

文章编号:1006-9941(2023)06-0531-08

新型四唑-5-甲酰肼高氯酸镍高氮含能配合物的合成与性能

匡保龙,王霆威,陆祖嘉,谢志明,张 涵,张建国

(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: 寻找绿色低毒的无铅起爆药一直是含能材料的重要研究方向,本研究以1H-四唑-5-甲酸乙酯为原料通过肼解反应、配位反应合成了新型四唑类配体1H-四唑-5-甲酰肼(TZCA)及其高氯酸镍配合物Ni(TZCA)₂(ClO₄)₂(ECCs-1),通过X-射线单晶衍射、红外光谱、核磁、元素分析、热重及同步热分析仪对其进行了结构表征和热分解性能测试;采用氧弹量热法测试了ECCs-1的燃烧热并采用盖斯定律和K-J方程预测了其爆轰性能;采用BAM方法测试了ECCs-1的感度;烤燃实验和铅板测试表征其起爆性能。结果表明,TZCA密度为1.83 g·cm⁻³,单斜晶系,C₂/c空间群,堆积方式为V型交错堆积,ECCs-1粉末密度为1.90 g·cm⁻³,撞击感度为17 J,摩擦感度为72 N,热分解温度为336 °C,其热分解反应活化能为183.3 kJ·mol⁻¹,热爆炸临界温度为309.8 °C,活化焓为46.745 J·K⁻¹·mol⁻¹,活化焓为178.563 kJ·mol⁻¹。热烤实验和铅板测试结果表明,ECCs-1具有良好的起爆性能。

关键词: 起爆药;含能配合物;1H-四唑-5-甲酰肼;感度;起爆性能

中图分类号:TJ55;O62

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2023041

0 引言

雷汞和叠氮化铅曾广泛用作起爆药,但由于药剂毒性大、生产过程中重金属离子对环境污染严重,研究人员一直在探索寻找绿色低毒的无铅起爆药^[1]。近20年来,国内外研究学者报道了系列含能金属配合物^[2-7]用于起爆药的研究,如以碳酰肼、肼这类小分子为配体合成的高氯酸碳酰肼合锌(GTX)^[8]、硝酸肼镍(NHN)^[9],以硝基四唑为配体合成的高氯酸四氮双(5-硝基-2H-四唑)合钴(BNCP)^[10]等已在民用爆破领域或军事领域取得了广泛应用。含能金属配合物一般由强还原性配体与过渡金属离子通过配位键作用形成配位个体,再通过静电作用与具有强氧化能力的外界阴离子(NO₃⁻、ClO₄⁻等)相结合形成金属配合物,在发展过程中丰富了起爆药种类。

在含能金属配合物研究中,多氮化合物如三唑、四唑、噁二唑等,常用作含能配体^[11-15],它们往往具有生成焓高、能量高、分解产物绿色无污染的优势。其中四唑类配体如烷基四唑^[16-17]、氨基四唑^[18]、硝基四唑、1-甲基叠氮四唑^[19]、1-乙基叠氮四唑^[20]等具有较高的含氮量,配位能力强,其系列含能配合物被陆续研究报道,如Klaopöke等^[19]采用水热法以1-甲基叠氮四唑(AzMT)为配体,制备了[Fe(AzMT)₆](ClO₄)₂、[Cu(AzMT)₆](ClO₄)₂、[Mn(AzMT)₆](ClO₄)₂、[Zn(AzMT)₆](ClO₄)₂配合物,该系列配合物热分解温度在123~137 °C,撞击感度均<1 J,摩擦感度≤0.5 N,在起爆药领域具有良好的应用前景;Jörg Stierstorfer等^[21]以5-甲基四唑为原料通过氨化反应合成了1-氨基-5-甲基四唑(1-AMT)及其系列配合物,发现[Fe(1-AMT)₆](ClO₄)₂和[Cu(1-AMT)₄(H₂O)](ClO₄)₂配合物可以起爆太恩,此外它们还具有激光起爆的应用潜力。配体的选择对含能金属配合物的热性能、起爆性能有着重大影响,因此合成新型四唑类配体并研究其配合物的性能一直具有重要意义。

部分已报导的四唑类配体在合成过程中都存在一定的问題,如:5-硝基四唑在合成过程中会形成重氮盐中间体,其稳定性不高,分解会产生爆炸,合成过程较

收稿日期:2023-03-09;修回日期:2023-04-18

网络出版日期:2023-05-12

基金项目:国家自然科学基金资助(22175025)

作者简介:匡保龙(2000-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail:kuangbaolongbit@163.com

通信联系人:张建国(1974-),男,教授,主要从事含能材料的理论与应用研究。e-mail:zjgbit@bit.edu.cn

引用本文:匡保龙,王霆威,陆祖嘉,等.新型四唑-5-甲酰肼高氯酸镍高氮含能配合物的合成与性能[J].含能材料,2023,31(6):531-538.

KUANG Bao-long, WANG Ting-wei, LU Zu-jia, et al. Synthesis and properties of novel high nitrogen energetic complex of nickel perchlorate with tetrazole-5-formylhydrazine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(6):531-538.

