

文章编号: 1006-9941(2017)03-0209-06

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑铷盐的合成、晶体结构及性能

张至斌^{1,2}, 杨婷¹, 尹磊¹, 殷昕¹, 张建国¹

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081; 2. 北京动力机械研究所, 北京 100074)

摘要: 以 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑 (BTO) 为起始原料合成新型含能材料——1,1'-二羟基-5,5'-联四唑铷 (BTORb)。用 X-射线单晶衍射仪测定其晶体结构, 结果表明 Rb⁺ 与 BTO 形成 8 配位结构, 不同片层的 BTO 与 Rb⁺ 交替排列相互连接, 构成三维网状结构。用差示扫描量热分析技术 (DSC) 和热重分析技术 (TG-DTG) 研究其热分解行为, 其热分解温度起始于 292 °C, 表明其热稳定性良好。用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算其非等温反应动力学参数, 得到其热分解 Arrhenius 方程为 $\ln k = 13.51 - 186.3 \times 10^3 / RT$ 。计算得到其标准生成焓 $\Delta_f H_{298}^0$ 为 274.91 kJ · mol⁻¹。计算其热爆炸临界温度 T_b 为 356.7 °C, 表明其热安定性较好。800 g 落锤下, BTORb 的撞击感度 H_{50} 为 34.8 cm, 70° 摆角, 1.23 MPa 条件下, 其摩擦感度爆炸百分数为 36%, 静电火花感度 50% 发火能量为 0.34 J。

关键词: 含能材料; 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑铷 (BTORb); 合成; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.006

1 引言

设计合成新型高能量、高安全性的环境友好型含能化合物一直是含能材料工作者的研究重点^[1-3]。高氮四唑类化合物由于结构中含有大量的 N—N 和 C—N 键, 具有较高的生成焓, 且其独特的芳香结构五元杂环中 C、N 原子均采用 sp² 杂化, 形成离域大 π 键, 使之形成共轭体系, 提高了化合物的热稳定性, 降低了其机械感度^[4-6]。同时四唑类化合物普遍 N 含量较高, C、H 含量较低, 改善了氧平衡, 使其具有较大的产气量, 且其分解产物主要为 N₂, 对环境无污染, 在构筑新型高能量密度化合物方面具有广阔前景^[7-9]。Klapötke 等在 2012 年基于 Tselinskii 等^[10] 的合成方法制备了 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑 (BTO), 并制备出了高能钝感的 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵盐 (TKX-50), 有望作为 RDX 的取代物应用在军事领域^[11]。2013 年 Klapötke 等^[12] 又报道了 BTO 部分碱金属盐与碱土金属盐的合成、晶体结构及在烟火药领域的应用等研究。毕福强^[13] 也于 2015 年对部分碱金

属盐溶解度等相关性能进行报道, 其中钾盐可以作为潜在的消焰剂应用, 同时钾盐可以作为新型火工药剂应用在起爆药领域。此外, 作为碱金属元素, 铷的化学活泼性高于钾, 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑铷盐 (BTORb) 在起爆药和烟火药等含能材料领域也有应用前景, 而其合成、晶体结构及性能则未见报道, 同时对其在应用方面的探索也相应缺乏。

基于此, 本研究以 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑 (BTO) 为起始物质, 合成未见报道的新型含能材料——1,1'-二羟基-5,5'-联四唑铷 (BTORb) 并表征, 首次培养获得 BTORb 的单晶, 并利用 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) 和热重分析技术 (TG-DTG) 研究其热分解性能, 计算得到其非等温动力学参数和热爆炸临界温度等热力学参数。利用氧弹量热技术测定其燃烧热, 并计算其标准生成焓。测试了其撞击、摩擦及静电感度。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: 碳酸铷、乙二醛、盐酸羟胺、叠氮化钠、无水乙醚、无水甲醇, 国药集团化学试剂有限公司, 分析纯; BTO 为实验室根据文献方法^[11] 自制, 实验用水为去离子水。

收稿日期: 2016-10-17; 修回日期: 2016-11-24

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金资助 (YBKT16-04)

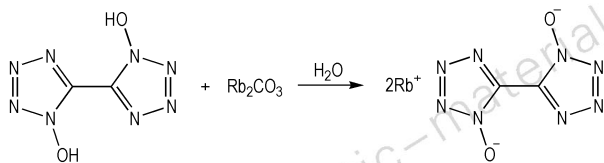
作者简介: 张至斌 (1992-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: bitZYRY@163.com

