

文章编号: 1006-9941(2016)05-0421-06

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑-二氨基乙二肼 (DAGBTO) 富氮含能盐的合成、晶体结构及热性能

张至斌, 张建国, 秦 润, 殷 昕

(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: 以二氨基乙二肼(DAG)和1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(BTO)为起始原料合成了新型富氮含能盐——1,1'-二羟基-5,5'-联四唑-二氨基乙二肼(DAGBTO)。用元素分析、傅里叶变换红外光谱、核磁和质谱对其结构进行了表征。培养了目标化合物的单晶,并通过X-射线单晶衍射仪测定了其晶体结构,结果表明其属于单斜晶系,C2/c空间群,晶胞参数为: $a=11.3121(11)\text{ \AA}$, $b=6.4480(4)\text{ \AA}$, $c=15.3202(16)\text{ \AA}$, $\beta=105.990(2)^\circ$, $V=1074.23(17)\text{ \AA}^3$, $Z=4$, $D_c=1.782\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=592$ 。通过差示扫描量热分析仪(DSC)研究其热分解行为,并对其非等温反应动力学参数和热安全性参数进行计算,其反应活化能为 $210.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Kissinger法)和 $207.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (Ozawa-Doyle法),二者一致性较好,热分解温度高于 $190\text{ }^\circ\text{C}$,热爆炸临界温度 T_{bp} 为 $200.7\text{ }^\circ\text{C}$ 。

关键词: 含能材料; 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(BTO); 二氨基乙二肼(DAG); 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/j.issn.1006-9941.2016.05.001

1 引言

含能离子盐因具有较好的热稳定性,较高的正生成焓以及较大的产气量等特点,日益成为国内外含能材料研究者的关注热点^[1-2]。其中由四唑阴离子构成的高氮四唑类含能离子盐,因其结构含有大量的N—N和C—N键,具有芳香结构的稳定性,且分解产物主要为 N_2 ,对环境友好,已成为重点研究方向之一^[3-5]。除5-硝基四唑^[6-7]、5-硝氨基四唑^[8-10]等单环四唑类含能离子盐之外,偶氮四唑^[11-13]、5,5'-联四唑^[14]、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(BTO)^[15]等双环四唑含能离子盐也显现出良好的应用前景。

2001年,Tselinskii等^[16]首次合成了1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(BTO),目前国内外多家科研单位已对其进行探究,改进其制备工艺,并且合成制备了以5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵盐(TKX-50)为代表的一系列BTO含能离子盐^[17-18]。1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(BTO)氮含量为65.88%,氧平衡为-28.22%,

因其在联四唑基础上引入两个羟基,使其容易形成分子内或分子间氢键,增加其稳定性。同时,BTO中的羟基氢具有较强的酸性,易失去氢离子,作为一种性质优良的含能阴离子,受到广泛关注。3,4-二氨基咪唑(DAF)具有很好的反应性而成为合成咪唑含能化合物的前体化合物。而二氨基乙二肼(DAG)通过分子内脱水缩合即可生成DAF^[19]。

基于此,本研究以DAG和BTO为原料,合成新型富氮含能盐——1,1'-二羟基-5,5'-联四唑-3,4-二氨基乙二肼(DAGBTO),并采用元素分析、傅里叶变换红外光谱、核磁和质谱对其进行表征。利用X-射线单晶衍射仪对其晶体结构进行测定。采用差示扫描量热分析技术(DSC)研究其热分解性能,计算了其非等温动力学参数和热爆炸临界温度等热力学参数,为其应用研究提供了基础数据。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: 乙二醛、盐酸羟胺、乙醇等,国药集团化学试剂有限公司,分析纯; BTO和DAG为实验室根据文献方法^[16,19]自制,实验用水为去离子水。

仪器及测试条件: Flash EA 1112全自动微量元素分析仪; AV500型(500MHz)超导核磁共振仪,瑞士BRUKER公司; Nicolet公司傅里叶变换红外光谱

