

文章编号: 1006-9941(2017)10-0848-05

1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑含能离子盐合成、晶体结构及性能

罗义芬¹, 毕福强¹, 王伯周^{1,2}, 周诚¹, 李亚南¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑(DNOBT)为原料,分别与 3-氨基-1,2,4-三唑、草酰肼、二胂基四嗪反应合成了 DNOBT 的 3-氨基-1,2,4-三唑盐(DNOBT-3-AT)、草酰肼盐(DNOBT-ODH)、二胂基四嗪盐(DNOBT-DHT)三种含能离子盐,用红外光谱、核磁及元素分析对其结构进行了表征;培养了 DNOBT-3-AT 的单晶,X 射线衍射分析表明其晶体为单斜晶系,空间群为 $P2(1)/c$;利用 Gaussian 09 程序和 Kamlet-Jacobs 方程计算了 DNOBT-3-AT、DNOBT-ODH、DNOBT-DHT 的物化与爆轰性能,采用差示扫描量热(DSC)研究了这三种化合物的热性能,结果表明,DNOBT-3-AT、DNOBT-ODH、DNOBT-DHT 爆速分别为 $7736.4, 7729.56, 7974.64 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压分别为 $26.8, 26.74, 28.56 \text{ GPa}$;第一个热分解峰温度分别为 $276.54, 257.02, 154.15 \text{ }^\circ\text{C}$,相较于 DNOBT-ODH 和 DNOBT-DHT, DNOBT-3-AT 具有更好的热稳定性。

关键词: 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑(DNOBT); 含能离子盐; 合成; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.010

1 引言

五元富氮杂环化合物,因其分子结构中含有大量的 N—N、C—N、N=N、C=N 键,具有较高的生成焓和氮含量,分解时能产生较高的能量,释放大量的氮气,具有低特征信号、环境友好、易实现氧平衡等特点。联-1,2,4-三唑类杂环化合物具有较好的对称性,并且整个分子结构能形成类似苯环结构的大 π 键体系,因此稳定性好、感度低^[1-6]。1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑^[7-8](DNOBT)是典型的联-1,2,4-三唑类含能化合物,其密度为 $1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速为 $8729 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,性能优异,具有潜在的应用前景。然而,DNOBT 分子结构中 N—H 的酸性限制了其在含能材料领域的广泛应用,通过向其结构中引入其他含能官能团,或者利用酸性特点进行反应,不仅可以改变分子酸性结构的缺陷,也有望合成出性能良好的含能化合物。

基于此,本研究以 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑为原料,经一步成盐反应,获得 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑的 3 种含能

离子盐,并表征其结构;培养了 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑的二(3-氨基-1,2,4-三唑)盐(DNOBT-3-AT)的单晶,经 X-射线单晶衍射仪测试了其晶体结构,并进行了晶体结构解析。采用差示扫描量热法(DSC)研究了这三种化合物的热性能,并且运用 Gaussian 09 程序和 Kamlet-Jacobs 方程预估了这三种化合物的理论密度、固相生成焓和爆轰性能,为进一步开展应用研究奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:草酰肼,郑州阿尔法化工有限公司;3-氨基-1,2,4-三唑,上海谷研科技有限公司;氢氧化钾,乙醇,国药集团化学试剂有限公司;二胂基四嗪^[17]、1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑^[7]为自制;实验用水为去离子水。

美国 Nicolet 公司 NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪;瑞士 BRUKER 公司 AV 500 型(500MHz)超导核磁共振仪;德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪。

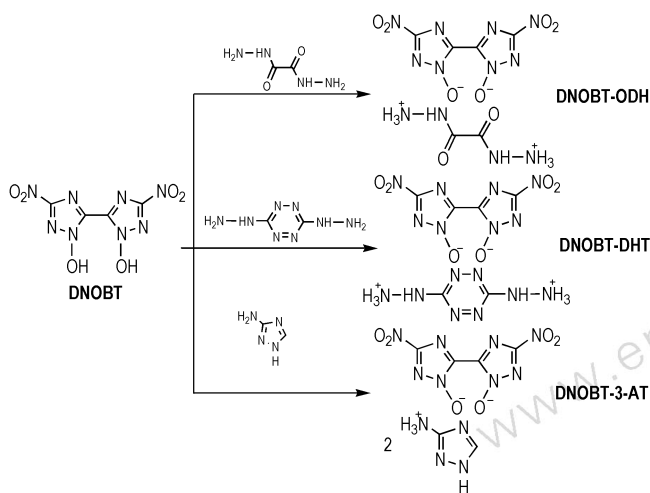
美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪,动态氮气气氛,压力 0.1 MPa ,升温速率 $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$;试样量 $0.5 \sim 1.0 \text{ mg}$,试样皿为铝盘。