危险^[10];1-甲基叠氮四唑合成中需经萃取、柱层析分离中间体,三步合成总收率仅为10%^[19]。本研究合成了一种新型四唑类配体,通过肼解反应在四唑环上引入酰肼基,一步法高产率得到1*H*-四唑-5-甲酰肼(TZCA),并以此为基础对其高氯酸镍含能配合物(ECCs-1)进行制备、表征,研究了热分解性能、感度及其起爆性能,该研究丰富了四唑类配体和含能金属配合物种类,为其应用提供了实验支撑。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

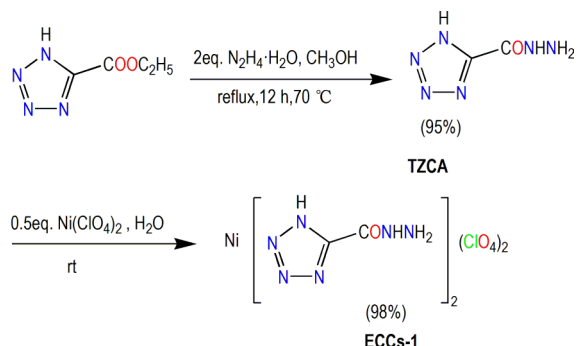
1*H*-四唑-5-甲酸乙酯,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;80%水合肼,分析纯,西陇科学化工有限公司;六水合高氯酸镍,分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;甲醇,分析纯,北京市通广精细化工公司;紫脲酸铵,分析纯,上海阿拉丁公司;0.01 mol·L⁻¹ EDTA标准溶液、pH=10的NH₄Cl缓冲溶液为自制。

赛默飞世尔科技有限公司 Nicolet iS20 红外光谱仪(美国);Elementar 公司 Vario El III 元素分析仪(德国);Bruker 公司单晶衍射仪(德国);索尼 FDR-AX700-AX700 高速摄影机(日本);爱迪赛恩公司 BCA700H 氧弹量热仪(美国);康塔集团公司 Ultra-PYC 全自动真密度分析仪(美国);Mettler Toledo 公司 DSC3 差示扫描量热仪(瑞士);Mettler Toledo 公司 TGA/DSC 3+ 热重及同步热分析仪(瑞士);爱迪赛恩公司 BFH-10 撞击感度仪(捷克);爱迪赛恩公司 FSKM-10 摩擦感度仪(捷克);爱迪赛恩公司 XSpark10 静电感度仪(捷克)。

1.2 实验过程

TZCA 及 ECCs-1 的合成过程如 Scheme 1 所示。

配体 TZCA 合成:在常温下,取 200 mL 反应瓶,将 14.21 g (100 mmol) 1*H*-四唑-5-甲酸乙酯加入 150 mL



Scheme 1 Synthesis of TZCA and ECCs-1

甲醇中,逐滴加入约 14 mL 水合肼溶液(200 mmol),将反应混合物加热至 70 °C,回流 12 h,过夜搅拌。之后将反应液冷却至室温,得到白色针状晶体,过滤后用甲醇洗涤,烘干,得到产物 1*H*-四唑-5-甲酰肼 12.17 g,产率为 95%。

DSC(10 °C·min⁻¹):287 °C(dec.);IR(KBr,ν/cm⁻¹):3335(m),3249(m),1670(m),1591(m),1522(s),1390(s),1288(s),1092(s),985(s),938(s),742(m),641(s);¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ:161.2 (CN₄), 157.1 (CONHNH₂); *m/z* (TZCA):127.9 [C₂H₃N₆O⁻]. Anal. calcd for C₂H₄N₆O: C 18.75, H 3.15, N 65.61;found: C 18.72, H 3.10, N 65.70。

配合物 ECCs-1 合成:取 1.28 g (10 mmol) 1*H*-四唑-5-甲酰肼溶于 20 mL 去离子水,再将 1.83 g (5 mmol) Ni(ClO₄)₂·6H₂O 溶于 10 mL 去离子水,将高氯酸镍水溶液逐滴加入酰肼溶液,随高氯酸镍溶液加入产生蓝紫色沉淀,将反应液过滤,将沉淀洗涤,抽滤,将滤饼置于烘箱内干燥,得 2.52 g 紫色固体粉末,产率为 98%。

DSC(10 °C·min⁻¹):336 °C(dec.);IR(KBr,ν/cm⁻¹):3265(w),3187(w),1654(m),1618(m),1394(m),1104(s),1087(s),1077(s),1070(s),933(m),893(m),780(m),760(m),698(s),686(s),680(s)。Anal. calcd for C₄H₈Cl₂N₁₂NiO₁₀: C 9.35, H 1.57, N 32.72;found: C 9.37, H 1.53, N 32.80。

滴定分析:采用 EDTA 络合滴定方法^[22]来确定配合物 ECCs-1 中 TZCA 与金属镍离子的摩尔比。用氯化铵缓冲溶剂调节 pH=10,以紫脲酸铵为指示剂,用 0.01 M EDTA 标准溶液滴定,根据消耗 EDTA 的体积计算镍的含量。将 10 mmol (1.2804 g) 的 TZCA 溶解于 50 mL 去离子水中(共配置 8 份,1 组空白),随后用 1 mL 移液管向 7 组分别加入浓度为 1 mol·L⁻¹ 的 Ni(ClO₄)₂ 溶液 3,4,5,6,7,8,9 mL,反应 4 h 后,过滤沉淀,用少量去离子水洗涤沉淀,将滤液与洗涤液转移至容量瓶,加水定容至 100 mL。用移液管量取 10 mL 滤液置于 250 mL 三角瓶中,加水 10.0 mL,再加 pH=10 NH₄Cl 缓冲溶液 30.0 mL、紫脲酸铵指示剂少许,将 0.01 mol·L⁻¹ EDTA 标准溶液装入 25 mL 酸式滴定管内,滴定到棕黄色变为紫色为终点,记录体积 *V*,滤液中镍离子 M₂ 的量为 0.1 *V* mmol。

