

文章编号: 1006-9941(2013)05-0578-05

新型绿色起爆药硝氨基四唑钙(Ⅱ)五水化合物的晶体结构

佟文超, 王士卫, 武碧栋, 杨利, 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: 用缓慢蒸发法制备了新型绿色起爆药硝氨基四唑钙(Ⅱ)五水化合物 $[\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5]$ 的单晶。用X射线衍射仪表征其单晶结构。该晶体属三斜晶系,空间群为 $P\bar{1}$,晶胞参数为: $a=0.64803(13)$ nm, $b=0.74328(16)$ nm, $c=1.0348(2)$ nm, $\alpha=74.482(8)^\circ$, $\beta=72.487(9)^\circ$, $\gamma=74.755(9)^\circ$, $V=0.44888(16)$ nm³, $Z=4$, $D_c=2.050$ g·cm⁻³。根据 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的结构特征研究了它的分解机理。运用Gaussian 03程序,用HF6-311G和B3LYP6-311G方法对 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 进行了全优化几何构型和轨道能量分析。所得结果与前人实验研究结果一致:热稳定性差,且热分解失重主要为两个阶段。

关键词: 物理化学; 起爆药; 五水合硝氨基四唑钙(Ⅱ); 晶体结构; 理论研究

中图分类号: TJ55; O643

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.004

1 引言

随着起爆药行业的不断发展,近年来推出了不少新型的起爆药品种,如叠氮胍镍(NHN)、高氯酸三碳酰肼合镉(GTG)、高氯酸三碳酰肼合锌(GTX)等,已被广泛应用于民用爆破器材的工业系列雷管中。目前,环保绿色起爆药仍是国内外学者不断研究的方向^[1-3]。

Zhilin等先后报道了两种高能含能化合物高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(Ⅲ)^[4]和高氯酸·四氨·双(1-甲基-5-氨基四唑)合钴(Ⅲ)^[5]。Klapötke等合成了多种双四唑胺类和铜的配合物^[6-7],其于2009年报道合成了新型含能配合物——五水合硝氨基四唑钙(Ⅱ)^[8],经烘干后去掉结晶水,对其感度和起爆性能做了测试,0.5 g无水硝氨基四唑钙(Ⅱ)可成功起爆2.0 g六硝基芪(HNS),认为该药是一种新型的可代替氮化铅的绿色起爆药,适合大规模生产,最具应用价值。

虽然Klapötke等对硝氨基四唑钙(Ⅱ)的合成方法和晶体结构以及热力学性质等进行了介绍,但是未对其晶体结构进行详细描述与分析。本研究合成了五

水合硝氨基四唑钙(Ⅱ)($\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$),制备了五水合硝氨基四唑钙的单晶,详细报道了它的晶体结构数据,并根据其结构特征研究了 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的分解机理,同时运用量化计算的方法分析了它的稳定性,为该化合物的进一步应用提供基础理论。

2 实验部分

2.1 试剂

氢氧化钙为市售分析纯;5-硝氨基四唑按照文献方法自制^[9]。

2.2 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的制备

称量1.30 g(0.01 mol)5-硝氨基四唑溶于10 mL蒸馏水中作为底液加入反应器。将0.74 g(0.01 mol)氢氧化钙逐滴分批加入到5-硝氨基四唑的溶液中。在恒温70℃的油浴条件下搅拌反应1 h。静置、过滤,得到的白色物质在热水中重结晶,过滤,乙醇洗涤得产物。

2.3 单晶的培养与结构测定

将母液置于80 mL烧杯中静置,缓慢蒸发溶液,得到无色 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 晶体。

选取尺寸为0.40 mm×0.40 mm×0.40 mm的单晶,置于Rigaku AFC-10/Saturn 724+ CCD面探X射线单晶衍射仪上,在103(2) K下,用 Mo K_α 射线($\lambda=0.071073$ nm),采用Multi-scan方式, θ 为2.90°~30.02°范围内进行扫描,共收集了4870个衍射点,其中独立衍射点2541个,可观察衍射点2258个。解析之前对所有的衍射点进行 L_p 因子和多次扫描吸

