

文章编号:1006-9941(2020)07-0638-06

5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐(TAGAT)的晶体结构及爆轰性能

薛钰冰,程广斌,杨红伟

(南京理工大学化工学院,江苏 南京 210094)

摘要: 以1,3-二氨基胍盐酸盐和乙二酸为原料,经关环-硝化-成盐三步反应,得到高能钝感的5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐(TAGAT)。采用降温法从水中得到了TAGAT的单晶,通过X-射线单晶衍射对TAGAT的单晶结构进行扫描,结果表明,TAGAT分子在170 K下晶体密度为 $1.631 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶胞参数为 $a=11.4979(5) \text{ \AA}$, $b=6.3468(2) \text{ \AA}$, $c=14.0945(5) \text{ \AA}$, $\beta=101.7910(10)^\circ$, $V=1006.84(6) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $\mu=0.136 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=516.0$ 。用热重及差示扫描热仪(TG-DSC)对TAGAT的热性能进行分析,结果表明,其起始分解温度为 $211 \text{ }^\circ\text{C}$ 。采用定容燃烧实验对TAGAT的燃烧性能进行评估,结果表明,TAGAT的最大放气压力为 6.38 MPa ,平均放气速率为 $0.275 \text{ GPa}\cdot\text{ms}^{-1}$ 。基于Born-Harber能量循环机理,利用Gaussian 09程序,计算TAGAT的标准生成焓为 $1218.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。采用EXPLO5(V6.02)程序预测其爆速为 $8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压为 28.4 GPa 、放气量为 $924.9 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。BAM感度测试仪对TAGAT感度的测试结果表明,TAGAT的撞击感度为 32 J ,摩擦感度大于 360 N 。

关键词: 5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐;晶体结构;热性能;定容燃烧实验

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019304

1 引言

研发高能钝感的含能材料已经成为当代科学家们不断追求与奋斗的首要目标^[1-2]。针对传统含能材料能量和感度之间的矛盾,高氮杂环含能离子盐的合成研究为之提供了一条行之有效的途径。研究发现,联唑类化合物在生成焓和氮含量方面有较大的优势,为高能化合物合成设计提供了骨架结构。同时,大 π 共轭体系的存在,使得联唑类化合物的电子云分布均衡,在分子空间排布更为紧密,对化合物的感度降低和密度提升有促进作用^[3-6]。联唑类化合物可以与不同的官能团如氨基、羟基、偕二硝基等含能基团连接,可对官能团进一步进行致爆修饰,再与不同的含能离子进

行成盐合成含能离子盐化合物,对化合物的能量提升和感度降低有显著的效果^[7-9]。

三氨基胍本身的氮含量较高,在酸性条件下,三氨基胍极易质子化形成阳离子,这一性质引起了科研工作者的广泛关注^[10-11]。一方面,三氨基胍可作为阳离子基团可与阴离子基团构建含能离子盐类化合物,提高化合物的氮含量,氮原子增多有利于构建复杂的氢键网络,有效地降低化合物的感度。另一方面,三氨基胍类化合物燃烧后释放出大量的氮气,二氧化碳气体,对环境无害^[12-14]。Wang等^[15]以5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑为原料,合成出5,5'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐,其分解温度为 $244 \text{ }^\circ\text{C}$,理论爆速为 $8705 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 27.0 GPa ,撞击感度为 23 J ,感度低于TNT。刘强等^[16]以三聚氰酸为原料,成功合成出2-羟基-4,6-二羰基-1,3,5-三嗪三氨基胍盐,其理论爆速为 $7900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 26.5 GPa ,撞击感度为 60 J ,感度性质优于TATB。Klapötke等^[17]以乙二酸和二氨基胍盐酸盐为原料,合成出5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑,其理论爆速为 $8846 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 31.2 GPa ,撞击感度为 9 J ,然而其并未合成三氨基

收稿日期:2019-12-02;修回日期:2019-12-30

网络出版日期:2020-01-16

基金项目:国家自然科学基金资助(21676147,21875110)

作者简介:薛钰冰(1994-),男,硕士,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail:836552949@qq.com

通信联系人:杨红伟(1979-),女,教授,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail:hyang@mail.njust.edu.cn

引用本文:薛钰冰,程广斌,杨红伟.5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐(TAGAT)的晶体结构及爆轰性能[J].含能材料,2020,28(7):638-643.