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: zjgbit@bit.edu.cn

仪器及测试条件: Bruker SMART APEX CCD 单晶衍射仪; 石墨单色器单色化的 Mo K_{α} 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm) 光源, 测试温度 298 (2) K, 晶体结构通过直接法由 SHELXS-97 解析得到^[14], 并由全矩阵最小二乘法精修由 SHELXL-97 程序完成^[15]; Bruker D8 Advance 粉末衍射仪: 石墨单色器单色化的 Cu K_{α} 射线 ($\lambda = 0.154439$ nm) 光源, 所用电压 40 kV, 电流 40 mA, 收集范围 $5 \sim 50^{\circ}$, 步长 0.03° ; Perkin-Elmer 公司 Pyris-1 型 DSC 分析仪和 TG-DTG 热重分析仪: 流动 N_2 气氛, 流速 $20 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $5^{\circ} \text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 测试范围 $0 \sim 500^{\circ} \text{C}$; Parr 6200 全自动氧弹量热仪: 选用 1104 型氧弹, 充氧 1 min, 测试温度 25°C , 相对湿度 30%, 药量 500 mg, 平行测试 6 次。

2.2 合成过程

称取 BTO 0.206 g (1 mmol) 溶解于 10 mL 去离子水中作为底液, 在 75°C 下加热搅拌, 称取碳酸铷 0.229 g (1 mmol) 溶于 5 mL 去离子水中并缓慢滴加入底液, 反应 60 min 后冷却至室温, 过滤, 取少量母液培养晶体, 其余减压旋干, 得到白色固体用无水甲醇洗涤并旋干, 得到白色粉末产物 0.277 g, 产率 82%。母液在室温下缓慢蒸发, 7 天后得到可用于结构测定的透明块状晶体。合成路线见 Scheme 1。¹³C NMR (d_6 -DMSO, 100 MHz): 161.28。MS (ESI^-): 168.70 ($\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_2^-$); MS (ESI^+): 84.05 (Rb^+)。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3434.70, 2923.42, 2262.43, 2151.41, 2004.36, 1634.69, 1507.52, 1408.11, 1345.02, 1229.51, 1161.87, 1052.39, 994.38, 867.56, 797.13, 770.02, 731.68, 575.01, 497.85。Anal. calcd for $\text{C}_2\text{Rb}_2\text{N}_8\text{O}_2$ (%) (337.84): C 7.09, N 33.05; C 7.04, N 33.11。



Scheme 1 Synthesis route of dirubidium 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide) (BTORb)

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

选取尺寸为 $0.42 \text{ mm} \times 0.35 \text{ mm} \times 0.32 \text{ mm}$ 的晶体进行单晶衍射分析, 其晶体结构详细参数见表 1。该晶体参数被剑桥晶体结构数据中心保存 (CCDC,

No. 1405692)。结果表明其属于单斜晶系, 空间群 $P2(1)/n$, 密度 $2.886 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 每个晶胞中含有 4 个分子。同时对其粉末样品进行 X-射线粉末衍射 (P-XRD) 分析, 并与理论粉末衍射值进行对比。其晶体结构及粉末衍射图见图 1 和图 2, 堆积图见图 3。表 2 及表 3 分别列出晶体结构的主要键长和键角。

表 1 BTORb 的晶体结构数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details for BTORb

parameter	BTORb
empirical formula	$\text{C}_2\text{N}_8\text{O}_2\text{Rb}_2$
formula mass	339.04
temperature /K	298(2)
crystal system	monoclinic
space group	$P2(1)/n$
Z	4
a/Å	7.775(13)
b/Å	12.91(2)
c/Å	7.773(13)
$\alpha/(\circ)$	90
$\beta/(\circ)$	90.42(2)
$\gamma/(\circ)$	90
cell volume/Å ³	780(2)
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	2.886
μ/mm^{-1}	12.529
F(000)	632
$\theta/(\circ)$	$3.16 \sim 25.02$
h, k, and l range	-9 to 8, -15 to 15, -9 to 6
reflections collected	3583
reflections unique [R_{int}]	1329 [$R_{\text{int}} = 0.1602$]
data/restraint/parameter	1329/0/218
goodness-of-fit on F^2	1.004
R_1, wR_2 [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0735, wR_2 = 0.1758$
R_1, wR_2 (all data)	$R_1 = 0.1509, wR_2 = 0.2030$
$\Delta\rho_{\text{max}}, \Delta\rho_{\text{min}}(\text{e} \cdot \text{Å}^{-3})$	1.863, -1.639

Note: $w = 1/[s^2(F_o^2) + (0.0936P)^2 + 0.0000P]$ where $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$.