收稿日期: 2013-05-06; 修回日期: 2013-06-05

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金(No. QNKT12-02和ZDKT10-01b),应用物理化学重点实验室基金(No. 9140C3703051105和9140C370303120C37142)

作者简介: 佟文超(1987-),男,博士研究生,主要从事研究。

e-mail: wenchao061@126.com

通讯联系人: 杨利(1972-),女,教授,主要从事含能材料的基础理论与应用研究。e-mail: yanglibit@bit.edu.cn

收校正。主要原子坐标用 SHELXS-97 (Sheldrick, 1997) 程序由直接法求得,其它非氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。用 SHELXL-97(Sheldrick,1997) 程序选用 61 个各向异性参数,由全矩阵最小二乘法对非氢原子进行结构优化。所有氢原子均为理论加氢,利用几何参数对氢原子坐标进行结构优化。分子结构用 SHELXS-97 程序^[10] 由直接法求得,在 SHELXL-97 程序^[11] 中用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法进行精修。

2.4 量子化学计算

选取 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 分子作为初始模型,运用 Gaussian 03 程序,用 HF/6-311G, B3LYP/6-311G 两种方法对所选分子体系进行几何全优化和频率计算。计算中所有收敛精度均取程序设定的缺省值。

3 结果与讨论

3.1 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的晶体结构描述

$\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的主要晶体学数据列于表 1。 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的分子结构及堆积图分别见图 1 和图 2。主要键长、键角与扭转角数据列于表 2~表 4。

3.2 晶体结构分析与讨论

(1) 由图 1 可以看出,每个最小不对称结构单元中含有 1 个中心 Ca^{2+} , 1 个 NATZ 分子和 6 个与 Ca^{2+} 配位的水分子。 Ca^{2+} 分别与 NATZ 分子中四唑环上 1 位上的 N、NATZ 分子中硝氨基上的一个 O 原子以及 6 个 H_2O 分子中的 O 原子形成八配位十二面体结构。同时由于 Ca^{2+} 的 $3d^0$ 构型不会发生 $d-d$ 跃迁,这与所得晶体为无色的事实相符。

(2) NATZ^- 阴离子中 $\text{O}(2)-\text{N}(6)[1.2887(17)]$, $\text{N}(5)-\text{C}(1)[1.3901(19)]$ 和 $\text{N}(2)-\text{N}(3)[1.3136(19)]$ 的键长比 5-NATZ 分子中 $\text{O}(2)-\text{N}(6)(1.2344)$, $\text{N}(5)-\text{C}(1)(1.3405)$ 和 $\text{N}(2)-\text{N}(3)(1.2778)$ 的键长稍长,而 $\text{N}(3)-\text{N}(4)[1.3389(18)]$ 和 $\text{N}(5)-\text{N}(6)[1.2767(19)]$ 的键长要比 5-NATZ 分子中 $\text{N}(4)-\text{N}(3)(1.3521)$ 和 $\text{N}(5)-\text{N}(6)(1.3626)$ 的键长要短,这是由于 5-硝氨基四唑分子中存在 π 电子的离域现象。

(3) 图 2 为配合物晶体的晶胞堆积图,从图中可以看出,分子中配位键和分子间氢键的共同作用使得 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 以高聚形态存在,形成较稳定的三维网状结构。

(4) 从 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的分子结构图(图 1) 可以看出,有 4 分子水中的 O 与 Ca^{2+} 为 $\mu 1$ 配位,1 分

子水中的 O 与 Ca^{2+} 为 $\mu 2$ 配位,使得这一分子的水与 Ca^{2+} 的配位更加牢固。另外, $\text{Ca}(1)-\text{O}(1)[2.4113(13)]$ 和 $\text{Ca}(1)-\text{N}(1)[2.4892(14)]$ 的键长相对于 $\text{Ca}(1)-\text{O}(3)[2.5736(13)]$ 的键长要短,键合较强,说明 Ca^{2+} 与 NATZ^- 阴离子中的 N(1) 和 O(1) 形成的六元环更加牢固。由此可以推断 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的热分解失重过程为,第一阶段先分解失去四分子的水,第二阶段再失去一分子的水,这与文献 [8] 报道的实验结果是一致的。