XUE Yu-bing, CHENG Guang-bin, YANG Hong-wei. Crystal Structure and Detonation Performance of 5,5'-Diamino-4,4'-dinitroamino-3,3'-bi-1,2,4-triazole Triamino guanidinium Salt (TAGAT)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7):638-643.

Chinese Journal of Energetic Materials, Vol.28, No.7, 2020 (638-643)

含能材料

www.energetic-materials.org.cn

基胍含能离子盐化合物。

本研究以乙二酸和1,3-二氨基胍盐酸盐为原料,经关环-硝化-成盐三步反应,成功合成出以联唑环为骨架的含能离子盐5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐TAGAT,采取降温法得到化合物的单晶,利用X-射线单晶衍射仪对其单晶结构进行扫描。分析了TAGAT的热稳定性、燃烧性能及感度性质,预估了TAGAT的爆轰性能,为进一步开展TAGAT的应用研究提供了理论基础。

2 实验部分

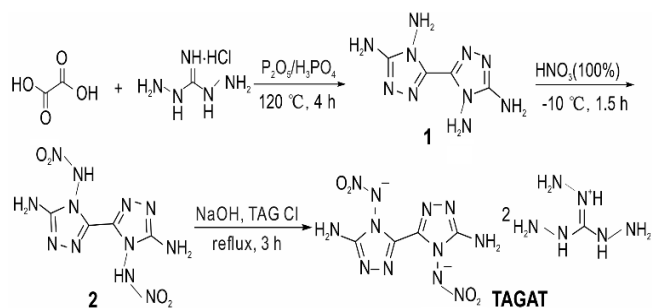
2.1 试剂与仪器

试剂:乙二酸、氢氧化钠均为分析纯,上海麦克林生化科技有限公司;1,3-二氨基胍盐酸盐为分析纯,上海毕得医药有限公司;氢氧化钠、五氧化二磷、正磷酸均为分析纯,上海迈瑞尔化学技术有限公司;三氨基胍盐酸盐、100%硝酸为自制。

仪器:Bruker APEX II CCD X-射线单晶衍射仪;瑞士Mettler Toledo公司差示扫描量热-热重联用仪(TG/DSC 3+);瑞士Bruker公司500 MHz核磁共振仪;瑞士Bruker公司300 MHz核磁共振仪;FSKM 10 BAM摩擦感度仪;BFH 12 BAM撞击感度仪。

2.2 实验过程

以乙二酸和1,3-二氨基胍盐酸盐为原料,关环反应制得4,4',5,5'-四氨基-3,3'-联-1,2,4-三唑(1),经过硝化反应下制得5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑(2),与氢氧化钠溶液反应制得钠盐,而后与三氨基胍盐酸盐成盐制得5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐(TAGAT)。具体合成路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthesis of TAGAT

2.2.1 4,4',5,5'-四氨基-3,3'-联-1,2,4-三唑(1)的合成

根据文献[17]报道的方法制备得到4,4',5,5'-四氨基-3,3'-联-1,2,4-三唑(1)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25 °C) δ : 5.92,

5.82; $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz, 25 °C) δ : 155.48, 139.40; IR (ν/cm^{-1} , 25 °C): 3782, 3400, 3341, 3278, 3142, 2348, 1626, 1537, 1478, 1421, 1317, 1252, 1232, 1085, 1022, 987, 935, 799, 778, 723, 678, 664。

2.2.2 5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑(2)的合成

根据文献[17]报道的方法制备得到5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑(2)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25 °C) δ : 8.45; $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz, 25 °C) δ : 149.57, 136.82; IR (ν/cm^{-1} , 25 °C): 3434, 3214, 2715, 1688, 1515, 1440, 1273, 1237, 1093, 1047, 997, 886, 782, 705。