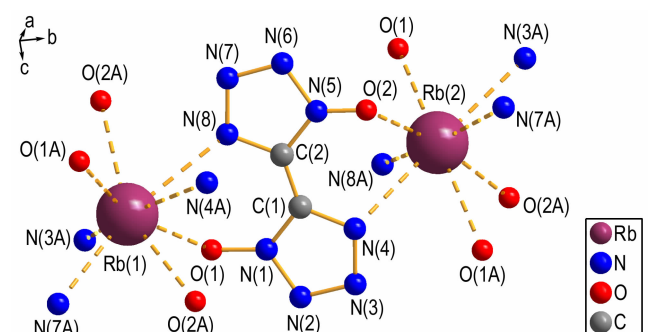


图 1 BTORb 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of BTORb

由图 1 可知, BTO 与 Rb_2CO_3 发生复分解反应, 失去两个羟基 H, 成盐可表示为 $(\text{Rb}^+)_2(\text{BTO})^{2-}$ 。BTO²⁻ 同时起螯合配体与桥联接体的作用, 四唑环中 N(8)、O(1) 与 Rb(1), N(4)、O(2) 与 Rb(2) 分别构成螯合配位结构, 同时四唑环两侧 N、O 原子分别与不同的 Rb⁺ 配位, 形成桥联结构。Rb(1) 与来自 4 个 BTO 配体上的 N 原子和 O 原子发生配位, 形成 8 配位结构。由粉末衍射图可知, 通过粉末样品得到的衍射曲线与通过晶体结构得到的理论衍射曲线彼此接

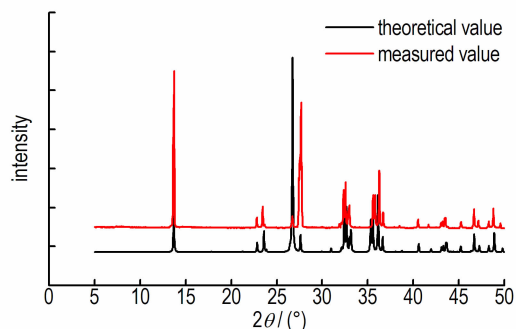


图 2 BTORb 的粉末衍射图

Fig. 2 The P-XRD patterns of BTORb

表 2 BTORb 的部分键长

Table 2 Selected bond lengths for BTORb

bond	length/Å	bond	length/Å	bond	length/Å	bond	length/Å
Rb(1)—O(1)	2.86(3)	Rb(1)—N(3A)	2.97(4)	Rb(1)—O(2A)	2.98(14)	Rb(1)—N(7A)	3.05(4)
Rb(1)—O(1A)	3.10(3)	Rb(1)—N(8)	3.13(8)	Rb(1)—N(4A)	3.14(8)	Rb(2)—O(1A)	2.93(3)
Rb(2)—O(2)	2.95(15)	Rb(2)—N(3A)	3.00(4)	Rb(2)—N(4)	3.12(7)	Rb(2)—N(7A)	2.98(4)
Rb(2)—N(8A)	3.14(7)	Rb(2)—O(2A)	3.01(16)	N(1)—C(1)	1.41(9)	N(4)—C(1)	1.41(11)
N(2)—N(1)	1.41(8)	N(2)—N(3)	1.40(5)	N(3)—N(4)	1.41(7)	N(1)—O(1)	1.34(10)
N(5)—O(2)	1.22(2)	N(5)—C(2)	1.41(4)	N(5)—N(6)	1.41(3)	N(6)—N(7)	1.40(5)
N(7)—N(8)	1.40(8)	N(8)—C(2)	1.40(8)	C(1)—C(2)	1.37(5)		

