

文章编号:1006-9941(2020)11-1036-07

1,2-二(四唑-5-基)乙烷 Mg 盐和 Ca 盐的合成、结构与热分析

李新锐,杨晓明,李海波,李志敏,王林,张同来

(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: 为了发展新型的四唑类化合物,制备了一水合双四唑乙烷·四水合镁($[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和双四唑乙烷·五水合钙($[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$)两种新型四唑类化合物,采用溶剂挥发法培养了 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 的晶体,通过X射线单晶衍射法、红外光谱法和元素分析法对结构进行了表征。利用差示扫描量热(DSC)和热重(TG-DTG)等热分析方法研究了两种化合物的热分解性能,采用Kissinger法和Ozawa法求解了非等温动力学参数。结果表明: $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的晶体属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶胞参数为 $a=9.0367(18) \text{ \AA}$, $b=9.1427(18) \text{ \AA}$, $c=7.4491(15) \text{ \AA}$, $\beta=103.51(3)^\circ$, $Z=2$, $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 的晶体属于正交晶系, $Pnmm$ 空间群,晶胞参数为 $a=11.205(2) \text{ \AA}$, $b=13.605(3) \text{ \AA}$, $c=7.1415(14) \text{ \AA}$, $Z=4$ 。 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的第一放热峰峰顶温度为 387.7°C , $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 的第一放热峰峰顶温度为 415.8°C 。

关键词: 四唑;1,2-二(四唑-5-基)乙烷;合成;晶体结构;热分析。

中图分类号: Tj55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020014

1 引言

含能材料是发展先进武器装备的根基。近年来,越来越多的国内外科研人员致力于开发新型高能量密度材料(HEDMs),以满足民用、军用和航天领域等各个行业的需求^[1-3]。四唑类化合物由于分子结构中含有大量的N—N键、N=N双键以及C—N键,在发生分解和爆炸反应时能够释放出大量的能量。另外,由于四唑环具有类似于苯环的离域大 π 键,其结构相对稳定。四唑盐具有正生成焓、高密度、良好的热稳定性和分解产物环境友好等优点,因此基于四唑环结构设计新型含能材料也成为了研究的热点之一^[4-5]。1,2-二(四唑-5-基)乙烷(H_2BTE)(也称:双四唑乙烷)的结构中具有柔性、可扭转的C—C键,所以在作为配体形成配合物时会有更多的配位模式,从而丰富这类

化合物的多样性。2011年Shen等^[6]合成了三种以1,2-二(四唑-5-基)乙烷为配体,以 Zn^{2+} , Mn^{2+} 为中心原子的有机框架化合物,表明反应条件和配位模式的不同会导致结构上的异构。同年Xia等^[7]合成了两种新型的化合物即 $[\text{Sr}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 和 $[\text{Ba}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$,两种化合物的第一放热峰峰温均高于 400°C 并通过实验证明两种化合物对高氯酸铵的分解有一定的催化作用。2016年张悦阳等^[8]采用一锅法制备了新型高氮化合物——一水合双四唑乙烷氨基胍盐,该化合物具有较低的机械感度和较高的热稳定性。国内外部分学者对1,2-二(四唑-5-基)乙烷为配体的化合物进行了广泛研究,表明该类配合物具有较好的热稳定性,对外界机械刺激钝感,分解产物对环境友好等特点^[9-12]。

基于此,本研究以 Mg^{2+} 和 Ca^{2+} 作为中心离子,1,2-二(四唑-5-基)乙烷为配体合成了两种未见报道的新型四唑类化合物:一水合双四唑乙烷·四水合镁($[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$)和双四唑乙烷·五水合钙($[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$)。培养得到了单晶,并对其结构进行了解析和表征。采用差示扫描量热法(DSC)和热重法(TG-DTG)研究了这两种化合物的热分解性能,通过BAM方法测试了它们的机械感度,为进一步探索这类化合物的潜在应用提供了基础数据。

收稿日期:2020-01-19;修回日期:2020-06-27

网络出版日期:2020-07-08

基金项目:国家自然科学基金资助(21805008)

作者简介:李新锐(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的研究。e-mail:Lxr19940805@163.com

通信联系人:张同来(1960-),男,教授,主要从事含能材料的研究。e-mail:ztlbit@bit.edu.cn

引用本文:李新锐,杨晓明,李海波,等.1,2-二(四唑-5-基)乙烷Mg盐和Ca盐的合成、结构与热分析[J].含能材料,2020,28(11):1036-1042.