收稿日期: 2017-01-16; 修回日期: 2017-05-26

作者简介: 罗义芬(1981-),女,副研究员,主要从事含能材料合成研究。e-mail: luoyiluoyiluoyi204@163.com

2.2 合成路线

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of three energetic ionic salts based on DNOBT

2.3 实验

2.3.1 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑草酰肼盐 (DNOBT-ODH) 的合成

将 DNOBT (0.05 g, 1.52×10^{-4} mol) 溶解 10 mL 乙醇中, 搅拌, 分批加入草酰肼 (0.018 g, 1.52×10^{-4} mol), 室温下搅拌 2 h, 有大量白色固体析出, 过滤, 干燥即可得到 0.041 g, 收率 65.7%。

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 156.732, 154.317, 133.739; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.655 (s, 8H, 2NH_3^+ , 2NH); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3530, 3462, 3080, 2926, 2736, 2066, 1705, 1623, 1538, 1471, 1404, 1366, 1307, 1265, 1191, 1033, 834, 743, 693, 649, 602; 元素分析 $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (%): 理论值, C 17.48, H 2.913, N 40.78; 实测值, C 18.02, H 3.025, N 40.60。

2.3.2 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑二胍基四嗪盐 (DNOBT-DHT) 的合成

将 DNOBT (0.05 g, 1.52×10^{-4} mol) 溶解 10 mL 乙醇中, 搅拌, 分批加入二胍基四嗪 (0.021 g, 1.48×10^{-4} mol), 室温下搅拌 2 h, 有大量橙色固体析出, 过滤、醇洗干燥即可得到 0.046 g, 收率 69.6%。

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 162.733, 155.213, 134.724; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 6.748 (s, 2H, 2NH), 9.385 (s, 6H, 2NH_3^+); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3548, 3220, 2691, 2149, 1639,

1539, 1461, 1433, 1395, 1368, 1340, 1304, 1223, 1195, 1102, 1055, 1040, 1025, 958, 861, 838, 753, 650, 565; 元素分析 $\text{C}_6\text{H}_8\text{N}_{16}\text{O}_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, (%): 理论值, C 16.51, H 2.752, N 51.38; 实测值, C 16.97, H 2.944, N 53.04。

2.3.3 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑的二(3-氨基-1,2,4-三唑)盐 (DNOBT-3-AT) 合成

将 DNOBT (0.05 g, 1.52×10^{-4} mol) 溶解 10 mL 乙醇中, 搅拌, 分批 3-AT (0.0255 g, 3.03×10^{-4} mol), 室温下搅拌 2 h, 有大量橙色固体析出, 过滤、醇洗干燥即可得到 0.05 g, 收率 76.9%。

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 155.184, 154.514, 143.592, 134.710; ^1H NMR (500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, δ): 7.921 (s, 2H, 2CH); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3426, 3373, 3144, 2770, 1694, 1602, 1572, 1527, 1467, 1387, 1302, 1175, 1039, 953, 858, 835, 753, 643; 元素分析 $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_{16}\text{O}_6$, (%): 理论值, C 22.54, H 2.36, N 52.57; 实测值, C 22.66, H 2.279, N 51.82。

2.4 单晶制备及结构测定

室温下, 将合成出的 DNOBT-3-AT 配成饱和的水溶液, 过滤, 滤液于 20 °C 静置数天, 溶剂缓慢蒸发便可得到透明的橙色晶体。

选取尺寸 0.36 × 0.29 × 0.16 mm 单晶进行 X 射线衍射实验; 用 Mo K_α 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm), 石墨单色器, 在 296(2) K 温度下, 以 ω 扫描方式扫描, 扫描范围: $1.89^\circ \leq \theta \leq 25.09^\circ$, $-7 \leq h \leq 6$, $-15 \leq k \leq 14$, $-23 \leq l \leq 23$, 共收集衍射点 7835 个, 其中独立衍射点 2851 个 ($R_{\text{int}} = 0.0299$), 选取 $I > 2\sigma(I)$ 的 2451 个点用于结构的测定和修正。晶体结构由程序 SHELXS-97^[15] 和 SHELXL-97^[16] 直接法解出。全部非氢原子的坐标及各向异性热参数采用 $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0983P)^2 + 1.3621P]$, 其中 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$, 经全矩阵最小二乘法修正及收敛。

