

文章编号: 1006-9941(2014)04-0462-05

四水合 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钠盐的合成、晶体结构及性能

黄海丰, 杨军, 杨普, 李晓强, 李慧, 俞艳

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要: 以二氯乙二肟为起始原料, 通过一锅法合成了四水合 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钠盐 (SBTD · 4H₂O), 并用红外、元素分析、扫描电子显微镜对其进行了表征, 测试了目标化合物的单晶结构, 结果表明其属于三斜晶系, *P*-1 空间群, 晶胞参数为 $a=5.6440(11)$ Å, $b=6.4476(17)$ Å, $c=8.303(11)$ Å, $\alpha=100.131(5)^\circ$, $\beta=96.789(3)^\circ$, $\gamma=112.157(3)^\circ$, $V=1$, $D_c=1.761$ g · cm⁻³, $F(000)=146$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=0.227$ mm⁻¹。采用热重-差示扫描量热联用 (TG-DSC) 对其进行了热行为分析, 在加热速率为 10 K · min⁻¹ 的条件下, 该化合物从 83.9 °C 开始失去结晶水, 368.1 °C 开始分解, 分解峰值温度为 398.6 °C, 热稳定性良好。依据 GJB772A-1997 对 SBTD · 4H₂O 的感度进行了测试, 撞击感度 $H_{50}>100$ cm, 摩擦感度为 0%, 这表明其对机械撞击和摩擦不敏感。

关键词: 应用化学; 四水合 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钠盐 (SBTD · 4H₂O); 热分解; 晶体结构; 感度

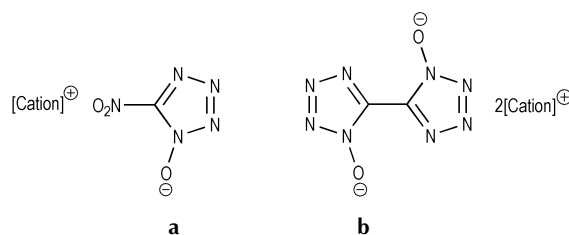
中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.007

1 引言

含能离子盐由阴阳离子构成, 因具有性能易调、蒸汽压低、密度高等特点而受到广泛关注^[1-3]。多氮杂环类阴离子特别是四唑类阴离子构成的含能离子盐是其中的重要组成部分^[4-5], 这是由于四唑环氮含量高、原料易得、生成焓高和热稳定性良好。四唑环自身无氧原子, 为负氧平衡, 而含能化合物的能量特性与氧平衡呈正相关, 因此, 为了改善四唑阴离子含能离子盐的氧平衡, 进而提高化合物能量水平, 德国的 Klapötke 教授^[6]通过 OXONE (2KHSO₅ · KHSO₄ · K₂SO₄) 氧化硝基四唑铵盐成功地在四唑阴离子上引入氧原子, 开发出一类性能更佳的四唑阴离子含能盐, 其结构如 Scheme 1a 所示。随后又陆续有其它类似含能离子盐被报道^[7-10], 其中最引人关注的是 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑 (BTD) 的含能离子盐^[11-12], 结构如 Scheme 1b 所示。这类含能离子盐中许多化合物具有优良的性能, 其中铵盐和胍盐的撞击感度都较低, 均大于 40 J, 胍盐的摩擦感度大于 360 N。



Scheme 1 N-Hydroxyltetrazolate-anion-based energetic salts

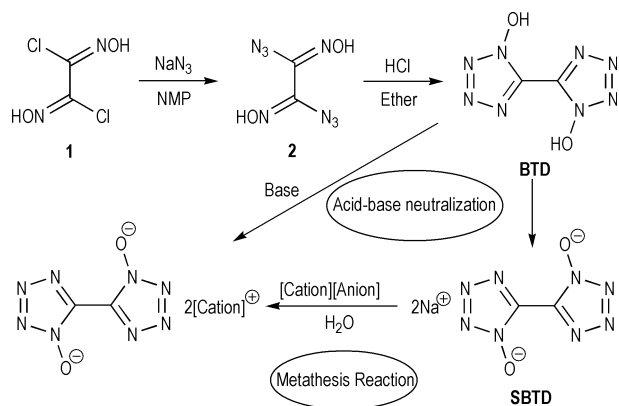
目前文献报道的 BTD 含能离子盐的合成方法有两种^[11]: (1) BTD 与相应碱的中和反应 (酸碱中和法), 如铵盐、胍盐等; (2) BTD 金属盐 (钡盐) 与相应阴离子盐的置换反应 (置换反应法), 如三氨基胍盐等。酸碱中和法所涉及的关键反应物是 BTD, 其合成路线如图 2 所示, 以该路线合成 BTD 时中间体 2 较敏感, 撞击感度为 1.5 J; 摩擦感度小于 5 N; 静电火花感度 7 mJ, 合成危险性高, 但采用安全性好、无需分离中间体 2 的一锅法又难以获得 BTD 纯品。