2.2.3 TAGAT的合成

量取10 mL的去离子水加入到50 mL的三口烧瓶中,反应温度升至60 °C,加入0.572 g(2 mmol)的化合物2,缓慢滴加饱和氢氧化钠溶液至反应液pH=10,此时反应液颜色为红褐色。称取0.7 g(4.96 mmol)的三氨基胍盐酸盐加入到反应液中,加水至反应液澄清,升温回流3 h,停止反应,将反应液缓慢降温,待晶体析出,过滤,水洗,得到红褐色晶体。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 300 MHz, 25 °C) δ : 4.42, 5.34, 8.54; $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz, 25 °C) δ : 159.48, 153.72, 138.39; IR (ν/cm^{-1} , 25 °C): 3455, 3304, 3202, 1684, 1332, 1192, 1134, 998, 768, 637。

3 结果与讨论

3.1 TAGAT的单晶结构表征和分析

选取0.19 mm×0.15 mm×0.12 mm的TAGAT晶体,在X-射线单晶衍射仪上对晶体进行扫描,在170 K的温度下收集单晶衍射数据,具体参数见表1~表4。该单晶数据被英国剑桥晶体学数据库收录(CCDC号为1956051)。

化合物TAGAT晶体为红褐色块状晶体,其晶体为单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。晶体结构如图1所示,其晶胞堆积如图2所示。部分的键长与键角的数据列于表2和表3。

由图1、表2和表3可知,硝胺阴离子以C(2)—C(2A)键为中心形成的一个中心对称结构,其C(2)—C(2A)键长为1.443(2) Å,C(1)—N(12)的键长为1.347(3) Å,比常见的C—C(1.54 Å),C—N(1.351 Å)键^[17]要短。N(9)—N(8)的键长为1.407(2) Å,该键长在三唑环中的N—N(1.47 Å)和N=N(1.25 Å)^[17]之间,这说明

表1 TAGAT的晶体学参数

Table 1 Crystallography data of TAGAT

crystal	TAGAT
CCDC number	1956051
empirical formula	C ₆ H ₂₂ N ₂₄ O ₄
formula mass	494.47
temperature/K	170
crystal system	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> / Å	11.4979(5)
<i>b</i> / Å	6.3468(2)
<i>c</i> / Å	14.0945(5)
α / (°)	90
β / (°)	101.7910(10)
γ / (°)	90
<i>V</i> / (Å ³)	1006.84(6)
<i>Z</i>	2
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	1.631
μ / mm	0.136
<i>F</i> (000)	516.0
reflections collected	8150
index ranges	-14 ≤ <i>h</i> ≤ 13, -7 ≤ <i>k</i> ≤ 7, -17 ≤ <i>l</i> ≤ 17
independent reflections	2029 [<i>R</i> _{int} = 0.0490, <i>R</i> _{sigma} = 0.0441]
GOF on <i>F</i> ²	1.070
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0413, <i>wR</i> ₂ = 0.0899
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.0595, <i>wR</i> ₂ = 0.1005
largest diff. peak / hole [e ⁻ ·Å ⁻³]	0.20/-0.24

表4 TAGAT的氢键的键长和键角

Table 4 Hydrogen bond distances (nm) and bond angles for TAGAT

D—H...A	D(D—H) /nm	D(D...H) /nm	D(D...A) /nm	∠(DHA) /(°)
N(1)—H(1A)...O(2)	0.91(2)	2.13(2)	3.039(2)	178.2(18)
N(1)—H(1B)...O(1)	0.92(2)	2.23(2)	3.102(2)	158(2)
N(2)—H(2)...N(4)	0.8800	2.3400	2.667(2)	102.00
N(2)—H(2)...N(10)	0.8800	2.0900	2.916(2)	157.00
N(3)—H(3)...O(1)	0.8800	2.1600	2.864(2)	136.00
N(3)—H(3)...N(6)	0.8800	2.3100	2.650(2)	103.00
N(4)—H(4A)...O(1)	0.90(3)	2.42(3)	3.296(2)	165(2)
N(4)—H(4B)...N(1)	0.89(2)	2.46(2)	3.152(2)	135(2)
N(5)—H(5)...N(1)	0.8800	2.3500	2.672(2)	102.00
N(5)—H(5)...O(1)	0.8800	2.1500	2.911(2)	144.00
N(6)—H(6A)...N(10)	0.92(3)	2.50(2)	3.364(2)	158(2)
N(6)—H(6B)...N(11)	0.94(3)	2.22(2)	3.154(2)	174(2)
N(12)—H(12)...O(2)	0.88(2)	2.10(2)	2.976(2)	174(2)

