

文章编号: 1006-9941(2016)01-0053-07

5-胂基四唑高氯酸含能配合物的合成、表征及性能

张至斌, 张建国, 许彩霞, 殷 昕, 何 飘

(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 5-胂基四唑(5-HT)为配体, 制备 5 种含能配合物 $[\text{Cd}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{HT})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**3**), $[\text{Co}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), $[\text{Mn}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**5**)。采用元素分析和傅里叶变换红外光谱对 5 种配合物进行结构表征。通过差示扫描量热分析(DSC)研究其热分解性能, 测试了其摩擦感和撞击感度。在 B3LYP/6-311++g** 水平上理论研究了 5-HT 电子结构性质、自然键轨道电荷以及分子前线轨道。结果表明, 5 种配合物具有较高热稳定性, 分解温度均高于 200 °C。5-HT 四唑环上的 N(3) 和 N(4) 原子更容易同时参与金属原子配位, 形成以 5-胂基四唑为配体的配位化合物。90° 摆角、1.96 MPa 条件下, 配合物 **4** 的摩擦感度为 96%, 800 g 落锤下, 撞击感度 H_{50} 为 25 cm, 其机械感度与胂基四唑汞(HTMP)和高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)相当, 有望应用于起爆药领域。

关键词: 含能配合物; 5-胂基四唑(5-HT); 合成表征; 热分析; 电子结构; 机械感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.008

1 引 言

近年, 以四唑及其衍生物为配体的含能配合物受到含能材料研究工作者越来越多的重视^[1-5]。四唑环骨架为平面结构, 氮含量 80%, 其同分异构体包括 1H-四唑, 2H-四唑和 5H-四唑, 相比于后两者, 目前常用的为 1H-四唑, 其结构中含有离域大 π 键, 机械感度较低, 安定性良好^[6-8]。1H-四唑及其取代衍生物中含有大量的 N—N、C—N 和 N=N 键, 使其具有较高的正生成热, 有助于化合物提高热稳定性, 并能形成多种结构稳定且具有独特性能的含能配合物^[9-14]。

在 1H-四唑衍生物中, 5-胂基四唑(5-HT)氮含量可达 84%, 并且具有芳香性。研究发现, 以 5-HT 为配体合成的金属高氯酸配合物对激光较为敏感, 具有良好的起爆性能^[15-19]。盛涤伦等^[20-21]合成了激光敏感起爆药高氯酸·5-胂基四唑汞(HTMP), 并对其进行了结构表征和感度性能方面的研究。

本研究在已有研究的基础上, 探究以胂基四唑为

配体的其他金属配合物的性能。以 5-HT 为配体, 在水溶液中与对应高氯酸盐 $M(\text{ClO}_4)_2$ ($M=\text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 反应, 制得 5 种胂基四唑高氯酸含能配合物 $[\text{Cd}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**1**), $[\text{Zn}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**2**), $[\text{Ni}(\text{HT})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**3**), $[\text{Co}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**4**), $[\text{Mn}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**5**), 并对其进行了结构表征、性能测试和理论计算, 为其在含能材料领域中的应用奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

金属硝酸盐、高氯酸、盐酸、无水乙醇等为市售分析纯试剂, 5-HT 为实验室自制^[20-21]。

Flash EA1112 全自动微量元素分析仪; 德国 Bruker 公司 Equinox 55 型傅里叶变换红外光谱仪 (KBr 压片, 扫描范围 4000 ~ 400 cm^{-1} , 分辨率 4 cm^{-1}); 美国 Parr6200 氧弹量热仪; 美国 Perkin-Elmer 公司 Pyris-1 型热分析仪 (流动 N_2 气氛, 流速 20 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)。

2.2 合成原理

5-胂基四唑高氯酸配合物的制备分两步进行。第一步, 由 5-氨基四唑为原料制备 5, 5'-偶氮四唑钠, 进而在盐酸中将 5, 5'-偶氮四唑钠分解重结晶制备 5-HT。第二步, 由高氯酸提供强无机酸环境, 5-HT 与