表 1 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的晶体学参数和结构测定参数

Table 1 Crystallographic parameters for $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$

parameter	values
empirical formula	$\text{CH}_{10}\text{CaN}_6\text{O}_7$
crystal description	block
formula weight	258.23
crystal color	colorless
T/K	103(2)
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.910
crystal system	Triclinic
$\theta/(\circ)$	2.90~30.02
space group	$P-1$
h, k, l	-9~9, -8~10, -14~14
a/nm	0.64803(13)
reflections collections	4870
b/nm	0.74328(16)
independent reflection (R_{int})	2541 ($R_{\text{int}}=0.0174$)
c/nm	1.0348(2)
S	0.999
$\alpha/(\circ)$	74.482(8)
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]^{11}$	$R_1=0.0336, wR_2=0.0780$
$\beta/(\circ)$	72.487(9)
R_1, wR_2 (all data) ¹¹⁾	$R_1=0.0378, wR_2=0.0807$
$\gamma/(\circ)$	74.755(9)
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/(e \cdot \text{\AA}^{-3})$	0.827, -0.533
V/nm^3	0.44889(16)
$\mu(\text{Mo K}\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.736
Z	2
$F(000)$	268.0

Note: 1) $w = 1/[\sigma^2(F_o^2) + (0.0429p)^2 + 0.3776p]$, $p = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$

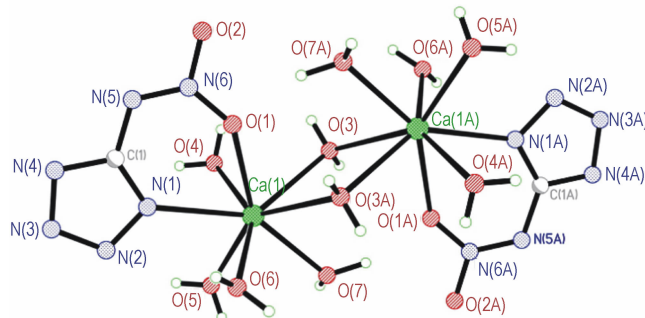


图 1 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的分子结构图

Fig. 1 Molecular structure for $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$

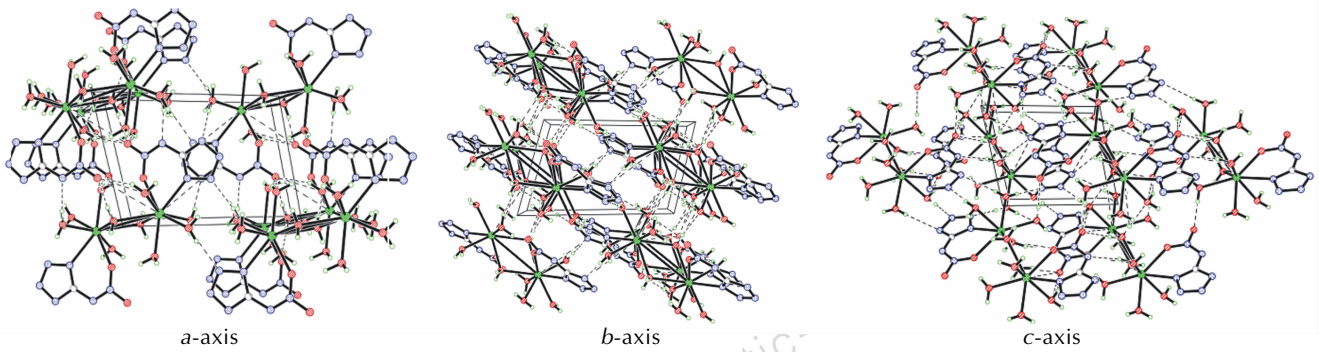


图 2 从 a 轴、b 轴和 c 轴观察到的 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram of $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ viewed along the *a*-axis, *b*-axis and *c*-axis