表 3 BTORb 的部分键角

Table 3 Selected bond angles for BTORb

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(1A)—Rb(1)—O(1)	115.3(10)	N(3A)—Rb(1)—O(1A)	167.6(9)	O(1A)—Rb(1)—O(2A)	72.5(7)
N(3A)—Rb(1)—O(2A)	118.3(9)	N(7A)—Rb(1)—O(1)	117.4(10)	N(7A)—Rb(1)—O(1A)	96.5(10)
N(7A)—Rb(1)—N(3A)	74.0(11)	N(7A)—Rb(1)—O(2)	66.3(9)	N(8)—Rb(1)—O(1)	71.0(13)
N(3A)—Rb(1)—N(8)	100.6(14)	N(8)—K(1)—O(2A)	96.6(15)	N(7A)—Rb(1)—N(8)	161.7(17)
N(7A)—Rb(2)—O(1A)	113.3(11)	O(1)—Rb(2)—O(2)	93.1(7)	O(1A)—Rb(2)—O(2)	97.1(7)
N(7A)—Rb(2)—O(2)	111.3(9)	N(3A)—Rb(2)—O(1)	64.1(10)	N(7A)—Rb(2)—N(3A)	118.3(12)
N(3A)—Rb(2)—O(2)	115.4(9)	N(4)—Rb(2)—O(1)	154.2(16)	N(4)—Rb(2)—O(1A)	122.0(2)
O(1)—N(1)—C(1)	131.1(6)	O(1)—N(1)—N(2)	121.5(6)	C(1)—N(1)—N(2)	108.0(6)
N(3)—N(2)—N(1)	131.2(6)	N(2)—N(3)—N(4)	108.7(5)	N(3)—N(4)—C(1)	109.1(6)
O(2)—N(5)—C(2)	131.2(2)	O(2)—N(5)—N(6)	121.5(2)	C(2)—N(5)—N(6)	108.2(3)
N(7)—N(6)—N(5)	107.5(3)	N(6)—N(7)—N(8)	109.2(4)	N(7)—N(8)—C(2)	108.6(6)

近, 峰位置一致, 峰强度相近, 说明制备得到的 BTORb 粉末样品与培养得到的 BTORb 晶体样品一致。由图 3 可知 BTORb 为网状堆积结构, 不同片层的 BTO²⁻ 与 Rb⁺ 片层交替排列, 构成三维网状结构。由于 BTORb 晶体中不含水, 其结构中原子之间排列致密, 使其晶体密度较高, 高于锂盐 ($1.765 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 和钠盐 ($1.767 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 仅次于铯盐 ($3.285 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。其结构相对于锂盐和钠盐更稳定。

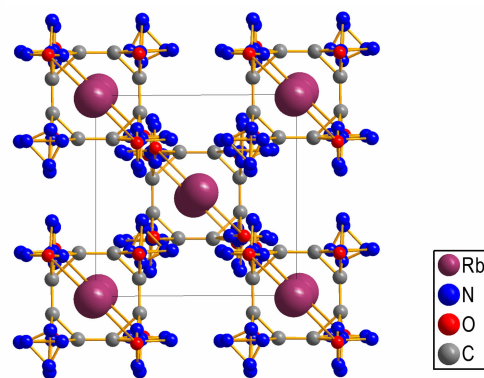


图 3 BTORb 沿 *b* 轴方向的晶胞堆积图

Fig. 3 Packing diagram of BTORb at *b*-axis

3.2 热行为及标准生成焓

5 °C · min⁻¹ 下 BTORb 的热分解 DSC 及 TG-DTG 曲线如图 4、图 5 所示, 由图 4、图 5 可知 BTORb 主要存在一个明显的放热分解过程, 放热阶段出现在 292 ~ 349 °C, 峰温为 342.8 °C。由 TG-DTG 曲线可知, BTORb 盐在较小温度范围内存在一个较剧烈的分解失重过程: 升温至 302 °C 时 BTORb 开始失重, 至 346 °C 时剩余质量为 56.3%, 质量损失为 43.7%, 分别在 319.3 和 326.5 °C 时达到最大失重率, 推测为 BTO 有机环的分解破坏。随温度升高, BTORb 存在一个缓慢的热失重过程, 500 °C 时残留质量为 54.2%。BTORb 的固相分解过程起始温度高于 250 °C, 表明其热稳定性较好。由于 BTORb 结构中不含水, 其热稳定性优于锂盐和钠盐, 与钾盐热分解温度接近。