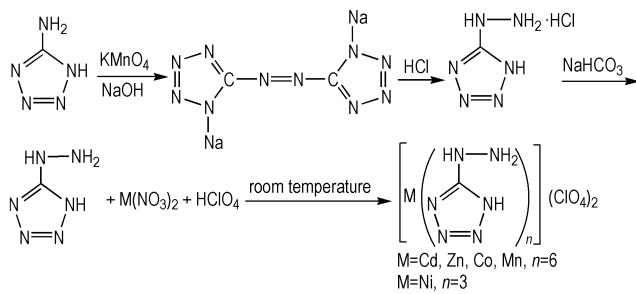
收稿日期: 2015-04-13; 修回日期: 2015-05-21

基金项目: 国家自然科学基金委-中国工程物理研究院联合基金 (NSAF10776002)

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

对应的金属硝酸盐发生反应, 制得 5-胍基四唑高氯酸配合物。合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of perchlorate complexes with 5-HT as ligand

2.3 实验步骤

5-HT 的合成过程参照文献 [20-21], 得率约 40%。

取 1.001 g (10 mmol) 5-HT 溶解于 20 mL 蒸馏水中, 加入浓度为 70% 的高氯酸 20 mL, 作为底液。取 5 mmol 的 $M(\text{NO}_3)_2$ ($M = \text{Cd}, \text{Zn}, \text{Ni}, \text{Co}, \text{Mn}$) 溶于 10 mL 蒸馏水中作为滴加液, 在 20 °C 下缓慢滴加到底液中。滴加完毕后继续反应 60 min, 停止搅拌, 静置。过滤, 取滤出物用水洗, 无水乙醇洗涤, 干燥得细粉状产物。

元素分析 (%): $[\text{Cd}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**1**) 计算值 (实测值): C 7.90 (7.81), H 2.65 (2.63), N 55.30 (55.21); $[\text{Zn}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**2**) 计算值 (实测值): C 8.33 (8.41), H 2.80 (2.86), N 58.31 (58.15); $[\text{Ni}(\text{HT})_3](\text{ClO}_4)_2$ (**3**) 计算值 (实测值): C 6.46 (6.52), H 2.17 (2.10), N 45.72 (44.86); $[\text{Co}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**4**) 计算值 (实测值): C 8.40 (8.49), H 2.82 (2.80), N 58.75 (58.82); $[\text{Mn}(\text{HT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (**5**) 计算值 (实测值): C 8.44 (8.36), H 2.83 (2.87), N 59.02 (58.46)。

3 结果与讨论

3.1 5-胍基四唑高氯酸配合物的红外光谱分析

5-胍基四唑高氯酸配合物的红外图谱如图 1 所示。并与文献 [20] 报道的 5-HT 红外图谱进行比较。

配合物 **1**: $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3333, 3244, 3212, 3000, 2934, 1647, 1504, 1377, 1184, 1118, 1035, 999, 501$ 。

配合物 **2**: $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3303, 3231, 1639, 1558, 1497, 1296, 1167, 1033, 753, 566$ 。

配合物 **3**: $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3272, 1626, 1538, 1202, 1105, 1030, 833, 756, 626, 524$ 。

配合物 **4**: $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3243, 3274, 1631, 1551, 1376, 1194, 1097, 1026, 841, 758, 626, 503$ 。

配合物 **5**: $\nu(\text{cm}^{-1}) = 3332, 3205, 2990, 1645, 1560, 1501, 1375, 1188, 1043, 993, 755, 510$ 。