Li Xin-ru, YANG Xiao-ming, LI Hai-bo, et al. Magnesium and Calcium Salts of 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)ethane: Synthesis, Crystal Structures and Thermal Analysis[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(11):1036-1042.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

丁二腈, 济南子安化工厂; 叠氮化钠, 中国医药公司; 氯化锌, 兰州黄河锌品有限公司; 碱式碳酸镁, 天津市福晨化学试剂厂; 碳酸钙, 北京化工厂。实验所用试剂均为分析纯。

Rigaku Saturn 724⁺ CCD 型 X 射线单晶衍射仪(日本理学公司); Equinox 55 型傅里叶变换红外光谱仪(德国 Bruker 公司, 用 KBr 压片, 4000~400 cm⁻¹, 分辨率 4 cm⁻¹); Flash EA 1112 型元素分析仪(美国热电公司); CDR-4P 型差示扫描量热仪(上海乐申仪表电子有限公司); METTLER TOLEDO TGA/DSC 3⁺ 型热重分析仪(梅特勒托利多国际贸易公司)。

2.2 实验过程

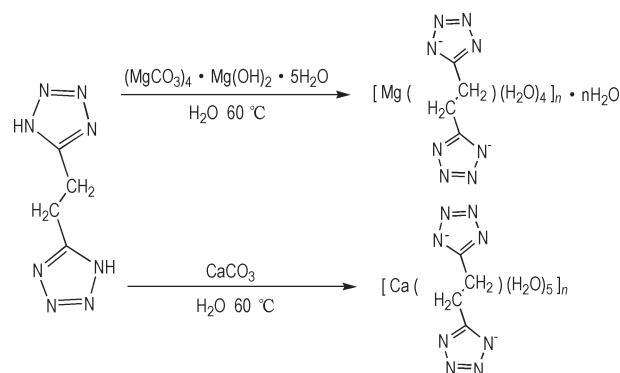
采用 Sharpless 方法^[13], 以丁二腈(NC-CH₂CH₂-CN)和叠氮化钠(NaN₃)为原料, 在氯化锌(ZnCl₂)的催化作用下进一步合成出 1, 2-二(四唑-5-基)乙烷(H₂BTE), 得到的产物用乙醇、异丙醇、水等溶剂进行重结晶、提纯, 得到目标产物。

在三口圆底烧瓶中加入 0.1952 g (0.4 mmol) 碱式碳酸镁((MgCO₃)₄·Mg(OH)₂·5H₂O)和 0.3323 g (2 mmol) 1, 2-二(四唑-5-基)乙烷, 加入 20 mL 水, 磁力搅拌, 在 60 °C 的条件下恒温反应 30 min 至溶液中不再产生气泡。待反应液冷却至常温, 过滤, 得到无色透明的溶液。将滤液置于烧杯中静置 5 d, 得到体一水合双四唑乙烷·四水合镁白色晶, 产品用乙醇清洗后在水浴烘箱烘干, 产率为 84.9%。IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3110.5(H₂O), 2356.4(N—N, N=N), 1615.6(C—N), 1464.1, 1396.1, 1228.4, 1137.2, 1035.7, 854.1, 707.6(—CH₂—CH₂—), 642.5, 88.7; Anal. calcd. for C₄H₁₆N₈O₆Mg: C 16.20 H 5.44 N 37.79; found: C 16.50 H 5.56 N 37.99。

在三口圆底烧瓶中加入 0.2002 g (2 mmol) 碳酸钙(CaCO₃)和 0.3323 g (2 mmol) 1, 2-二(四唑-5-基)乙烷, 加入 20 mL 的水, 磁力搅拌, 在 60 °C 的条件下恒温反应 30 min 至溶液中不再产生气泡。待反应液冷却至常温, 过滤, 得到无色透明的溶液。将滤液置于烧杯中静置 5 d, 得到双四唑乙烷·五水合钙白色晶体, 产品用乙醇清洗提纯, 烘干, 产率为 90.9%。IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3413.9 (H₂O), 2236.2 (N—N, N=N), 1637.3 (C—N), 1461.4, 1393.8, 1213.9, 1125.7,

1034.8, 782.1, 708.1(—CH₂—CH₂—), 580.7, 469.5; Anal. calcd. for C₄H₁₄N₈O₅Ca: C 16.32 H 4.79 N 38.08; found: C 16.49 H 4.88 N 38.23。

[Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 和 [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis route of [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O and [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n

3 结果与讨论

3.1 晶体结构及分析

使用 Rigaku Saturn 724⁺ CCD 型 X 射线单晶衍射仪进行衍射分析, 测试温度为 102.0 K, 选用波长 λ = 0.71073 Å 的 Mo K_α 射线。所得的晶体学参数如表 1 所示。

选用尺寸为 0.12 mm×0.11 mm×0.03 mm 的 [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 的晶体进行衍射分析, 共采集到 3877 个衍射点, 其中 1354 个独立衍射点用于结构解析。[Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 属于单斜晶系, 空间群为 P2₁/c, 密度为 1.646 g·cm⁻³, a = 9.0367(18) Å, b = 9.1427(18) Å, c = 7.4491(15) Å, β = 103.51(3)°, Z = 2。

[Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 的不对称结构单元图和分子堆积图如图 1 所示。从图 1a 可以看出每个中心 Mg²⁺ 均为六配位, 与四个氧原子和两个氮原子相连, 形成一个八面体结构。其中 O(1)—Mg(1)—O(1), O(2)—Mg(1)—O(2) 和 N(1)—Mg(1)—N(1) 的夹角均为 180°, 因此这四个氧原子在同一平面上, 但是 O(1)—Mg(1)—N(1) 的夹角为 92.23(5)°, 说明两个氮原子所在的直线与四个氧原子所形成的面不垂直, 这是由于该化合物中存在 1 分子的结晶水靠着氢键的作用与整个结构结合。扭转角 Mg(1)—N(1)—C(1)—N(4) 为 164.57(12)°, 两个与 Mg²⁺ 直接相连的四唑环以一定的扭曲角度相互平行。除此之外, 四唑环上的

N—N 键的键长分布在 1.3094(19)~1.350(2) Å, 介于 N—N 单键(1.454 Å)和 N=N 双键(1.245 Å)之间。从图 1b 和图 1c 可以看出,分子堆积出类似于石墨的二维层状晶型结构,两个相互平行的四唑环分子错位面对面堆积在一起,同时由于水分子的存在整个结构里存在大量的氢键,进一步提高了分子框架的稳定性。

表 1 [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 和 [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 的晶体学参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details of compound [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O and [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n

item	[Mg(BTE)(H ₂ O) ₄] _n ·nH ₂ O	[Ca(BTE)(H ₂ O) ₅] _n
CCDC	1972993	1972994
empirical formula	C ₄ H ₁₆ N ₈ O ₆ Mg	C ₄ H ₁₄ N ₈ O ₅ Ca
formula mass / g·mol ⁻¹	296.56	294.31
crystal system	monoclinic	orthorhombic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>Pn</i> nm
<i>a</i> / Å	9.0367(18)	11.205(2)
<i>b</i> / Å	9.1427(18)	13.605(3)
<i>c</i> / Å	7.4491(15)	7.1415(14)
β / (°)	103.51(3)	90
<i>V</i> / Å ³	598.4(2)	1088.7(4)
<i>Z</i>	2	4
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	1.646	1.796
μ / mm ⁻¹	0.191	0.611
<i>F</i> (000)	312.0	616.0
data/restraints/parameters	1354/0/88	1332/0/102
Goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.075	1.095
<i>R</i> ₁ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) ¹⁾	0.0395	0.0382
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0411	0.0386
<i>wR</i> ₂ (<i>I</i> > 2 σ (<i>I</i>)) ¹⁾	0.1063	0.0846
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1079	0.0847
largest diff. peak/hole/e·Å ⁻³	0.59/-0.29	0.34/-0.33

Note: 1) $R_1 = \sum |F_o| - |F_c| / \sum |F_o|$. $wR_2 = [\sum w(F_o^2 - F_c^2)^2 / \sum w(F_o^2)^2]^{1/2}$; $w = 1 / [\sigma^2(F_o^2) + (xP)^2 + yP]$.

选用尺寸为 0.24 mm×0.21 mm×0.20 mm 的 [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 的晶体进行衍射分析,共采集到 5771 个衍射点,其中 1332 个独立衍射点用于结构解析。[Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 属于正交晶系,空间群为 *Pn*nm,密度为 1.796 g·cm⁻³, *a*=11.205(2) Å, *b*=13.605(3) Å, *c*=7.1415(14) Å, *Z*=4。

[Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 的不对称结构单元图和分子堆积图如图 2 所示。从图 2a 可以看出,每个不对称的单元里有两个 Ca²⁺,四个 BTE 配体以及十个配位水分子,每个 Ca²⁺ 都是九配位,和三个 BTE 配体上的氮原子以

及六个配位水中氧原子的相连。BTE 配体与 Ca²⁺ 有两种配位模式,一种是 BTE 的四唑环上只有 N(5) 位置参与配位,另一种则是 BTE 四唑环上 N(1),N(2) 位置同时参与配位。两个 Ca²⁺ 之间的两个水分子分别与两个 Ca²⁺ 同时配位,形成一个桥状的结构。其中 Ca(1)—N(1) 的键长为 2.761(2) Å, Ca(1)—N(5) 的键长为 2.753(2) Å, Ca(1)—N(2) 的键长为 2.783(2) Å;其中 Ca(1)—O(1) 的键长为 2.4361(14) Å, Ca(1)—O(2) 的键长为 2.4469(14) Å, Ca(1)—O(3) 的键长为 2.5933(12) Å。结构中 N—N 键的键长在分布在 1.307(3) Å~1.356(3) Å, 介于 N—N 单键(1.454 Å)和 N=N 双键(1.245 Å)之间。从图 2b 和图 2c 可以看出,靠着 BTE 配体的连接作用,使得整个结构在二维平面内以锯齿形延伸。由于配位水的存在,堆积结构中存在大量的氢键,同时也靠着氢键的作用形成堆积结构的框架。