收稿日期: 2015-08-24; 修回日期: 2015-09-29

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金资助(YBKT16-04)

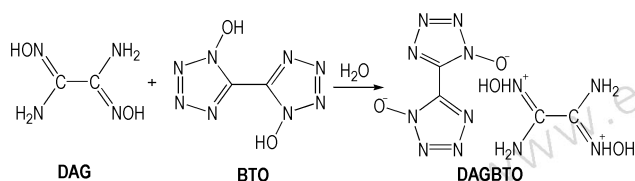
作者简介: 张至斌(1992-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: bitZYRY@163.com

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

仪: KBr 压片, 扫描范围 $4000 \sim 400 \text{ cm}^{-1}$, 分辨率 6 cm^{-1} ; Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪; Perkin-Elmer 公司 Pyris-1 型热分析仪: 流动 N_2 气氛, 流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 合成路线

1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑-3, 4-二氨基乙二脒 (DAGBTO) 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthesis of DAGBTO

称取 BTO 0.206 g (1 mmol) 溶解于 5 mL 去离子水中作为底液, 在 $75 \text{ }^\circ\text{C}$ 下加热搅拌, 称取 DAG 0.118 g (1 mmol) 溶于 5 mL 蒸馏水中并缓慢滴加入底液, 反应 60 min 后停止加热, 得到黄褐色澄清液体, 自然冷却降温, 静置 24 h 后有黄褐色片状结晶析出, 过滤分离产物并用去离子水洗涤, 干燥得到产物 0.248 g, 产率 86%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 400 MHz), δ : 8.56 (4H), 2.00 (2H); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 100 MHz), δ : 147.94, 135.60. IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3332, 3021, 2503, 1698, 1647, 1491, 1400, 1241, 1144, 1060, 999, 873, 734, 643, 601. MS (ESI $^-$), m/z : 84.0 [CN_4O^-]. Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_4$ (288.22): C 16.65, H 2.76, N 58.38; found C 16.67, H 2.80, N 58.32。

2.3 晶体结构分析

选取尺寸为 $0.46 \text{ mm} \times 0.40 \text{ mm} \times 0.38 \text{ mm}$ 的晶体, 采用 Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪, 以石墨单色器单色化的 Mo K_α 射线 ($\lambda = 0.071073 \text{ nm}$) 为光源, 在 $298(2) \text{ K}$, $2.77^\circ \leq \theta \leq 25.02^\circ$ 下, 通过 ω - θ 扫描方式收集 2367 个衍射点, 其中 921 个独立衍射点 [$R_{\text{int}} = 0.0748$], 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-97 解析得到^[20], 并由全矩阵最小二乘法精修由 SHELXL-97 程序完成^[21]。非氢原子由直接法获得, 氢原子通过理论加氢获得。详细参数见表 1。该晶体 CIF 文件已保存在剑桥晶体结构数据中心 (CCDC No. 1417054)。

表 1 DAGBTO 的晶体结构数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details for DAGBTO

parameter	DAGBTO
empirical formula	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_4$
formula mass	288.22
temperature/K	298(2)
crystal system	monoclinic
space group	$C2/c$
Z	4
$a/\text{Å}$	11.3121(11)
$b/\text{Å}$	6.4480(4)
$c/\text{Å}$	15.3202(16)
$\beta/^\circ$	105.990(2)
cell volume/ Å^3	1074.23(17)
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.782
$\mu(\text{Mo K}_\alpha)/\text{mm}^{-1}$	0.71073
$F(000)$	592
$\theta/^\circ$	2.77–25.02
$h, k, \text{ and } l$ range	–13 to 13, –5 to 7, –15 to 18
reflections collected	2367
reflections unique [R_{int}]	921 [$R_{\text{int}} = 0.0748$]
data/restraint/parameter	921/0/92
goodness-of-fit on F^2	1.068
$R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	$R_1 = 0.0700, wR_2 = 0.1911$
R_1, wR_2 (all data)	$R_1 = 0.0835, wR_2 = 0.2029$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}/e \cdot \text{Å}^{-3}$	0.444, –0.530

