

文章编号:1006-9941(2022)02-0103-08

3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑及其含能离子盐的合成及性能

赵霞^{1,2},王金鑫¹,宋思维¹,元秀娟²,王康才¹,张庆华¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南科技大学材料学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 以含能化合物3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑(化合物1)为有机碱,分别与高氯酸和硝酸进行中和反应,合成了两种具有高热稳定性的含能离子盐:3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑高氯酸盐(化合物2),3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑硝酸盐(化合物3)。首次培养了化合物2和3的单晶,并采用单晶X射线衍射进行晶体结构解析;化合物2的晶体结构中,每个阳离子和12个相邻的高氯酸根通过氢键作用相互连接,阳离子形成层状堆积,高氯酸根阴离子镶嵌在层与层之间;化合物3的晶体结构中,每个阳离子和10个相邻的硝酸根通过氢键作用相互连接,从而构筑化合物3的层状堆积结构。采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)研究了化合物2和3的热稳定性,化合物2和3具有超高的热稳定性,其热分解温度分别为338.3℃和289.8℃。此外,化合物2的理论爆速和比冲分别为8308 m·s⁻¹和250.3 s,表现出优异的能量特征;化合物3具有优异的感受度特性,其撞击感受度和摩擦感受度分别高于20 J和360 N。

关键词: 联三唑高氮含能化合物;含能离子盐;合成;晶体结构;含能性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021223

1 引言

新型含能材料的设计与合成一直是含能材料基础研究的重要方向^[1-3]。进入21世纪来,围绕这一研究方向,研究人员设计合成了一系列新的含能化合物^[4-6]。从结构上,主要分为以下五大类:1)共价型含能化合物^[7];2)含能离子盐^[8];3)含能共晶^[9];4)分子钙钛矿型含能化合物^[10];5)含能金属有机框架化合物^[11]。其中,含能离子盐作为一类新兴的含能材料,凭借其结构的可设计性和性能的可调控性受到了广泛关注^[12-14]。

近年来,国内外各科研机构围绕新型含能离子盐

进行了大量研究工作,并取得了一系列重要进展。其中,Klapötke-课题组^[17]设计合成的不敏感含能离子盐5,5'-双四唑-1,1'-二醇二羟铵(TKX-50)是典型的代表^[15]。TKX-50是由羟胺阳离子和羟基联四唑阴离子配对组合而成,其计算爆速高达9698 m·s⁻¹,明显优于RDX(8838 m·s⁻¹)^[16],甚至与六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20,9640 m·s⁻¹)相当^[17]。TKX-50的撞击感受度达到20 J,优于TNT(15 J)^[18]。此外,美国Shreeve课题组^[19]在新型含能离子盐合成方面也取得了一系列成果,并对该领域的最新进展进行了系统梳理和总结。已有研究表明:通过含能阴离子和高氮含量有机阳离子之间的合理搭配,能够有效地提高含能离子盐的能量和安全性。基于该策略,美国Shreeve等^[20]合成出了能量和密度均优于RDX,撞击感受度优于TNT的新型含能离子盐3,5-双(二硝基甲基)-1,2,4-三唑单胺盐,同时采用计算模拟的方法对该离子盐展现出的优异能量和安全性能进行了理论解释。该离子盐晶体结构中强的分子间 π - π 相互作用和氢键网络对其优异的性能起了重要的作用。

将具有高氮含量的有机阳离子和富氧阴离子进行

收稿日期: 2021-09-22; 修回日期: 2021-11-17

网络出版日期: 2021-11-19

基金项目: 国家自然科学基金资助(21805255)

作者简介: 赵霞(1995-),女,硕士研究生,主要从事新型耐热单质炸药的设计与合成研究。e-mail: zx20200630@163.com

王金鑫(1998-),男,硕士研究生,主要从事新型耐热单质炸药的设计与合成研究。e-mail: wangjinxin20@gscaep.ac.cn

通信联系人: 王康才(1984-),男,副研究员,主要从事新型高耐热单质炸药及绿色推进剂的设计与合成研究。e-mail: wangkangcai@caep.cn

引用本文: 赵霞,王金鑫,宋思维,等. 3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑及其含能离子盐的合成及性能[J]. 含能材料, 2022, 30(2): 103-110.

ZHAO Xia, WANG Jin-xin, SONG Si-wei, et al. Synthesis and Properties of 3,4-Diamino-5-(3,4-diamino-1,2,4-triazol-5-yl)-1,2,4-triazole and Its Energetic Salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(2): 103-110.

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

含能材料

2022年 第30卷 第2期 (103-110)

合理搭配,是实现目标含能离子盐性能调控的有效策略^[21]。基于该策略,德国Klapötke^[22]课题组采用具有稠环结构的3,6,7-三氨基-7H-[1,2,4]-三唑并[4,3-b][1,2,4]三唑鎓(TATOT)和高氯酸进行酸碱中和反应,制备了一种具有良好热稳定性的含能离子盐,其热分解温度为264 °C。此外,范桂娟等^[23]采用1H-咪唑[4,5-d]咕嗪-2,4,7-三胺阳离子和高氯酸根搭配,制备了一种高密度的含能离子盐,其密度为1.93 g·cm⁻³。该含能离子盐除具有高密度的特征外,还具有优异的感受特性,其撞击感度和摩擦感度分别为14 J和168 N,优于RDX的感受特征(撞击感度7.4 J,摩擦感度120 N)。