硝胺阴离子母体环存在共轭结构,有利于电子云的平均化。N(9)—C(2)—C(2A)—N(9A)和N(11)—N(10)—C(1)—N(12)的扭转角分别是-180°和178.72°,这说

表2 TAGAT的部分键长

Table 2 Select bond length of TAGAT

bond	length/Å	bond	length/Å
O(1)—N(7)	1.272(2)	N(12)—C(1)	1.347(3)
O(2)—N(7)	1.2559(19)	N(1)—N(2)	1.413(2)
N(7)—N(8)	1.313(2)	N(2)—C(3)	1.326(2)
N(8)—N(9)	1.407(2)	N(3)—C(3)	1.326(2)
N(9)—C(1)	1.363(2)	N(3)—N(4)	1.406(2)
N(9)—C(2)	1.381(2)	N(5)—N(6)	1.413(2)
N(10)—N(11)	1.400(2)	N(5)—C(3)	1.330(2)
N(10)—C(1)	1.315(2)	C(2)—C(2A)	1.443(2)
N(11)—C(2)	1.304(2)		

表3 TAGAT的键角

Table 3 Bond angles of TAGAT

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
O(1)—N(7)—O(2)	119.82(14)	N(9)—C(1)—N(12)	122.57(17)
O(1)—N(7)—N(8)	115.55(13)	N(9)—C(1)—N(10)	110.39(16)
O(2)—N(7)—N(8)	124.63(15)	N(10)—C(1)—N(12)	127.03(17)
N(7)—N(8)—N(9)	108.47(12)	N(11)—C(2)—C(2A)	126.27(17)
N(8)—N(9)—C(1)	123.73(14)	N(9)—C(2)—N(11)	109.81(15)
N(8)—N(9)—C(2)	131.07(14)	N(9)—C(2)—C(2A)	123.92(16)
C(1)—N(9)—C(2)	105.17(14)	N(2)—C(3)—N(3)	120.19(17)
N(11)—N(10)—C(1)	106.90(14)	N(2)—C(3)—N(5)	120.45(16)
N(10)—N(11)—C(2)	107.73(14)	N(3)—C(3)—N(5)	119.35(17)
N(1)—N(2)—C(3)	118.30(15)	N(6)—N(5)—C(3)	118.24(15)
N(4)—N(3)—C(3)	118.50(16)		

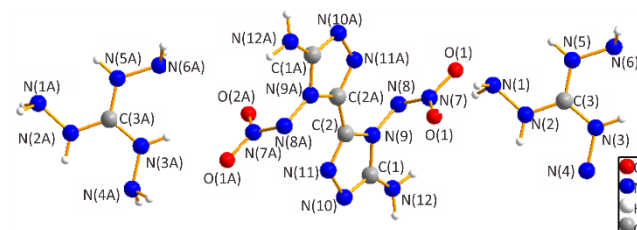


图1 TAGAT的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of TAGAT

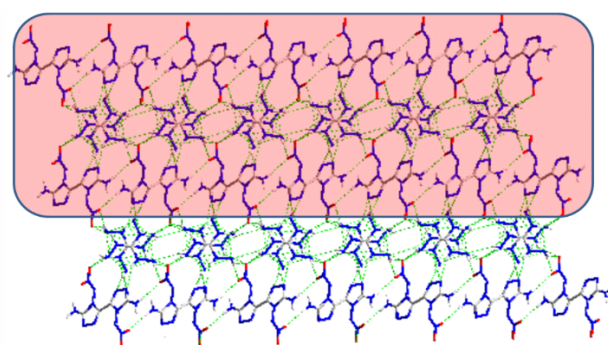


图2 TAGAT的晶胞堆积(虚线表示分子间氢键作用力)

