

文章编号: 1006-9941(2015)03-0213-05

1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的合成及性能

金兴辉, 胡炳成, 刘祖亮, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 1-氨基-2-硝基胍和 4-硝胺基-1,2,4-三唑为原料, 制备了一种新型含能离子盐——1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐, 并优化了反应条件。用 TG-DSC 研究了其热分解行为。结果表明, 在反应时间为 4 h, 反应温度为 50 °C 的优化合成条件下, 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的产率最高为 86.5%。该化合物在 175.5 °C 左右剧烈分解, 显示热稳定性较好。利用 Born-Haber 循环求得该化合物的生成热为 551.3 kJ·mol⁻¹。测得该化合物的密度为 1.59 g·cm⁻³。基于密度和生成热, 通过 Kamlet-Jacobs 公式得到该化合物的爆速和爆压分别为 8.05 km·s⁻¹ 和爆压 26.6 GPa。

关键词: 含能离子盐; 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐; 热行为; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.002

1 引言

目前, 低易损性钝感弹药依然是含能材料领域密切关注的焦点^[1-2]。但是随着研究的不断深入, 人们发现许多含能材料的爆轰性能与其摩擦感度、撞击感度以及热稳定性等物理化学性质存在明显的矛盾。解决问题主要有以下两种途径: (1) 在含能分子或离子中引入氢键^[3]; (2) 在研究单质炸药的基础上, 合成一系列含能离子化合物^[4-5]。这是因为含能离子化合物不仅具有较多的分子内或分子间氢键, 可以在某种程度上增加含能材料的密度; 而且具有较小的蒸汽压和较高的生成焓, 可以在某种程度上提高含能材料的爆轰性能。因此, 含能离子化合物成为含能材料领域研究的热点。1-氨基-3-硝基胍作为一种潜在的含能材料, 不仅合成步骤简单、性能优异(ρ , 1.77 g·cm⁻³)^[6], 而且结构中的一NHNH₂基团中的一NH₂在酸性下很容易质子化形成 1-氨基-2-硝基胍阳离子; 另一方面, 4-硝胺基-1,2,4-三唑分子结构中不仅含有大量的含能 N—N、C—N、C=N 键, 而且该化合物结构中的一NHNO₂

基团在硝基的强吸电子作用下很容易去质子化形成—NNO₂阴离子。基于以上原因, 本课题组合成了一种新型含能离子盐——1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐, 并研究了其热分解行为及爆轰性能。

2 合成

2.1 试剂与仪器

4-氨基-1,2,4-三唑, 自制; 硝基胍, 吴江市东吴农化有限公司; 浓硝酸、浓硫酸、浓盐酸、水合肼、硝酸银以及甲醇等试剂均为市售分析纯或化学纯。

IR 435 型红外光谱仪(日本岛津), 500 MHz 核磁共振仪(德国 Bruker 公司), Finnigan TSQ Quantum-ultra AM 型质谱仪(美国 Thermal 公司), NETZSCH STA 409 PC/PG 热重分析仪, HGZ 型落锤仪。

2.2 实验过程

2.2.1 4-硝胺基-1,2,4-三唑的合成

参照文献[7]方法合成 4-硝胺基-1,2,4-三唑。

2.2.2 1-氨基-2-硝基胍盐酸盐的合成

参照文献[8]方法合成 1-氨基-2-硝基胍盐酸盐。

2.2.3 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的合成

取 0.01 mol (1.29 g) 4-硝胺基-1,2,4-三唑固体, 搅拌使其完全溶于去离子水并置于装有磁力搅拌的三口瓶中; 然后向其中缓慢滴加等摩尔量的硝酸银溶液, 滴加过程中立即产生白色沉淀。滴加完毕, 30 °C 下继续反应 2 h 即可得到 4-硝胺基-1,2,4-三唑的银盐。