Note: $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.1421P)^2 + 0.0000P]$, where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

3 结果与讨论

3.1 晶体分析

富氮含能离子盐 DAGBTO 晶体属于单斜晶系, 空间群 $C2/c$, 其结构及堆积图见图 1 和图 2。表 2 及表 3 分别列出了部分键长键角以及氢键数据。

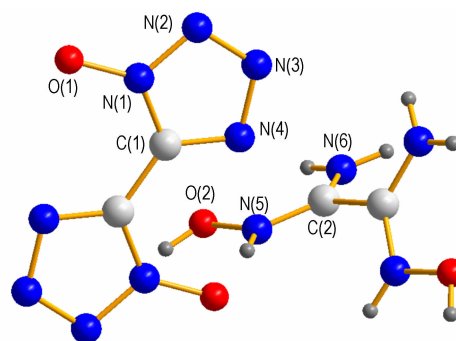


图 1 DAGBTO 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of DAGBTO

由图 1 可知, BTO 在反应中两个羟基 H 均失去形

成二价负离子,而 DAG 中 C=N 上的 N 原子供电性较强,结合两个质子形成 DAG 二价正离子。富氮含能离子盐 DAGBTO 可写成 $(\text{DAG})^{2+}(\text{BTO})^{2-}$ 形式,该离子化合物是由一个 DAG 二价正离子和一个 BTO 二价负离子靠离子键和氢键相结合而构成离子盐。

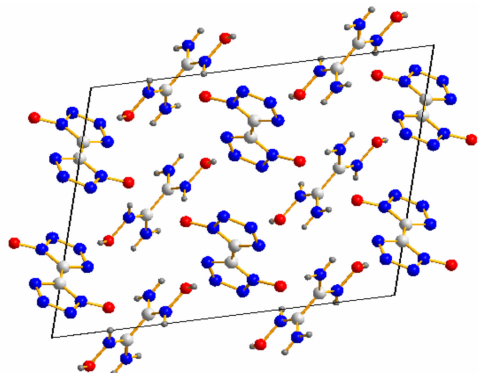


图 2 DAGBTO 的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram of DAGBTO

表 2 DAGBTO 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and bond angles for DAGBTO

bond	length/Å	bond	angle/(°)
O(1)—N(1)	1.326(3)	N(3)—N(2)—N(1)	105.3(2)
O(2)—N(5)	1.380(3)	N(2)—N(3)—N(4)	112.3(2)
N(6)—C(2)	1.319(4)	O(1)—N(1)—N(2)	121.8(2)
N(2)—N(3)	1.316(4)	O(1)—N(1)—C(1)	129.6(3)
N(2)—N(1)	1.350(3)	N(2)—N(1)—C(1)	108.6(2)
N(3)—N(4)	1.350(4)	C(2)—N(5)—O(2)	115.1(2)
N(1)—C(1)	1.355(4)	C(1)—N(4)—N(3)	105.1(3)
N(5)—C(2)	1.306(4)	N(5)—C(2)—N(6)	123.9(3)
N(4)—C(1)	1.332(4)	N(5)—C(2)—C(2)#1	116.4(2)
C(2)—C(2)#1	1.497(6)	N(6)—C(2)—C(2)#1	119.7(2)
C(1)—C(1)#2	1.449(6)	N(4)—C(1)—N(1)	108.8(3)
		N(4)—C(1)—C(1)#2	127.4(4)
		N(1)—C(1)—C(1)#2	123.9(3)

Note: #1: $-x+1, y, -z+3/2$; #2: $-x+1/2, -y+1/2, -z+1$.