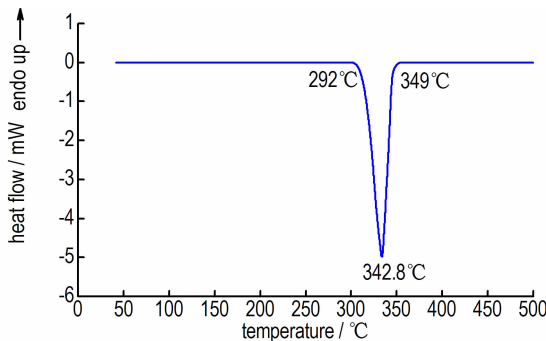


图 4 BTORb 的 DSC 曲线 (5 °C · min⁻¹)

Fig. 4 DSC curve of BTORb at the heating rate of 5 °C · min⁻¹

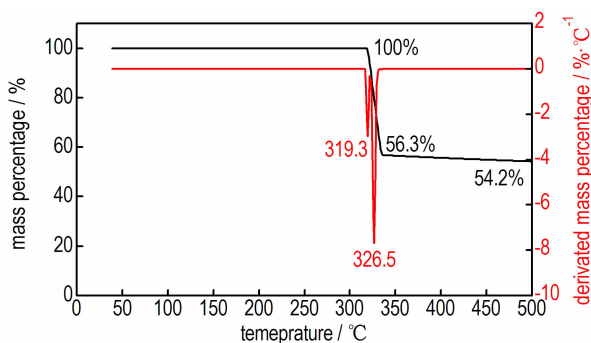
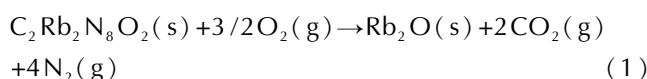


图 5 BTORb 的 TG-DTG 曲线 (5 °C · min⁻¹)

Fig. 5 TG-DTG curve of BTORb at the heating rate of 5 °C · min⁻¹

燃烧热和生成焓是评价新型含能材料能量特性的重要参数。选择 Parr 公司 1104 型氧弹, 测定 BTORb 的定容燃烧热 (Q_v) 为 -4.165 MJ · kg⁻¹。通过燃烧反应方程式 (1) 和计算式 (2) 得到其定压燃烧热 (ΔH) 为 -1400.82 kJ · mol⁻¹。



$$\Delta H = Q_p = Q_v + \Delta nRT \quad (2)$$

通过已知的标准生成焓 $\Delta_f H_{298}^0 [\text{Rb}_2\text{O}(\text{s})] = -338.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_{298}^0 [\text{CO}_2(\text{g})] = -393.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[16], 通过 (3) 式计算 BTORb 的标准生成焓为 $\Delta_f H_{298}^0 = 274.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta_f H_{298}^0 (\text{BTORb}) = \Delta_f H^0 (\text{Rb}_2\text{O}, \text{s}) + 2\Delta_f H^0 (\text{CO}_2, \text{g}) - \Delta_c H^0 (\text{s}) \quad (3)$$

3.3 非等温动力学参数及热爆炸临界温度计算

根据 Kissinger 法 (式 (4))^[17] 和 Ozawa-Doyle 法 (式 (5))^[18] 计算 BTORb 放热分解反应的表观活化能 E_a 和指前因子 A , 测定其在不同线性升温速率 (5, 10, 15, 20 °C · min⁻¹) 下的 DSC 曲线, 得到放热峰的峰温数据:

$$\ln\left(\frac{\beta}{T_p}\right) = \ln\left(\frac{A_k R}{E_k}\right) - \frac{E_k}{R T_p} \quad (4)$$

$$\log\beta + \frac{0.4567 E_o}{R T_p} = C \quad (5)$$

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, 计算得到的非等温动力学参数列于表 4。

表 4 BTORb 的放热分解峰温度及非等温动力学参数

Table 4 Peak temperatures and non-isothermal kinetic parameters for the exothermic decomposition of BTORb

β /°C · min ⁻¹	T_p /°C	E_k /kJ · mol ⁻¹	$\lg(A_k/\text{s}^{-1})$	R_k	E_o /kJ · mol ⁻¹	R_o
5	342.8					
10	350.6					
15	359.2	185.9	13.51	-0.985	186.7	-0.987
20	365.4					

Note: β is the heating rate; T_p is the peak temperatures; E is the apparent activation energy. A is the pre-exponential factor. R is the linear correlation coefficient. The subscript K and O represent Kissinger's method and Ozawa's method, respectively.