取 0.01 mol (1.55 g) 上述制备的 1-氨基-2-硝

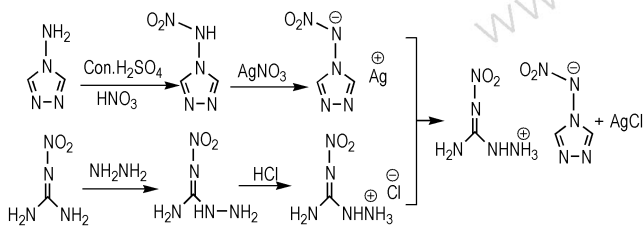
收稿日期: 2014-03-12; 修回日期: 2014-05-07

基金项目: 国家自然科学基金资助(J-KY-2012-1317)和江苏高校优势学科建设工程项目(PAPD)

作者简介: 金兴辉(1986-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: jingetiema0000@126.com

通信联系人: 胡炳成(1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: hubingcheng210094@163.com

胍盐酸胍溶于 20 mL 去离子水, 然后将其缓慢滴加至上述 4-硝胺基-1,2,4-三唑银盐的悬浮液中, 滴加完毕升温至 50 °C 继续反应 4 h。冷却至室温过滤出去滤渣, 收集滤液, 旋蒸除去溶剂得 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐白色固体 (Scheme 1)。甲醇-水中重结晶, 纯度大于 98.0%, 产率 86.5%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 8.17 (s, 2H), 9.55 (s, 6H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 143.2, 161.8; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3402, 3316, 3135, 3090, 1771, 1666, 1408, 1357, 1311, 1172, 933, 660; ESI-MS (*m/z*): 128 [M-H]⁻, 120 [M+H]⁺。



Scheme 1 Synthetic route of 1-amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole salt

2.3 反应条件优化

该反应的本质是 1-氨基-2-硝基胍盐酸盐与 4-硝胺基-1,2,4-三唑银盐的复分解反应。虽然 4-硝胺基-1,2,4-三唑银盐在水溶液中呈悬浮状态, 但是相对于生成的不溶于水的氯化银, 4-硝胺基-1,2,4-三唑银盐在水溶剂中也存在一定的溶解度, 因此在一定反应条件下可以促使该反应的进行。此外, 由于 1-氨基-2-硝基胍和 4-硝胺基-1,2,4-三唑两种化合物已有文献报道, 因此本工作着重研究反应时间和反应温度对目标化合物 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐产率的影响。

2.3.1 反应时间对目标化合物产率的影响

在反应温度 50 °C 下, 取等摩尔量的 1-氨基-2-硝基胍盐酸盐和 4-硝胺基-1,2,4-三唑银盐, 改变反应时间, 考察反应时间对目标化合物产率的影响, 结果如图 1 所示。由图 1 可见, 随着反应时间的增加目标产物的产率逐渐增加, 当反应时间为 4 h 时, 产率最高。此时再增加反应时间产率变化不明显, 分析可能原因是反应时间太短, 导致反应物反应不完全, 产率较低; 增加反应时间, 反应物之间可以充分接触, 因此目标化合物的产率有所增加; 反应时间为 4 h 左右, 反应达到平衡, 产率不再增加。故适宜的反应时间为 4 h。

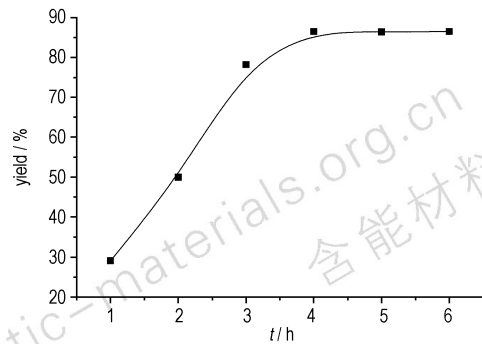


图 1 反应时间对产率的影响

Fig. 1 Effect of the reaction time on the yield

2.3.2 反应温度对目标化合物产率的影响

在反应时间为 4 h 下, 取等摩尔量的 1-氨基-2-硝基胍盐酸盐和 4-硝胺基-1,2,4-三唑银盐, 改变反应温度, 考察反应温度对目标化合物产率的影响, 结果如图 2 所示。从图 2 中可以看出, 随着温度的不断增加, 目标化合物产物的产率逐渐增加, 当反应温度为 50 °C 时, 产率最大。继续增加反应温度, 目标产物产率略有下降。原因可能是随着温度升高, 反应逐渐被引发, 反应物之间充分反应, 因而目标化合物产率也随之增加。当温度高于 50 °C 时, 目标化合物产率下降。这可能是因为反应物 4-硝胺基-1,2,4-三唑银盐在高温下分解所致。故适宜的反应温度为 50 °C。