在前期的研究工作^[24]中,采用4,7-咕嗪并氧化咪唑和高氯酸反应,制备了一种密度高达1.94 g·cm⁻³的含能离子盐。然而,该含能离子盐热稳定性较差,热分解温度仅为181 °C。为了获得热稳定性更高的新型含能离子盐,本研究采用具有多氨基结构的3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑阳离子分别和高氯酸根(2)、硝酸根(3)进行组合,通过在目标含能离子盐晶体结构中构建氢键网络的策略,制备了两种具有高热稳定性的含能离子盐。该化合物超高的热稳定性使其在含能材料中具有较为广泛的应用前景。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:无水草酸、1,3-二氨基胍盐酸盐、多聚磷酸、

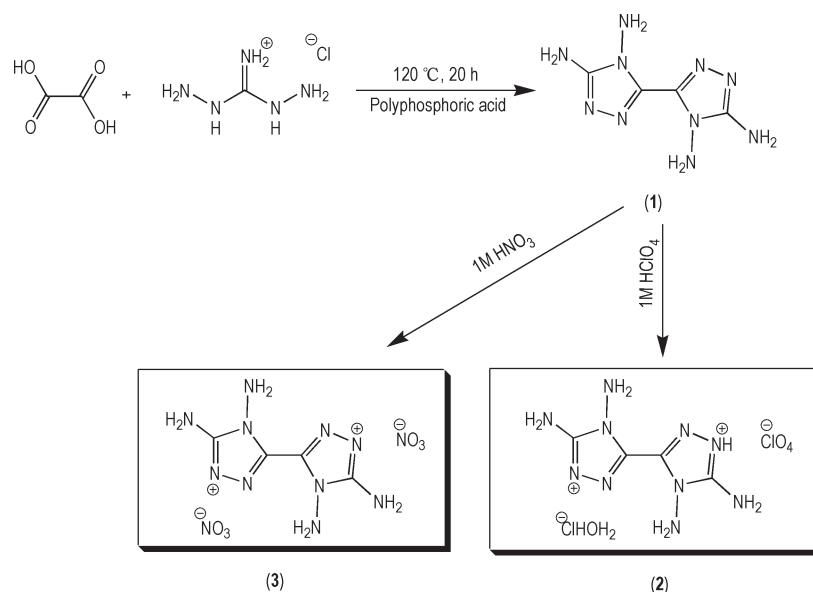
氢氧化钠等均为分析纯,麦克林试剂公司。

仪器:德国Bruker D8 Venture X-射线单晶衍射仪;德国Bruker AVANCE 400 MHz 核磁共振波谱仪;德国Elementar Vario EL Cube 元素分析仪;德国Bruker Alpha 傅里叶变换红外光谱仪;德国耐驰公司STA449 热分析仪(TG-DSC)。

测试方法:在170.0 K条件下,对化合物2和3进行单晶X射线衍射测试,采用直接法解析化合物2和3的晶体结构,采用全矩阵最小二乘法对非氢原子坐标和各项异性热温度因子进行修正^[25]。使用DMSO-*d*₆作为氘代试剂,对化合物2和3进行了核磁测试。在氮气气氛下,以10 °C·min⁻¹的升温速率,采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)测试了化合物2和化合物3的热稳定性。采用标准BAM落锤法^[26]和摩擦试验机对化合物2和3的撞击感度和摩擦感度进行了测试。采用NASACEA软件计算了化合物2和3的比冲和燃烧产物。具体参数设置为:燃烧室初温为298.15 K,燃烧室压强为69.98 MPa,压强比为69.4/4,收缩段面积比为1.3,扩展段面积比为5。

2.2 合成路线

采用Scheme 1的路线,合成化合物1~3。首先,在120 °C下,以草酸和二氨基胍盐酸盐为初始原料,多聚磷酸为溶剂,经缩合环化反应合成了高氮含能化合物3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑(化合物1)。然后,将化合物1分别与1M高氯酸和1M硝酸经中和反应合成了两种含能离子盐(化合物2和化合物3)。



Scheme 1 Synthesis of 1, 2 and 3

2.3 实验过程

2.3.1 3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑(1)的合成

取多聚磷酸 7.5 g 加入至 100 mL 的茄形反应瓶中,加热至 120 °C;将草酸(0.5 g,0.055 mol)和二氨基胍盐酸盐(1.8 g,0.014 mol)在研钵中研磨均匀后,少量多次加入反应瓶中,加料过程中会有大量气体产生;待原料全部加入后,保持 120 °C 反应,直至反应液中无气泡产生,停止加热。待反应液降至室温后,倒入 100 mL 冷水中,搅拌并用浓氢氧化钠溶液(pH=14)调节反应液的 pH 值至 8 左右,产生灰色沉淀。过滤留滤渣,并用冷水洗涤数次,于 50 °C 烘箱中干燥 12 h 得到纯净的化合物 1(0.5 g),基于草酸产率 46%。¹H NMR(400 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:5.91(s,2H),5.81(s,2H);¹³C NMR(100 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:155.4,139.4;IR(KBr,ν/cm⁻¹):3782,3400,3341,3278,3142,2348,1626,1537,1478,1421,1317,1252,1232,1085,1022,987,935,799,778,723,678,664;Anal. calcd for C₄H₈N₁₀:C 24.49,H 4.08,N 71.43;found:C 24.49,H 4.11,N 71.40。

2.3.2 3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑高氯酸盐(2)的合成

取化合物 1(0.5 g,0.0025 mol)加入 10 mL 1 mol·L⁻¹ 稀高氯酸中,80 °C 下加热搅拌至溶液澄清透明,停止加热,冷却后将反应液转移至小烧杯中,于常温静置 3 d,过滤,干燥,得白色晶体(0.87 g,收率 88%)。¹H NMR(400 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:6.16(s,2H),8.58(s,2H);¹³C NMR(100 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:152.4,138.2;IR(KBr,ν/cm⁻¹):3413,3347,3304,1696,1614,1098,1036,982,924,780,617;Anal. calcd for C₄H₁₀N₁₀O₈Cl₂:C 12.10,H 2.54,N 35.27;found:C 12.36,H 2.63,N 35.24。