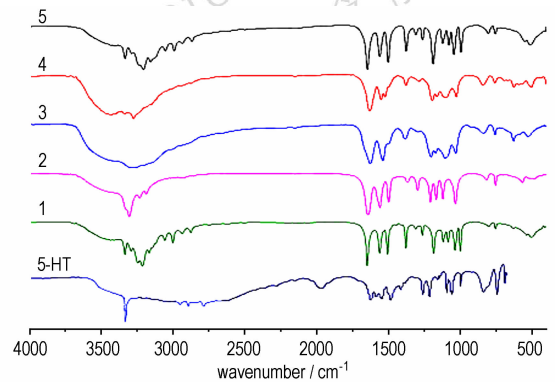


图 1 5-HT 高氯酸配合物的红外谱图

Fig. 1 FTIR spectra of perchlorate complexes with 5-HT as ligand and 5-HT

与 5-HT 红外谱图相比, 配合物 **1-5** 的谱图具有明显变化。金属离子与 5-HT 形成配位键后, $-\text{NH}-\text{NH}_2$ 上 $\text{N}-\text{H}$ 键的极性减弱, $\text{N}-\text{H}$ 伸缩振动产生的宽吸收带消失, 同时四唑环上 $\text{N}-\text{H}$ 键极性发生变化, 其由于伸缩振动产生的吸收峰消失。1200 ~ 1700 cm^{-1} 处表示四唑环扭曲及伸缩振动的吸收峰仍存在。指纹区 900 ~ 1100 cm^{-1} 处表示 $\text{N}-\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{H}$ 单键伸缩振动以及 $\text{N}-\text{H}$ 键弯曲振动的吸收峰发生较大变化。 ClO_4^- 的吸收峰位于 1000 cm^{-1} 处。

3.2 5-胍基四唑高氯酸配合物的热分析

对 5-胍基四唑高氯酸配合物在四种不同升温速率 (5, 10, 15, 20 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$) 下进行差示扫描量热分析 (DSC) 测试。升温速率为 10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 时, 5 种配合物的 DSC 曲线如图 2 所示。由图 2 可知, 5 种配合物均有剧烈放热峰, 且其初始分解温度均高于 200 $^\circ\text{C}$, 表明 5-胍基四唑高氯酸配合物具有较好的热稳定性。由于中心金属离子不同, 导致 5 种配合物的放热分解过程不尽相同: 配合物 **1** 具有两个放热过程, 第一放热峰始于 273.4 $^\circ\text{C}$ 终于 304.1 $^\circ\text{C}$, 峰温为 288.7 $^\circ\text{C}$; 第二放热峰始于 311.5 $^\circ\text{C}$ 终于 365.8 $^\circ\text{C}$, 峰温 350.6 $^\circ\text{C}$ 。配合物 **2** 放热较少, 放热峰始于 351.1 $^\circ\text{C}$ 终于 382.2 $^\circ\text{C}$, 峰温 373.5 $^\circ\text{C}$ 。配合物 **3** 包括两个放热过程, 第一放热峰始于 265.6 $^\circ\text{C}$ 终于 319.8 $^\circ\text{C}$, 第二放热峰始于 357.9 $^\circ\text{C}$ 终于 376.3 $^\circ\text{C}$, 对应峰温为

295.1 °C 和 367.4 °C。配合物 **4** 与 **1** 热分解过程相近,包括两个放热过程,第一放热峰始于 230.4 °C 终于 318.1 °C,第二放热峰始于 338.8 °C 终于 376.2 °C,对应峰温为 276.1 °C 和 355.4 °C。配合物 **5** 只有一个放热过程,其放热峰非常尖锐,始于 323.6 °C 终于 352.5 °C,峰温 344.8 °C。

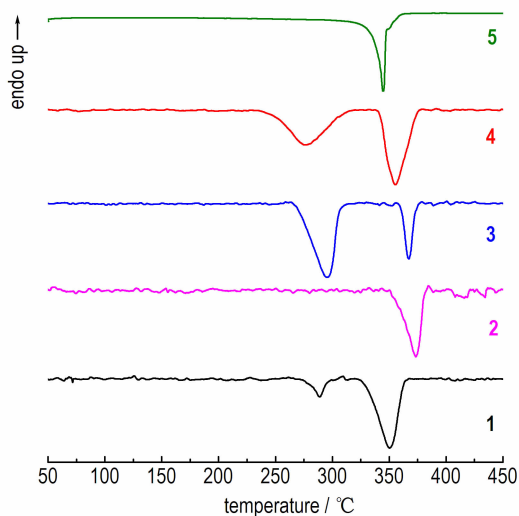


图 2 5-胍基四唑高氯酸配合物的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curves of perchlorate complexes with 5-HT as ligand

依照 GJB5891.28-2006,对制备合成的 5-HT 高氯酸配合物进行定容燃烧热 (Q_v) 测试。采用 Parr 6200 全自动氧弹量热仪,选用 1104 型氧弹,充氧 1 min,使弹内气压达到 3.0 MPa,以保证氧弹内样品能充分燃烧。测试条件为室温 25 °C,相对湿度 30%,药量 500 mg。经六次平行试验,测试结果如表 1 所示。