1.3 测试条件

晶体测试:使用溶剂挥发法培养 TZCA 单晶,取少量 TZCA 溶于去离子水中,室温下缓慢挥发,析出晶体

后,选取尺寸为 0.30 mm×0.21 mm×0.11 mm 的单晶,在 Bruker D8 VENTURE TXS PHOTON 100 X 射线衍射仪上,采用石墨单色化的 Mo K α 射线($\lambda = 0.71073$ nm)作为衍射源,在 298 K 下以 $\omega/2\theta$ 方式扫描,所有强度数据进行 L_p 因子及经验吸收校正,晶体结构通过直接法由 SHELXS-2014 解析得到,并经全矩阵最小二乘法精修。

TG-DSC 测试: 选用 Mettler Toledo TGA/DSC 3+ 进行测试,气氛 N $_2$,气体流量 80 mL·min $^{-1}$,温度范围 50~500 °C,升温速率为 10 °C·min $^{-1}$,试样量约 0.5 mg,置于敞口铝坩锅中测量。**DSC 测试:** 选用 Mettler Toledo 公司 DSC3 差示扫描量热仪进行测试,气氛 N $_2$,气体流量 40 mL·min $^{-1}$,温度 50~400 °C,升温速率为 5, 10, 15, 20 °C·min $^{-1}$,试样量约 0.5 mg,置于敞口铝坩锅中测量。

撞击感度测试: 采用 BFH-10 撞击感度仪测试,药量 (20±0.5) mg,落锤质量 10 kg,温度 25 °C,相对湿度 46%。

摩擦感度测试: 采用 FSKM-10 摩擦感度仪测试,药量 (20±0.5) mg,环境温度 25 °C,相对湿度 45%。

静电感度测试: 采用 XSpark10 静电感度仪测试,药量 (20±0.5) mg,电压 4 kV,电容 200 nF。

烤燃实验测试: 取 5 mg ECCs-1 于金属勺子上,用酒精灯慢慢加热金属勺子,利用索尼 FDR-AX700 高速摄影机以每秒 1000 帧的频率记录下整个爆炸过程,曝光时间设置为 1/60,光圈 F 为 3.4。

铅板起爆测试: 装置如图 1 所示,30 mg 药剂在 25 MPa 下压药,300 mg 黑索今在 40 MPa 下压药依次装于 8 号雷管。

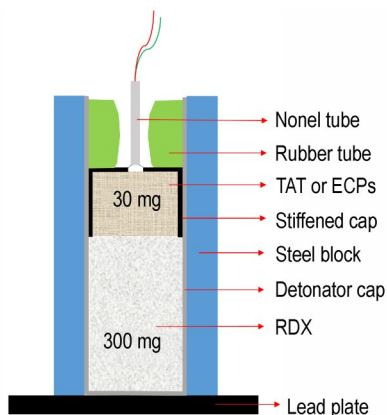


图 1 铅板测试装置图
Fig.1 Lead plate test equipment

2 结果与讨论

2.1 配体与配合物的结构分析

配体 TZCA 的各项单晶数据见表 1,分子结构、三维晶胞堆积晶体结构及静电势分布以及分子间氢键作用如图 2 所示。配体 TZCA 属于单斜晶系,为 $C2/c$ 空间群,晶体密度为 1.835 g·cm $^{-3}$,具有良好的平面结构。由图 2c 所示,TZCA 分子间具有 3 种氢键,一是四唑环上 N(1)与肼基上 H(2)形成的氢键(N(5)—H(2)···N(1)),其键长为 2.14 Å;二是四唑环上 N(3)与肼基上 H(3B)形成的氢键(N(6)—H(3B)···N(3)),其键长为 2.31 Å;三是四唑环上 N(4)与相邻四唑环上 H(1)形成的强氢键,其键长为 1.84 Å。以上氢键的作用使得 TZCA 紧密结合,形成 V 型交错堆积结构,图 2d 所示,TZCA 交错堆积的层与层间距为 3.1417,3.2715 Å。

由表 2 所示,在 TZCA 含量为 10 mmol 的溶液中,当加入高氯酸镍含量小于 5 mmol 时,所加入镍离子全部与 TZCA 配位,产生沉淀后滤液中无游离镍离子;当加入高氯酸镍含量大于 5 mmol 时,配体 TZCA 全部反应,ECCs-1 中 TZCA 与金属镍离子的摩尔比为 2:1。

图 3 为高氯酸镍与 TZCA 配位现象。由图 3 可知,TZCA 的配位能力非常强,能够与高氯酸镍快速发生反应。在将高氯酸镍溶液滴入 TZCA 溶液瞬间会立即产生淡蓝色浑浊,随着配合物不断生成,沉淀颜色加

表 1 TZCA 的晶体结构数据和结构参数

Table 1 Crystal data and structure parameters for TZCA

parameters	values
empirical formula	C $_2$ H $_4$ N $_6$ O
formula mass	128.094
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
$a / \text{Å}$	12.9011(1)
$b / \text{Å}$	4.9667(4)
$c / \text{Å}$	14.4908(1)
$\alpha / (^\circ)$	90
$\beta / (^\circ)$	92.790(2)
$\gamma / (^\circ)$	90
μ / mm^{-1}	0.151
$F(000)$	528.2
$V/\text{Å}^3$	927.41(14)
Z	8
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.835
$R_1(\text{all data})$	0.0749
$wR_2(\text{all data})$	0.1392