2.3.3 3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑硝酸盐(3)的合成

取化合物 1(0.5 g,0.0025 mol)加入 10 mL 1 mol·L⁻¹ 稀硝酸中,80 °C 下加热搅拌至溶液澄清透明,停止加热,冷却后将反应液转移至小烧杯中,于常温静置 3 d,过滤,干燥,得淡黄色晶体(0.67 g,收率 84%)。¹H NMR(400 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:6.16(s,2H),8.58(s,2H);¹³C NMR(100 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:152.4,138.2;IR(KBr,ν/cm⁻¹):3328,3111,1691,1608,1410,1311,1050,978,943,847,681;Anal. calcd for C₄H₁₀N₁₂O₆:C 14.91,H 3.13,N 52.17;

found:C 15.00,H 3.12,N 51.53。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构

化合物 2 和 3 的晶体学数据如表 1 所示,化合物 2 和化合物 3 的晶体结构分别如图 1 和图 2 所示。

表 1 化合物 2 和 3 的晶体学参数

Table 1 Crystallographic parameters of 2 and 3

formula	C ₄ H ₁₀ Cl ₂ N ₁₀ O ₈ (2)	C ₄ H ₁₀ N ₁₂ O ₆ (3)
formula mass	397.12	322.24
crystal system	triclinic	triclinic
space group	<i>P</i> -1	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	10.4025(6)	6.7059(2)
<i>b</i> / Å	10.4186(7)	6.9706(2)
<i>c</i> / Å	13.1574(8)	7.0651(3)
α / (°)	84.038(2)	72.618(3)
β / (°)	84.746(2)	89.527(3)
γ / (°)	86.685(2)	75.998(3)
<i>V</i> / Å ³	1410.64(15)	305.074(18)
<i>Z</i>	4	1
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	1.87	1.75
<i>T</i> / K	170.0	170.0
μ / mm ⁻¹	0.529	1.389
<i>F</i> (000)	808.0	166.0
data/restraints/parameters	6149/0/466	1042/0/101
<i>R</i> ₁ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.0556	0.0696
<i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	0.1327	0.1727
<i>R</i> ₁ (all data)	0.0745	0.0815
<i>wR</i> ₂ (all data)	0.1543	0.1925

化合物 2(CCDC:2098132)属于三斜晶系,*P*-1 空间群,晶胞参数为 *a*=10.4025(6) Å,*b*=10.4186(7) Å,*c*=13.1574(8) Å,α=84.038(2)°,β=84.746(2)°,γ=86.685(2)°,*V*=1410.64(15) Å³,*Z*=4。化合物 2 的不对称单元中包含两个质子化的 3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑阳离子(1)和四个高氯酸根离子(图 1a)。阳离子中的所有非氢原子共同占有同一个平面。每个阳离子通过氢键和 12 个相邻的高氯酸根相互作用(图 1b),每个高氯酸根和 6 个相邻的阳离子相互作用(图 1c)。这些氢键键长范围为 2.073(2)~2.750(2) Å。阴阳离子之间通过上述相互作用方式构筑了化合物 2 的晶体结构(图 1e)。化合物 2 的晶体结构还可以看作是由阳离子构筑的层状结构(图 1d)沿 *a* 轴堆积,高氯酸根填充在