表 1 5 种配合物的燃烧热

Table 1 Heat of combustion (Q_v) for five complexes

complex	Q_v / (MJ · kg ⁻¹)
1	8.513
2	6.297
3	5.841
4	7.783
5	8.963

由表 1 可知,5 种配合物燃烧时释放热量大小顺序为: **5** > **1** > **4** > **2** > **3**,且均具有良好的燃烧性能,表明其具有较好的含能特性。

根据 Kissinger 法^[22] 和 Ozawa-Doyle 法^[23] 计算

目标配合物 **1-5** 的放热分解反应的表观活化能 E_a 和指前因子 A 。测定五种 5-胍基四唑高氯酸配合物在四种非线性升温速率 (5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹) 下的 DSC 曲线,得到其第一放热分解峰温 (T_p) 并列于表 2,两种方法计算得到的热力学参数见表 3。

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

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

式中, T_p 为第一放热分解峰温,由 DSC 曲线得到, °C; R 为理想气体常数, 8.314 J · mol⁻¹ · °C⁻¹; β 为线性升温速率, °C · min⁻¹; C 为常数。

表 2 不同升温速率下 5 种配合物的第一放热分解峰温

Table 2 Peak temperatures of the first exothermic stage of complex **1-5** at different heating rate

heating rate / °C · min ⁻¹	peak temperature / °C				
	1	2	3	4	5
5	278.6	366.8	287.9	259.7	339.7
10	288.7	374.5	295.1	276.1	344.8
15	295.4	379.4	303.3	281.1	350.3
20	301.2	382.4	309.8	287.2	354.7

表 3 5 种配合物的非等温动力学参数

Table 3 Non-isothermal kinetic parameters of complexes **1-5**

complex	1	2	3	4	5
E_k / (kJ · mol ⁻¹)	153.5	296.8	158.9	116.1	280.1
$\lg(A_k / s^{-1})$	12.24	22.09	12.54	8.976	21.79
R_k	-0.9982	-0.9998	-0.9820	-0.9906	-0.9843
E_o / (kJ · mol ⁻¹)	154.8	292.5	160.2	119.0	276.1
R_o	-0.9984	-0.9998	-0.9840	-0.9919	-0.9845

Note: E is apparent activation energy, A is pre-exponential factor, R is linear correlation coefficient, The subscript K and O represent Kissinger's method and Ozawa's method, respectively.

由表 3 可以看出,两种方法计算配合物 **1-5** 的表观活化能有所差异,结合其 DSC 曲线(图 2)可以看出,配合物 **2** 的热稳定性最好,其次为配合物 **5**,热稳定性顺序为: **2** > **5** > **3** > **1** > **4**。

3.3 理论计算

为了进一步研究配体 5-HT 的电子结构性质及其配位关系,使用 Gaussian 09 程序^[24],采用密度泛函理论,在 B3LYP/6-311++g** 水平上,对其进行几何结构优化,并计算其振动频率,振动频率均为正值,表明该分子为势能面上的稳定驻点;在获得优化几何构型的基础上,进行自然键轨道(NBO)分析,得到分子中

各原子 NBO 电荷分布情况; 分析分子表面静电势极值分布, 以此研究其可能的活性配位点; 最后计算其最高占据分子轨道 (HOMO)-最低未占据分子轨道 (LUMO) 及跃迁能级差, 考察其前线轨道组成成分, 进一步研究分子结构的稳定性。

3.3.1 几何结构

图 3 为优化得到的 5-HT 的几何构型, 表 4 列出了优化结构的部分几何参数。

由表 4 可知, 5-HT 分子中大部分 N 原子与 C 原子在同一平面, 而胍基上的 N 原子则相对于环平面有一定角度 (N(1)—N(6)—C(5)—N(4): 179.2° , N(4)—C(5)—N(6)—N(7): 3.0°); 四唑环上 N—N 和 C—N 键长均在 $1.3 \sim 1.4 \text{ \AA}$, 说明 π 电子的离域使得键长趋于平均化, 环上原子所成键角近似为

108° 左右, 说明分子趋向于稳定的五元环结构; 分子中 C, N 均是 sp^2 杂化, 但由于 N 原子上有孤对电子, N 相互靠近排斥力较大, 从而造成角度存在一定偏差。整体看来, 5-HT 分子存在共轭效应, 从而有利于其结构稳定。