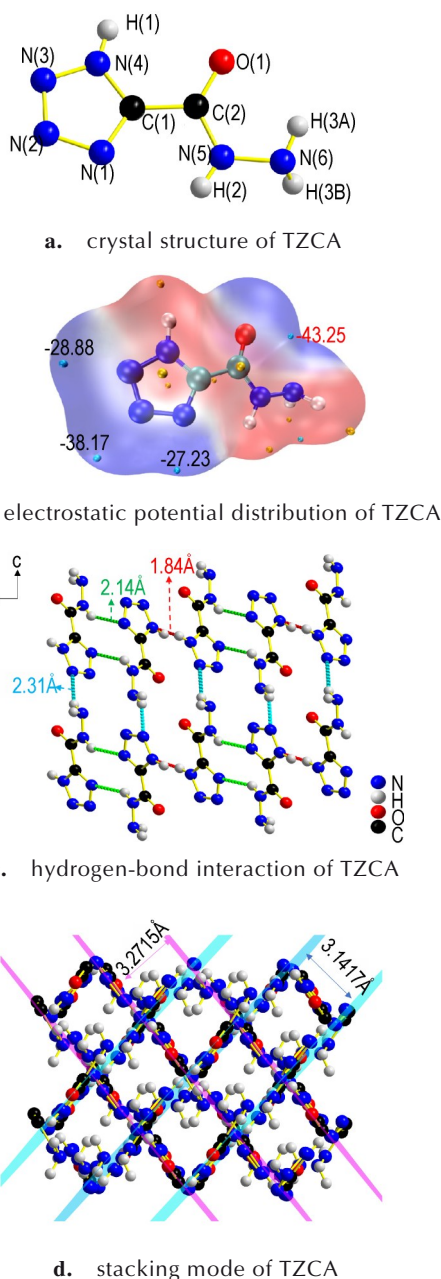


图2 TZCA的晶体结构及静电势分布图

Fig.2 The crystal structure and electrostatic potential distribution of TZCA

深,最后稳定为蓝紫色沉淀,过滤可收集到粉末ECCs-1,其不溶于水、酸、醇、DMSO、DMF等诸多有机溶剂,未能得到其晶体结构。为研究ECCs-1的配位结构,对TZCA的静电势结构进行分析,分析其潜在的配位点,由图2b可以看出在TZCA中有4处位点可形成配位键,四唑环上有3处,酰肼基中有1处。四唑环上电荷极值点最低点的为N(2),酰肼基中电荷极值点最低点在O(1)和N(6)中间,该区域更容易与过渡金属镍形成配位键,因为镍离子在该点形成的双齿配位结

表2 8组滴定结果汇总

Table 2 Summary of eight titration experiments

M_0 / mmol	M_1 / mmol	V / mL	M_2 / mmol	M_1-M_2 / mmol	$M_0:(M_1-M_2)$
10	0	-	-	-	-
10	3	-	-	3	3.33:1
10	4	-	-	4	2.50:1
10	5	0.50	0.05	4.95	2.02:1
10	6	10.61	1.06	4.94	2.02:1
10	7	20.54	2.05	4.95	2.02:1
10	8	30.52	3.05	4.95	2.02:1
10	9	40.50	4.05	4.95	2.02:1

Note: M_0 is the number of moles of TZCA. M_1 is the number of moles of Ni^{2+} . V is volume consumed for titration. M_2 is the concentration and molar number of unreacted Ni^{2+} which were determined. M_1-M_2 is the number of moles of Ni^{2+} participating in the reaction.

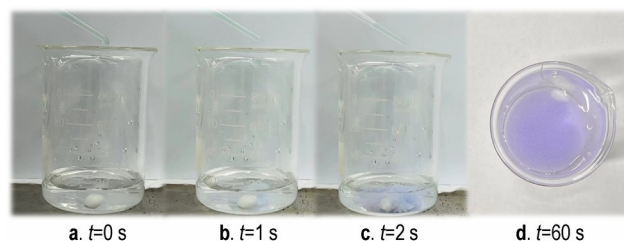


图3 高氯酸镍与TZCA配位现象

Fig.3 The coordination phenomena of perchlorate nickel with TZCA

构比与N(2)形成的单齿配位更为稳定。结合已报道的氮杂环酰肼配合物的配位模型^[23-25]以及滴定分析结果推测ECCs-1的配位形式如图4所示,即1个中心镍离子与2个酰肼四唑分子和2个高氯酸根进行配位,镍与酰肼基的端基氮和氧形成配位键。

2.2 SEM-EDS分析与红外光谱表征

为进一步研究ECCs-1形貌和分子结构,对其进行SEM-EDS分析和红外光谱分析。ECCs-1的元素组成情况与表观形貌如图5所示。ECCs-1粉末为无定形

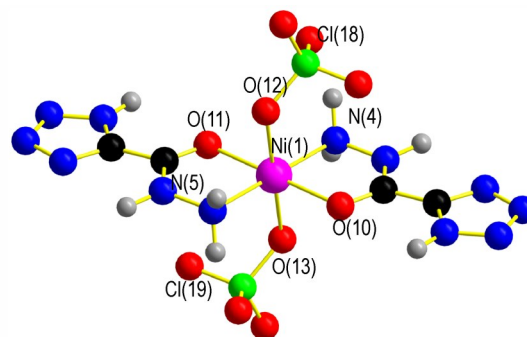


图4 ECCs-1模拟所得配位结构图

Fig.4 The simulated coordinate structure of ECCs-1

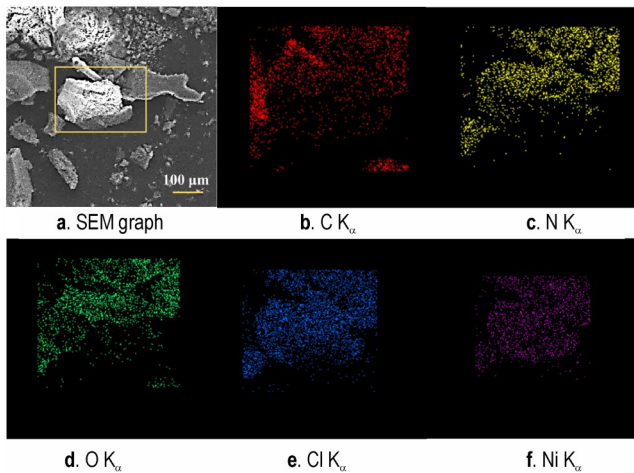


图5 ECCs-1的扫描电镜及元素分析图

Fig.5 SEM and elemental mapping images ECCs-1

块状,其表面褶皱均匀分布C、N、O、Ni、Cl 5种元素,EDS-Mapping结果表明,ECCs-1粉末中镍离子与1*H*-四唑-5-甲酰肼、高氯酸根成功配位,形成了稳定的配合物。