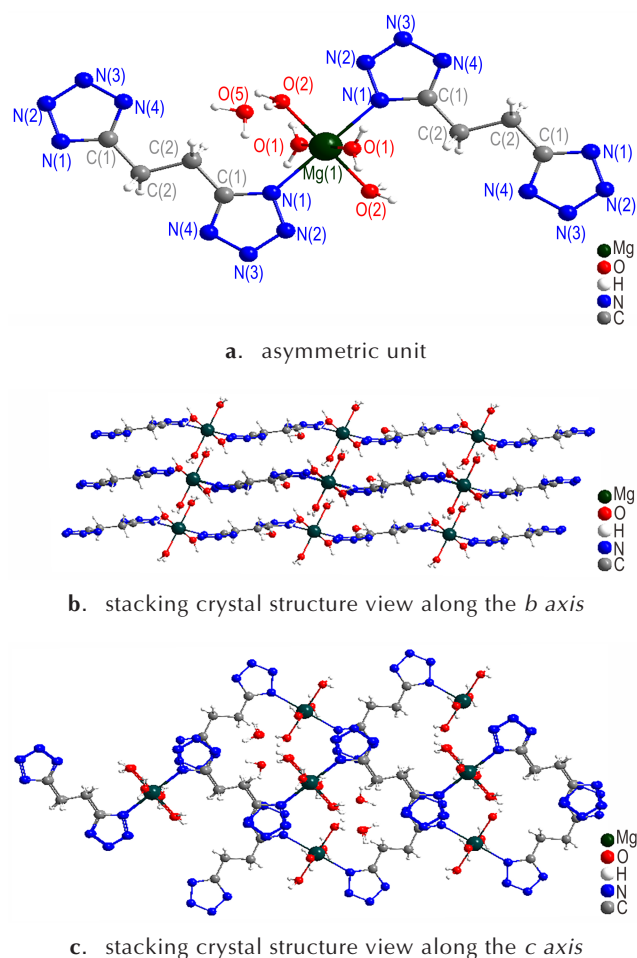


图 1 [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 的不对称结构单元和分子堆积图

Fig. 1 The asymmetric unit and stacking crystal structure of [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O

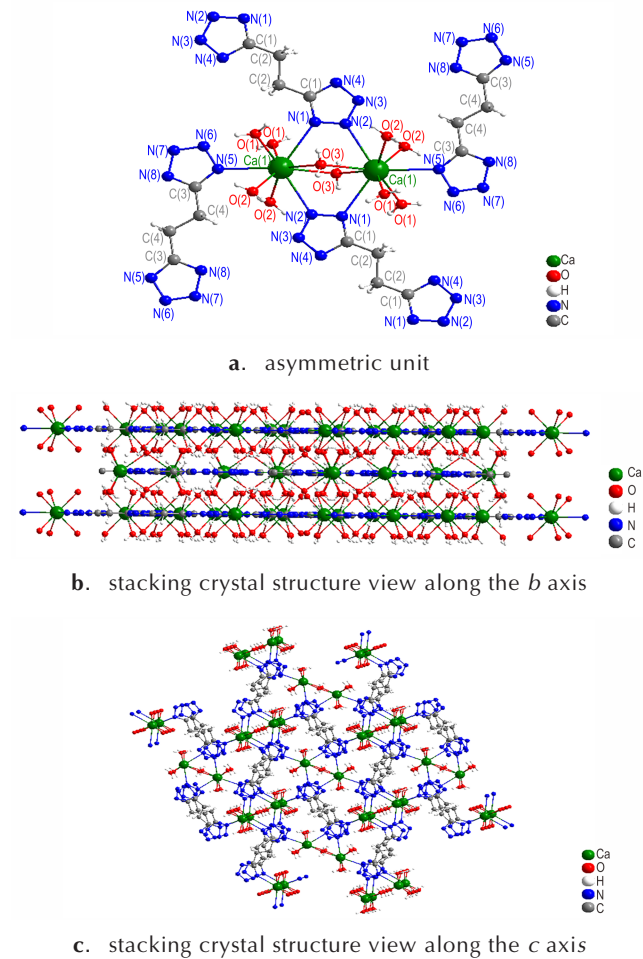


图2 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 的不对称结构单元和分子堆积结构图
Fig. 2 The asymmetric unit and stacking crystal structures of $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$