由表 4 可以看出, 通过两种方法计算得到的 BTORb 表观活化能结果相近, 分别为 185.9 kJ · mol⁻¹ 和 186.7 kJ · mol⁻¹, 且可以得到其热分解的 Arrhenius 方程为: $\ln k = 13.51 - 186.3 \times 10^3 / RT$, 其中 k 为非等温动力学反应速率常数。

含能材料的热安全性可通过热爆炸临界温度 (T_{bp}) 来评估。根据热爆炸临界温度估算式^[19]:

$$T_{pi} = T_{p0} + a\beta + b\beta^2 + c\beta^3 \quad (6)$$

$$T_{bp} = \frac{E - \sqrt{E^2 - 4ERT_{p0}}}{2R} \quad (7)$$

式中, T_{pi} 为升温速率 β_i 时的峰温; a 、 b 、 c 为常数。计算得到 BTORb 的热爆炸临界温度 T_{bp} 为 356.7 °C, 表明其热安定性较好。

3.4 感度测试

按照 GJB5891.22-2006、GJB5891.24-2006 以及 GJB5891.27-2006, 对 BTORb 的撞击、摩擦以及静电感度进行测试。撞击感度测试条件为: 20 mg 药量, 800 g 落锤, 试验 36 发; 摩擦感度测试条件为 70° 摆角, 1.23 MPa, 20 mg 药量, 两组平行试验; 静电感度测试条件为电容 500 pF, 电极间隙 0.12 mm, 串联电阻 100 kΩ, 电压正负 50 kV 内联系可调, 试验用量 22 mg, 松装, 测试 25 发, 两组平行试验。测试结果表明 BTORb 撞击感度 H_{50} 为 34.8 cm, 其摩擦感度发火百分数为 36%, 静电火花感度 50% 发火能量为 0.34 J。

4 结论

(1) 以 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑为起始原料合成新型含能材料 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑铷 (BTORb), 收率 82%, 并通过元素分析、红外光谱、核磁共振光谱和质谱对其进行表征。

(2) 首次培养得到并测定 BTORb 的单晶结构, 分析结果表明, 其属于单斜晶系, 空间群 $P2(1)/n$, 密度 $2.886 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 中心 Rb^+ 与来自不同 BTO 配体的 N、O 原子形成 8 配位结构。不同片层的 BTO 配体与 Rb^+ 交替排列相互连接, 构成三维网状结构。

(3) 对 BTORb 的热分解过程进行分析, 结果表明其存在一个明显放热分解过程, 起始温度为 292 °C, 证明其热稳定性良好。计算得到其标准生成焓为 $274.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。运用 Kissinger 法和 Ozawa-Doyle 法计算得其热分解 Arrhenius 方程为: $\ln k = 13.51 - 186.3 \times 10^3 / RT$ 。其热爆炸临界温度 T_{bp} 为 356.7 °C, 表明其热安定性较好。

(4) 对 BTORb 进行感度测试, 其撞击感度 H_{50} 为 34.8 cm, 摩擦感度发火百分数为 36%, 静电火花感度 50% 发火能量为 0.34 J。其感度性能适中, 有望作为新型钝感火工药剂应用于含能材料领域。

参考文献:

[1] YIN Ping, ZHANG Qing-hua, Shreeve J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials[J].

Acc Chem Res, 2016, 49: 4-16.