表 2 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的主要键长

Table 2 Selected bond lengths for $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$

bond	lengths/Å	bond	lengths/Å	bond	lengths/Å	bond	lengths/Å
Ca(1)—O(6)	2.3676(12)	Ca(1)—Ca(1A)	4.3197(10)	O(5)—H(5A)	0.8517	N(2)—N(3)	1.3136(19)
Ca(1)—O(5)	2.3983(13)	O(1)—N(6)	1.2761(17)	O(5)—H(5B)	0.8183	N(3)—N(4)	1.3389(18)
Ca(1)—O(7)	2.3989(13)	O(2)—N(6)	1.2887(17)	O(6)—H(6A)	0.8364	N(4)—C(1)	1.340(2)
Ca(1)—O(1)	2.4113(13)	O(3)—Ca(1)	2.6421(13)	O(6)—H(6B)	0.9073	N(5)—N(6)	1.2767(19)
Ca(1)—N(1)	2.4892(14)	O(3)—H(3A)	0.8813	O(7)—H(7A)	0.8728	N(5)—C(1)	1.3901(19)
Ca(1)—O(4)	2.5128(12)	O(3)—H(3B)	0.8513	O(7)—H(7B)	0.9739		
Ca(1)—O(3)	2.5736(13)	O(4)—H(4A)	0.8538	N(1)—C(1)	1.337(2)		
Ca(1)—O3A)	2.6421(13)	O(4)—H(4B)	0.8655	N(1)—N(2)	1.3492(19)		

表 3 $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ 的主要键角

Table 3 Selected bond angle for $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)	bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(6)—Ca(1)—O(5)	83.74(4)	N(1)—Ca(1)—Ca(1)	137.55(3)	N(6)—O(1)—Ca(1)	140.69(10)	Ca(1)—O(7)—H(7B)	118.1
O(6)—Ca(1)—O(7)	87.72(4)	O(4)—Ca(1)—Ca(1)	104.48(3)	Ca(1)—O(3)—Ca(1)	111.82(4)	H(7A)—O(7)—H(7B)	110.4
O(5)—Ca(1)—O(7)	72.89(4)	O(7)—Ca(1)—O(3)	74.07(4)	Ca(1)—O(3)—H(3A)	104.7	C(1)—N(1)—N(2)	104.26(13)
O(6)—Ca(1)—O(1)	99.76(4)	O(1)—Ca(1)—O(3)	78.03(4)	Ca(1)—O(3)—H(3A)	111.2	C(1)—N(1)—Ca(1)	129.71(10)
O(5)—Ca(1)—O(1)	142.62(4)	N(1)—Ca(1)—O(3)	136.64(4)	Ca(1)—O(3)—H(3B)	107.8	N(2)—N(1)—Ca(1)	125.87(10)
O(7)—Ca(1)—O(1)	144.01(4)	O(4)—Ca(1)—O(3)	71.92(4)	Ca(1)—O(3)—H(3B)	113.4	N(3)—N(2)—N(1)	109.39(13)
O(6)—Ca(1)—N(1)	73.28(4)	O(7)—Ca(1)—O(3)	77.74(4)	H(3A)—O(3)—H(3B)	107.4	N(2)—N(3)—N(4)	110.00(13)
O(5)—Ca(1)—N(1)	78.55(4)	O(1)—Ca(1)—O(3)	71.00(4)	Ca(1)—O(4)—H(4A)	107.4	N(3)—N(4)—C(1)	104.31(13)
O(7)—Ca(1)—N(1)	147.20(4)	N(1)—Ca(1)—O(3)	119.88(4)	Ca(1)—O(4)—H(4B)	116.2	N(6)—N(5)—C(1)	119.47(13)
O(1)—Ca(1)—N(1)	67.24(4)	O(4)—Ca(1)—O(3)	135.31(4)	H(4A)—O(4)—H(4B)	107.0	O(1)—N(6)—N(5)	126.15(13)
O(6)—Ca(1)—O(4)	147.85(4)	O(3)—Ca(1)—O(3)	68.18(4)	Ca(1)—O(5)—H(5A)	116.7	O(1)—N(6)—O(2)	117.24(13)
O(5)—Ca(1)—O(4)	76.53(4)	O(6)—Ca(1)—Ca(1)	106.42(3)	Ca(1)—O(5)—H(5B)	120.4	N(5)—N(6)—O(2)	116.60(13)
O(7)—Ca(1)—O(4)	109.84(4)	O(5)—Ca(1)—Ca(1)	143.81(3)	H(5A)—O(5)—H(5B)	112.5	N(1)—C(1)—N(4)	112.05(13)
O(1)—Ca(1)—O(4)	81.93(4)	O(7)—Ca(1)—Ca(1)	72.94(3)	Ca(1)—O(6)—H(6A)	118.0	N(1)—C(1)—N(5)	131.78(14)
N(1)—Ca(1)—O(4)	78.05(4)	O(1)—Ca(1)—Ca(1)	71.18(3)	Ca(1)—O(6)—H(6B)	119.4	N(4)—C(1)—N(5)	116.17(14)
O(6)—Ca(1)—O(3)	140.09(4)	O(3)—Ca(1)—Ca(1)	34.60(3)	H(6A)—O(6)—H(6B)	108.1		
O(5)—Ca(1)—O(3)	122.11(4)	O(3)—Ca(1)—Ca(1)	33.58(3)	Ca(1)—O(7)—H(7A)	113.7		