表 3 DAGBTO 的部分氢键

Table 3 Hydrogen bonds for DAGBTO

D—H...A	length (D—H)/Å	length (H...A)/Å	length (D...A)/Å	angle (D—H...A)/(°)
O(2)—H(2)...N(3) ⁱ	0.820	1.826	2.643	174.24
N(6)—H(6A)...N(4) ⁱⁱ	0.860	2.458	3.181	142.15
N(6)—H(6B)...O(1) ⁱⁱⁱ	0.860	2.025	2.884	176.42
N(6)—H(6B)...N(1) ⁱⁱⁱ	0.860	2.698	3.481	152.01
N(5)—H(5)...O(1)	0.860	1.816	2.671	172.75
N(5)—H(5)...N(1)	0.860	2.676	3.433	147.55

Note: (i): $-x+1, -y, -z+1$; (ii): $-x+1, -y+1, -z+1$; (iii): $-x+1, y+1, -z+3/2$.

由表 2 可知, BTO 负离子结构中四唑环上 C—C 的键长为 1.449 Å, 介于 C—C 单键(1.53 Å)与 C=C 双键(1.32 Å)之间; N—N 键的键长为 1.316 ~ 1.350 Å, 介于 N—N 单键(1.454 Å)和 N=N 双键(1.245 Å)之间; C—N 键的键长为 1.355 Å, 介于 C—N 单键(1.47 Å)和 C=N 双键(1.27 Å)之间^[22]。这说明由于存在负电荷的离域作用,使四唑环的键长趋于平均,且 BTO 负离子中各原子共面性较好,形成一个大的共轭体系,与文献报道类似^[23]。DAG 正离子中 C—C、C—N 键键长情况与之类似。

由表 3 可知, BTO 负离子与 DAG 正离子中的 O、N、H 原子间存在氢键作用,主要可分为以下几类: (1) DAG 正离子上脞羟基上的氢与 BTO 负离子四唑环上的 N 原子形成的分子间氢键,如 O(2)—H(2)...N(3); (2) DAG 正离子上脞羟基上的氢与 BTO 负离子四唑环上的 N 原子形成的氢键,如 N(5)—H(5)...N(1); (3) DAG 正离子上脞羟基上的氢与 BTO 负离子上羟基氧原子形成的氢键,如 N(5)—H(5)...O(1); (4) DAG 正离子上氨基氢与 BTO 负离子四唑环上氮原子形成的氢键,如: N(6)—H(6A)...N(4); (5) DAG 正离子上氨基氢与 BTO 负离子上羟基氧原子形成的氢键,如 N(6)—H(6A)...O(1)。氢键作用与正负离子间的静电引力的协同作用提高了该离子盐的稳定性和安定性。

3.2 热行为分析

5 °C · min⁻¹ 时 DAGBTO 的 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 可知, DAGBTO 的热分解行为包含两个放热过程,第一放热过程较为剧烈,出现在 192.3 ~ 219.8 °C 之间,其放热峰的峰温度为 203.8 °C。第二放热峰较小,出现在 233.7 ~ 274.8 °C 之间,其放热峰的峰温度为 260.6 °C。固相分解过程起始温度高于 190 °C,表明其热稳定性较好。

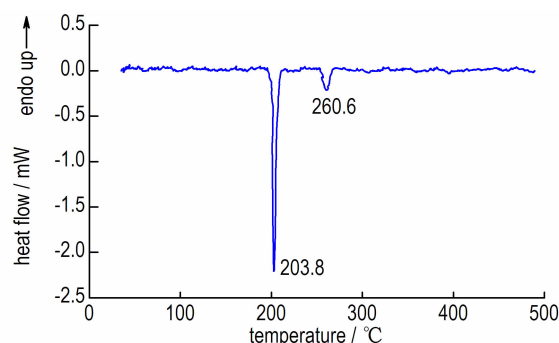


图 3 DAGBTO 的 DSC 曲线(5 °C · min⁻¹)