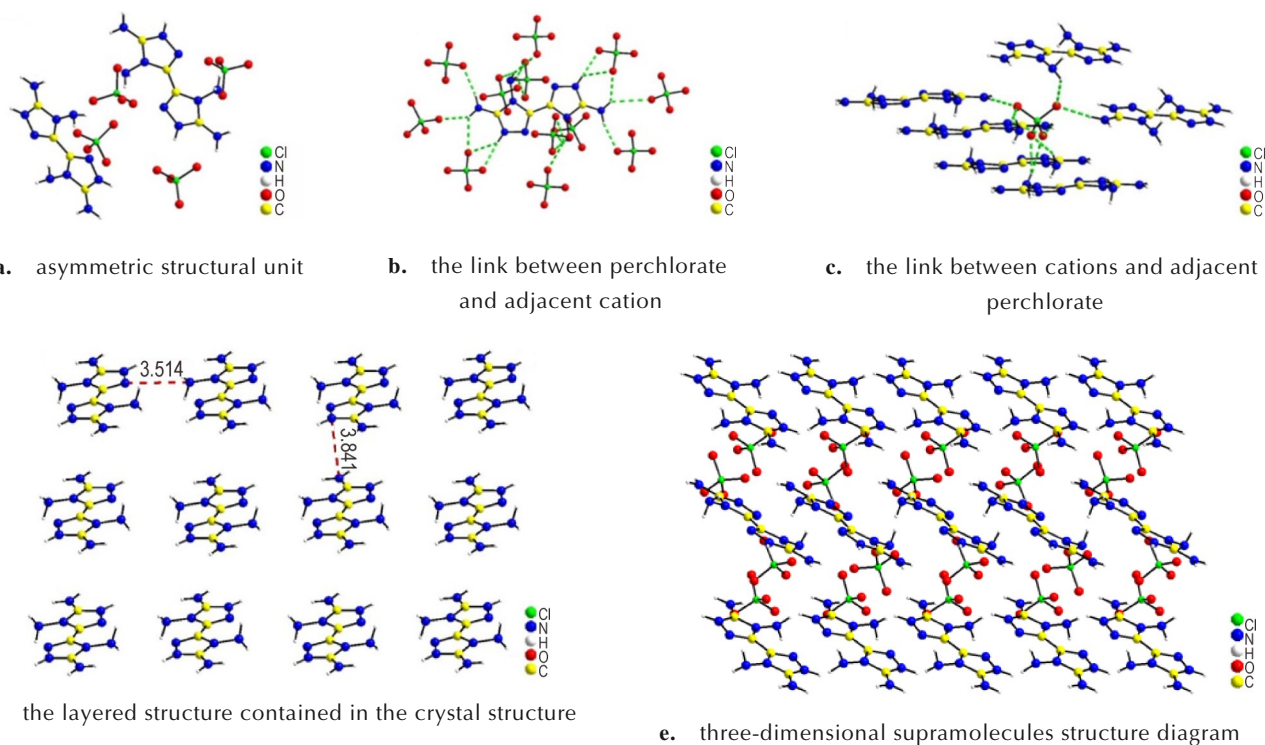


图1 化合物2的晶体结构图

Fig.1 The crystal structure of 2

层与层之间,起到平衡电荷的作用。

化合物3(CCDC:2098133)属于三斜晶系, $P-1$ 空间群,晶胞参数为 $a=6.7059(2)$ Å, $b=6.9706(2)$ Å, $c=7.0651(3)$ Å, $\alpha=72.618(3)^\circ$, $\beta=89.527(3)^\circ$, $\gamma=75.998(3)^\circ$, $V=305.07(1)$ Å³, $Z=1$ 。化合物3的不对称单元中包含半个阳离子和一个硝酸根离子(图2a)。阳离子分子骨架上的所有非氢原子均在同一平面上。化合物3的晶体结构中,每个硝酸根通过氢键和5个相邻的阳离子相互作用(图2b),每个阳离子通过氢键和10个相邻的硝酸根相互作用(图2c)。氢键键长范围为:1.8630(1)~2.3965(1) Å。化合物3晶体中阴阳离子之间通过这些氢键相互连接,构筑了化合物3的晶体结构(图2e)。

为了进一步研究化合物2和3晶体中各组分之间的相互作用,本研究采用Crystal Explorer 13.5^[27]软件对化合物2和3的Hirshfeld表面及二维指纹谱进行了拟合,具体如图3所示。Hirshfeld表面上红色的圆点表示分子间强相互作用力,蓝色部分示分子间弱相互作用力。从图3a中可以看出,化合物2中的阳离子的Hirshfeld表面具有平整的结构,红色圆点主要分布在平面结构的四周。这些红点代表高氯酸根上氧原子和阳离子之间的氢键作用($O\cdots H$ 和 $N\cdots H$),占Hirshfeld

表面面积的61.6%。其中, $O\cdots H$ 和 $N\cdots H$ 之间的氢键占比分别为47.4%和14.2%。Hirshfeld表面上的蓝色圆点共占其表面积的38.4%,这些蓝色部分主要代表分子间的 $\pi-\pi$ 相互作用($N\cdots O$ 、 $C\cdots O$ 等)。同化合物2相比,化合物3的Hirshfeld表面上的红色圆点占比相对较少,为56.9%。其中, $O\cdots H$ 和 $N\cdots H$ 之间的氢键占比分别为40.6%和16.3%。化合物2和3具有相同阳离子,但其阳离子的二维指纹谱形状具有较大的差异。这表明二者晶体结构中,各组分之间的相互作用力不同。

3.2 物理化学性能

密度、热分解温度、生成焓和感度是含能材料重要的物理化学性能参数,化合物2、3以及三硝基甲苯(TNT)、黑索今(RDX)的性能对比见表2。由表2可以看出,化合物2和3的晶体密度分别为 $1.87\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,均高于TNT的密度^[8]($1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),其中化合物2的密度甚至高于高能炸药RDX的密度。化合物2的高密度特征,有利于其在含能材料领域的应用。稳定性是含能材料能否进一步开发的基础保障。化合物2和3均具有较好的热稳定性,其热分解温度分别为 338.3°C 和 289.8°C ,均高于RDX的热分解温度。化合物2和3优异的热稳定性与富氮含能化