置换反应法则是以 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑金属盐为前体, 通过其与相应阳离子盐 (硫酸盐或盐酸盐) 的置换反应制备 BTD 含能离子盐, 如胍盐等。目前制备 BTD 的主要问题是难以从高沸点 *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 中获得纯 BTD, 鉴于金属盐通常在有机溶剂中的溶解度较小, 加入碱可能直接获得 BTD 金属盐。若能方便安全地获得 BTD 金属盐则可采用置换反应法简便地合成 BTD 含能离子盐。

收稿日期: 2013-09-22; 修回日期: 2014-01-27

作者简介: 黄海丰 (1982-), 男, 助理研究员, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: hfhuang@sioc.ac.cn

通信联系人: 杨军 (1976-), 男, 研究员, 主要从事推进剂、含能材料、硼化学等研究。e-mail: yangj@sioc.ac.cn



Scheme 2 Synthetic routes for the 1,1'-dihydroxy-5,5'-bistetrazolate salts

为此,本研究采用一锅法制备四水合 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钠盐 (SBTD · 4H₂O),同时还对该化合物进行了单晶结构测定、热行为分析、晶体形貌表征及感度测试。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

二氯乙二肟按文献方法制备^[11]。

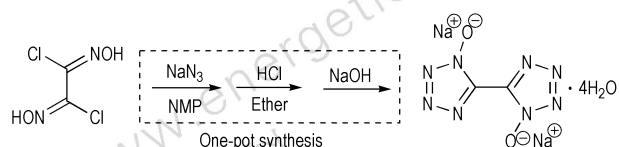
Elementar vario EL III 型元素分析仪; Perkin-Elmer 983 型傅里叶红外光谱仪 (KBr 压片); TA STD Q600 型热失重分析仪; JSM-6390 型扫描电子显微镜; Bruker APEX-II CCD 单晶 X 射线衍射仪; HGZ 型-19Z0991 撞击感度仪; BM-B 型 20Z126 摩擦感度仪。

TG-DSC 测试条件: 样品质量约 1.3 mg, 氮气流速 50 mL · min⁻¹, 升温速率为 10 K · min⁻¹。

感度测试: 检验依据 GJB772A-1997 601.2, 锤重 10.0 kg, 药量 50 mg; 检验依据 GJB772A-1997 602.1, 锤重 1.5 kg, 药量 20 mg, 压力 3.92 MPa, 摆角 90°。

2.2 合成路线

合成路线如 Scheme 3 所示。



Scheme 3 Synthetic route of sodium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate tetrahydrate (SBTD · 4H₂O)

2.3 实验过程

2.3.1 合成步骤

25 mL 单口烧瓶中将二氯乙二肟 (600 mg, 3.8 mmol)

溶于 7.6 mL *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 冰水浴冷却至 0 °C 后分批加入 NaN₃ (552 mg, 8.4 mmol), 有白色固体析出, 加料完毕后 0 °C 搅拌反应 40 min。然后将其转移至带温度计和导气管的 250 mL 三口烧瓶中, 加入 116 mL 乙醚, 冷却至 0 °C 后通入 HCl 气体, 体系中产生大量白色沉淀, 温度上升至 10 ~ 20 °C, 随后体系温度开始下降, 待体系温度降至低于 5 °C 时, 停止通入 HCl, 密封体系后室温搅拌过夜。随着反应进行, 白色沉淀附着在瓶壁上, 反应结束后将体系敞口搅拌 30 min 挥发过量 HCl, 然后将溶液倾倒入 100 mL 单口烧瓶中减压浓缩, 用适量蒸馏水将三口瓶中残留的白色固体转移至单口烧瓶中, 用 NaOH 溶液调节至 pH > 7, 溶液变成淡黄色, 有白色沉淀产生, 加热回流后冷却至室温结晶, 过滤沉淀。将沉淀转移至单口瓶中, 加入蒸馏水后加热至澄清, 冷却结晶, 过滤并用冰水洗涤, 空气中干燥得白色晶体, 464.6 mg, 收率为 42.2%。IR (KBr, ν /cm⁻¹): 3497, 3404, 2192, 1674, 1424, 1359, 1239, 1178, 1150, 1068, 1007, 754, 657, 502; 元素分析: C₂H₈N₈Na₂O₆ (286.11) (%) 计算值: C 8.40, H 2.82, N 39.16; 实测值: C 8.40, H 3.01, N 39.28。