Fig. 3 DSC curve of DAGBTO at the heating rate of 5 °C · min⁻¹

根据 DAGBTO 在 5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹ 四种线性升温速率下的 DSC 曲线, 得到不同升温速率下第一放热峰的峰温数据, 列于表 4。根据 Kissinger 法^[24] 和 Ozawa-Doyle^[25] 法计算其放热分解反应的表观活化能 E_a 和指前因子 A , 两种方法的计算公式如式(1)和式(2)所示:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p^2}\right) = \ln\left(\frac{A_k R}{E_k}\right) - \frac{E_k}{R} \frac{1}{T_p} \quad (1)$$

$$\log\beta + \frac{0.4567 E_a}{R T_p} = C \quad (2)$$

表 4 DAGBTO 的放热分解峰温及非等温动力学参数

Table 4 Peak temperatures and non-isothermal kinetic parameters of DAGBTO

heating rates/°C · min ⁻¹	peak temperatures/°C	E_k /kJ · mol ⁻¹	lg(A_k /s ⁻¹)	R_k	E_o /kJ · mol ⁻¹	R_o
5	203.8					
10	210.3					
15	213.6	210.6	21.03	-0.9992	207.9	-0.9993
20	216.1					

Note: E is apparent activation energy, A is pre-exponential factor, R is linear correlation coefficient. The subscript K and O represent Kissinger's method and Ozawa's method, respectively.

热爆炸临界温度 (T_{bp}) 是评估含能材料热安全性的一项重要指标。根据热爆炸临界温度估算式^[26-28], 当升温速率 $\beta \rightarrow 0$ 时, 所对应的分解峰值温度可通过式(3)进行估算:

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

式中, T_{pi} 为升温速率 β_i 时的峰温; a 、 b 、 c 为常数。通过待定系数拟合方程求得升温速率 $\beta \rightarrow 0$ 时对应的峰温为 $T_{p0} = 191.7$ °C。然后根据方程(4)^[26-28], 求得 DAGBTO 的热爆炸临界温度 $T_{bp} = 200.7$ °C:

$$T_{bp} = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{p0}}}{2R} \quad (4)$$

同时由下述方程可计算得到热力学参数 ΔS^\ddagger , ΔH^\ddagger 和 ΔG^\ddagger 的值:

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad (5)$$

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

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (7)$$

式中, E 为 Ozawa 方法计算得到的活化能, 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。最终计算得到的热力学参数分别为 $\Delta S^\ddagger = -73.76$ J · K⁻¹ · mol⁻¹; $\Delta H^\ddagger = 206.74$ kJ · mol⁻¹; $\Delta G^\ddagger = 241.02$ kJ · mol⁻¹。

式中, T_p 为放热分解峰温, °C, 由 DSC 曲线得到; R 为气体常数, 8.314 J · mol⁻¹ · °C⁻¹; β 为线性升温速率, °C · min⁻¹; C 为常数, 应用两种方法计算得到的非等温动力学参数同样列于表 4。

由表 4 可以看出, 两种方法计算所得的 DAGBTO 表观活化能结果相近, 分别为 210.6 kJ · mol⁻¹ 和 207.9 kJ · mol⁻¹, 且可以得到 DAGBTO 热分解的 Arrhenius 方程为: $\ln k = 21.03 - 209.3 \times 10^3 / RT$, 其中 k 为非等温动力学反应速率常数。

4 结 论

(1) 以 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑及二氨基乙二肼为起始原料合成未见报道的富氮含能离子盐 DAGBTO, 得率 86%, 并通过元素分析、红外光谱、核磁以及质谱对其结构进行了表征。

(2) DAGBTO 的单晶分析结果表明, 在成盐过程中 DAG 与 BTO 分别以二价正离子和二价负离子形式存在, 分子结构中 BTO 负离子具有较强的共轭作用, 且离子盐晶体中存在氢键作用, 有利于提高其稳定性和安定性。

