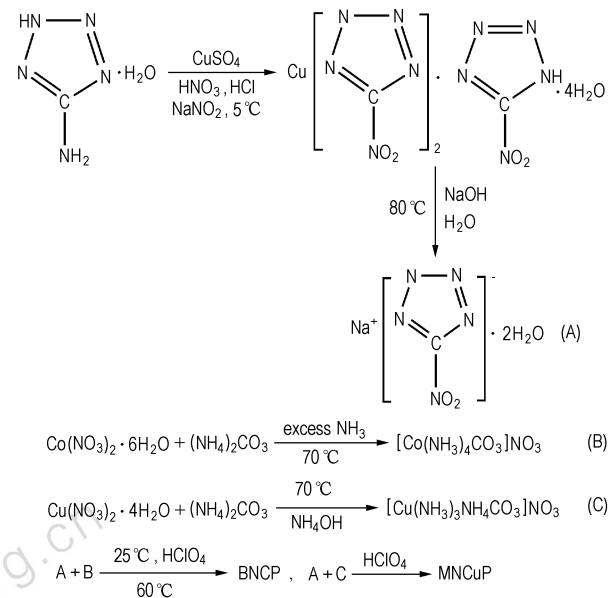


图6 BNCP和MNCuP的合成路线

Fig. 6 Synthetic route of BNCP and MNCuP

总结BNCP系列配合物的合成路线,其步骤可分为三步:(1)硝基四唑钠盐(A或NaNT)的制备;(2)[M^{III}(NH₃)₄CO₃]₂NO₃或[M^{II}(NH₃)₃NH₄CO₃]₂NO₃的制备;(3)BNCP等的制备。其中M^{III}=Co^{III}或Ni^{III};M^{II}=Cu^{II}或Zn^{II}。笔者认为,可按照上述思路设计并尝试合成以Fe^{II}、Mn^{II}等为配位中心离子,以-NO₃⁻或Cl⁻等为外阴离子的配阳离子型配合物。

3.2 配阴离子型NT配合物

目前仅Los Alamos国家实验室的Huynh等^[2-8,42]报道了通式为(Cat)^{z+}[M¹⁺(NT)_x(H₂O)_y]⁻(图2、图

7)的配阴离子型 NT 配合物,这是一类新颖的含能化合物^[3-4],物理性质、感度及爆炸性能测试(表 1,5~18 号分子)的结果表明:(1) 这些配合物都具有较好的热稳定性,静电感度低,撞击感度与斯蒂芬酸铅类似;(2) 在 NT 数目相同的情况下,以 NH₄⁺ 为外阳离子的配合物的摩擦感度最低,以 Na⁺ 为外阳离子的配合物的摩擦感度与斯蒂芬酸铅类似;(3) 在外阳离子相同的情况下,NT 数目越多的配合物感度越高且爆炸性能越好。

根据上述报道,(Cat)^{z+}[M1²⁺(NT)_x⁻(H₂O)_y]型配合物的合成方法与 BNCP 等类似,操作简单,反应条件温和、反应物、溶剂(水或无水乙醇)容易得到,晶体密度高、火焰感度、摩擦感度和撞击感度均较低,且环境友好。Huynh 等^[2-8,42]通过控制 NT 数目或改变外阳离子的方法制备出了一系列 TEMCs。笔者认为可参照这个方法,设计以更多阳离子如 K⁺、Rb⁺、Cs⁺、Zn²⁺ 等为外阳离子的 TEMCs 配合物及通过调控

反应条件的方式,合成新的 TEMCs,并对目标产物的晶体结构、物理化学性能及爆炸性能进行研究,有助于找到更多的性能优良的 TEMCs。

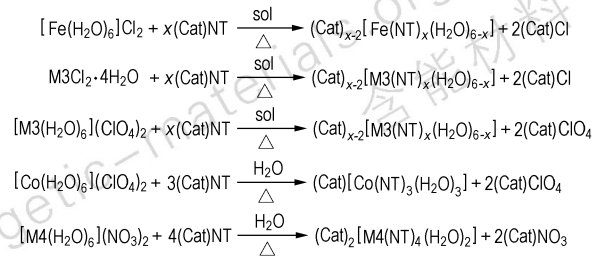


图 7 (Cat)^{z+}[M1²⁺(NT)_x⁻(H₂O)_y]的合成路线

Fig.7 Synthetic route of (Cat)^{z+}[M1²⁺(NT)_x⁻(H₂O)_y]