3 结果与讨论

3.1 DNOBT-3-AT 晶体结构分析

DNOBT-3-AT 晶体的分子结构和分子在晶胞中的堆积分别示于图 1 和图 2, 部分键长、二面角及氢键列于表 1 ~ 表 3。晶体分析结果表明, 该晶体为单斜晶系, 空间群为 $P2(1)/c$ 。晶体学参数为: $a = 6.3134(17)$ Å, $b = 12.840(4)$ Å, $c = 19.900(6)$ Å, $\alpha = 90^\circ$,

$\beta = 97.080(4)^\circ, \gamma = 90^\circ, V = 1600.9(8) \text{ \AA}^3, Z = 4, D_c = 1.769 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, \mu = 0.152 \text{ mm}^{-1}, F(000) = 872$ 。该晶体结构由 Patterson 直接法解出, 原子位置均由差值 Fourier 合成法得到。对于 $I > 2\sigma(I)$ 数据的最终偏差因子 $R_1 = 0.0546, wR_2 = 0.1611$ 。

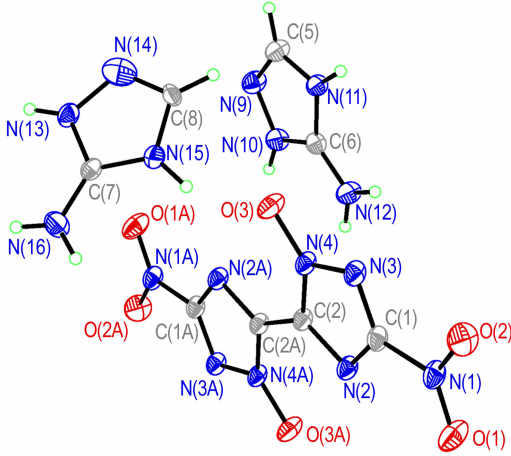


图 1 DNOBT-3-AT 分子结构图

Fig. 1 Molecule structure of DNOBT-3-AT

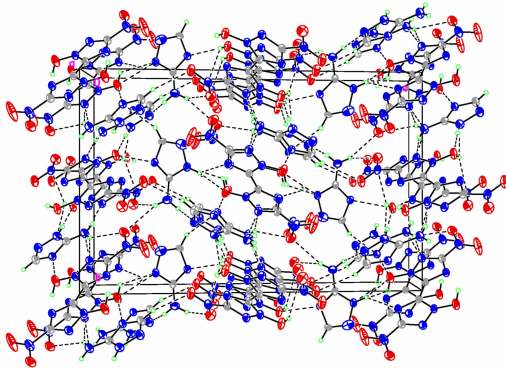


图 2 DNOBT-3-AT 晶胞堆积图

Fig. 2 Molecular packing of the unit cell of DNOBT-3-AT

表 1 DNOBT-3-AT 的部分键长

Table 1 Selected bond length of DNOBT-3-AT

bond	length / \AA
O(6)—N(8)	1.290(3)
C(3)—N(5)	1.430(4)
C(2)—C(2)#1	1.436(5)
N(4)—O(3)	1.290(3)
N(1)—C(1)	1.436(3)
C(4)—C(4)#2	1.433(5)

Note: #1 -x+1, -y+1, -z+2; #2-x, -y, -z+2.

从表 1 可以看出, $N(1)-C(1)$ 键长为 $1.436(3) \text{ \AA}$,

介于 $N-C$ 单双键 ($1.28 \sim 1.47 \text{ \AA}$) 之间, 说明硝基氮原子与三唑环共轭; $C(2)-C(2)\#1$ 键长为 $1.436(5) \text{ \AA}$, 介于 $C-C$ 单双键 ($1.32 \sim 1.53 \text{ \AA}$) 之间, 说明两个三唑环共轭, $N(4)-O(3)$ 键长为 $1.290(3) \text{ \AA}$, 小于正常的 $N-O$ 单键 1.44 \AA , 说明 $O(3)$ 与整个三唑环共轭, 因此, 整个母体 $DNOBT^{2-}$ 共轭。

表 2 DNOBT-3-AT 的部分二面角

Table 2 Selected dihedral angle of DNOBT-3-AT

bond	angle / ($^\circ$)
O(2)—N(1)—C(1)—N(2)	179.9(3)
O(2)—N(1)—C(1)—N(3)	-1.3(4)
C(1)—N(2)—C(2)—C(2)#1	-179.1(3)
N(3)—N(4)—C(2)—C(2)#1	179.2(3)
O(3)—N(4)—C(2)—N(2)	-179.3(3)
O(3)—N(4)—C(2)—C(2)#1	-0.2(5)
O(1)—N(1)—C(1)—N(2)	-0.8(4)
O(1)—N(1)—C(1)—N(3)	177.9(3)

Note: #1 -x+1, -y+1, -z+2.