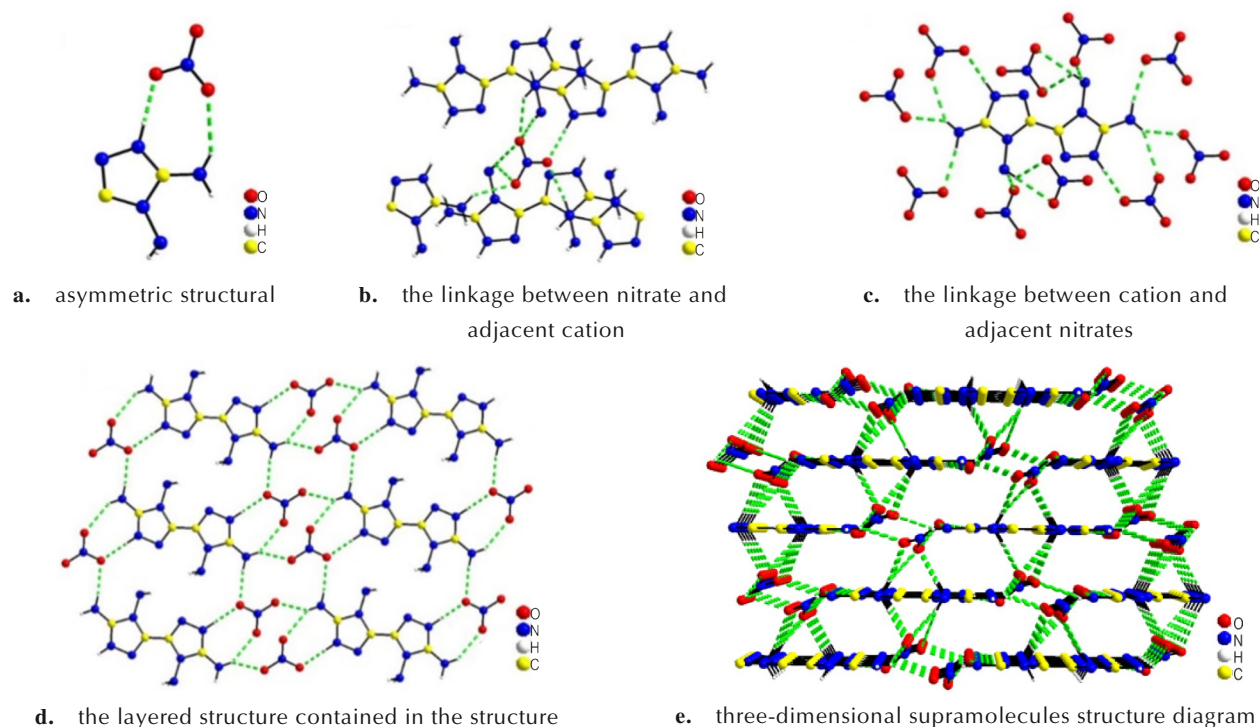
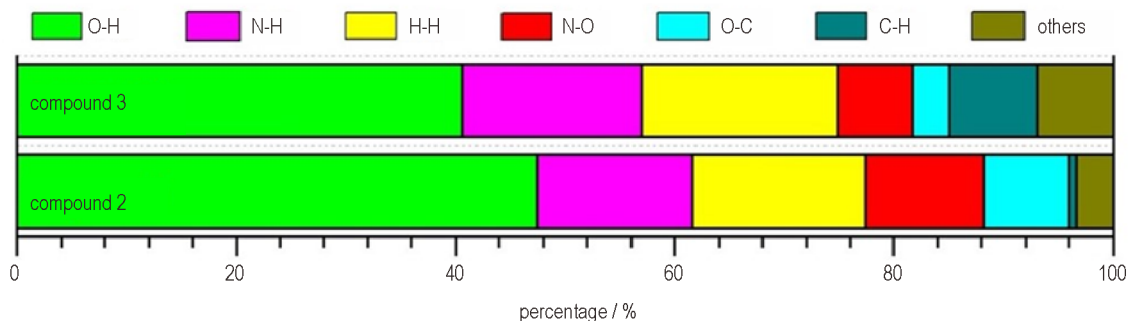
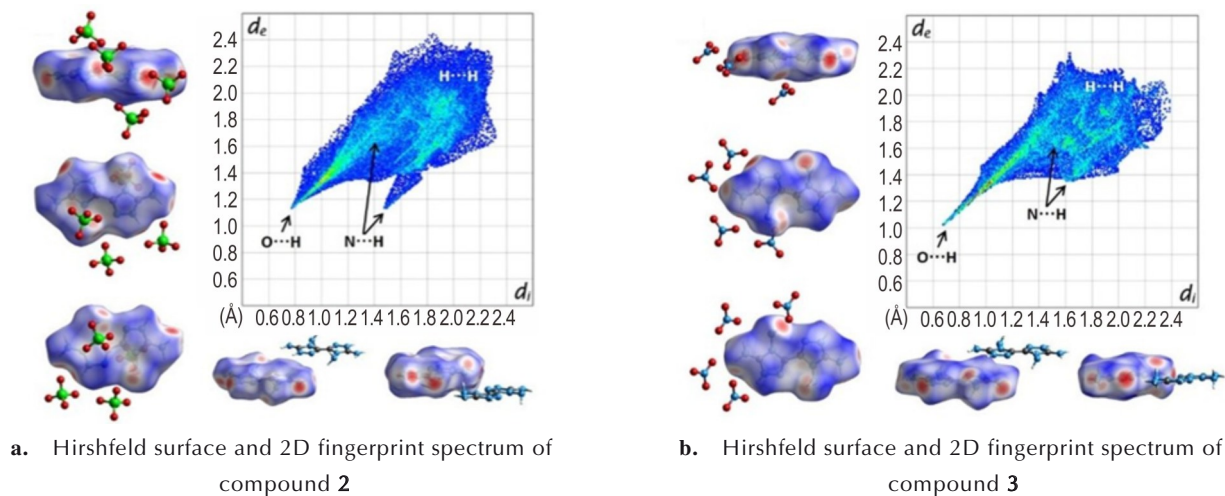


图2 化合物3的晶体结构图

Fig.2 The crystal structure of compound 3



c. the ratio of different interaction to the total interaction in the crystals of compounds 2 and 3

图3 化合物2和化合物3的Hirshfeld表面及二维指纹谱及其晶体结构中不同相互作用力占总作用力的比例

Fig 3 Hirshfeld surface and 2D fingerprint spectrum of 2 and 3, the ratio of different interaction to the total interaction in the crystals of 2 and 3

合物 **1** 超高的热稳定性 ($T_d=364.2\text{ }^\circ\text{C}$) 都与晶体结构中的丰富氢键网络密切相关。化合物 **2** 和化合物 **3** 的 TG-DSC 曲线如图 4 所示。化合物 **2** 的热分解温度高于大部分已知含能离子盐的热分解温度,例如: 3,6,7-三氨基-7H-[1,2,4]三唑并[5,1-c][1,2,4]三唑-2-鎇硝酸盐 ($T_d=279\text{ }^\circ\text{C}$), 3,6,7-三氨基-7H-