其中,Cat = NH₄⁺ 或 Na⁺; x = 3~6; x = 3 或 4 时,sol 为 H₂O; x = 5 或 6 时,sol 为 CH₃CH₂OH; M3 = Fe^{II} 或 Cu^{II}; M4 = Cu^{II} 或 Ni^{II}。

表 2 四种 NT 配合物的性能参数^[39]

Table 2 Properties of four nitrotetrazole complexes

compounds	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_d/^\circ\text{C}$	S_f/kg	S_1/cm	OB/%	C/%	H/%	N/%
BNCP	0.3~0.6	268	3	32	-3.52	5.28	2.64	44.13
BNNP	0.54	278	3	30	-3.52	5.28	2.64	44.15
MNCuP	0.65	260	4.8	30	-2.44	3.66	2.74	34.14
MNZnP	0.85	150	14	36	-2.43	3.64	2.73	33.95

Note: ρ is bulk density; BNNP and MNZnP were synthesized on the similar lines as BNCP and MNCuP (Fig. 6), respectively.

2009 年 Klapötke 等^[18]合成了较高产率(72%)的中性 NT 分子,并培养出单晶(表 3)。中性 NT 具有较好的爆炸性能,较低的感度,但其吸湿性强且与传统的高能炸药相比其热稳定性太差,合成工艺复杂,在

合成过程中有一定危险性,故在相关领域的应用受到限制。若以 NT 为短期存在的中间体,合成出以此为配体的 TEMCs,对于寻找高能低感且环境友好的含能材料具有重要意义^[48]。

表 3 硝基四唑衍生物与黑索今(RDX)的物理性质比较^[18]

Table 3 Comparison of physical properties of NT derivatives with that of RDX

compounds	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$Q_d/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$	$D/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	p/GPa	S_f/kg	S_1/cm	OB/%	N/%
1	1.90	130	-5744	9.46	39.0	/	<1	-7.0	60.9
2	1.63	155	-5588	8.08	25.7	8.36	2	-43.4	54.3
3	1.67	150	-5368	8.11	26.2	4.08	1	-43.4	54.3
4	1.82	212 ^[53]	-5041	8.80	29.9	12.0	18	-21.6	37.8

Note: Q_d is heat of detonation; p is detonation pressure. Compounds 1~4 are NT, 1-methyl-5-nitrotetrazole, 2-methyl-5-nitrotetrazole and RDX, respectively.

4 以 AT 为配体的 TEMCs

AT 具有高的含氮量、正生成热以及高的热力学稳定性,是制造产气剂、炸药、起爆药组分的重要中间体,如 CP、BNCP 以及 NT 汞等均是 AT 作为初始原料,

另外它在汽车安全气囊、船用救生系统等民用领域中也有广泛的应用^[56-58]。

俄罗斯的学者^[26]以 AT 和氨作为混合配体,在相同

操作条件下,按照各自的反应计量系数比将反应物混合,制备得到了高氯酸·四氨·双(5-氨基四唑-N²)合钴(III)(CADT)(图8,图9a)和高氯酸·五氨·(5-氨基四唑-N²)合钴(III)(CAT)(图9b),测试结果显示,前者具有起爆能力及合适的激光脉冲感度,而后的撞击感度及激光脉冲感度都很低。