图6为ECCs-1与TZCA的红外光谱图。如图6所示,配体TZCA在3249 cm⁻¹出现N—H键的伸缩振动,在1390 cm⁻¹出现N—H键弯曲振动峰,酰肼基的C=O键伸缩振动峰在1670 cm⁻¹处,四唑环骨架振动峰在742 cm⁻¹。当TZCA与高氯酸镍形成配合物ECCs-1时,在低波数段680,1077 cm⁻¹出现了新的特征峰,此为高氯酸根Cl—O键的伸缩振动引起。ECCs-1酰肼基的C=O键伸缩振动峰在1654 cm⁻¹处,四唑环骨架振动峰在760 cm⁻¹,由于配位键的作用,肼基上N—H键极性减弱,N—H伸缩振动峰减弱,C=O的伸缩振动峰发生明显红移,红移距离为16 cm⁻¹。

2.3 热分解性能测试

为评价TZCA和ECCs-1热稳定性,对TZCA和ECCs-1进行热分解性能测试,结果如图7所示。由图7a可知,配体TZCA自199.4 °C开始吸热熔化,223 °C之后

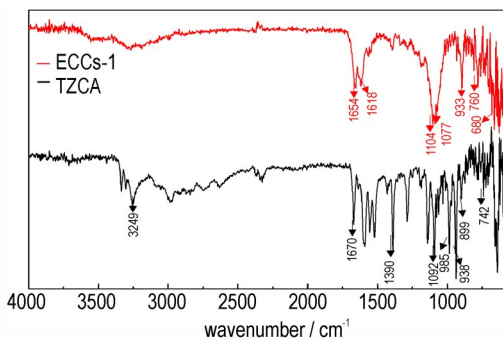
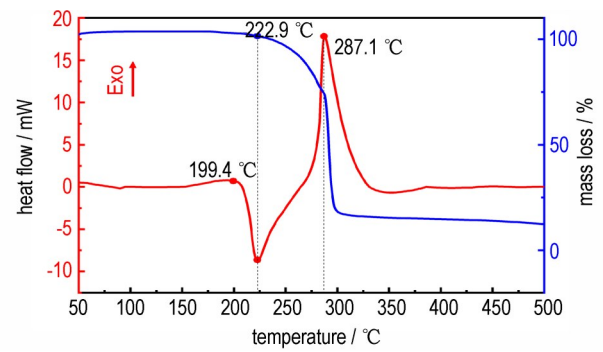
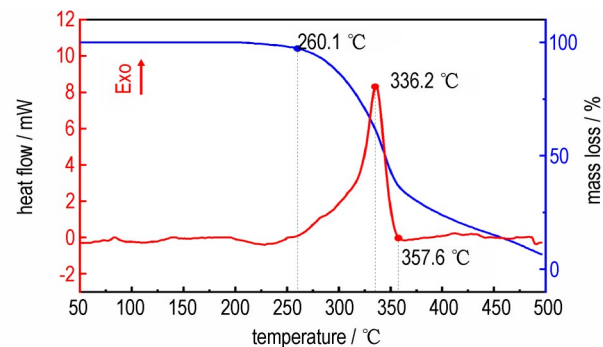


图6 ECCs-1与TZCA的红外光谱图

Fig.6 Infrared spectrogram of ECCs-1 and its ligand TZCA



a. TZCA



b. ECCs-1

图7 TZCA及ECCs-1的TG-DSC曲线

Fig.7 The TG-DSC curves of TZCA and ECCs-1

升华、分解,分解峰温为287.1 °C,TG曲线显示TZCA仅有1个失重台阶,失重率将近87.6%。由图7b可知,ECCs-1自260.1 °C开始放热,热分解峰温为336.2 °C,357.6 °C放热结束,分解放热量为290.6 J·g⁻¹。热重曲线显示其从260.1 °C开始分解失重,仅有1个失重台阶,失重率为93.5%。通过比较可知,当TZCA与高氯酸镍形成配合物时热稳定性明显提升,配合物ECCs-1分解前不发生熔化,达到一定温度时直接分解。

为进一步评估ECCs-1的热安全性,测试了ECCs-1在不同升温速率(5, 10, 15, 20 °C·min⁻¹)下的DSC曲线,如图8所示。将不同升温速率下的峰温(323.6, 336.9, 341.6, 345.1 °C)代入Kissinger方程^[26]和Ozawa方程^[27]计算了ECCs-1主放热分解过程的指前因子A和表观活化能E,计算公式如下:

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/(RT_p) \quad (1)$$

$$\lg\beta = \lg[AE_a/RG(\alpha)] - 2.315 - 0.4567E_a/(RT_p) \quad (2)$$

式中, T_p 为第一放热分解峰温, K; R 为气体常数,为8.314 J·mol⁻¹·K⁻¹; β 为线性升温速率, K·min⁻¹; $G(\alpha)$ 为反应机理函数; E_a 为表观活化能, kJ·mol⁻¹; A 为指前因子, S⁻¹。