[1,2,4]三唑并[5,1-c][1,2,4]三唑-2-鎇高氯酸盐 ($T_d=257\text{ }^\circ\text{C}$)^[28]; 3,9-二氨基-6,7-二氢-5H-双([1,2,4]三唑)[4,3-e:3',4'-g][1,2,4,5]四氮杂-2,10-二鎇硝酸盐 ($T_d=203\text{ }^\circ\text{C}$), 3,9-二氨基-6,7-二氢-5H-双([1,2,4]三唑)[4,3-e:3',4'-g][1,2,4,5]四氮杂-2,10-二鎇高氯酸盐 ($T_d=278\text{ }^\circ\text{C}$)^[29]。

表 2 化合物 **2**、**3**、TNT 和 RDX 的物理化学性能

Table 2 Physicochemical properties of **1**, **2**, and reference compounds

Comp.	$T_d^{1)}/^\circ\text{C}$	$\rho^2)/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H_m^{\ominus 3)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D^4)/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p^5)/\text{GPa}$	IS ⁶⁾ /J	FS ⁷⁾ /N
2	338.3	1.87	-0.1	8308	30.1	4	96
3	289.8	1.75	-120.7	8452	27.1	>20	>360
TNT ⁸⁾	290	1.65	-59.4	7459	23.5	15	353
RDX ⁹⁾	204	1.80	70.3	8795	34.9	7.5	120

Note: 1) T_d : thermal decomposition temperature (-peak) under nitrogen gas (DTA, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$); 2) ρ : the density of TNT, RDX, compound **2** and **3** onset at $25\text{ }^\circ\text{C}$; 3) $\Delta_f H_m^{\ominus}$: calculated molar enthalpy of formation; 4) D : calculated detonation velocity via EXPLO5 v6.02 5) p : calculated detonation pressure via EXPLO5 v6.02; 6) IS: impact sensitivity; 7) FS: friction sensitivity; 8) Ref.[30]; 9) Ref.[31].

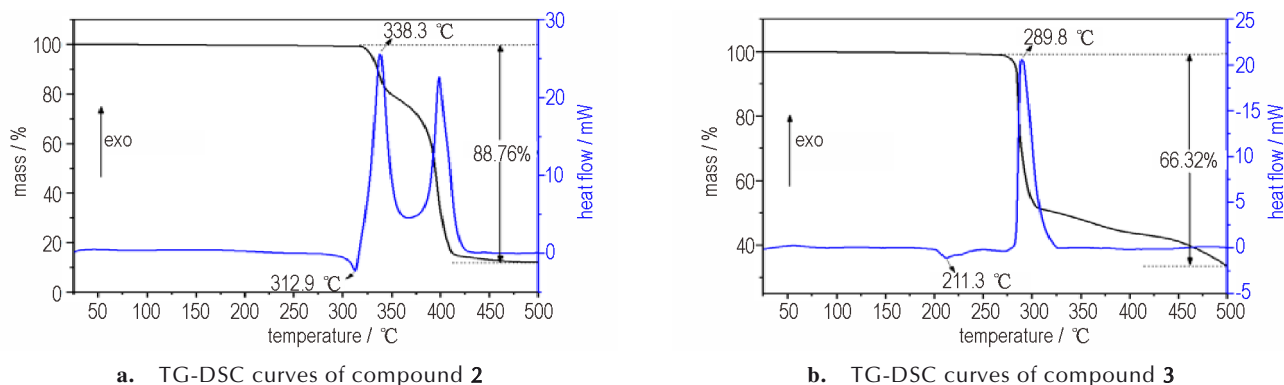


图 4 化合物 **2** 和化合物 **3** 的 TG-DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curves of **2** and **3**

本研究采用 Gaussian 09 (D.01) 软件^[32]对化合物 **2** 和 **3** 的生成焓进行了理论计算,采用该方法计算的化合物 **2** 和 **3** 的生成焓分别为 $-0.1\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $-120.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。化合物 **2** 的撞击感和摩擦感度实测结果分别为 4 J 和 96 N ; 化合物 **3** 的撞击感和摩擦感度实测结果分别为大于 20 J 和 360 N 。化合物 **2** 和 **3** 之间较大的感度差异与其化学组成和晶体结构有密切的关系。含能离子盐中,高氯酸盐通常较硝酸盐具有更高的感度特征。高氯酸根具有更高的氧含量是其对应含能离子盐具有更高感度的可能原因之一。化合物 **2** 中每个阳离子和 12 个高氯酸根作用,而化合物 **3** 中每个阳离子和 10 个硝酸根作用,这可能是导致化合物 **2** 较化合物 **3** 具有更高感度的原因。

3.3 能量特征

含能材料的能量特征与其生成焓具有直接的关系。本研究采用 EXPLO5 v6.02^[33]对化合物 **2** 和 **3** 的

爆速和爆压进行了计算,计算结果如表 2 所示。由表 2 可以看出化合物 **2** 和 **3** 的爆速分别为 $8308\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $8452\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压分别为 30.1 GPa 和 27.1 GPa ,均高于 TNT 的爆速和爆压。除此之外,本研究还采用 NASA CEA 软件^[34]对化合物 **2** 和 **3** 的比冲和燃烧产物进行了计算模拟。化合物 **2** 和 **3** 的真空比冲分别为 250.3 s 和 214.3 s 。化合物 **2** 的真空比冲较 TNT 的真空比冲 (221.9 s) 更高,但是低于 RDX 的真空比冲 (269.3 s)。通常情况下,含能材料生成焓和氢含量高,燃烧产物平均分子量小,有利于提升含能材料的比冲性能。从图 5 可以看出,化合物 **2** 和化合物 **3** 的燃烧产物中占比最多的是氮气,分别为 33.32% 和 41.27% ,这与化合物具有高氮含量特征相吻合。化合物 **2** 和 **3** 燃烧产物的平均分子量分别为 26.473 和 22.165 。化合物 **3** 具有更小的燃烧产物分子量的原因是其燃烧产物中含有大量的氢气 (24.25%)。虽然化合