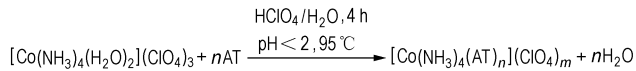


图8 CADT及CAT的合成路线

Fig. 8 Synthetic routes of CADT and CAT

其中,当 $n=2, m=1$ 时,产物为 CADT; 当 $n=1, m=2$ 时,产物为 CAT。

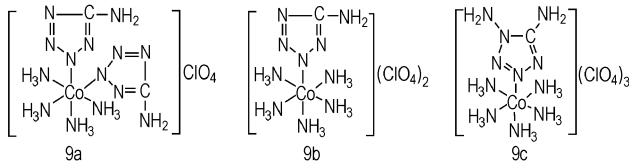
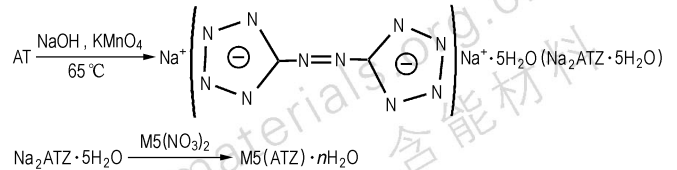


图9 CADT(9a)、CAT(9b)和CDAT(9c)的结构

Fig. 9 Structures of CADT(9a), CAT(9b) and CDAT(9c)

侯向阳^[11]等在水溶液中合成了 $\text{M5}(\text{ATZ}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ (图10),对它们进行了表征,研究了它们的液相生成反应

的热力学。结果表明,在 298.15 ~ 313.15 K 范围内,其反应活化能都较低,证明了目标反应易于进行。



M5 = Mn, Ni 或 Zn 时, $n=6$; M5 = Co 或 Pb 时, $n=3, 5$

图10 $\text{M5}(\text{ATZ}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的合成路线

Fig. 10 Synthetic route of $\text{M5}(\text{ATZ}) \cdot n\text{H}_2\text{O}$

与 AT 相比,1,5-二氨基四唑(DAT)(图3c)的氮含量更高(质量分数 84.0%),同时又具有很高的正生成焓和很好的热稳定性,热分解温度达到 197 °C^[59]。其六个氮原子中的五个具有与金属离子形成配位键的潜力^[60-61],是一种配位能力很强的含能配合物中性配体。

2004年,Smirnov等^[62]合成了以 DAT 为配体的高氯酸·五氨·(1,5-二氨基四唑-N²)合钴(III)(CDAT)(图9c,图11),该化合物比 CAT 多一个 ClO_4^- ,使 CDAT 有望作为起爆药使用(表4)。

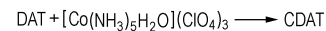


图11 CDAT的合成路线

Fig. 11 Synthetic route of CDAT

表4 CDTA和CAT的物理及爆炸特性^[62]

Table 4 Physical properties and detonation performance of CDAT and CAT

compounds	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	S_1/cm	$T_d/^\circ\text{C}(5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	OB/%	C/%	H/%	N/%
CDAT	2.03	7.68	12	216	1.47	2.21	3.50	28.39
CAT	1.95	7.14	0	241	-9.36	2.81	3.98	32.79

表5 部分 AT 金属配合物的重要参数和热分解峰值温度^[43-49]

Table 5 Important parameters and thermal decomposition peak temperatures for several AT metal complexes

compounds	crystal system	space	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_d/^\circ\text{C}(10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1})$	$S_f/\%$	S_g/J	S_1/cm	OB/%	yield/%
1	trigonal	$\bar{P}3c1$	1.86	249.3	100	33.93	15.17	-19.31	88
2	trigonal	$\bar{P}3c1$	1.79	242.8	100	18.63	46	-20.61	72
3	trigonal	$\bar{P}3$	1.78	229.6	100	21.75	7.75	-20.51	86
4	trigonal	$\bar{P}3$	1.80	237.5	70	misfire	misfire	-20.36	78
5	triclinic	$\bar{P}1$	1.80	195.1	mf	misfire	misfire	-25.61	93
6	triclinic	$\bar{P}1$	1.87	195.15	mf	misfire	misfire	-24.51	91
7	monoclinic	$C2/c$	1.74	224.5	mf	misfire	misfire	-13.50	82
8	triclinic	$\bar{P}1$	1.85	216.2	40	misfire	misfire	-21.53	89
9	monoclinic	$C2/c$	1.83	218	70	17.18	misfire	-9.36	91

Note: The formula of compounds 1 ~ 4 is $[\text{M8}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$, where M8 are Cd, Mn, Co and Zn, respectively. The formula of compounds 5 and 6 is $\text{M9}(\text{DAT})_6(\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, where M8 are Co and Cd, respectively. The formula of compounds 7 ~ 9 are $[\text{Zn}(\text{DAT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{Cd}(\text{DAT})_6(\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{DAT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, respectively.