2.3.2 晶体结构的测定

选取尺寸为 0.20 mm × 0.13 mm × 0.04 mm 的晶体, 使用 Bruker APEX-II CCD 单晶 X 射线衍射仪, 以石墨为单色器, 采用 Mo K α radiation ($\lambda = 0.71073$ Å) 靶, 测试温度为 140(2) K, 在 2.54° < θ < 30.18° 范围内, 以 ω 扫描方式收集衍射数据, 全部强度数据进行了 Lp 因子和经验吸收校正。单晶结构用直接法获得 (SHELXS-97 Sheldrick, 2008^[13]), 用全矩阵最小二乘法精修结构 (SHELXL-97 Sheldrick, 2008)。非氢原子由直接法获得, 氢原子通过理论加氢确定。所有计算均在计算机上进行。结果表明该化合物属于三斜晶系, *P*-1 空间群, 详细的晶体学参数见表 1。

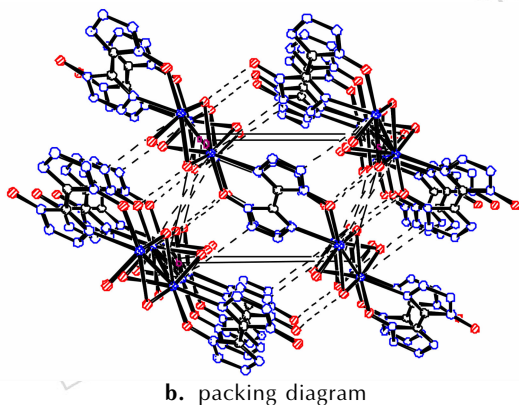
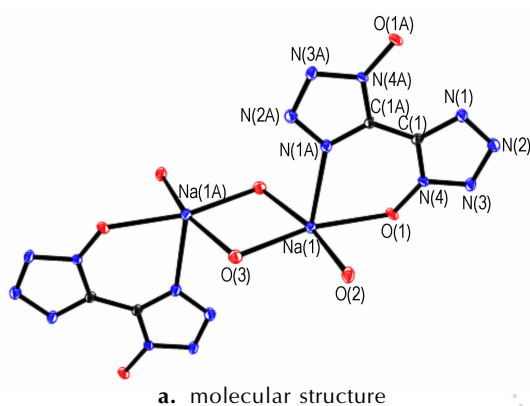
3 结果与讨论

3.1 晶体结构

将适量样品溶于 H₂O 中, 在室温静置数日, 缓慢挥发溶剂, 析出适合 X-射线衍射的晶体用于结构测定, SBTD · 4H₂O 分子结构和晶胞堆积如图 1 所示。表 2、表 3 和表 4 分别列出了该化合物部分键长和键角、非氢原子坐标参数和热参数以及氢键数据。

表 1 SBTD · 4H₂O 的晶体结构数据和结构精修参数Table 1 Crystal data and structure refinement for SBTD · 4H₂O

CCDC number	974711
empirical formula	C ₂ H ₈ N ₈ Na ₂ O ₆
formula weight	286.14
crystal system	triclinic
space group	<i>P</i> -1
unit cell dimensions	<i>a</i> =5.6440(11) Å, <i>b</i> =6.4476(17) Å, <i>c</i> =8.303(11) Å, α =100.131(5)°, β =96.789(3)°, γ =112.157(3)°
volume/Å ³	269.78(11)
Z	1
temperature /K	140(2)
wavelength/Å	0.71073
calculated density/g · cm ⁻³	1.761
absorption coefficient/mm ⁻¹	0.227
<i>F</i> (000)	146
crystal size	0.20 mm×0.13 mm×0.04 mm
theta range for data collection	2.54° ~ 30.18°
limiting indices	-6 ≤ <i>h</i> ≤ 7, -9 ≤ <i>k</i> ≤ 8, -6 ≤ <i>l</i> ≤ 11
reflections collected	1577
data / restraints / parameters	1577/0/90
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.100
final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0455, <i>wR</i> ₂ =0.1402
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.0602, <i>wR</i> ₂ =0.1484