表2 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的部分键长和键角

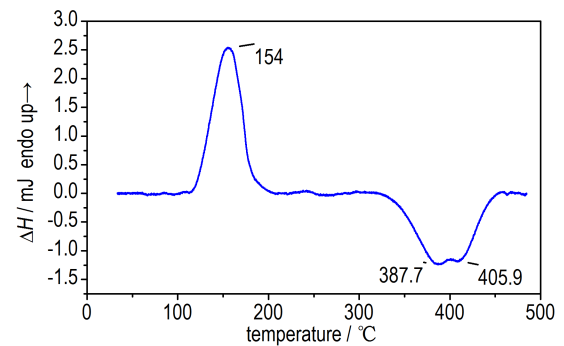
Table 2 Selected bond lengths and angles of compound $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$

bond	length / Å	bond	angle / (°)
Mg(1)—O(1)	2.0658(12)	O(1)—Mg(1)—O(1)	180.0
Mg(1)—O(2)	2.0686(12)	O(2)—Mg(1)—O(2)	180.0
Mg(1)—N(1)	2.2130(14)	N(1)—Mg(1)—N(1)	180.0
N(1)—N(2)	1.350(2)	O(1)—Mg(1)—O(2)	94.30(5)
N(2)—N(3)	1.3094(19)	O(1)—Mg(1)—O(2)	85.70(5)
N(3)—N(4)	1.348(2)	O(1)—Mg(1)—N(1)	87.76(5)
N(1)—C(1)	1.3470(19)	O(1)—Mg(1)—N(1)	92.23(5)

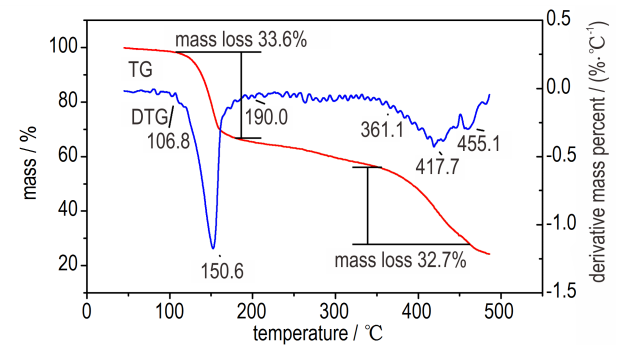
3.2 热分析

3.2.1 DSC和TG-DTG分析

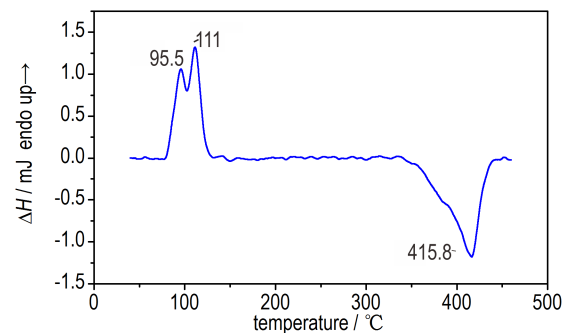
采用DSC法、TG-DTG法对化合物 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 的热分解过程进行了分析,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, N_2 为保护气氛。它们的DSC、TG-DTG曲线如图3所示。其中从图3a



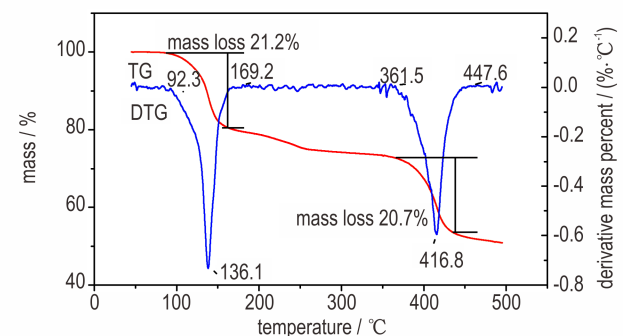
a. $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$



b. $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$



c. $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$



d. $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$

图3 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 的DSC和TG-DTG曲线

Fig. 3 The DSC and TG-DTG curves of compounds $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$