2005年 Gaponik 等^[58]分别以乙醇和水为溶剂, 将 $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 与 DAT 混合, 合成了 $\text{Cu}(\text{DAT})\text{Cl}_2$ 和 $\text{Cu}(\text{DAT})_2\text{Cl}_2$, 测定了 $\text{Cu}(\text{DAT})_2\text{Cl}_2$ 的晶体结构、热力学性质, 并采用量子化学方法分析了其静电势及 DAT 环上 N 的质子化性能。此类 TEMCs 的合成方法简单且条件温和, 我们有必要对其爆炸性能进行研究。

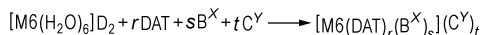


图 12 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DAT})_5(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ 等配合物的合成路线

Fig. 12 Synthetic routes of $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DAT})_5(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ and the similar TEMCs

其中, $\text{M6} = \text{Cu}^{\text{II}}$ 或 Fe^{II} ; $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$ 或 NO_3^- ; $\text{C} = \text{ClO}_4^-$ 或 NO_3^- ; $\text{D} = \text{Cl}^-$ 、 ClO_4^- 或 NO_3^- ; $r = 5$ 或 6 ; $s = 0$ 或 1 ; $t = 1$ 或 2 ; $X = 0$ 或 -1 ; $Y = -1$ 或 -2 ; $X + Y = -2$; $r + s = 6$ 。

Huynh^[1-2]报道了 $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DAT})_5(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ 等配合物的合成(图 12)。测定了其晶体密度、热分解温度、感度等性质(表 1 中分子 1~4), $[\text{Cu}^{\text{II}}(\text{DAT})_5(\text{NO}_3)]\text{NO}_3$ 的感度, 尤其是摩擦感度明显高于后三种以高氯酸根离子为外界的 TEMCs。为了寻找起爆药的候选化合物, 后三种 TEMCs 的爆轰性能及晶体结构研究, 值得科研工作者进一步研究。

张建国等^[43-49]以 DAT 为配体、不同酸根为外界, 合成了 33 种配合物(图 13), 测定了其晶体结构及部分理化性质(部分数据见表 5)。由表 5 可知, 9 种 TEMCs 的晶体密度和热分解温度均较高; 前三种摩擦感度高, 同时具有一定的撞击感度和火焰感度, 为敏感型含能材料; $[\text{Zn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 对撞击和火焰钝感; 化合物 4~8 具有较好的感度性能, 有望用作钝感炸药。

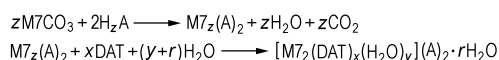


图 13 $[\text{Cu}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 等配合物的合成路线

Fig. 13 Synthetic routes of $[\text{Cu}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ and the similar TEMCs

其中, $z = 1$ 或 2 ; $\text{M7} = \text{Mn}^{2+}$ 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 离子; $\text{A} = \text{ClO}_4^-$ 、苦味酸根离子(PA)或斯蒂芬酸根离子(HTNR)。

综合文献报道, DAT 为配体的配合物的合成路线可表示为(图 14)。

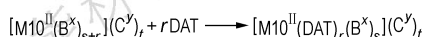


图 14 以 DAT 为配体的配合物的合成路线

Fig. 14 Synthetic routes of TEMCs with DAT

其中, $\text{M10} = \text{Mn}^{2+}$ 、 Co^{2+} 、 Cd^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Cu^{2+} 或 Fe^{2+} ; $\text{B} = \text{H}_2\text{O}$ 、 NO_3^- 、 AT 、 AT^- 或 NT^- ; $\text{C} = \text{ClO}_4^-$ 、 NO_3^- 等; $r = 5$ 或 6 ; $s = 0$ 或 1 ; $t = 1$ 或 2 ; $x = 0$ 或 -1 ; $y = -1$ 或 -2 ; $x + y = -2$; $s + r = 6$ 。