物3具有更小的燃烧产物分子量,但是其比冲依然小于化合物2的比冲,这主要是由于化合物2具有更高的生成焓。为了进一步解释化合物2具有更高比冲的原因。采用NASA CEA软件对化合物2和3的产气量进行了计算。计算结果表明:化合物2的产气量为 $2.4 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$,化合物3的产气量为 $1.8 \text{ L}\cdot\text{g}^{-1}$ 。化合物2更高的产气量可能也是其具有更高比冲的主要原因之一。

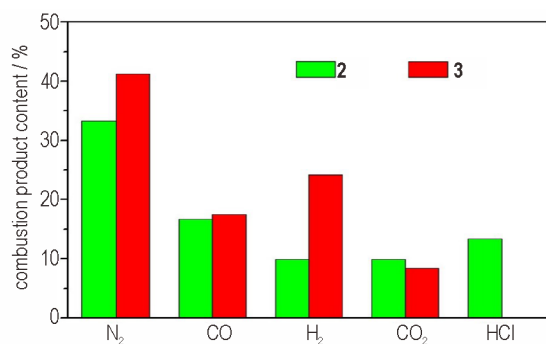


图5 化合物2和化合物3的理论模拟燃烧产物及其分布图
Fig.5 The simulated combustion products and their contents of 2 and 3

4 结论

以廉价的草酸和1,3-二氨基胍盐酸盐为起始原料,在多聚磷酸中通过环化反应,制备了具有高氮含量的含能化合物3,4-二氨基-5-(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-1,2,4-三唑。将该化合物分别和高氯酸、硝酸作用,制备了具有高热稳定性的含能离子盐2和3。化合物2和3不仅具有高密度,还具有高爆轰性能,以及优异的机械感度,具体为:

(1) 化合物2和3的热分解温度分别为338.3和289.8℃。

(2) 化合物2和3具有高密度特征,其晶体密度分别为 $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,均高于TNT的密度($1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),化合物2的密度高于高能炸药RDX的密度($1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。

(3) 化合物2和3还具有较好的爆轰性能,化合物2的理论爆速和爆压分别为 $8308 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和30.1 GPa,化合物3的理论爆速和爆压分别为 $8452 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和27.1 GPa。

(4) 化合物3具有比TNT更优异的感度性能,其撞击感度和摩擦感度分别大于20 J和360 N。

(5) 化合物2和3优异的热稳定性,进一步验证了通过阴阳离子之间的合理搭配,可以实现对目标含能化合物性能的调控。

参考文献:

- [1] Chen S, Liu Y, Feng Y, et al. 5, 6-Fused bicyclic tetrazolo-pyridazine energetic materials[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(10): 1493-1496.
- [2] 高晓敏, 魏智勇, 张明. 有应用前景的低感高能炸药研究进展[J]. *高分子通报*, 2012, (2): 1-8.
GAO Xiao-min, WEI Zhi-yong, ZHANG Ming. Review of prospective explosives with high Energy and low sensitivity [J]. *Polymer Bulletin*, 2012, (2): 1-8.
- [3] Liuzzo L, Simon S, Regoli L. Energetic electron dynamics near Callisto[J]. *Planetary and Space Science*, 2019, 166: 25-53.
- [4] Liu T L, Liao S C, Song S W, et al. Combination of gem-dinitromethyl functionality and a 5-amino-1, 3, 4-oxadiazole framework for zwitterionic energetic materials[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(2): 209-212.
- [5] Zhang J H, Srinivas D, Lauren A, et al. Bridged bisnitramide-substituted furazan-based energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 16961-16967.
- [6] 闫峥峰, 汪营磊, 陆婷婷, 等. 多硝基吡唑并[5,1-c][1,2,4]三唑含能化合物合成与表征[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(6): 614-619.
YAN Zheng-feng, WANG Ying-lei, LU Ting-ting, et al. Synthesis and characterization of energetic compound polynitro pyrazole[5, 1-c][1, 2, 4]triazine[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2020, 43(6): 614-619.
- [7] Qu Y Y, Zeng Q, Wang J, et al. Furazans with azo linkages: stable CHNO energetic materials with high densities, highly energetic performance, and low impact and friction sensitivities[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(35): 12527-12532.
- [8] Lei C J, Yang H W, Cheng G B. New pyrazole energetic materials and their energetic salts: combining the dinitromethyl group with nitropyrazole [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(5): 1660-1667.
- [9] 董海燕, 龙义强, 周婷婷, 等. CL-20/1,4-DNI共晶形成的热力学[J]. *含能材料*, 2020, 28(9): 819-825.
DONG Hai-yan, LONG Yi-qiang, ZHOU Ting-ting, et al. Thermodynamic on the formation of CL-20/1, 4-DNI cocrystal [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(9): 819-825.
- [10] Shang Y, Huang R K, Chen S L, et al. Metal-free molecular perovskite high-energetic materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(3): 1891-1897.
- [11] Celia C B, Felipe G. Metal-organic frameworks incorporating multiple metal elements[J]. *Israel Journal of Chemistry*, 2018, 58(9-10): 1036-1043.
- [12] Mieko K, Saori G, Kanae M, et al. Crystallographic study of the energetic salt 1, 2, 4-triazolium perchlorate [J]. *Acta Crystallographica Section C*, 2021, 77(2053-2296): 197-201.
- [13] Wang Q, Shao Y L, Lu M. Salt formation: Route to improve energetic performance and molecular stability simultaneously [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(1): 197-205.
- [14] Sebastian R Y, Joseph Y, Matthias Z, et al. 1, 3, 4, 5-Tetraamino-1, 2, 4-triazolium cation: an energetic moiety [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(13): 9645-9652.
- [15] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2012, 22: 20418-20422.
- [16] 熊晓雪, 薛向贵, 杨海君, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(TKX-50)研究进展[J]. *含能材料*, 2020, 28(8): 810-816.