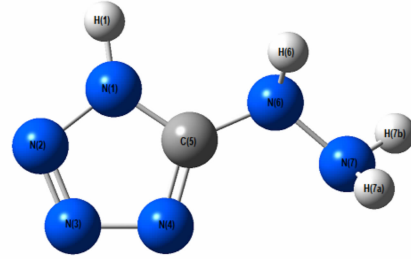


图 3 5-胍基四唑(5-HT)优化几何构型

Fig. 3 The optimal geometric configuration of 5-HT

表 4 在 B3LYP/6-311++g** 水平下 5-HT 几何优化参数

Table 4 Selected parameters of 5-HT after geometry optimization at B3LYP/6-311++g**

bond	length/ \AA	bond	angle/ $(^\circ)$	dihedral	angle/ $(^\circ)$
N(1)—N(2)	1.36	N(1)—N(2)—N(3)	105.9	N(1)—N(2)—N(3)—N(4)	0.4
N(2)—N(3)	1.28	N(1)—C(5)—N(6)	122.7	N(2)—N(1)—C(5)—H(1)	173.7
N(3)—N(4)	1.36	N(2)—N(3)—N(4)	112.0	N(2)—N(3)—N(4)—C(5)	-0.7
N(4)—C(5)	1.31	C(5)—N(6)—N(7)	116.0	N(4)—C(5)—N(6)—H(6)	-136.2
C(5)—N(1)	1.35	N(3)—N(4)—C(5)	105.6	N(1)—N(6)—C(5)—N(4)	179.2
N(6)—N(7)	1.41	C(5)—N(6)—H(6)	113.8	C(5)—N(6)—N(7)—H(7a)	-88.0
N(1)—H(1)	1.01	N(4)—C(5)—N(1)	108.4	N(4)—C(5)—N(6)—N(7)	3.0
N(6)—H(6)	1.01	N(6)—N(7)—H(7a)	112.5	C(5)—N(6)—N(7)—H(7b)	148.1
N(7)—H(7a)	1.01	N(2)—N(1)—H(1)	120.5		
N(7)—H(7b)	1.01	N(6)—N(7)—H(7b)	109.1		
C(5)—N(6)	1.38				

3.3.2 NBO 电荷

在优化得到 5-HT 的几何结构的基础上, 对分子进行自然键轨道 (NBO) 分析, 其 NBO 电荷分布如表 5 所示。从 NBO 电荷分布来看, 分子中由于 N 原子的电负性高于 C, H 原子, 使得 N 原子均带负电荷, 而 C, H 原子显示出较高的正电性, 其中, C(5) 原子 (0.52 a.u.) 所带正电荷最高。此外, 四唑环上的 N 原子所带负电荷较少, 而环外胍基上 N 原子所带负电荷较多, 这是一 NH_2 吸电子的诱导效应所导致的结果; 比较所有 N 原子电荷大小可知, N(1)、N(4)、N(6) 和 N(7) 原子所带负电荷最多, 因此有可能更容易受到亲核试剂的进攻而发生化学反应。考虑到所有 N 原子都可能与金属原子配位, 以及 N(1) 和 N(6) 原子的空间位阻效应, 因而 5-HT 分子中的 N(2)、N(3)、N(4) 和 N(7) 可能参与金属原子配位, 形成相应配位化合物。

表 5 B3LYP/6-311++g** 水平下 5-HT 的 NBO 电荷

Table 5 The natural bond orbital (NBO) charge of 5-HT at the B3LYP/6-311++g** level

atom	charge/a. u.	atom	charge/a. u.
N(1)	-0.40	N(7)	-0.62
N(2)	-0.08	H(1)	0.41
N(3)	-0.06	H(6)	0.35
N(4)	-0.34	H(7a)	0.34
C(5)	0.52	H(7b)	0.35
N(6)	-0.47		

3.3.3 静电势分析

基于 B3LYP/6-311++g** 优化的 5-HT 结构, 使用 Multiwfn 程序^[25] 中的定量分子表面分析, 得到其分子表面静电势极值点分布, 如图 4 所示, 红色点表示静电势极大值, 蓝色点表示静电势极小值。