一种物质能否用作含能材料, 必须对其进行能量评估, 特别要重点考虑其晶体密度和固态摩尔生成焓这两个重要性能参数, 它们也是计算爆轰性能必须要考虑的因素。张建国课题组仅测定了其设计合成的 $[\text{M7}_z(\text{DAT})_x(\text{H}_2\text{O})_y](\text{A})_2 \cdot r\text{H}_2\text{O}$ 型 TEMCs 的晶体密度, 笔者认为可通过理论计算与实验相结合的方法进一步对此类化合物的固态摩尔生成焓进行研究, 考察将其运用于实际的可能性。

5 结论

以 NT 为配体的 TEMCs 中, 研究最多的是配阳离子型的 BNCP^[42]; 配阴离子型 TEMCs 化合物的合成具有较好的可控性, 可通过调控 NT 数目或改变外阳离子来制备出具有合适感度的含能配合物; 中性 NT 分子的合成目前国内外没有相关报道, 这是具有挑战性的课题。以 AT 为配体的 TEMCs 在国防、航天及民用领域已有广泛应用, 以 DAT 为单一配体的含能配合物的制备现阶段工艺复杂且产率低, 其合成过程仍是瓶颈。通过调控配合物分子中配体数目、改变外阳离子(或外阴离子)或中心金属离子的方法寻找合适的配位化合物的方法, 值得科研工作者深入研究。

目前国内外只有为数不多的研究小组在 TEMCs 领域开展了研究工作, 主要集中在制备与表征方面, 测定其晶体结构仍然是一个难点, 对其理论设计、性能评估研究很少, 特别是对考察 TEMCs 的爆炸性能很关键的参数——固态摩尔生成焓的研究目前还没有文献报道, 其物理化学性能数据还相当缺乏, 要想准确获得爆炸性能良好的 TEMCs 的结构非常困难。

因配合物的结构受诸多因素影响, 因而结构的预测还很难做到, 因此通过设计和选择合适的配体与金属离子以及控制反应条件等因素来系统研究配合物的结构与性能具有重要的意义。

参考文献:

- [1] Huynh M H V. Explosive complexes; US 007592462 B2 [P], 2009.
- [2] Huynh M H V. Preparation of terazole derivatives; US 2008/0200687 A1 [P], 2008.
- [3] Huynh M H, Michael A H, Thomas J M, et al. Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes [C] // Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 2006, 14: 5409-5412.