从表 2 可以看出, 在 $DNOBT^{2-}$ 母体结构中, $O(2)-N(1)-C(1)-N(2)$ 、 $O(2)-N(1)-C(1)-N(3)$ 、 $C(1)-N(2)-C(2)-C(2)\#1$ 、 $N(3)-N(4)-C(2)-C(2)\#1$ 、 $O(3)-N(4)-C(2)-N(2)$ 、 $O(3)-N(4)-C(2)-C(2)\#1$ 、 $O(1)-N(1)-C(1)-N(2)$ 、 $O(1)-N(1)-C(1)-N(3)$ 的二面角分别为 $179.9(3)^\circ$ 、 $-1.3(4)^\circ$ 、 $-179.1(3)^\circ$ 、 $179.2(3)^\circ$ 、 $-179.3(3)^\circ$ 、 $-0.2(5)^\circ$ 、 $-0.8(4)^\circ$ 、 $177.9(3)^\circ$, 故 $DNOBT^{2-}$ 上的所有原子几乎在一个平面上。同时, 由于存在分子内基团间的空间位阻效应, 致使 $DNOBT-3-AT$ 分子中两个三唑环面扭曲, 所造成的空隙空间较大, 因而使其晶胞堆积不紧密, 晶体密度较小, 仅为 $1.769 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

从表 3 可以看出, 在这些氢键中, 最强的氢键来自 $3-AT^+$ 中的 $N(10)$ 与 $DNOBT^{2-}$ 中的 $O(3)-N(10)-H(10) \cdots O(3)(-x, y+1/2, -z+3/2)(H \cdots O, 1.910, N \cdots O, 2.769, N-H \cdots O$ 键角 177.91°)。由于 $DNOBT-3-AT$ 分子结构中存在较强的氢键作用, 因此其较 $DNOBT$ (分解温度 $189.3 \text{ }^\circ\text{C}$)^[7] 有更好的热稳定性。

3.2 三种含能离子盐的物化与爆轰性能计算

为了研究所合成 $DNOBT$ 衍生物的爆轰性能, 利用 Gaussian 09 程序^[9], 以密度泛函理论的 B3LYP 方法^[10] 在 6-31G** 基组水平上对这三种衍生物的结构进行了全优化, 经振动分析发现无虚频, 表明优化结构

为势能面上的极小点。采用 Monte-Carlo 法计算了它们的理论体积,进而求得理论密度。采用原子化方案^[11],利用完全基组方法^[12](CBS-4M)计算了分子的气相生成焓,对它们的静电势参数进行统计计算,采用 Politzer 等人^[13]提出的公式计算了分子的升华焓,并获得固相生成焓。运用 Kamlet-Jacobs 公式^[14]计算得它们的爆速,爆压,结果见表 4。由表 4 可见,相较于常规的主炸药 TNT 和 RDX,这三种含能离子盐的爆速、爆压均优于 TNT,但还没有达到 RDX 的水平。

表 3 DNOBT-3-AT 的氢键

Table 3 Hydrogen bond of DNOBT-3-AT

D—H...A	<i>d</i> (D—H) /Å	<i>d</i> (H...A) /Å	<i>d</i> (D...A) /Å	D—H...A /(°)
N(10)—H(10)...O(3)#3	0.860	1.910	2.769	177.91
N(12)—H(12A)...N(3)#3	0.860	2.146	2.973	161.10
N(12)—H(12B)...N(7)#4	0.860	2.154	2.945	152.79
N(12)—H(12B)...O(4)#4	0.860	2.457	3.136	136.45
N(13)—H(13)...O(6)#5	0.860	2.058	2.753	137.38
N(13)—H(13)...N(6)#6	0.860	2.402	3.085	136.72
N(16)—H(16A)...O(2)#7	0.860	2.373	3.119	145.31
N(16)—H(16A)...O(4)#8	0.860	2.466	3.175	140.22
N(16)—H(16B)...N(9)#9	0.860	2.325	3.027	138.97
O(3)—H(3)...N(1)#10	0.820	2.483	3.125	136.03
O(3)—H(3)...O(1)#10	0.820	2.586	3.347	154.95
O(6)—H(6)...N(13)#11	0.820	2.245	2.753	120.54
O(6)—H(6)...N(6)#2	0.820	2.429	2.929	120.27