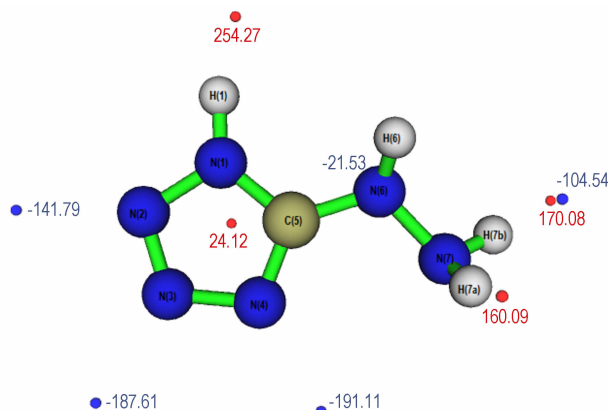


图4 5-HT分子表面静电势极值分布(单位: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

Fig. 4 The electrostatic potential distributions of 5-HT (unit: $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)

由图4可知,分子表面的静电势各有4个极大值点和5个极小值点,这是由于电子和原子核的共同作用导致的;静电势极大值点都分布在H原子附近,而极小值点分布在部分N原子周围,这主要是N原子的电负性高于H原子的缘故。其中,四唑环上N(3)、N(4)原子周围的静电势值最小,其值为 $-187.61 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $-191.11 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明该处电子分布较密。考虑空间阻碍效应和原子进攻的方位,结合NBO电荷分布和静电势极值点分布情况(图4),可以预测四唑环上的N(3)和N(4)原子更容易参与金属原子配位,形成以5-HT为配体的配位化合物。

3.3.4 HOMO-LUMO 轨道

HOMO反映给电子能力,LUMO反映接受电子的能力,它们共同构成分子前线轨道(FMOs),并且HOMO-LUMO的能级差大小反映分子的稳定性及反应活性。图5为5-HT的HOMO-LUMO轨道及能级差示意图。

由图5可知,HOMO主要由四唑环和胍基上的原子轨道提供,这表明电子集中分布在四唑环和胍基所处的位置,从而可以预测四唑环上的N原子为主要的电子供体,成为潜在的配位活性位点;此外,HOMO表面存在 π 轨道在四唑环上的C=N之间发生离域的现象,这有利于分子紧密连接在一起。而LUMO则主要是由胍基上的H原子轨道贡献,由此说明该部位容易得到电子,可能易受亲核试剂的进攻而发生化学反应。计算HOMO-LUMO的能级差为 6.1057 eV ,说明分子中存在电荷转移相互作用,电子容易从HOMO轨道跃迁到LUMO轨道,从而影响分子稳定性及化学反应活性。

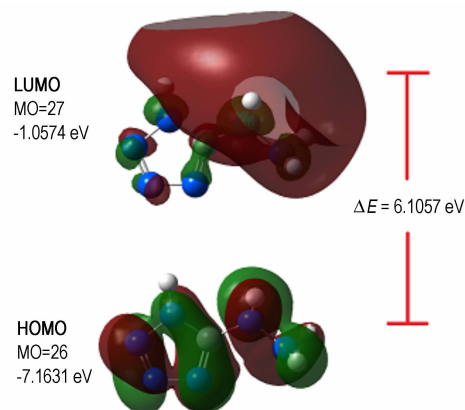


图5 在B3LYP/6-311++ g^{**} 水平下5-HT HOMO-LUMO轨道及能级差示意图

Fig. 5 The orbital of HOMO-LUMO of 5-HT at the B3LYP/6-311++ g^{**} level

3.4 感度特性

按照GJB5891.22-2006、GJB5891.24-2006,对目标配合物1-5撞击和摩擦感度进行测试。撞击感度测试条件为20 mg,800 g落锤;摩擦感度测试条件为 90° 摆角,1.96 MPa。测试结果见表6。

表6 5种配合物的感度测试结果

Table 6 Sensitivities of five complexes

complex	impact sensitivity/cm	friction sensitivity/%
1	no fire	0
2	no fire	0
3	45.6	8
4	25	96
5	no fire	0
HTMP ^[21]	23.7	92
BNCP ^[21]	13.8	86

由表6可知,配合物4的摩擦感度较高,为96%,其特性落高(H_{50})为25 cm,其机械感度与胍基四唑汞(HTMP)和高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合铂(Ⅲ)(BNCP)相当;其次为配合物3,摩擦感度8%,特性落高(H_{50})为45.6 cm,其余配合物在此条件下均不发生火灾。