- [4] Huynh M H, Michael D C, Thomas J M, et al. Green primary explosives: 5-Nitrotetrazolato-N2-ferrate hierarchies[C]//Proceedings of the National Academy of Sciences, USA, 2006, 27: 10322-10327.
- [5] Huynh M H. Simulant material for primary explosives; US 2009/019993 A1 [P], 2009.
- [6] Hiskey M A, Huynh M H. Primary explosives; US 007875725 B2 [P], 2011.
- [7] Hiskey M A, Huynh M H. Explosive complexes; US 2010/0063295 A1 [P], 2010.
- [8] Huynh M H. Lead-free primary explosives; US 2008/0091029 [P], 2008.
- [9] 焦宝娟. 双四唑类过渡金属含能配合物的合成及性质研究[D]. 西安: 西北大学, 2007.
- [10] 蒋琪英, 沈娟, 钟国清, 等. 含能配合物研究进展[J]. 现代化工, 2006, 26: 24-26.
JIANG Qi-ying, SHEN Juan, ZHONG Guo-qing, et al. Progress of study in energetic coordination complexes[J]. *Modern Chemical Industry*, 2006, 18: 24-27.
- [11] 侯向阳, 焦宝娟, 范广, 等. 含能配合物 $M(ATZ) \cdot nH_2O$ 液相生成反应的热力学研究[J]. 延安大学学报(自然科学版), 2008, 27: 41-47.
HOU Xiang-yang, JIAO Bao-juan, FAN Guang, et al. Thermodynamic studies on liquid phase reaction of energetic complexes $M(ATZ) \cdot nH_2O$ [J]. *Journal of Yan'an University*, 2008, 27: 41-47.
- [12] 刘晓建, 张慧娟, 林秋汉, 等. 唑类含能离子化合物的合成研究进展[J]. 火炸药学报, 2010(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(1): 6-10.
- [13] 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: 1935-1939.
QI Shu-yuan, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Synthesis, crystal structure, thermal behavior and sensitivity properties of new energetic compound $[Mn(DAT)_6](ClO_4)_2$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30: 1935-1939.
- [14] Sergei V V, Tatiyana V S, Alexander S L, et al. Copper(II), palladium(II) and platinum(II) chloride complexes with 5-amino-2-tert-butyltetrazole: Synthesis, characterization and cytotoxicity[J]. *Polyhedron*, 2009, 28: 3614-3620.
- [15] Selma P, Dongmei L, Mary J H, et al. Synthesis and structural characterization of heavier group 1 methyl tetrazolate complexes: New bridging coordination modes of the tetrazolate ligand[J]. *Polyhedron*, 2008, 27: 3280-3286.
- [16] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科技出版社, 2002: 216-263.
XIAO He-ming, CHEN Zhao-xu. *Modern Theory of Tetrazole Chemistry*[M]. Beijing: Science and Technology Press, 2002: 216-263.
- [17] McGinley J, Fleming A. Synthesis of macrocycles containing tetrazole units-potential metal complexation sites[J]. *Chemistry and Materials Science*, 2008, 61: 1-10.
- [18] Klapötke T M, Sabaté C M, Stierstorfer J. Neutral 5-nitrotetrazoles; Easy initiation with low pollution[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33: 136-147.
- [19] Hartdegen V, Klapötke T M, Sproll S M. Tetrazole-5-carboxylic acid based salts of earth alkali and transition metal cations[J]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48: 9549-9556.
- [20] Voitekovich S V, Talapin D V, Klinke C. CdS nanoparticles capped with 1-substituted 5-thiotetrazoles; Synthesis, characterization, and thermolysis of the surfactant[J]. *Chemistry Materials*, 2008, 20: 4545-4547.
- [21] Tappan B C, Huynh M H, Hiskey M A, et al. Ultralow-density nanostructured metal foams: Combustion synthesis, morphology, and composition[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2006, 128: 6589-6594.
- [22] Horike S, Dinca M, Tamaki K, et al. Size-selective lewis acid catalysis in a microporous metal-organic framework with exposed Mn^{2+} coordination sites[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2008, 130: 5854-5855.
- [23] Koldobskii G I, Ostrovskii V A. Tetrazoles[J]. *Russian Chemical Reviews*, 1994, 63: 797-814.
- [24] Zhilin A Y, Ilyushin M A, Tselinskii I V. Reaction of cobalt(III) diaquatetrammine cation with 5-(3-nitrophenyl)-tetrazole[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2001, 71: 664-3667.
- [25] Zhilin A Y, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. Synthesis and properties of tetraamminebis(1-methyl-5-aminotetrazole-N3, N4) cobalt(III) perchlorate[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, 75: 1849-1851.
- [26] Zhilin A Y, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. High-energy-capacity cobalt(III) tetrazolates[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, 76: 572-576.
- [27] Ivashkevich O A, Matulis Vad E, Matulis V E, et al. Quantum chemical study of electronic and steric structure of vinyltetrazoles: I. 2-Substituted 5-vinyltetrazoles[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, 74: 134-140.
- [28] Ivashkevich O A, Matulis Vad E, Matulis Vit E, et al. Quantum-chemical study of the electronic and steric structure of vinyltetrazoles: II. 1,2-Vinyltetrazoles[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, 74: 409-413.
- [29] Galvez-Ruiz J C, Holl G, Karaghiosoff K, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole: A new family of energetic heterocyclic-nased salts[J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44: 4237-4253.
- [30] Klapötke T M, Sabaté C M. Bistetrazoles: nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 3629-3637.
- [31] Klapötke T M, Sabaté C M. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts: A new family of insensitive energetic materials[J]. *Chemistry Materials*, 2008, 20: 1750-1763.
- [32] Majano G, Mintova S, Bein T, et al. Confined detection of high-energy-density materials[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2007, 111: 6694-6699.
- [33] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Mayer P, et al. N-nitroso- and N-nitraminotetrazoles[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2006, 71: 1295-1305.
- [34] Klapötke T M, Mayer P, Schulz A, et al. 1,5-Diamino-4-methyltetrazolium dinitramide[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127: 2032-2033.
- [35] Talawar M B, Chhabra J S, Agrawal A P, et al. Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation of mercuric-5-nitrotetrazole (MNT)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, A113: 27-23.
- [36] Talawar M B, Sivabalana R, Senthilkumar N G, et al. Synthesis, characterization and thermal studies on furazan- and tetrazine-based high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, A113: 11-25.