(3) 通过 DSC 分析发现 DAGBTO 分解温度高于 190 °C, 表明其热稳定性较好。运用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算得其表观活化能分别为 210.6 kJ · mol⁻¹ 和 207.9 kJ · mol⁻¹, 热爆炸临界温度 $T_{bp} = 200.7$ °C, 根据 Ozawa 方法计算得到的活化能计算得其热力学参数分别为 $\Delta S^\ddagger = -73.76$ J · K⁻¹ · mol⁻¹; $\Delta H^\ddagger = 206.74$ kJ · mol⁻¹; $\Delta G^\ddagger = 241.02$ kJ · mol⁻¹。

参考文献:

- [1] Gao H, Shreeve J N M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Review*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [2] Li Y-C, Qi C, Li S-H, et al. 1, 1'-Azobis-1, 2, 3-triazole: A high-nitrogen compound with stable N8 structure and photochromism

- [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (35): 12172-12173.
- [3] Göbel M, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (48): 17216-17226.
- [4] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 不敏感四唑非金属含能离子化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 805-811.
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Review on insensitive non-metallic energetic ionic compounds of tetrazolate anions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 805-811.
- [5] 邓敏智, 杜恒, 赵凤起, 等. 四唑类盐的制备及其在固体推进剂中的应用初探[J]. 固体火箭技术, 2003, 26(3): 53-54, 57.
DENG Min-zhi, DU Huan, ZHAO Feng-qi, et al. Study on the synthesis of tetrazoles salts and their application in solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(3): 53-54, 57
- [6] Klapötke T M, Karaghiosoff K, Mayer P, et al. Synthesis and characterization of 1,4-dimethyl-5-aminotetrazolium 5-nitrotetrazolate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31 (3): 188-195.
- [7] Klapötke T M, Sabate C M, Stierstorfer J. Neutral 5-nitrotetrazolates; easy initiation with low pollution[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(1): 136-147.
- [8] Joo Y-H, Shreeve J N M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 15081-15090.
- [9] 魏蕾, 张建国, 李敬玉, 等. 5-硝氨基四唑高氮盐的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 6-11, 51.
WEI Lei, ZHANG Jian-guo, LI Jing-yu, et al. Synthesis and properties of 5-nitraminotetrazole high nitrogen salts [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(2): 6-11, 51.
- [10] Fendt T, Fischer N, Klapötke T M, et al. N-rich salts of 2-methyl-5-nitraminotetrazole; secondary explosives with low sensitivities[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(4): 1447-1458.
- [11] Klapötke T M, S C. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts; a new family of insensitive energetic materials[J]. *Chemical Materials*, 2008, 20(5): 1750-1763.
- [12] 徐松林, 阳世清, 岳守体, 等. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 52-54.
XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti, et al. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52-54.
- [13] 阳世清, 岳守体. 国外四唑类高氮含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231-235.
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11 (4): 231-235.
- [14] 柴玉萍, 张同来, 姚俊. 双四唑盐的合成及表征 [J]. 固体火箭技术, 2007, 30(3): 248-252.
CHAI Yu-ping, ZHANG Tong-lai, YAO Jun. Synthesis and characterization of bitetrazole salts [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(3): 248-252.
- [15] Fischer N, Klapötke T M, Reymann M, et al. Nitrogen-rich salts of 1H,1'H-5,5'-Bitetrazole-1,1'-diol: energetic materials with high thermal stability[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(12): 2167-2180.
- [16] Tselinskii I V, Mel'nikova S F, Romanova T V. Synthesis and reactivity of carbohydroximoyl azides: I. aliphatic and aromatic carbohydroximoyl azides and 5-substituted 1-hydroxytetrazoles based thereon[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(3): 430-436.
- [17] 朱周朔, 姜振明, 王鹏程, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵的合成及其性能[J]. 含能材料, 2014, 22(3): 332-336.
ZHU Zhou-shuo, JIANG Zhen-ming, WANG Peng-cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(3): 332-336.
- [18] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bitetrazole-1,1'-diolate [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20418-20422.
- [19] 何伟, 张同来, 张建国, 等. 3,4-二氨基乙二脒 (DAG)的制备、晶体结构及热行为[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 184-187.
HE Wei, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Preparation, crystal structure and thermal behavior of diaminoglyoxime [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 184-187.
- [20] Sheldrick, SHELXS-97. Program for solution of crystal structures [CP]. University of Gottingen, Germany, 1990.
- [21] Sheldrick, SHELXL-97. Program for refinement of crystal structures [CP]. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [22] Huang H, Zhou Z, Liang L, et al. Nitrogen-rich energetic monoanionic salts of 3,4-bis(1H-5-tetrazolyl) furoxan [J]. *Chemical Asian Journal*, 2012, 7: 707-717.
- [23] 黄海丰, 杨军, 杨普, 等. 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[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 462-466.
HUANG Hai-feng, YANG Jun, YANG Pu, et al. Synthesis, crystal structure and properties of sodium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate tetrahydrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 462-466.
- [24] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 19: 1702-1706.
- [25] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Chem Soc Jpn*, 1965, 38: 1881-1886.
- [26] 胡拥鹏, 赵旭芳, 赵宁宁, 等. DNGTz 的非等温热分解动力学及热安全性[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 767-773.
HU Yong-peng, ZHAO Xu-fang, ZHAO Ning-ning, et al. Non-isothermal thermal decomposition kinetics and thermal safety of DNGTz [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 767-773.
- [27] ZHANG Tong-lai, HU Rong-zu, XIE Yi, et al. The estimation of critical temperature of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochimica Acta*, 1994, 244 (2): 171-176.
- [28] ZHANG Hang, XU Kang-zhen, GAO Shuai, et al. Characterization and thermal properties of 2-(dinitromethylene)-1,3-diazacyclopentane guanidine salt [J]. *Indian Journal of Chemistry*, 2013, 524: 73-479.