表 4 Ca(NATZ)(H₂O)₅ 分子中键的扭转角Table 4 Torsion angles for Ca(NATZ)(H₂O)₅

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(6)—Ca(1)—O(1)—N(6)	-92.83(15)	N(1)—Ca(1)—O(3)—Ca(1)	110.95(6)	O(5)—Ca(1)—N(1)—N(2)	25.37(11)
O(5)—Ca(1)—O(1)—N(6)	-0.37(18)	O(4)—Ca(1)—O(3)—Ca(1)	159.43(5)	O(7)—Ca(1)—N(1)—N(2)	-4.34(16)
O(7)—Ca(1)—O(1)—N(6)	167.48(13)	O(3)—Ca(1)—O(3)—Ca(1)	0.0	O(1)—Ca(1)—N(1)—N(2)	-170.00(12)
N(1)—Ca(1)—O(1)—N(6)	-25.71(14)	O(6)—Ca(1)—N(1)—C(1)	123.90(13)	O(4)—Ca(1)—N(1)—N(2)	103.83(12)
O(4)—Ca(1)—O(1)—N(6)	54.66(15)	O(5)—Ca(1)—N(1)—C(1)	-149.27(13)	O(3)—Ca(1)—N(1)—N(2)	150.50(10)
O(3)—Ca(1)—O(1)—N(6)	127.78(15)	O(7)—Ca(1)—N(1)—C(1)	-178.97(11)	O(3)—Ca(1)—N(1)—N(2)	-120.41(11)
O(3)—Ca(1)—O(1)—N(6)	-161.42(15)	O(1)—Ca(1)—N(1)—C(1)	15.36(12)	Ca(1)—Ca(1)—N(1)—N(2)	-157.71(9)
Ca(1)—Ca(1)—O(1)—N(6)	163.02(15)	O(4)—Ca(1)—N(1)—C(1)	-70.81(13)	C(1)—N(1)—N(2)—N(3)	0.09(16)
O(6)—Ca(1)—O(3)—Ca(1)	-16.83(8)	O(3)—Ca(1)—N(1)—C(1)	-24.13(15)	Ca(1)—N(1)—N(2)—N(3)	-175.66(9)
O(5)—Ca(1)—O(3)—Ca(1)	-140.18(5)	O(3)—Ca(1)—N(1)—C(1)	64.95(14)	N(1)—N(2)—N(3)—N(4)	0.16(16)
O(7)—Ca(1)—O(3)—Ca(1)	-82.90(5)	Ca(1)—Ca(1)—N(1)—C(1)	27.65(15)	N(2)—N(3)—N(4)—C(1)	-0.33(16)
O(1)—Ca(1)—O(3)—Ca(1)	74.12(5)	O(6)—Ca(1)—N(1)—N(2)	-61.46(11)	Ca(1)—O(1)—N(6)—N(5)	21.6(2)
Ca(1)—O(1)—N(6)—O(2)	-159.61(11)	C(1)—N(5)—N(6)—O(2)	-174.68(12)	Ca(1)—N(1)—C(1)—N(4)	175.21(9)
C(1)—N(5)—N(6)—O(1)	4.1(2)	N(2)—N(1)—C(1)—N(4)	-0.30(16)	N(2)—N(1)—C(1)—N(5)	178.85(15)
N(6)—N(5)—C(1)—N(1)	-10.3(2)	N(6)—N(5)—C(1)—N(4)	168.80(13)	Ca(1)—N(1)—C(1)—N(5)	-5.6(2)
N(3)—N(4)—C(1)—N(1)	0.40(16)	N(3)—N(4)—C(1)—N(5)	-178.90(12)		