- [37] Muthurajan H, Sivabalan R, Talawar M B, et al. Primary explosives: Electrostatic discharge initiation, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 113: 30–36.
- [38] Talawar M B, Agrawal A P, Anniyappan M. Primary explosives: Electrostatic discharge initiation, additive effect and its relation to thermal and explosive characteristics[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, B137: 1074–1078.
- [39] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic co-ordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N²) tetraammine cobalt(III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, A120: 25–35.
- [40] Muthurajana H, Sivabalan R, Saravananb N P, et al. Computer code to predict the heat of explosion of high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 714–717.
- [41] Talawar M B, Sivabalan R, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 161: 589–607.
- [42] Talawar M B, Chhabra J S, Agrawal A P, et al. Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation of mercuric-5-nitrotetrazole (MNT)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113: 27–33.
- [43] 李志敏, 张建国, 张同来, 等. 硝基四唑及其高氮化合物[J]. 化学进展, 2010, 22: 639–647.
LI Zhi-min, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Nitro-tetrazole and its high nitrogen-contented compounds[J]. *Progress in Chemistry*, 2010, 22: 639–647.
- [44] 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](ClO₄)₂ (DAT = 1,5-diaminotetrazole)[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160: 45–50.
- [45] 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 · 3.5H₂O (DAT = 1,5-diaminotetrazole, H₂TNR = styphnic acid)[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 889: 177–185.
- [46] Cui Y, Zhang J G, Zhang T L, et al. Preparation, crystal structure and thermal analyses of a nitrogen-rich coordination compound [Co(DAT)₆](PA)₂ · 4H₂O[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26: 2029–2034.
- [47] 尚静, 张建国, 崔燕, 等. 含能配合[Zn(DAT)₆](ClO₄)₂ (DAT = 1,5-二氨基四唑)的合成、晶体结构及性质[J]. 化学学报, 2010, 68: 233–238.
SHANG Jing, ZHANG Jian-guo, CUI Yan, et al. Synthesis, crystal structure, and properties of an energetic compound [Zn(1,5-diaminotetrazole)₆](ClO₄)₂[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68: 233–238.
- [48] 冯金玲, 张建国, 李志敏, 等. 高氮含能配合物[Co(AZT)₂ · (H₂O)₄](HTNR)₂ · 4H₂O的合成、晶体结构及性质[J]. 化学学报, 2010, 68: 2493–2499.
FENG Jin-ling, ZHANG Jian-guo, LI Zhi-min, et al. Synthesis, crystal structure and properties of a novel high-nitrogen energetic complex [Co(AZT)₂ · (H₂O)₄](HTNR)₂ · 4H₂O[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68: 2493–2499.
- [49] 李志敏, 张同来, 杨利, 等. 配位聚合物[Cu₂(nbdo)₂ · (H₂O)₂] · 2(H₂O)_n的热稳定性以及荧光性能和储氢性能[J]. 化学研究, 2010(4): 10–26.
LI Zhi-min, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Thermal stability plus luminescence property and hydrogen-storage capacity of coordination polymer [Cu₂(nbdo)₂ · (H₂O)₂] · 2(H₂O)_n[J]. *Chemical Research*, 2010(4): 10–26.
- [50] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞虎, 等. BNCP起爆药的合成及主要性能[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100–103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-hu, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100–103.
- [51] 盛涤伦, 马凤娥, 张裕峰, 等. 高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)的晶体结构[J]. 含能材料, 2007, 15(5): 511–514.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, ZHANG Yu-feng, et al. Crystal structure of initiating explosive BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 511–514.
- [52] 刘自汤, 劳允亮. 起爆药实验[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1995: 101–105.
LIU Zi-tang, LAO Yun-liang. Experiments of Primary Explosives[M]. Beijing: Beijing Institute Technology Press, 1995: 101–105.
- [53] 舒远杰. 高能硝胺炸药的热分解[M]. 北京: 国防工业出版社, 2010: 99–102.
SHU Yuan-jie. Thermal Decomposition of Nitramine High Explosives[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2010: 99–102.
- [54] 张蕊, 冯长根, 姚朴, 等. 钝感起爆药BNCP的热安全性[J]. 火炸药学报, 2003, 26: 66–69.
ZHANG Rui, FENG Chang-gen, YAO Pu, et al. The thermal safety of a new kind of initiating explosives BNCP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26: 66–69.
- [55] 周建华, 程碧波, 李金山, 等. 高氯酸[四氨·双(5-硝基四唑)]合钴(III)的热分解性能[J]. 火炸药学报, 2008, 31: 64–66.
ZHOU Jian-hua, CHENG Bi-bo, LI Jin-shan, et al. Thermal decomposition property of BNCP[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31: 64–66.
- [56] 张苏杭, 韩琳, 王新德. 5-氨基四唑及其衍生物的合成和应用综述[J]. 洛阳师范学院学报, 2006(5): 74–78.
ZHANG Su-hang, HAN Lin, WANG Xin-de. Review of synthesis and application of 5-aminotetrazole and 5-ATZ derivatives[J]. *Luoyang Normal University*, 2006(5): 74–78.
- [57] Lund G K, Blau R J. Anhydrous 5-aminotetrazole gas generant compositions and methods of preparation: US 5500059 [P], 1996.
- [58] Gaponik P N, Voitekhovich S V, Ivashkevich O A. For a recent review of metal tetrazolate complexes[J]. *Russian Chemistry Review*, 2006, 75: 507–539.
- [59] Lesnikovich A I, Ivashkevich O A, Levchik, et al. Thermal decomposition of aminotetrazoles[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 388: 233–51.
- [60] Gaponik P N, Voitekhovich S V, Lyakhov A S, et al. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole) dichlorocopper(II)[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358: 2549–2557.
- [61] Konkova T S, Matyushin Y N. Thermochemistry of transition metal complexes with 1,5-diaminotetrazole[C]//31th Int Ann Conf ICT, Germany, Karlsruhe, 2000.
- [62] Smirnov A V, Ilyushin M A, Tselinskii I V. Synthesis of cobalt(III) ammine complexes as explosives for safe priming charges[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, 77: 794–796.