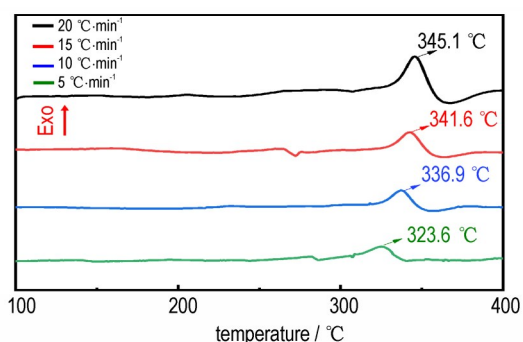


图8 不同升温速率下ECCs-1的DSC曲线

Fig.8 DSC curves of ECCs-1 under different heating rates

计算得到的非等温反应动力学参数列于表3中,由表3可知,由Kssinger法计算得到ECCs-1的表观活化能为 $183.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,由Ozawa法计算得到ECCs-1的表观活化能为 $188.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,表观活化能平均值为 $186.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,比叠氮化铅($110.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[28]更高,ECCs-1热分解反应能垒更高,其热安全性更好。

通过公式(3)~(7)计算ECCs-1的自加速分解温度(T_{p0})、热爆炸临界温度(T_b)、活化熵(ΔS^\ddagger)、活化焓(ΔH^\ddagger)和活化吉布斯自由能(ΔG^\ddagger),结果显示ECCs-1的 T_{p0} 为 $294.4 \text{ }^\circ\text{C}$, T_b 为 $309.8 \text{ }^\circ\text{C}$, ΔS^\ddagger 为 $46.745 \text{ J}\cdot\text{k}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔH^\ddagger 为 $178.563 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, ΔG^\ddagger 为 $152.031 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。ECCs-1的 T_{p0} 与 T_b 高于 $250 \text{ }^\circ\text{C}$,其热稳定性相较于多数已报道的含能配合物^[11-12,14,19]良好。

$$T_{pi} = T_{p0} + a\beta_i + b\beta_i^2 + c\beta_i^3 \quad i = 1, 2, 3, 4 \dots \quad (3)$$

$$T_b = (E_o - \sqrt{E_o^2 - 4E_oRT_{p0}}) / 2R \quad (4)$$

$$A = (k_B T_{p0} / h) e^{(1 + \Delta S^\ddagger / R)} \quad (5)$$

表3 ECCs-1非等温反应动力学参数

Table 3 non-isothermal reaction kinetics parameters of ECCs-1

methods	activation energy / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\lg A / \text{S}^{-1}$	r
Ozawa	188.9	-	0.9906
Kissinger	183.3	15.51	0.9896

Note: $\lg A$ is refers to prefactor. r is linear correlation coefficient.

表4 部分起爆药性能参数汇总

Table 4 Summary of performance parameters of partial initiators

compounds	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$N / \%$	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N	ESD / mJ
ECCs-1	1.90	32.43	336	7350	24.6	17	72	>1500
NHN ^[6]	2.16	40.18	232	7300	20.2	-	-	-
Pb(N ₃) ₂ ^[15]	4.80	28.90	315	5920	33.8	2.5	0.1	3

Note: ρ is density. N is nitrogen content. T_d is peak temperature of thermal decomposition. D is detonation velocity. p is detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. ESD is electrostatic discharge sensitivity.

$$\Delta H^\ddagger = E_a - RT \quad (6)$$

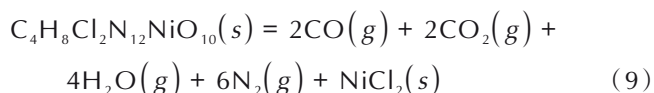
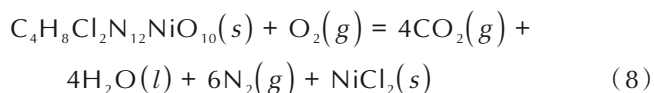
$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T_{p0} \Delta S^\ddagger \quad (7)$$

式中, a, b, c 是常数; β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; T_{pi} 为第一分解热峰的峰顶温度, K ; E_o 是Ozawa方程对应的表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; $k_B = 1.381 \times 10^{-23} \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}$, $h = 6.626 \times 10^{-34} \text{ J}\cdot\text{s}$ 。

2.4 感度测试及爆轰性能测试

对ECCs-1的摩擦感度和撞击感度进行测试,其摩擦感度为 72 N ,撞击感度为 17 J ,静电感度大于 1500 mJ ,配合物ECCs-1具备适中的撞击感度和摩擦感度,其静电感度很低,使用过程安全。

采用氧弹量热仪测得ECCs-1的燃烧热为 $5464 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,根据燃烧反应(8)和热分解反应(9),通过盖斯定律^[25]求得其标准摩尔生成焓为 $-237.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,使用K-J方程^[29](公式(10)、(11))计算得其爆速为 $7350 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 24.6 GPa ,由表4可知,ECCs-1的爆速比NHN和叠氮化铅高,各类感度较叠氮化铅钝感,这可能是由于四唑环的共轭效应使得ECCs-1更加钝感。



$$D = 1.01(0.489NM^{1/2}Q^{1/2})^{1/2}(1 + 1.30\rho) \quad (10)$$

$$p = 1.55\rho^2(0.489NM^{1/2}Q^{1/2}) \quad (11)$$

式中, ρ 为密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$; N 为每克物质产生的气体摩尔数; M 为相对分子质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; Q 为爆热, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$; p 为爆压, GPa 。