3.3 分子总能量及前线轨道能量分析

运用 HF 和 B3LYP 两种方法对 Ca(NATZ)(H₂O)₅ 分子进行了几何全优化和频率计算。两种计算方法对 Ca(NATZ)(H₂O)₅ 进行几何优化所得的键长、键角与测定结果比较, B3LYP 的计算结果与实验值非常接近, 表明计算结果可信, 而 HF 与实验值存在较大偏差 (大于 5%), 计算结果不可靠。根据 B3LYP 方法计算结果, 该体系共有 492 个分子轨道 (MO), 其中 134 个为占据轨道。由计算得到的分子总能量、前线轨道能量 (E_{HOMO} , E_{LUMO}) 和能差分别为 -3153.70051731, -0.24522, -0.07742 和 0.16780 Hartree。HOMO 轨道和 LUMO 轨道如图 3 所示。Ca(NATZ)(H₂O)₅ 的最高占据轨道 (HOMO) 主要由 5-NATZ 分子中原子的 $2p_z$ 轨道构成, 最低空轨道 (LUMO) 主要分布在 5-NATZ 的除 N(3) 外的原子的 $2p_z$ 轨道, 且由前线轨道能级差 $\Delta E_{\text{L-H}}$ (0.16780 Hartree) 较小可知, Ca(NATZ)(H₂O)₅ 分子的配位稳定性较差, 因此该分子在 72 °C 开始失水, 150 °C 脱去 5 分子水, 得到 Ca(NATZ)^[8]。

4 结论

合成了新型绿色起爆药五水合硝氨基四唑钙(II) [Ca(NATZ)(H₂O)₅], 制备了五水合硝氨基四唑钙的单晶, 详细报道了它的晶体结构数据, 该晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶胞参数为: $a=0.64803(13)$ nm, $b=$

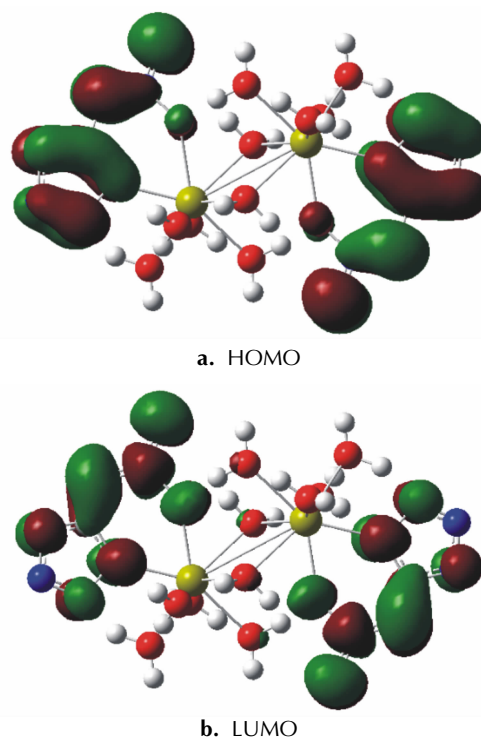


图 3 Ca(NATZ)(H₂O)₅ 的 HOMO(左)和 LUMO(右)轨道
Fig. 3 HOMO and LUMO of Ca(NATZ)(H₂O)₅

$0.74328(16)$ nm, $c=1.0348(2)$ nm, $\alpha=74.482(8)^\circ$, $\beta=72.487(9)^\circ$, $\gamma=74.755(9)^\circ$, $V=0.44888(16)$ nm³, $Z=4$, $D_c=2.050$ g · cm⁻³。运用量化计算对其进行了结构优化分析, 所得结果与前人实验研究结果一致: 热稳定性差, 且热功率失重元要为两个阶段。