图 1 SBTD · 4H₂O 的分子结构(a)和晶胞堆积(b)Fig. 1 Molecular structure (a) and packing diagram (b) of SBTD · 4H₂O表 2 SBTD · 4H₂O 的部分键长和键角Table 2 Selected bond lengths and bond angles for SBTD · 4H₂O

bond	length/Å	bond	angle/(°)
O(1)—N(4)	1.3155(18)	O(1)—N(4)—N(3)	120.97(14)
Na(1)—O(1)	2.3583(16)	O(1)—Na(1)—H(2)	93.9(8)
N(1)—C(1)	1.330(2)	O(3)—Na(1)—H(2)	69.0(8)
N(1)—N(2)	1.344(2)	N(4)—O(1)—Na(1)	130.04(11)
N(2)—N(3)	1.318(2)	C(1)—N(1)—N(2)	106.46(15)
N(3)—N(4)	1.340(2)	N(3)—N(2)—N(1)	110.64(15)
N(4)—N(1)	1.350(2)	N(2)—N(3)—N(4)	106.26(14)
C(1)—C(1A)	1.437(3)	O(1)—N(4)—C(1)	130.28(15)
N(3)—N(4)—C(1)	108.75(14)	N(1)—C(1)—N(4)	107.89(15)

表 3 SBTD · 4H₂O 的非氢原子坐标 (×10⁴) 和各向同性热参数 (Å²×10³)Table 3 Atomic coordinates (×10⁴) and equivalent isotropic displacement parameters (Å²×10³) for SBTD · 4H₂O

atom	x	y	z	<i>U</i> (eq)
Na(1)	1852(2)	8602(1)	9083(1)	13(1)
O(1)	2795(3)	5456(2)	7934(2)	14(1)
O(2)	5921(3)	10815(3)	8174(2)	15(1)
O(3)	2169(3)	12480(2)	10029(2)	14(1)
N(1)	802(3)	2785(3)	3722(2)	13(1)
N(2)	2438(3)	1902(3)	4313(2)	15(1)
N(3)	3361(3)	2805(3)	5927(2)	13(1)
N(4)	2283(3)	4291(3)	6375(2)	10(1)
C(1)	719(4)	4288(3)	5012(2)	10(1)

表 4 SBTD · 4H₂O 的部分氢键Table 4 Hydrogen bonds for SBTD · 4H₂O

D—H...A	length (D—H) /Å	length (H...A) /Å	length (D...A) /Å	angle (D—H...A) / (°)
O(2)—H(1)...N(2) ⁱ	0.683	2.250	2.932	175.34
O(2)—H(2)...N(3) ⁱⁱ	0.788	2.203	2.970	164.40
O(3)—H(3)...O(1) ⁱⁱ	0.884	1.894	2.764	167.58
O(3)—H(3)...N(4) ⁱⁱ	0.884	2.669	3.437	145.84
O(3)—H(4)...N(1) ⁱⁱⁱ	0.814	2.443	3.240	166.50

Note: (i) -*x*+1, -*y*+1, -*z*+1; (ii) *x*, *y*+1, *z*; (iii) *x*, *y*+1, *z*+1.

SBTD · 4H₂O 结构中, 每个 Na 离子与三个结晶水的氧原子, 两个四唑环氧原子和一个四唑环氮原子形成六配位。化合物中四唑环的 N—N 键长为 1.318 ~ 1.344 Å, 介于 N—N 单键 (1.454 Å) 和 N=N 双键 (1.245 Å) 之间^[14]。这说明四唑上的负电荷通过离域使键长平均化, 与文献报道的其它四唑盐相似^[15]。联四唑分子内的 C(1)—C(1A) 键的键长为 1.437(3) Å。联四唑上的 O(1)—N(4) 键的键长为 1.3155(18) Å, 阴离子部分为平面结构。