Note: #2 -x, -y, -z+2; #3 -x, y+1/2, -z+3/2; #4 -x+1, y+1/2, -z+3/2;
#5 x, y+1, z-1; #6 -x, -y+1, -z+1; #7 x+1, -y+3/2, z-1/2;
#8 x, -y+3/2, z-1/2; #9 -x, y+1/2, -z+1/2;
#10 -x, -y+1, -z+2; #11 x, y-1, z+1.

表 4 DNOBT 三种含能离子盐的物化及爆轰性能

Table 4 The performances of physico-chemistry and detonation for three energetic ionic salts of DNOBT

NO.	ρ /g·cm ⁻³	<i>D</i> /m·s ⁻¹	<i>p</i> /GPa	ΔH_f /kJ·mol ⁻¹
DNOBT-3-AT	1.77	7736.4	26.8	664.5
DNOBT-ODH	1.77	7729.56	26.74	-120
DNOBT-DHT	1.78	7974.64	28.56	593.7
TNT ^[6]	1.65	6881	19.5	-67
RDX ^[6]	1.82	8977	35.2	92.6

Note: ρ is density, *D* is detonation velocity, *p* is detonation pressure, ΔH_f is heat of formation.

3.3 DNOBT 衍生物的热性能研究

3 种含能离子盐的 DSC 曲线(升温速率 5 °C·min⁻¹)见图 3。由于 DNOBT 有机盐结构中存在较强的氢键作用,故而会结合溶剂分子,因此热分解

过程中 200 °C 以下会出现吸热脱溶剂峰。DNOBT-ODH 有一个吸热脱溶剂峰 137.49 °C,两个放热分解峰 257.02 °C、268.61 °C; DNOBT-DHT 有多个放热分解峰 154.15, 165.58, 181.53, 265.73 °C; DNOBT-3-AT 仅只有一个放热分解峰 276.54 °C,峰型尖锐,温度跨度小,出现突变现象,表明样品分解速度快,放热量大。从图中可以看出这 3 种离子盐化合物的热分解均没有经历吸热熔化的相变过程,而是固相直接分解。

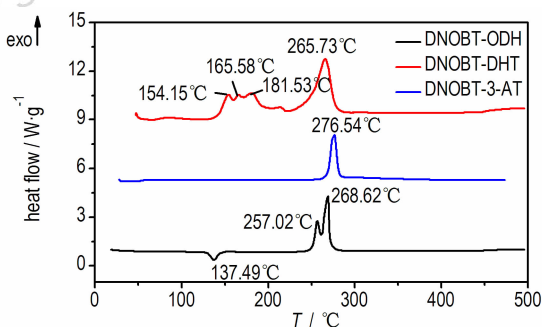


图 3 DNOBT 三种含能离子盐的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curves of three energetic ionic salts of DNOBT

4 结论

(1) 以 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑为原料,合成了 1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑的草酰肼盐(DNOBT-ODH)、二胍基四嗪盐(DNOBT-DHT)、二(3-氨基-1,2,4-三唑)盐(DNOBT-3-AT)3 种含能离子盐,收率分别为 65.7%、69.6%、76.9%。

(2) 培养 DNOBT-3-AT 的单晶,其晶体属于单斜晶系,晶体空间群为 *P*2(1)/*c*,晶体密度 1.769 g·cm⁻³。

(3) 利用 Gaussian 09 程序和 Kamlet-Jacobs 方程计算了三种含能化合物的爆轰性能,其爆速分别为 7736.4, 7729.56, 7974.64 m·s⁻¹;采用 DSC 分别研究了它们的热性能,结果表明,DNOBT-3-AT 热稳定性最好,热分解峰温高达 276.54 °C。

参考文献:

- [1] 罗义芬,陈晓芳,王伯周,等.4-硝基-2-(1-硝基-1,2,4-三唑-3-基)-1,2,3-三唑的合成、热性能及量子化学研究[J]. 火炸药学报,2014,36(4): 13-17.
- LUO Yi-fen, CHEN Xiao-fang, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis, thermal performance and quantum chemistry study on 4-nitro-2-(1-nitro-1,2,4-triazole-3-yl)-1,2,3-triazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014,36(4): 13-17.