4 结论

(1) 5-HT为配体合成5种胍基四唑高氯酸配合物,并对其进行了结构表征,其燃烧热(Q_v)分别为 $8.513(1)$, $6.297(2)$, $5.841(3)$, $7.783 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

(4) 和 $8.963 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ (5)。

(2) 通过 DSC 分析发现 5 种配合物分解温度高于 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 表明其热稳定性良好。运用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法对五种配合物的表观活化能进行计算, 分别为 154.2 (1), 294.7 (2), 159.6 (3), $117.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (4) 和 $278.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (5)。其热稳定性顺序为 $2 > 5 > 3 > 1 > 4$ 。

(3) 为研究配体 5-HT 的配位结构和配位能力, 通过对 5-HT 的理论研究, 分析了其电子结构、NBO 电荷、静电势分布以及前线轨道分布, 预测了其金属离子形成配合物时可能的配位原子位置。表明 5-HT 四唑环上的 N(3) 和 N(4) 原子更容易同时参与金属原子配位, 形成以 5-胍基四唑为配体的配位化合物。

(4) 对目标配合物进行感度测试, 结果表明: 高氯酸配合物系列中, 配合物 4 在 90° 摆角、 1.96 MPa 条件下摩擦感度为 96% , 800 g 落锤下, 撞击感度 H_{50} 为 25 cm , 其机械感度与 HTMP 和 BNCP 相当, 有望应用于起爆药领域。

参考文献:

- [1] Huynh M, Michael D C, Thomas J M, et al. Green primary explosives: 5-nitrotetrazolato-n2-ferrate hierarchies [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(27): 10322–10327.
- [2] Huynh M, Michael A H, Thomas J M, et al. Green primaries: environmentally friendly energetic complexes [J]. *Environmental Sciences*, 2006, 103(14): 5409–5412.
- [3] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能 [J]. 含能材料, 2000, 8(3): 100–103.
SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100–103.
- [4] 徐松林, 阳世清, 岳守体, 等. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 52–54.
XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti, et al. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from azotetrazolate [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52–54.
- [5] 周素芹, 居学海, 肖鹤鸣, 等. 四唑与水二聚体相互作用的理论研究 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 1–4, 13.
ZHOU Su-qin, JU Xue-hai, XIAO He-ming, et al. Theoretical study on intermolecular interactions of tetrazole-water dimers [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52–54.
- [6] Joo Y H, Twamley B. Carbonyl and oxalyl bridged bis(1,5-diaminotetrazole)-based energetic salts [J]. *Chemistry: a European Journal*, 2009, 15(36): 9097–9104.
- [7] SHANG Jing, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Theoretical study of energetic complexes (III): bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N2) tetraammine cobalt(III) perchlorate (BNCP) and its transition metal (Ni/Fe/Cu/Zn) perchlorate analogues [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2012, 30(7): 1624–1630.
- [8] 盛涤伦, 朱雅红, 蒲彦利, 等. 新一代起爆药设计与合成研究进展 [J]. 含能材料, 2012, 20(3): 263–272.
SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, PU Yan-li, et al. Development of a new-generation primary explosives designing and synthesis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 263–272.
- [9] David A, Dixon D F, Karl O C, et al. Enthalpies of formation of gas-phase N_3 , N_3^- , N_5^+ , and N_5^- from Ab initio molecular orbital theory, stability predictions for N_5^+ , N_3^- and N_5^+ , N_5^- , and experimental evidence for the instability of N_5^+ , N_3^- [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2004, 126(3): 834–843.
- [10] Fischer N, Klapötke T M, Piercec D G, et al. Hydroxylammonium 5-nitriminotetrazolates [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2012, 638(2): 302–310.
- [11] Fischer N, Joas M, Klapötke T M, et al. Transition metal complexes of 3-amino-1-nitroguanidine as laser ignitable primary explosives: structures and properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(23): 13791–13802.
- [12] Klapötke T M, Piercec D G. 1, 1'-azobis(tetrazole): a highly energetic nitrogen-rich compound with a N10 chain [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(7): 2732–2734.
- [13] Joo Y H, Twamley B. Energetic nitrogen-rich derivatives of 1,5-diaminotetrazole [J]. *Angew Chem*, 2008, 47(33): 6236–6239.
- [14] 李志敏, 张建国, 刘俊伟, 等. 固体火箭技术 [J]. 1,5-二氨基四唑含能配合物的制备、表征及其催化性能研究, 2011, 34(1): 79–85.
LI Zhi-min, ZHANG Jian-guo, LIU Jun-wei, et al. Synthesis, characterization and catalytic activity of energetic complexes based on 1,5-diaminotetrazole [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2011, 34(1): 79–85.
- [15] Skocypiec R D, Mahoney A R, Glass M W, et al. Modeling laser ignition of explosives and pyrotechnic effects and characterization of radiative transfer [C] // Proceedings of the 15th International Pyrotechnic Seminar, 1990: 877–894.
- [16] Ilyushin M A, Tselinsky I V, Zhilin A Yu, et al. Coordination complexes as inorganic explosives for initiation systems [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 15–19.
- [17] Ilyushin M A, Tselinsky I V, Bachurina I V, et al. Laser initiation of complex perchlorates of d-metals with heterocyclic ligands [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 401–405.
- [18] 彭蕾, 李玉川, 杨雨璋, 等. 双环和多环四唑含能化合物的合成研究进展 [J]. 有机化学, 2012(4): 667–676.
PENG Lei, LI Yu-chuan, YANG Yu-zhang, et al. Research progress in synthesis of energetic compounds of bicyclo- and multi-cyclo-tetrazoles [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012(4): 667–676.
- [19] 阳世清, 岳守体. 国外四唑类高氮含能材料研究进展 [J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231–235.
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in High-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231–235.
- [20] 朱雅红, 盛涤伦, 陈利魁, 等. 含能中间体 5-胍基四唑的合成及表征 [J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 39–41.
ZHU Ya-hong, SHENG Di-lun, CHEN Li-kui, et al. Synthesis