参考文献:

- [1] WU Bi-dong, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Two environmentally friendly energetic compounds, $[\text{Mn}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$, based on 3-azido-1,2,4-triazole (AZT) and picrate(PA)[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2012: 1261–1268.
- [2] Mehta N, Oyler K D., Cheng G. Green replacements for lead-based materials and safe synthesis and characterization of primary explosives. [C]//IPSUSA Seminars, 38th Inc. Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar, 2012: 433–443.
- [3] ZHU Shun-Guan, SUN Yan-ling, ZHANG Lin, et al. A new green primary explosive: zinc 5,5'-azotetrazole. [C]//IPSUSA Seminars, 38th Inc. Proceedings of the International Pyrotechnics Seminar, 2012: 696–704.
- [4] Zhilin A Y, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. Synthesis of a high-energy-capacity compound, tetrammine-cis-bis (nitro-2H-tetrazolato-N²)cobalt(III) perchlorate. [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry* 2001, 74: 96–99.
- [5] Zhilin A Y, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. Synthesis and properties of tetraamminebis (1-methyl-5-aminotetrazole-N₃,N₄) cobalt(III) perchlorate [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2002, 75: 1849–1851.
- [6] Klapötke T M, Meyer P, Polborn K, et al. New Trends in Research of Energetic Materials. [C]// Proceedings of the Seminar, 9th, Pardubice, Czech Republic, 2006: 641–651.
- [7] Klapötke T M, Meyer P, Polborn K, et al. [C]//37th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Federal Republic of Germany, 2006: 134/1–134/14.
- [8] Klapötke T M, Stierstorfer J. A green replacement for lead azide: calcium 5-nitriminotetrazolate [C]//New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2009: 825–831.
- [9] 庞思平, 李玉川. 5-硝氨基四唑的合成. [C]//2008年火炸药学术研讨会论文集. 北京:北京理工大学, 2008:46–49.
- PANG Si-ping, LI Yu-chuan. The Synthesis of 5-Nitroaminotetrazole. [C]// Proceedings of the 2008 Explosives & Propellants Seminar. Beijing Institute of Technology, Beijing, 2008: 46–49.
- [10] Shelldrick G M. SHELXS-97, Program for the Refining of Crystal Structure [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [11] Shelldrick G M. SHELXL-97, Program for the Solution of Crystal Structure [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.

Crystal Structure of a Novel Green Initiating Explosive Calcium Nitriminotetrazolate Pentahydrate

TONG Wen-chao, WANG Shi-wei, WU Bi-dong, YANG Li, ZHANG Tong-lai

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

Abstract: The single crystal of calcium nitriminotetrazolate pentahydrate $[\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5]$, a novel green initiating explosive was prepared by slow evaporation method. Its structure was characterized by a X-ray diffractometer. The crystal is triclinic, space group $P\bar{1}$ with crystal parameters of $a = 0.64803(13) \text{ nm}$, $b = 0.74328(16) \text{ nm}$, $c = 1.0348(2) \text{ nm}$, $\alpha = 74.482(8)^\circ$, $\beta = 72.487(9)^\circ$, $\gamma = 74.755(9)^\circ$, $V = 0.44888(16) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 2.050 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. On the basis of the structure characteristics of $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$, its decomposition mechanism was studied. The full optimized geometry and orbital energy analysis of $\text{Ca}(\text{NATZ})(\text{H}_2\text{O})_5$ were performed with the HF6-311G and B3LYP-6-311G methods using the Gaussian 03 program. Its thermal stability was studied. Results show there are two steps in its thermal decomposition which is agreed with experiments.

Key words: physical chemistry; initiating explosive; calcium nitriminotetrazolate pentahydrate; crystal structure; theoretical investigation

CLC number: TJ55; O643

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.004