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Behavior of Nitrogen-rich Energetic Salt of Diaminoglyoxinium 1*H*,1'*H*-5,5'-bitetrazole-1,1'-diolate

ZHANG Zhi-bin, ZHANG Jian-guo, QIN Jian, YIN Xin

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

Abstract: A novel energetic salt of diaminoglyoxinium 1*H*,1'*H*-5,5'-bitetrazole-1,1'-diolate (DAGBTO) was synthesized by using diaminoglyoxime (DAG) and 1*H*,1'*H*-5,5'-bitetrazole-1,1'-diol (BTO) as raw materials, and its structure was characterized by elemental analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR) spectroscopy, ¹H NMR, ¹³C NMR and mass spectrometry. The single crystal of DAGBTO was obtained and its structure was determined by X-ray single-crystal diffractometer. Results show that DAGBTO belongs to monoclinic space group *C2/c* with a density of 1.782 g · cm⁻³, and the cell parameters are as follows: *a*=11.3121(11) Å, *b*=6.4480(4) Å, *c*=15.3202(16) Å, β =105.990(2)°, *V*=1074.23(17) Å³, *F*(000)=592. The thermal decomposition behavior was investigated by differential scanning calorimetry (DSC) technology, and non-isothermal kinetic parameters were also calculated. Results indicate that it has a good thermal stability with the decomposition temperature above 190 °C. The apparent activation energy are 210.6 kJ · mol⁻¹ (Kissinger) and 207.9 kJ · mol⁻¹ (Ozawa-Doyle), respectively, and the critical temperature of thermal explosion is 200.7 °C.

Key words: energetic material; 1*H*,1'*H*-5,5'-bitetrazole-1,1'-diol (BTO); diaminoglyoxime (DAG); synthesis; crystal structure; thermal analysis

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.05.001