可以看出,化合物 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 有一个吸热峰和两个放热峰,峰顶温度分别为154, 387.7 °C和405.9 °C,吸热峰尖而窄,说明在该温度下化合物迅速脱去结晶水和配位水,放热峰相对较宽,说明化合物在该温度下迅速分解放热。从图3b可以看出,该化合物有两个明显的质量损失过程,在106.8~190.0 °C有一个快速的质量损失阶段,质量损失为33.6%,与 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 失去5个水分子的计算值30.4%基本相同,在366.1~455.1 °C的质量损失在32.7%,该阶段主要为四唑的开环与分解,放热过程中最大质量损失速率出现在417.7 °C处,分解产物的最终余量为23.2%,主要成分为镁的化合物和碳。从图3c可以看出,化合物 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 有两个吸热峰和一个放热峰,峰顶温度分别为95.5, 111 °C和415.8 °C,两个吸热峰表明在不同温度下不同位置的配位水分别脱去,放热峰窄而尖锐,说明在该温度下化合物迅速分解,大量放热。从图3d可以看出,该化合物有两个明显的质量损失过程,在92.3~169.2 °C,有一个明显的质量损失阶段,质量损失在21.2%,与 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 失去4个水分子的计算值24.5%基本相同,另1个水分子由于在桥联结构中相对稳定,在之后的升温过程中脱去,在361.5~447.6 °C也有一个质量损失阶段,质量损失在20.7%,该阶段主要为四唑的开环与分解,C—N键,N=N键以及Ca—N键在这个阶段发生断裂,放热过程中最大质量损失速率出现在416.8 °C处,分解产物的最终余量在50.8%,主要成分为钙的化合物和碳。

表3 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 的部分键长和键角

Table 3 Selected bond lengths and angles of compound $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$

bond	length / Å	bond	angle / (°)
Ca(1)—O(1)	2.4361(14)	O(1)—Ca(1)—O(1)	92.17(7)
Ca(1)—O(2)	2.4469(14)	O(1)—Ca(1)—O(2)	75.25(5)
Ca(1)—O(3)	2.5933(12)	O(1)—Ca(1)—O(3)	80.85(4)
Ca(1)—N(1)	2.761(2)	O(3)—Ca(1)—O(3)	73.55(7)
Ca(1)—N(2)	2.783(2)	N(1)—Ca(1)—N(2)	118.99(6)
Ca(1)—N(5)	2.753(2)	N(5)—Ca(1)—N(1)	121.55(7)
N(1)—N(2)	1.342(3)	N(1)—N(2)—Ca(1)	116.60(14)
N(4)—C(1)	1.336(3)	C(1)—N(1)—Ca(1)	138.04(17)

两种化合物的第一放热峰峰顶温度均在400 °C左右,相比于配体 H_2BTE (244 °C)温度提高了近160 °C,这是因为在分子结构中存在金属原子,同时分

子间含有大量的氢键,进一步稳固了晶胞结构。在100 °C左右,两种化合物开始脱去结晶水和配位水,通过与DSC曲线进行对比,放热过程中最大质量损失速率处的温度与DSC曲线上放热峰附近的温度基本相同。分解产物的残余质量要比计算值略大,这是因为整个热分解过程是在 N_2 气氛下进行的,两种化合物本身是负氧平衡,在加热过程中未完全分解,同时四唑环生成的碳也会增加残余质量。

3.2.2 非等温反应动力学

动力学参数指前因子 A 和表观活化能 E_a 在含能化合物的热分解动力学研究中,能够在微观上量化表征化合物的分解动力学特性,因此对化合物的非等温动力学参数和热力学参数进行研究具有重要意义。选用5、10、15、20 °C·min⁻¹四个不同升温速率用DSC法测试化合物的热分解曲线,得到第一放热峰的峰温,采用Kissinger法^[14]和Ozawa法^[15]两种方法分别计算了第一放热峰的指前因子 A ,表观活化能 E ,线性相关系数 r 等热力学参数。计算公式如式(1)、式(2)所示:

$$\ln \beta / T_p = \ln AR / E_k + E_k / RT_p \quad (1)$$

$$\ln \beta = \lg AE_0 / G(\alpha)R - 0.4567E_0 / RT_p - 2.315 \quad (2)$$

式中, β 为线性升温速率,K·min⁻¹; T_p 为第一分解放热峰的峰顶温度,K; A 为指前因子,s⁻¹; R 为气体常数,8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹; E_k 为用Kissinger法中计算的表观活化能,kJ·mol⁻¹; E_0 为用Ozawa法计算的表观活化能,kJ·mol⁻¹; $G(\alpha)$ 为反应动力学函数。 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 和 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 的非等温动力学参数计算结果如表4所示。

所以根据Kissinger法计算得到的指前因子和表观活化能可得到化合物 $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ 的阿仑尼乌斯方程为: $\ln k = 39.28 - 240.6 \times 10^{-3} / RT$,其表观活化能为240.6 kJ·mol⁻¹; 化合物 $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ 阿仑尼乌斯方程为: $\ln k = 48.40 - 302.8 \times 10^{-3} / RT$,其表观活化能为302.8 kJ·mol⁻¹。