- XIONG Xiao-xue, XUE Xiang-gui, YANG Hai-jun, et al. Review on dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 810-816.
- [17] Bennion J C, Chowdhury N, Kampf J W, et al. Hydrogen peroxide solvates of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 13118-13121.
- [18] Cheng Y F, Chen X, Yang N, et al. Sandwich-like low-sensitive nitroamine explosives stabilized by hydrogen bonds and π - π stacking interactions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 23, 1953-1960.
- [19] Hu L, He C, Zhao G, et al. Selecting suitable substituents for energetic materials based on a fused triazolo-[1, 2, 4, 5]tetrazine ring[J]. *Energy Materials*, 2020, 3(6): 5510-5516.
- [20] Dharavath S, Shreeve J M. A safer synthesis of 3, 5-bis(dinitromethyl)-1, 2, 4-triazole (BDT) and its mono and di salts: high-performance insensitive energetic materials [J]. *Propellants Explosive Pyrotechnics*, 2018, 43(1): 48-53.
- [21] Yadav N, Srivastava PK, Varma M. Recent advances in catalytic combustion of AP-based composite solid propellants[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(3): 1013-1031.
- [22] Klapötke T M, Philipp C S, Simon S, et al. 3,6,7-Triamino-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4]triazole:A non-toxic, high-performance energetic building block with excellent stability [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(25): 9219-9228.
- [23] Jia Y, Ma Q, Zhang Z Q, et al. Energetic 1H-imidazo[4,5-d]pyridazine-2,4,7-triamine: a novel nitrogen-rich fused heterocyclic cation with high density[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(5): 3406-3412.
- [24] Zheng Y, Qi X, Chen S, et al. Self-assembly of nitrogen-rich heterocyclic compounds with oxidants for the development of high-energy materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(24): 28390-28397.
- [25] Sheldrick G M. SHELXL-97[CP], Program for the Solution of Crystal Structure, University of Göttingen, Germany, 1997.
- [26] Tests were conducted according to the UN Recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria[S], 5th ed., United Nations Publication, New York, 2009.
- [27] Spackman M A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis [J]. *Crystal Growth & Design*, 2009, 11: 19-32.
- [28] Yin P, Zhang J, Parrish D A, Shreeve J M. Energetic fused triazoles - a promising C—N fused heterocyclic cation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8606-8612.
- [29] Xu Y, Zhu Z, Shen C, Lin Q, Lu M. In situ Synthesized energetic salts based on the CN fused tricyclic 3, 9-diamine-6, 7-dihydro-bis (triazolo)-tetrazepine cation: A family of high-performance energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(6): 595-601.
- [30] Chan B, Deng J, Radom L. G4(MP2)-6X: a cost-effective improvement to G4(MP2) [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(1): 112-120.
- [31] Golovina N I, Titkov A N, Raevskii A V, et al. Kinetics and mechanism of phase transitions in the crystals of 2,4,6-trinitrotoluene and benzotrifuroxane[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 113(2): 229-238.
- [32] Tang Y, Gao H, Mitchell L A, et al. Synthesis and promising properties of dense energetic 5,5'-dinitroamino-3,3'-azo-1,2,4-oxadiazole and its salts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(9): 3200-3203.
- [33] Sućeska M. EXPLO5 Program [CP], 6.02 ed., Zagreb, Croatia, 2014.
- [34] McBride B J, Zehe M J, Gordon S. NASA glenn coefficients for calculating thermodynamic properties of individual species [R]. NASA TP-2002-211556,2002.

Synthesis and Properties of 3,4-Diamino-5-(3,4-diamino-1,2,4-triazol-5-yl)-1,2,4-triazole and Its Energetic Salts

ZHAO Xia^{1,2}, WANG Jin-xin¹, SONG Si-wei¹, QI Xiu-juan², WANG Kang-cai¹, ZHANG Qing-hua¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China; 2. School of Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Herein, two energetic salts, 3,4-diamino-5-(3,4-diamino-1,2,4-triazol-5-yl)-1,2,4-triazolium perchlorate (**2**) and 3,4-diamino-5-(3,4-diamino-1,2,4-triazole-5-yl)-1,2,4-triazolium nitrate (**3**), were prepared by neutralization reaction of 3,4-diamino-5-(3,4-diamino-1,2,4-triazol-5-yl)-1,2,4-triazole (**1**) with perchloric acid and nitric acid, respectively. The suitable single crystals of **2** and **3** were obtained and the crystal structures were measured by single crystal X-ray diffraction analysis. In the crystal structure of **2**, each cation interacted with 12 adjacent perchlorates anions through hydrogen bonding. Layer structures were formed by the cations of protonated **1**. Perchlorate anions were embedded into two nearby layers. In the crystal structure of **3**, each cation interacted with 10 nearby nitrates through hydrogen bonding. Layer structures were built by the cations and nitrates. The thermal stabilities of **2** and **3** were measured by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric analyzer (TG). Compounds **2** and **3** had ultra-high thermal stabilities, and their thermal decomposition temperatures were 338.3 °C and 289.8 °C, respectively. In addition, the calculated detonation velocity and specific impulse of **2** were 8308 m·s⁻¹ and 250.3 s, respectively, indicating **3** shows excellent energetic properties. Compound **3** had excellent mechanical sensitivity. The values of impact sensitivity and friction sensitivity were higher than 20 J and 360 N, respectively.

Key words: nitrogen-rich bitriazole energetic compound; energetic salt; synthesis; crystal structure; energetic properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021223

(责编:姜梅)