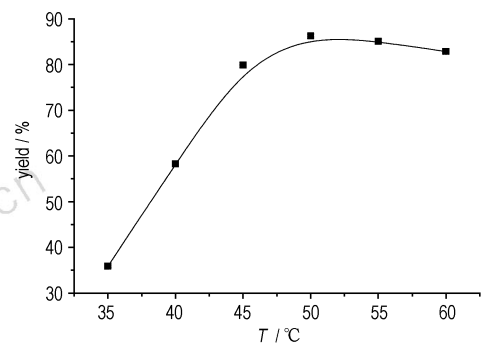


图 2 反应温度对产率的影响

Fig. 2 Effect of the reaction temperature on the yield

3 热性能

采用 NETZSCH STA 409 PC/PG 热重分析仪, 动态氮气气氛, 氮气流量 40 mL · min⁻¹, 温度范围 30 ~ 400 °C, 样品量为 3.0 mg, 升温速率 5 K · min⁻¹ 条件下得到 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的 TG-DSC 谱图如图 3 所示。TG 曲线表明, 该化合物只存在一个失重阶段, 该阶段位于 160 ~ 230 °C, 失重为 98%, 整个失重阶段目标化合物几乎完全分解。

DSC 曲线表明,该化合物不存在熔融峰(熔化即分解),只在 175.5 °C 附近存在一个尖锐的放热峰,说明该化合物热稳定性较好;峰形窄而尖,说明在该温度范围发生了剧烈的热分解反应。

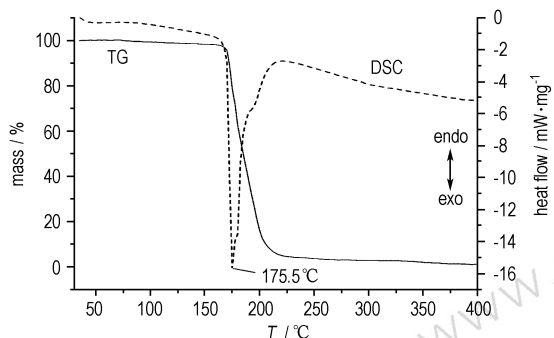


图 3 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的 TG-DSC 曲线(5 K·min⁻¹)

Fig. 3 TG-DSC curve of 1-amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole salt at a heating rate of 5 K·min⁻¹

1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐在不同升温速率下(5, 10, 15, 20 K·min⁻¹)的热性能分析见图 4。由图 4 可见,随着升温速率的不断增大,1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的 TG 和 DSC 曲线明显发生右移,分解温度也随之提高。

为进一步了解 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的热分解行为,对其进行了热分解动力学分析。根据实验数据,首先利用 Kissinger (方程 1)^[9], Ozawa (方程 2)^[10] 进行拟合计算,得到表观活化能数据,然后利用方程式(3)~(7)^[11] 进而计算得到相应的热力学参数,计算结果列于表 1。

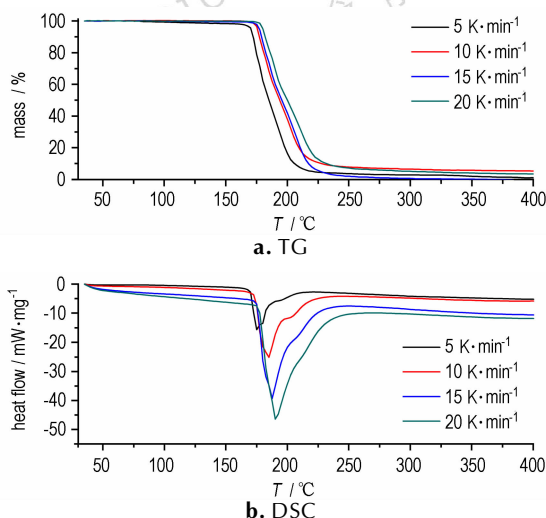


图 4 不同升温速率下 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 4 TG and DSC curves of 1-amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole salt at different heating rates