- [2] 黄晓川, 郭涛, 刘敏, 等. 联唑类含能化合物及其含能离子盐研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 291–301.
HUANG Xiao-chuan, GUO Tao, LIU Min, et al. Review on bis-azoles and its energetic ion derivatives[J]. *Chinese Journal of energetic materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 291–301.
- [3] Alexander A. Dippold, Thomas M. Klapötke. Synthesis and characterization of 3,3'-bis(dinitromethyl)-5,5'-azo-1H-1,2,4-triazole[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2011, 637: 1453–1457.
- [4] Alexander A. DIPPOLD, Michael FELLER, Thomas M Klapötke. 5, 5'-Dinitrimino-3, 3'-methylene-1H-1, 2, 4-bis-triazole-ametal free primary explosive combining excellent thermal stability and high performance[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(4), 261–278.
- [5] Alexander Dippold, Thomas M Klapötke, Franz A Martin. Synthesis and characterization of bis(triaminoguanidinium) 5,5'-dinitrimino-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazolate-A novel insensitive energetic material[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2011, 637: 1181–1193.
- [6] 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132: 11904–11905.
- [7] 罗义芬, 王子俊, 毕福强, 等. 不敏感含能材料 MAD-X1 的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2015, 38(5): 13–17.
LUO Yi-fen, WANG Zi-jun, BI Fu-qiang, et al. Synthesis and properties of insensitive energetic material MAD-X1[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(5): 13–17.
- [8] Alexander A. Dippold and Thomas M. Klapötke. 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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135, 9931–9938.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 09 [CP], Gaussian, Inc., Wallingford C, 2009.
- [10] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [11] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation[J]. *J Chem Phys*, 1997, 106(3): 1063.
- [12] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry V. extension to six or more heavy atoms[J]. *J Chem Phys*, 1996, 104: 2598.
- [13] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation[J]. *Mol Phys*, 1997, 91: 923.
- [14] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives[J]. *J Chem Phys*, 1968, 48(1): 23–35.
- [15] Sheldrick G M. SHELXS-97 [CP]. Program for Crystal Structure Solution. University of Göttingen, Germany 1997.
- [16] Sheldrick G M. SHELXL-97 [CP]. Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany 1997.
- [17] 张海昊, 贾思媛, 王伯周, 等. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪及其含能盐的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2014, 37(2): 23–26.
ZHANG Hai-hao, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and properties of 3,6-dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine and its energetic salts[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(2): 23–26.

Synthesis, Crystal Structure and Performance of 3,3'-Dinitro-5,5'-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diolate Energetic Ionic Salts

LUO Yi-fen¹, BI Fu-qiang¹, WANG Bo-zhou^{1,2}, ZHOU Cheng¹, LI Ya-nan¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: Using 3,3'-dinitro-5,5'-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diolate (DNOBT) as starting material, three energetic ionic salts (DNOBT-3-AT, DNOBT-ODH, DNOBT-DHT) were synthesized by reaction with 3-amino-1,2,4-triazole, oxalyl dihydrazide, 3,6-dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine, respectively, and their structures were characterized by FT-IR, NMR and elementary analysis. The single crystal of DNOBT-3-AT was cultivated, and its crystal structure was determined by X-ray crystallography. It is found that DNOBT-3-AT crystallizes in monoclinic system, space group $P2(1)/c$. Their physico-chemistry and detonation properties were calculated by Gaussian 09 program and Kamlet-Jacobs formula. Meanwhile, the thermal behaviors of the three compounds were studied with differential scanning calorimetry (DSC). Results show that the detonation velocities are 7736.4, 7729.56, 7974.64 $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$, and the detonation pressures are 26.8, 26.74, 28.56 GPa, respectively. The first exothermic decomposition peak temperatures of DNOBT-3-AT, DNOBT-ODH and DNOBT-DHT are 276.54, 257.02, 154.15 $^{\circ}\text{C}$, respectively, which shows that DNOBT-3-AT has better thermal stability than DNOBT-ODH and DNOBT-DHT.

Key words: 3,3'-dinitro-5,5'-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diolate (DNOBT); energetic ionic salt; synthesis; crystal structure; performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.010