2.5 烤燃实验及起爆能力测试

为展现ECCs-1威力和起爆能力,采用烤燃实验和铅板起爆性能测试对ECCs-1进行测试。其爆炸现象如图9所示,爆炸过程仅持续 12 ms ,爆炸现象迅猛。

铅板起爆性能测试可直观地展现该药剂的起爆能力,图10为铅板实验结果图。如图10所示,当ECCs-1作为起爆药时候,可以正常起爆RDX,铅板炸孔为 25 mm 。以相同装药条件的三叠氮三嗪(TAT)击穿的

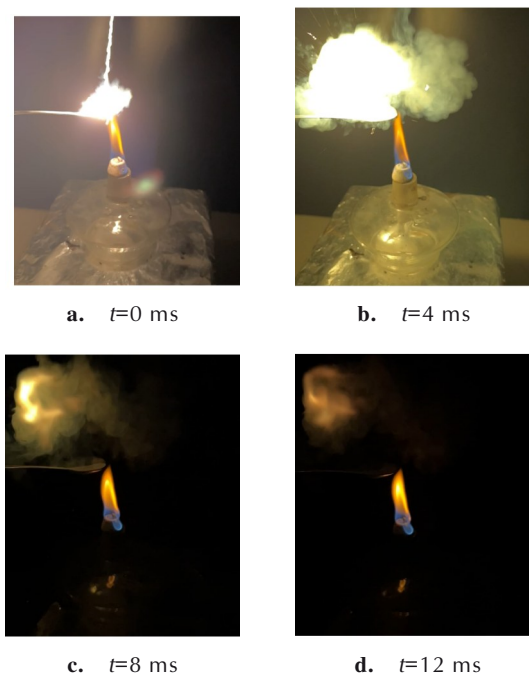


图9 ECCs-1 烤燃实验现象

Fig.9 Hot plate test phenomenoa of ECCs-1

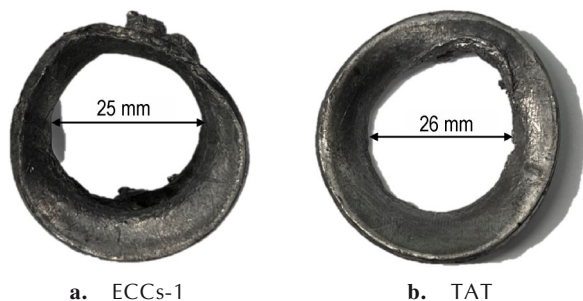


图10 铅板实验结果图

Fig.10 Lead plate test results

铅板炸孔为 26 mm, 与 ECCs-1 起爆击穿铅板的孔洞大小相近, 由此可见 ECCs-1 起爆能力与三叠氮三嗪起爆威力相当。

3 结论

(1) 一步法高产率制备了新型四唑配体 TZCA, 其密度为 $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 具有良好的平面结构, 为单斜晶系, $C2/c$ 空间群, 堆积方式为 V 型交错堆积。以 TZCA 为配体制备得到含能金属配合物 ECCs-1, 得率达 93%。

(2) ECCs-1 具有良好的热稳定性, 热分解温度为 $336 \text{ }^\circ\text{C}$, 通过非等温热动力学研究其热分解反应活化能为 $183.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 热爆炸临界温度为 $309.8 \text{ }^\circ\text{C}$, 活化焓为 $46.745 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活化焓为 $178.563 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 活

化吉布斯自由能为 $152.031 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

(3) ECCs-1 的撞击感度为 17 J, 摩擦感度为 72 N, 静电感度大于 1500 mJ, 其感度适中, 安全性好。ECCs-1 具有一定的起爆能力和爆炸威力, 30 mg ECCs-1 可正常起爆 300 mg 黑索今。

参考文献:

- [1] HERWEYER D, BRUSSO J L, MURUGESU M. Modern trends in "Green" primary energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(23): 10150-10159.
- [2] 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): 13791-802.
- [3] GRUHNE M, BENZ M, LORENZEN T, et al. Hybridization of dinitramide and dicyanamide: Evaluation of nitrocyamide in energetic salts and coordination compounds [J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 22(1): 200-212.
- [4] MYERS T W, BJORGAARD J A, BROWN K E, et al. Energetic chromophores: Low-energy laser initiation in explosive Fe(II) tetrazine complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(13): 4685-4692.
- [5] SZIMHARDT N, STIERSTORFER J. Methylsemicarbazide as a ligand in late 3d transition metal complexes [J]. *Chemistry*, 2018, 24(11): 2687-2698.
- [6] WANG T, Yi Z, WANG X, et al. Preparation of laser energetic coordination polymers based on urazine by self-crystallization [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2022, 14(14): 16718-16726.
- [7] 张至斌, 张建国, 许彩霞, 等. 5-胍基四唑高氯酸含能配合物的合成、表征及性能 [J]. 含能材料, 2016, 24(1): 53-59. ZHANG Zhi-bin, ZHANG Jian-guo, XU Cai-xia, et al. Synthesis, characterization and properties of perchlorate complexes with 5-hydrazinotetrazole as ligand [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 53-59.
- [8] 张志刚, 张建国, 张同来. 新型起爆药 GTX 的制备工艺与性能研究 [J]. 含能材料, 2001, 9(2): 49-52. ZHANG Zhi-gang, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Preparation technique and explosive properties of $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 49-52.
- [9] 陈阳, 李燕, 朱顺官. 多孔硝酸胍镍原位制造技术 [J]. 含能材料, 2015, 23(2): 151-155. CHEN Yang, LI Yan, ZHU Shun-guan. In-situ preparation of porous nickel hydrazine nitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 151-155.
- [10] TALAWAR M B, AGRAWAL A P, ASTHANA S N. Energetic co-ordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N2) tetraamine cobalt (III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 120(1-3): 25-35.
- [11] FREIS M, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J, et al. Di (1H-tetrazol-5-yl)methane as neutral ligand in energetic transition metal complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(14): 7936-7947.
- [12] GRUHNE M S, LENZ T, ROSCH M, et al. Nitroethyl-5H-tetrazoles: Improving the oxygen balance through appli-