表 1 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的热分解动力学参数

Table 1 Kinetic parameters of the thermal decomposition reaction for 1-amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole salt

β /°C·min ⁻¹	T_{pi} /°C	Kissinger			Ozawa		T_{p0} /K	T_b /K	thermodynamic parameters		
		E_k /kJ·mol ⁻¹	$\log(A_k/s^{-1})$	r_k	E_o /kJ·mol ⁻¹	r_o			ΔS^\ddagger /J·mol ⁻¹ ·K ⁻¹	ΔG^\ddagger /kJ·mol ⁻¹	ΔH^\ddagger /kJ·mol ⁻¹
5	175.5										
10	185.1										
15	187.8	149.8	17.0	0.98	149.6	0.98	425.4	436	77.6	113.3	146.3
20	190.4										

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln \frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{RT_{pi}} \quad (1)$$

$$\ln \beta = \text{const.} - 0.4567 \frac{E_o}{RT_{pi}} \quad (2)$$

$$A = \left(\frac{k_B T}{h} \right) \exp \left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R} \right) \quad (3)$$

$$\Delta H^\ddagger = E_k - RT_{p0} \quad (4)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0} \Delta S^\ddagger \quad (5)$$

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

$$T_b = \frac{E_o - \sqrt{E_o^2 - 4E_o RT_{p0}}}{2R} \quad (7)$$

式中, β_i 为线性升温速率,K·min⁻¹; T_{pi} 为峰值温度,°C; T_{p0} 为外推温度,K; A 为指前因子,s⁻¹; R 为气体常数,8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; k_B 为 Boltzmann 常数,1.3807×10⁻²³ J·K⁻¹; h 为 Planck 常数,6.626×10⁻³⁴ J·s⁻¹; E_k 为 Kissinger 活化能,kJ·mol⁻¹; E_o 为 Ozawa 活化能,kJ·mol⁻¹; ΔH^\ddagger 为活化焓,kJ·mol⁻¹; ΔG^\ddagger 为吉布斯自由能,kJ·mol⁻¹; ΔS^\ddagger 为活化熵,J·mol⁻¹·K⁻¹; T_b , 临界爆炸温度,K。

由表 1 可见,利用 Kissinger 和 Ozawa 方法得到的表观活化能非常相近,并且两种方法的线性相关性系数 r 都接近 1 (r_k 和 r_o 均为 0.98), 因此该测试结果可信;

计算得到 E 、 ΔH^\ddagger 、 ΔG^\ddagger 、 ΔS^\ddagger 以及 T_b 的值分别为 $149.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Kissinger 法), $149.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ozawa 法), $77.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $113.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $146.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $436 \text{ }^\circ\text{C}$, 说明 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的热分解反应为放热的熵增反应; 爆炸临界温度为 436 K , 说明 1-氨基-2-硝基胍与 4-硝胺基-1,2,4-三唑成盐后对提高化合物的热稳定性有促进作用, 保证了使用和存储过程的安全。

4 爆轰性能

Kamlet-Jacobs 公式是计算 $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$ 类高能量密度化合物爆速和爆压最常用、最简易的方法^[12]:

$$D = 1.01 (N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.3\rho) \quad (8)$$

$$\rho = 1.558 p^2 N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2} \quad (9)$$

式中, D , 爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; p , 爆压, GPa ; ρ , 密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; N , 每克炸药爆轰生成气体的量, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; \bar{M} , 气体产物的平均摩尔质量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q , 单位质量炸药的最大爆热, $\text{cal} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

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 (图 5)^[13] 计算得到目标化合物的标准摩尔生成焓。