An Important Energetic Material: 5-Substituted Tetrazole Energetic Metal Complexes

SHU Yuan-jie¹, LI Hua-rong¹, GAO Xiao-min¹, YIN Ming¹, XIONG Ying¹, LI Yin-chuan²

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China; 2. Institute of Material Science and Engineer, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: The recent domestic and international studies on tetrazole energetic metal complexes (TEMCs) were classified and reviewed. Some synthesis and research trends of the TEMCs were introduced. 5-Cyanotetrazole (CT), 5-nitrotetrazolium (NT) and 5-aminotetrazole (AT) are the three most important ligands, which have attracted more and more attention due to their excellent performance and distinctive structure characteristics. Our recommendations are as follows: (1) The synthesis processes of TEMCs have such advantages as less separation steps, mild reaction condition, easy operation, fine controllability, high yield and less pollution. However, the structure and properties studies are still difficult. And the inquiry into the solid-state molar enthalpy of formation has not been reported in the literatures. (2) Altering the central metal ions or the outside cations, changing the number of ligands and modifying preparation methods are all possible ways to search TEMCs that could meet our requirements. (3) Systematic study on the structure and properties of these complexes should be carried out through designing and selecting proper ligands and metal ions, and meanwhile, controlling all the factors such as reaction conditions, which might be of important significance to the experimental study.

Key words: organic chemistry; energetic materials; tetrazole energetic metal complexes (TEMCs); tetrazole ligand; review

CLC number: TJ55; TQ563; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.05.024