3.2 热行为分析

采用热重-差示扫描量热联用(TG-DSC)分析了SBTD·4H₂O的热行为(图2),升温速率为10 K·min⁻¹,从图2中可以看出当温度上升至133.70℃时质量损失至74.05%,即质量损失为25.95%,与理论计算结果相吻合(SBTD·4H₂O失去四个结晶水的质量损失为25.17%)。热分解的起始分解温度为368.09℃,分解峰温为398.57℃,表明此物质热稳定性良好。样品池温度上升至786.37℃时残留物质量为原质量的7.39%,这是由于样品中的金属离子不能分解,最终可能以氧化物的形式残留在样品池中。539.02℃处的吸热峰可能为钠金属盐的熔融峰。

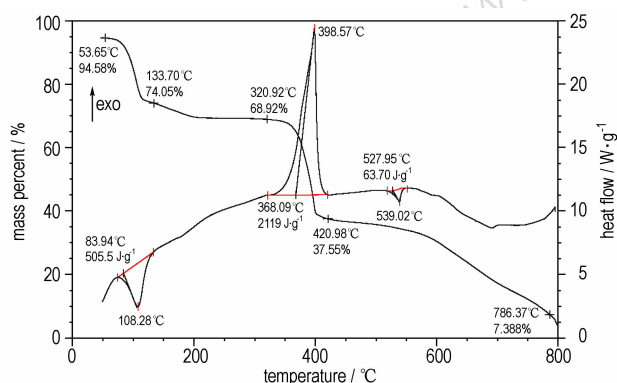


图2 SBTD·4H₂O的TG-DSC曲线(10 K·min⁻¹)

Fig.2 TG-DSC curve of SBTD·4H₂O at the heating rate of 10 K·min⁻¹

3.3 晶体形貌

为了了解晶体的形貌,对样品进行了扫描电镜(SEM)测试,结果如图3所示,从图3中可以看出颗粒尺寸约为400 μm×300 μm,厚度为70~80 μm,晶体表面均匀,无明显裂纹或其它缺陷。图3中的空心圈为导电胶在高压电子束的热作用下变形形成凹槽。

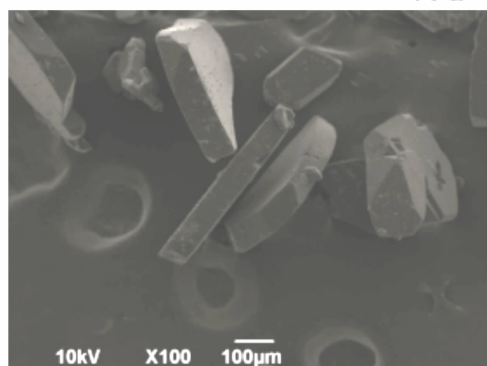


图3 SBTD·4H₂O的扫描电镜图

Fig.3 SEM photo of SBTD·4H₂O

3.4 感度测试

为了了解该化合物的安全性,依据GJB772A-1997测试所制备样品的撞击感度为 $H_{50}>100$ cm,摩擦感度为0%。表明SBTD·4H₂O对机械撞击和摩擦不敏感。

4 结论

(1) 以二氯乙二肟为起始原料通过一锅法以42.2%的收率获得了四水合1,1'-二羟基-5,5'-联四唑钠盐(SBTD·4H₂O),该工艺的特点在于无需分离感度较高的二叠氮基乙二肟,工艺安全性高。

(2) 采用红外光谱、元素分析、X射线单晶衍射、热重-差示扫描量热联用和扫描电镜对产品进行了表征,元素分析结果表明样品纯度高。

(3) 结果表明其具有良好的热稳定性,分解温度高达398.57℃。

(4) SBTD·4H₂O的撞击感度为 $H_{50}>100$ cm,摩擦感度为0%,表明该化合物对撞击和摩擦不敏感。

参考文献:

- [1] Huang H, Zhou Z, Song J, et al. Energetic salts based on dipicrylamine and its amino-derivative[J]. *Chem Eur J*, 2011, 17: 13593-13602.
- [2] Klapötke T M, Petermayer C, Piercey D G, et al. 1,3-Bis(nitroimido)-1,2,3-triazolate anion, the N-nitroimide moiety, and the strategy of alternating positive and negative charges in the design of energetic materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2012, 134: 20827-20836.
- [3] Zhang Y, Parrish D A, Shreeve J M. Synthesis and properties of 3,4,5-trinitropyrazole-1-ol and its energetic salts[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 12659-12665.
- [4] 黄海丰,周智明.基于有机阴离子的含能离子盐研究进展[J].*火炸药学报*, 2012, 35(3): 1-10.
HUANG Hai-feng, ZHOU Zhi-ming. Progress of study on organic anion based energetic salts[J]. *Chin J Explos Propellant*, 2012, 35(3): 1-10.
- [5] Huang H, Zhou Z, Liang L, et al. Nitrogen-rich energetic monoanionic salts of 3,4-bis(1H-5-tetrazolyl) furoxan[J]. *Chem Asian J*, 2012, 7: 707-714.
- [6] Gobel M, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(48): 17216-17226.
- [7] Zhang Y, Parrish D A, Shreeve J M. Synthesis of properties of 3,4,5-trinitropyrazole-1-ol and its energetic salts[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 12659-12665.
- [8] Boneber F, Kirchner A, Klapötke T M, et al. A study of cyano-tetrazole oxides and derivatives thereof[J]. *Chem Asian J*, 2013, 8: 148-159.
- [9] Fischer D, Klapötke T M, Piercey D G, et al. Synthesis of 5-amino-tetrazole-1N-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials[J]. *Chem Eur J*, 2013,

- 19: 4602–4613.
- [10] Fischer N, Gao L, Klapötke T M, et al. Energetic salts of 5,5'-bis(tetrazole-2-oxide) in a comparison to 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide) derivatives[J]. *Polyhedron*, 2013, 51: 201–210.
- [11] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials - the synthesis and characterization of dihydroxyammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20418–20422.
- [12] Fischer N, Klapötke T M, Reymann M, et al. Nitrogen-rich salts of 1H,1'H-5,5'-bistetrazole-1,1'-diol: Energetic materials with high thermal stability[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2013(12): 2167–2180.
- [13] Sheldrick G M. SHELXTL-97, Structure Determination Software Suite[CP]. Bruker AXS, Madison WI, 2008.
- [14] Huang H, Zhou Z, Liang L, et al. Nitrogen-rich energetic monoanionic salts of 3,4-bis(1H-5-tetrazolyl) furoxan[J]. *Chem Asian J*, 2012, 7: 707–717.
- [15] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Sabaté C M. Nitrogen-rich compounds in pyrotechnics: Alkaline earth metal salts of 5,5'-hydrazinebistetrazole[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2009(2): 238–250.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of Sodium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate Tetrahydrate

HUANG Hai-feng, YANG Jun, YANG Pu, LI Xiao-qiang, LI Hui, YU Yan

(Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: Sodium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate tetrahydrate (SBTD · 4H₂O), a key intermediate for the synthesis of energetic salts based on 1,1'-dihydroxyl-5,5'-bistetrazole (BTD), was synthesized by one-pot using dichloroglyoxime as starting material, and was characterized by infrared spectrum (IR), elemental analysis (EA) and scanning electron microscopy (SEM). The crystal structure of SBTD · 4H₂O was determined by X-ray diffraction and its thermal behavior was determined by differential scanning calorimetry (DSC)-thermogravimetric (TG) analysis. Additionally, the impact and friction sensitivity of SBTD · 4H₂O were determined according to GJB772A–1997. Results show that SBTD · 4H₂O belongs to triclinic space groups *P*-1 with the density of 1.761 g · cm⁻³, and the cell parameters are as following: *a*=5.6440(11) Å, *b*=6.4476(17) Å, *c*=8.303(11) Å, α =100.131(5)°, β =96.789(3)°, γ =112.157(3)°, *V*=1, *D*_c=1.761 g · cm⁻³, *F*(000)=146, μ (Mo K α)=0.227 mm⁻¹. SBTD · 4H₂O starts to lose the crystal water at 84.4 °C with the heating rate of 10 K · min⁻¹, and it begins to decompose at 368.8 °C with the peak decomposition temperature of 398.6 °C, which demonstrates that SBTD · 4H₂O has good thermal stability. *H*₅₀ of SBTD · 4H₂O is greater than 100 cm and friction sensitivity is 0%, showing the title compound insensitive to impact and friction.

Key words: applied chemistry; sodium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate tetrahydrate (SBTD · 4H₂O); thermal decomposition; crystal structure; sensitivity

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.007