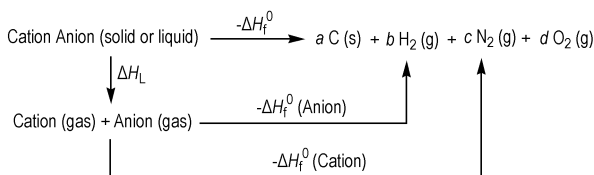


图 5 离子液体形成的 Born-Haber 循环体系 (产物摩尔量分别为 a , b , c , d)

Fig. 5 The Born-Haber cycle of ionic liquids (a , b , c , d are molar mass of the products)

根据该循环体系, 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的标准摩尔生成焓可用方程 (10)^[14] 计算得到:

$$\Delta H_f^\circ (\text{ionic salt}, 298 \text{ K}) = \sum \Delta H_f^\circ (\text{cation}, 298 \text{ K}) + \sum \Delta H_f^\circ (\text{anion}, 298 \text{ K}) - \Delta H_L \quad (10)$$

式中, $\Delta H_{(\text{cation}, 298 \text{ K})}$ 和 $\Delta H_{(\text{anion}, 298 \text{ K})}$ 分别为阳离子和阴离子的生成焓, 可由文献 [15] 和 [16] 得到; ΔH_L 为离子盐的晶格能; 对 1:1 型离子盐, 考虑阳离子和阴离子非线性性质, ΔH_L 由方程 (11) 得到:

$$\Delta H_L = U_{\text{POT}} + [p(n_M/2 - 2) + q(n_X/2 - 2)] RT \quad (11)$$

式中, n_M 和 n_X 分别由离子 M^{p+} 和 X^{q-} 的性质决定; p, q 分别为阳阴离子电荷数; R , 气体常数, $8.314 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$; T , 温度, K 。 n_M 和 n_X 的值, 对于单原子离子取 3, 线型多原子离子取 5, 非线型多原子离子取 6。 U_{POT} ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 可由方程 (12) 得到:

$$U_{\text{POT}} = 1981.2 (\rho/M)^{1/3} + 103.8 \quad (12)$$

式中, M , 离子盐的分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; ρ , 目标化合物的密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 采用比重瓶法, 多次测量密度求平均值, 得到该化合物的实测密度为 $1.59 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。综合以上各式, 求得该离子盐的生成热 $551.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 爆压 26.6 GPa , 爆速 $8.05 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

为进一步研究 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐在储存和使用过程中的稳定性, 根据 GJB772A-1997 标准中的方法 601.1, 对样品进行撞击感度测试。撞击感度测试条件为: 试验用落锤 10 kg , 落高 250 mm , 样品重 50 mg , 环境温度 $22 \text{ }^\circ\text{C}$, 环境湿度 60% 。测试结果显示, 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的 50 发爆炸概率为 18% 。因此, 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐是一种潜在的钝感含能材料。以上数据都为研究 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的物理化学性质以及进一步合成以 1-氨基-2-硝基胍阳离子为基的其他含能离子化合物提供了重要依据。

5 结论

(1) 以 4-氨基-1,2,4-三唑和 1-氨基-2-硝基胍为原料, 制备了一种新型含能离子盐——1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐并优化了反应条件, 探讨了合成目标化合物的影响因素并得到最佳工艺条件: 反应时间为 4 h , 反应温度为 $50 \text{ }^\circ\text{C}$ 。目标产物产率最高为 86.5% 。

(2) 热分析表明, 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐在 $175.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 附近存在剧烈的放热峰, 表观活化能 (E), 活化熵 (ΔS^\ddagger), 活化吉布斯自由能 (ΔG^\ddagger), 活化焓 (ΔH^\ddagger) 和爆炸临界温度 (T_b) 分别为 $149.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Kissinger 法), $149.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (Ozawa 法), $77.6 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$, $113.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $146.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 436 K 。

(3) 利用 Born-Haber 循环求得该化合物的生成热为 $551.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$; 基于理论密度和生成热并运用 Kamlet-Jacobs 公式进一步得到该化合物的爆速 $8.05 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 26.6 GPa 。