- cation of organic nitrates in energetic coordination compounds [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(31): 10811–10825.
- [13] WU Q, KOU B, ZHANG Z, et al. The search for new powerful energetic transition metal complexes based on 3, 3'-dinitro-5, 5'-bis-1, 2, 4-triazole-1, 1'-diolate anion: A DFT study [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2017, 23(9): 254.
- [14] ZHANG J-C, SU H, GUO S, et al. Fine-tuning the energetic properties of complexes through ligand modification [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2217–2224.
- [15] ZHANG Q, CHEN D, JING D, et al. Access to green primary explosives via constructing coordination polymers based on bis-tetrazole oxide and non-lead metals [J]. *Green Chemistry*, 2019, 21(8): 1947–1955.
- [16] KOFEN M, HARTER A G, KLAPÖTKE T M, et al. 1,5-Dimethyltetrazole as a ligand in energetic $3d^6$ to $3d^{10}$ -metal coordination compounds [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(3): 111–121.
- [17] WURZENBERGER M H H, LOMMEL M, GRUHNE M S, et al. Refinement of copper (II) azide with 1-alkyl-5H-tetrazoles: adaptable energetic complexes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(30): 12367–12370.
- [18] SZIMHARDT N, WURZENBERGER M H H, ZEISEL L, et al. Maximization of the energy capability level in transition metal complexes through application of 1-amino- and 2-amino-5H-tetrazole ligands [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, (6): 16257–16272.
- [19] KOFEN M, LOMMEL M, WURZENBERGER M H H, et al. 1-(Azidomethyl)-5H-tetrazole: A powerful new ligand for highly energetic coordination compounds [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2022, 28(38): e202200492.
- [20] WURZENBERGER M H H, GRUHNE M S, LOMMEL M, et al. Comparison of 1-ethyl-5H-tetrazole and 1-azidoethyl-5H-tetrazole as ligands in energetic transition metal complexes [J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2019, 14(11): 2018–2028.
- [21] WURZENBERGER M H H, GRUHNE M S, LOMMEL M, et al. 1-Amino-5-methyltetrazole in energetic $3d$ transition metal complexes—ligand design for future primary explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(2): 207–213.
- [22] 伍朝胜,何长见. 硝酸胍镍含量测定方法探讨 [J]. *爆破器材*, 2009, 38(1): 26–27.
WU Chao-sheng, HE Chang-jian. The discussion on the measurement of nickel hydrazine nitrate content [J]. *EXPLOSIVE MATERIALS*, 2009, 38(1): 26–27.
- [23] WANG T, BU S, LU Z, et al. New form of high energy primary explosive: Dual structure composed of ionic salt-based coordination polymers [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 457.
- [24] WANG T, BU S, WANG K, et al. Co-operation between multidentate ligand and inorganic salts: Preparation of solvent-free primary explosives based on 4-amino-1, 2, 5-oxadiazole-3-carbohydrazide [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 452.
- [25] WANG T, ZHANG Q, DENG H, et al. Evolution of oxidizing inorganic metal salts: Ultrafast laser initiation materials based on energetic cationic coordination polymers [J]. *ACS Applied Materials Interfaces*, 2019, 11(44): 41523–41530.
- [26] KISSINGER H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702–1706.
- [27] OZAWA T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [28] 张蕊,冯长根,姚朴,等. 钝感起爆药 BNCP 的热安全性 [J]. *火炸药学报*, 2003, 26(2): 66–69.
ZHANG Rui, FENG Chang-gen, YAO Pu, et al. The thermal safety of a new kind of initiating explosives BNCP [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2003, 26(2): 66–69
- [29] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. I. a simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23–35.

Synthesis and properties of novel high nitrogen energetic complex of nickel perchlorate with tetrazole-5-formylhydrazine

KUANG Bao-long, WANG Ting-wei, LU Zu-jia, XIE Zhi-ming, ZHANG Han, ZHANG Jian-guo

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

Abstract: To search green, low-toxicity lead-free primary explosive, a new tetrazole derivative ligand 1H-5-acylhydrazide tetrazole (TZCA) and its complex $\text{Ni}(\text{TZCA})_2(\text{ClO}_4)_2$ (ECCs-1) were synthesized by hydrazinolysis and coordination reactions using ethyl 1H-tetrazole-5-carboxylate as the raw material. The molecular structure and thermal decomposition properties of the title complex were tested by X-ray single crystal diffraction, IR diffraction, NMR, elemental analysis, thermogravimetric and simultaneous thermal analyzers. The heat of combustion of ECCs-1 was tested by oxygen bomb calorimetry and its energy parameters were predicted based on Hess law and K-J equation. Sensitivities of ECCs-1 were tested by BAM test methods. The results show that the density of TZCA is $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, monoclinic crystal system, C2/c space group, the stacking mode is V-staggered stacking. The density of ECCs-1 powder is $1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, impact sensitivity is 17 J, friction sensitivity is 72 N, thermal decomposition temperature is $336 \text{ }^\circ\text{C}$, activation energy of the thermal decomposition reaction is $183.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, thermal explosion critical temperature is $309.8 \text{ }^\circ\text{C}$, activation entropy is $46.745 \text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$, and the activation enthalpy is $178.563 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The hot baking and lead plate tests both show that ECCs-1 has a good detonation performance.

Key words: primary explosive; energetic complex; 1H-tetrazole-5-formylhydrazine; sensitivity; detonation performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023041

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22175025)

(责编:王馨逸)