3.2.3 热力学参数

热力学参数是评价一种化合物热稳定性的重要指标,包括热力学参数包括热爆炸临界温度(T_b)、活化自由能(ΔG^\ddagger)、活化熵(ΔS^\ddagger)和活化焓(ΔH^\ddagger),其中热爆炸临界温度(T_b)可由张-胡-谢-李方程^[16]得到,活化自由能(ΔG^\ddagger)、活化熵(ΔS^\ddagger)和活化焓(ΔH^\ddagger)这些研究含能化合物物理化学性质的参数可以通过式(3)~式(7)求得:

$$T_{pi} = T_{p0} + a\beta + b\beta^2 + c\beta^3 \quad (3)$$

$$T_b = [E_K - (E_K^2 - 4E_KRT_{p0})^{-0.5}] / 2R \quad (4)$$

$$A = (k_b T_{p0} / h) \exp(1 + \Delta S^* / R) \quad (5)$$

$$\Delta H^* = E_K - RT_{p0} \quad (6)$$

$$\Delta G^* = \Delta H^* - T_{p0} \Delta S^* \quad (7)$$

式中, T_{p0} 为升温速率为 β 时第一解放热峰的峰顶温度, K; T_p 为升温速率 $\beta \rightarrow 0$ K·min⁻¹ 时的放热峰峰温, K; a, b, c 为常数; β 为线性升温速率, K·min⁻¹; T_b 为热爆炸临

界温度, K; E_K 为用 Kissinger 法中计算的表观活化能, kJ·mol⁻¹; R 为气体常数, 8.314 J·K⁻¹·mol⁻¹; A 为指前因子, s⁻¹; k_b 为玻尔兹曼常数, 1.381×10⁻²³ J·K⁻¹; h 为普朗克常数, 6.626×10⁻³⁴ J·s; ΔS^* 为活化熵, J·K⁻¹·mol⁻¹; ΔH^* 为活化焓, kJ·mol⁻¹; ΔG^* 为活化自由能 kJ·mol⁻¹。计算结果如表 5 所示。吉布斯自由能(ΔG^*)均大于零, 说明其热分解过程是一个非自发反应的过程。

表 4 化合物 [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 和 [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 的峰温和非等温动力学参数

Table 4 Peak temperatures and non-isothermal kinetics parameters of [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O and [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n

compound	$\beta /$ K·min ⁻¹	T_p /K	Kissinger's method				Ozawa's method		
			$E_K /$ kJ·mol ⁻¹	lg A	r_K	S	$E_O /$ kJ·mol ⁻¹	r_O	S
[Mg(BTE)(H ₂ O) ₄] _n ·nH ₂ O	5	378.9	240.6	17.06	-0.9828	0.1303	239.3	-0.9842	0.7653
	10	387.7							
	15	391.7							
	20	399.5							
[Ca(BTE)(H ₂ O) ₅] _n	5	409.5	302.8	21.02	-0.99	1.3523	298.9	-0.9908	0.5868
	10	415.8							
	15	422.5							
	20	426.6							

表 5 [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 和 [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 的热力学参数

Table 5 The thermodynamic parameters of [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O and [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n

compound	$T_{p0} /$ K	$T_b /$ K	$\Delta G^* /$ kJ·mol ⁻¹	$\Delta S^* /$ J·K ⁻¹ ·mol ⁻¹	$\Delta H^* /$ kJ·mol ⁻¹
[Mg(BTE)(H ₂ O) ₄] _n ·nH ₂ O	356.7	371.1	187.83	75.46	235.36
[Ca(BTE)(H ₂ O) ₅] _n	406.6	419.2	194.84	150.65	297.15

4 结论

(1) 合成了两种新型化合物——一水合双四唑乙烷·四水合镁 ([Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O) 和双四唑乙烷·五水合钙 ([Ca(BTE)(H₂O)₅]_n), 并对两种化合物的结构进行了表征, 其中 [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 属于单斜晶系, 空间群为 $P2_1/c$, 密度为 1.646 g·cm⁻³; [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 属于正交晶系, 空间群为 $Pnmm$, 密度为 1.796 g·cm⁻³。

(2) 采用 DSC 法和 TG-DTG 法对两种新型化合物进行了热分析研究, 其中 [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 的第一放热峰峰顶温度为 387.7 °C, [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 的第一放热峰峰顶温度为 415.8 °C, 较配体 1, 2-二(四唑-5-基)乙烷(H₂BTE)有了很大的提高。利用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算了两种化合物的表观活化能和指前因子, 并计算得到热分解动力学参数, 其中 [Mg(BTE)(H₂O)₄]_n·nH₂O 的表观活化能为 240.6 kJ·mol⁻¹, [Ca(BTE)(H₂O)₅]_n 的表观活化能为

302.8 kJ·mol⁻¹, 表明两种化合物在受热分解时需要克服较高的能垒。

参考文献:

- [1] 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, 33(1): 6-10.
LIU Xiao-jian, ZHANG Hui-juan, LIN Qiu-han, et al. Progress in the synthesis of energetic ions azole compound [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*. 2010, 33(1): 6-10.
- [2] Zhang S, Yang Q, Liu X, et al. High-energy metal-organic frameworks (HE-MOFs): synthesis, structure and energetic performance [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2016, 307 (JAN.PT.2): 292-312.
- [3] 牛群钊, 王新德, 崔小军, 等. 四唑含能材料研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2010, 8(1): 7-11.
NIU Qun-zhao, WANG Xin-de, CUI Xiao-jun, et al. Research progress of tetrazole energetic materials [J]. *Chemical Propellants and Polymer Materials*, 2010, 8(1): 7-11.
- [4] 田均均, 张庆华, 李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [5] 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, 32(4): 667.

- PENG Lei, LI Yu-chuan, YANG Yu-zhang, et al. Research progress in synthesis of energetic compounds of bicyclo- and multicyclo-tetrazoles [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(4):667.
- [6] Shen L, Yang J, Yang G W, et al. Three novel coordination networks dependent upon H₂btze ligand [H₂btze=1,2-bis(tetrazol-5-yl)ethane] [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2011, 370(1):150-155.
- [7] Xia Z, Chen S, Wei Q, et al. Syntheses and characterization of energetic compounds constructed from alkaline earth metal cations (Sr and Ba) and 1,2-bis(tetrazol-5-yl)ethane [J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 2011, 184(7):1777-1783.
- [8] 张悦阳,冯永安,张博,等. 一水合双四唑乙烷氨基胍的制备及性能研究[J]. *火炸药学报*, 2016(39):78.
ZHANG Yue-yang, FENG Yong-an, ZHANG Bo, et al. Preparation and properties of bitetrazolyethane aminoguanidine [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2016(39):78.
- [9] Qiao C F, Zhou C S, Wei Q, et al. A new polymorph of 5,5'-(ethane-1,2-diyl)bis(1H-tetrazole)[J]. *Acta Crystallographica Section E Structure Reports Online*, 2012, E68(4):o989.
- [10] Tong X, Wang D, Hu T, et al. Zinc and cadmium coordination polymers with bis(tetrazole) ligands bearing flexible spacers: synthesis, crystal structures, and properties [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 9(5):2280-2286.
- [11] Ishmetova R I, Yachevskii D S, Ignatenko N K, et al. Terminal bis-acetylenes derived from 1,2-bis(1H-tetrazol-5-yl)ethane [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2016, 65(5):1268-1271.
- [12] Sun W, Li L, Liu X, et al. A 3D Cu(II) tetrazolate coordination polymer based on pentanuclear units with a large coercive field. *Dalton Transactions*, 2020, 49(3):651-658.
- [13] Chafin A, Irvin D J, Mason M H, et al. Synthesis of multifunctional hydroxyethyl tetrazoles [J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(23):3823-3826.
- [14] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11):1702-1706.
- [15] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38(11):1881-1886.
- [16] Zhang T, Hu R, Li F, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244:171-176.

Magnesium and Calcium Salts of 1,2-Bis(tetrazol-5-yl)ethane: Synthesis, Crystal Structures and Thermal Analysis

LI Xin-rui, YANG Xiao-ming, LI Hai-bo, LI Zhi-min, WANG Lin, ZHANG Tong-lai

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

Abstract: To develop new series of tetrazole energetic materials, two new compounds, magnesium and calcium salts of 1,2-bis(tetrazol-5-yl)ethane ($[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$) were prepared. Their single crystals were obtained by solvent evaporation method. The structures were fully characterized by X-ray single crystal diffraction, elemental analysis and FT-IR method. The thermal decomposition behavior of two compounds were studied by DSC and TG-DTG methods. Their non-isothermal kinetic parameters were calculated by the Kissinger method and Ozawa method. Results show that $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ belongs to monoclinic system, space group $P2_1/c$, cell parameters: $a=9.0367(18) \text{ \AA}$, $b=9.1427(18) \text{ \AA}$, $c=7.4491(15) \text{ \AA}$, $\beta=103.51(3)^\circ$, $Z=2$. $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ belongs to orthorhombic system, space group $Pnmm$, cell parameters: $a=11.205(2) \text{ \AA}$, $b=13.605(3) \text{ \AA}$, $c=7.1415(14) \text{ \AA}$, $Z=4$. The temperatures of first exothermic peak for $[\text{Mg}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_4]_n \cdot n\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Ca}(\text{BTE})(\text{H}_2\text{O})_5]_n$ are 387.7°C and 415.8°C , respectively.

Key words: tetrazole; 1,2-bis(tetrazol-5-yl)ethane; synthesis; crystal structure; thermal analysis

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020014

(责编:王艳秀)