(4) 撞击感度实验表明,1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐爆炸概率为 18%,是一种较为钝感的含能化合物。

参考文献:

- [1] 金兴辉,胡炳成,贾欢庆,等. 3,7-二硝亚胺基-2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.0]辛烷结构与性能的量子化学研究[J]. 高等学校化学学报, 2013, 34(7): 1685-1690.
JIN Xing-hui, HU Bing-cheng, JIA Huan-qing, et al. Studies of quantum chemistry of structure and properties of 3,7-bis(nitroimino)-2,4,6,8-tetraazabicyclo[3.3.0]octane[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2013, 34(7): 1685-1690.
- [2] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 187-204.
- [3] JIN Xing-hui, HU Bing-cheng, JIA Huan-qing, et al. Structure, thermal behavior, and energetic properties of 4-amino-1,2,4-triazole dinitroguanidine Salt[J]. *Australian Journal of Chemistry*, 2014, 67(2): 277-282.
- [4] Zhang Y, Guo Y, Joo Y H, et al. 3,4,5-trinitropyrazole based energetic salts[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(35): 10778-10784.
- [5] 刘威,李玉川,李小童,等. 5-氨基四唑硝仿盐的理论计算[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 213-216.
LIU Wei, LI Yu-chuan, LI Xiao-tong, et al. Theoretical computation of 5-aminotetrazolium nitroformate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 213-216.
- [6] 张光全,刘晓波,黄明. 含能硝基胍衍生物的研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 668-674.
ZHANG Guang-quan, LIU Xiao-bo, HUANG Ming. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)* 2013, 21(5): 668-674.
- [7] Katritzky A R, Sommen G L, Gromova A V, et al. Synthetic routes towards tetrazolium and triazolium dinitromethylides[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2005, 41(1): 111-118.
- [8] Fischer N, Klapötke T M, Lux K, et al. Inorganic amino-nitro-guanidinium derivatives[J]. *Crystals*, 2012, 2(2): 675-689.
- [9] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis[J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [10] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data[J]. *Bulletin of The Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [11] Najafi M, Samangani A K. Non-isothermal kinetic study of the thermal decomposition of melamine 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one salt[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(6): 487-492.
- [12] Kamlet-Jacobs M J, Jacobs S J. A simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives[J]. *Journal of Physical Chemistry*, 1968, 48(1): 23-35.
- [13] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 19982-19992.
- [14] Jenkins H D B, Tudeal D, Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9): 2364-2367.
- [15] Fischer N, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1-amino-3-nitroguanidine (ANQ) in high-performance ionic energetic materials[J]. *Zeitschrift für Naturforschung B-Journal of Chemical Sciences*, 2012, 67(6): 573-588.
- [16] Huang Y, Gao H, Twamley B, et al. Nitroaminotriazoles: nitrogen-rich precursors of stable energetic salts[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 2008(16): 2560-2568.

Synthesis and Properties of 1-Amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole Salt

JIN Xing-hui, HU Bing-cheng, LIU Zu-liang, Lü Chun-xu

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

Abstract: A novel energetic ionic salt 1-amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole salt was synthesized using 1-amino-2-nitroguanidine and 4-nitroamino-1,2,4-triazole as the starting materials, and its reaction conditions were optimized. Its thermal decomposition behavior was investigated by TG-DSC. Its detonation properties were predicted using Kamlet-Jacobs formula. Results show that the yield of 1-amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole salt is up to 86.5% under the optimum synthetic conditions of reaction time 4 h and reaction temperature 50 °C. The compound decomposes sharply around 175.5 °C, revealing a better thermal stability. The heat of formation of the compound obtained by Born-Haber cycle is 551.3 kJ · mol⁻¹. The determined value of density is 1.59 g · cm⁻³. Based on the heat of formation and density obtained, the detonation velocity and detonation pressure of the compound are 8.05 km · s⁻¹ and 26.6 GPa, respectively.

Key words: energetic ionic salts; 1-amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole salt; thermal behavior; detonation properties

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.002