- [2] TANG Yong-xin, HE Chun-lin, Shreeve J M, et al. C—N bonded energetic bi-heterocyclic compounds with good detonation performance and high thermal stability[J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4: 3879-3885.
- [3] ZHANG Jin, Shreeve J M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and its derivatives: an assembly of diverse N—O building blocks for high performance energetic materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4437-4445.
- [4] 张光全. 绿色四唑类起爆药研究的最新进展[J]. *含能材料*, 2011, 19(4): 473-478.
- ZHANG Guang-quan. Recent progress in green primary explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 473-478.
- [5] 盛涤伦, 朱雅红, 蒲彦利. 新一代起爆药设计与合成研究进展[J]. *含能材料*, 2012, 20(3): 263-272.
- SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, PU Yan-li. Development of a new-generation primary explosive designing and synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 263-272.
- [6] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. Potassium 1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolate: a primary explosive with fase detonation and high initiation poewe[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2014, 53: 8172-8175.
- [7] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino) tetrazole: high sensitivity and superior explosive performance[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54: 10299-10302.
- [8] Fischer N, Klapötke T M, Stierstorfer J. 5-Nitriminotetrazole 1-oxide: an exciting oxygen- and nitrogen-rich heterocycle[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2015: 4628-4632.
- [9] Dippold A A, Lzsák D, Klapötke T M, et al. Combining the advantages of tetrazoles and 1,2,3-triazoles: 4,5-bis(tetrazole-5-yl)-1,2,3-triazole, 4,5-bis(1-hydroxytetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, and their energetic derivatives[J]. *Chem Eur J*, 2016, 22: 1768-1778.
- [10] Tselinskii I V, Mel'nikova S F, Romanova T V. Synthesis and reactivity of carbonyloximoyl azides: i. aliphatic and aromatic carbonyloximoyl azides and 5-substituted 1-hydroxytetrazoles based thereon[J]. *Russian J Organ Chem*, 2001, 37(3): 430-436.
- [11] Fischer N, Klapötke T M, Reymann M, et al. Pushing the limits of energetic materials-the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *J Mater Chem*, 2012, 22: 20418-20422.
- [12] Fischer N, Klapötke T M, Marchner S, et al. A selection of alkali and alkaline earth metas salts of 5,5'-Bis(1-hydroxytetrazole) in pyrotechnic compositions[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38: 448-459.
- [13] 许诚, 毕福强, 张敏, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐及碱金属盐的合成、溶解度测定及关联[J]. *含能材料*, 2015, 23(3): 208-212.
- XU Cheng, BI Fu-qiang, ZHANG Min, et al. Synthesis, measurement and correlation of solubility of dihydroxylammonium and alkali metal salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 208-212.
- [14] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for solution of crystal structures[CP], University of Gottingen, Germany, 1990.
- [15] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for refinement of crystal

- structures[CP], University of Gottingen, Germany, 1997.
- [16] LI Fu-gang, BI Yan-gang, ZHANG Tong-lai, et al. Nitrogen-rich salts based on the energetic [monoquabis(*N,N*-bis(1*H*-tetrazol-5-yl)amine)-zinc(II)] anion: a promising design in the development of new energetic materials[J], *Inorg Chem*, 2015, 54: 2050–2057.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 19: 1702–1706.
- [18] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data bull[J]. *Chem Soc Jpn*, 1965, 38: 1881–1886.
- [19] ZHANG Zhi-bin, XU Cai-xia, ZHANG Jian-guo, et al. Synthesis, crystal structure and properties of a new 1D polymeric nitrogen-Rich energetic complex $\{TAG[Li(BTO)(H_2O)]\}_n$ based on 1*H*,1'*H*-5,5'-bitetrazole-1,1'-diolate (BTO)[J]. *RSC Adv*, 2016(6): 73551–73559.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of a Novel Energetic Material Dirubidium 5, 5'-Bis(tetrazole-1-oxide)

ZHANG Zhi-bin^{1,2}, YANG Ting¹, YIN Lei¹, YIN Xin¹, ZHANG Jian-guo¹

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Beijing Power Machinery Research Institute, Beijing 100074, China)

Abstract: A new energetic material dirubidium 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide) (BTORb) was synthesized by using 1*H*,1'*H*-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (BTO) as the original material. The monocrystal of target salt was first cultivated by the method of gradual evaporation, and the single crystal structure was menstruated by single X-ray diffraction. It is found that the Rb^+ and BTO^{2-} formed a dissymmetrical structure. In different layers, they are alternately arranged and connected with each other, forming a three-dimensional reticular structure. Its thermal decomposition behavior was investigated through DSC and TG-DTG technologies, indicating a good thermal stability with a decomposition temperature beginning at 292 °C. Its kinetic parameters of non-isothermal reaction was calculated by Kissinger and Ozawa methods with the equation of Arrhenius is $\ln k = 13.51 - 186.3 \times 10^3 / RT$. Its standard heat of formation was calculated with the result of $274.91 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. Its critical temperature of thermal explosion T_b is 356.7 °C, indicating that the salt has a good thermal stability. The impact sensitivity (H_{50}) of BTORb is 34.8 cm, with the drop hammer of 800 g. The friction sensitivity is 36%, under the condition of 70°, 1.23 MPa. The 50% fire energy of electrostatic spark sensitivity is 0.34 J.

Key words: energetic material; dirubidium 5, 5'-bis(tetrazole-1-oxide) (BTORb); synthesis; crystal structure; properties

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.03.006



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部