- and characterization of energetic intermediate 5- hydrazinotetrazole[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31 (6): 39-41.
- [21] 朱雅红, 盛涤伦, 杨斌, 等. 激光敏感起爆药高氯酸·5-胂基四唑汞的合成和性能[J]. *含能材料*, 2009, 17(2): 169-172.
ZHU Ya-hong, SHENG Di-lun, YANG Bin, et al. Synthesis and properties of laser sensitivity primary explosive 5-hydrazinotetrazolemercury perchlorate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(2): 169-172.
- [22] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 19: 1702-1706.
- [23] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data bull[J]. *Chem Soc Jpn*, 1965, 38: 1881-1886.
- [24] Frisch M J, Schlegel H B, Scuseria G E, et al. GAUSSIAN 9 (Revision A. 01) [CP]; Gaussian, Inc., Wallingford, CT, 2009.
- [25] Lu T, Multiwfn. version 1.4: <http://multiwfn.codeplex.com/>. [2015,03,13]

Synthesis, Characterization and Properties of Perchlorate Complexes with 5-Hydrazinotetrazole as Ligand

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

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

Abstract: Five coordination complexes $[Cd(HT)_6](ClO_4)_2$ (**1**), $[Zn(HT)_6](ClO_4)_2$ (**2**), $[Ni(HT)_3](ClO_4)_2$ (**3**), $[Co(HT)_6](ClO_4)_2$ (**4**), $[Mn(HT)_6](ClO_4)_2$ (**5**) with 5-hydrazinotetrazole (5-HT) as ligands were prepared. Their structures were characterized by elemental analysis and FT-IR. The thermal decompositions were studied by differential scanning calorimetry and the impact sensitivity and friction sensitivity were also tested. The theoretical calculations of the electronic structure, natural bond orbital charge and frontier orbital energy of 5-HT were studied at B3LYP/6-311++g* level. Results show that the five complexes have good thermal stability, and the decomposition temperatures are above 200 °C. N(3) and N(4) atoms of tetrazole ring are easier to coordinate with metal atoms. The friction sensitivity of complex **4** is 96% (90°, 1.96 MPa) and H_{50} is 25 cm with the 800 g drop hammer, which is similar to that of HTMP and BNCP, indicating a promising application in the field of primary explosive.

Key words: energetic complexes; 5-hydrazinotetrazole (5-HT); synthesis and characterization; thermal analysis; electronic structure; mechanical sensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.008