Fig.2 Crystal packing map of TAGAT(Dashed lines indicate intermolecular hydrogen-bond interaction)

明母体环阴离子处于平面状态。

由图2和表4的可知,该晶胞结构存在丰富的氢键作用,母体环上的氧原子与三氨基胍阳离子的NH和NH₂之间,母体环上三唑环上的N(10)和N(11)与三氨基胍阳离子的NH和NH₂之间,母体环内部之间,三氨基胍阳离子内部之间均存在氢键作用,使得TAGAT晶体呈层状交错排列,丰富的氢键网络结构有助于提高晶体的热稳定性,同时,有利于降低化合物的感度。

3.2 TAGAT的热性能

采用热重及差示扫描热仪(TG-DSC)研究了TAGAT的热稳定性(N₂气氛,样品量0.5 mg,升温速率5 °C·min⁻¹),其TG和DSC曲线如图3所示。由图3可知,TAGAT的起始分解温度为211 °C,在231 °C时分解速率最快。该化合物的放热峰窄而尖,表明该化合物在211~265 °C内发生了剧烈地放热分解反应。TAGAT具有良好的热稳定性,优于传统高能炸药RDX^[18](204 °C)。

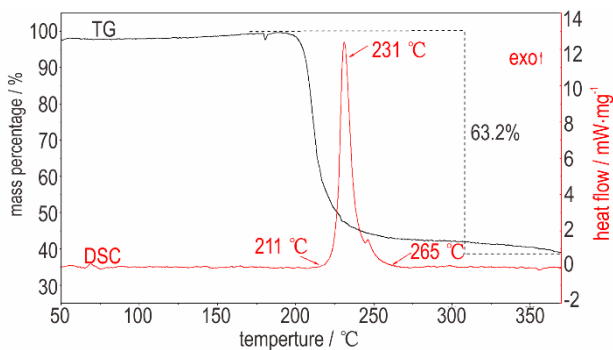


图3 TAGAT的TG-DSC曲线(5 °C·min⁻¹)

Fig.3 TG-DSC curves of TAGAT (5 °C·min⁻¹)

3.3 TAGAT的定容燃烧分析实验

定容燃烧实验^[19]被广泛应用于研究气体发生剂在一定容积下燃烧时的压力随时间的变化规律。采用图4所示装置,将0.5 mg的点火药(B/KNO₃)加入密闭的定容装置(体积约为12.6 μL),将点火药均匀覆

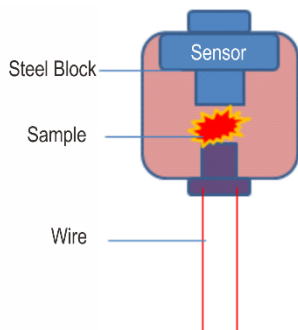


图4 燃烧实验装置示意图

Fig.4 Illustration of the circuit schematic of combustion experiment

盖到镍铬线上,添加6 mg的待测药品,通过加热镍铬丝(24 A电引入,持续时间110 ms)点火。通过压力传感器收集数据,示波器上显示该密闭容器中的气体压力随时间变化的曲线,即得到 $p-t$ 曲线。其测试结果与传统气体发生剂组份硝酸胍(NG)的比较列于表5中。

表5 TAGAT和NG的定容燃烧实验结果

Table 5 Experimental results of constant volume combustion of TAGAT and NG

sample	p_{\max} / MPa	pressurization time / μs	average pressurization rate / $\text{GPa}\cdot\text{ms}^{-1}$
TAGAT	6.38	230	0.275
NG	3.12	450	0.088

含能材料的燃烧分解速率与定容实验中的升压速率有关,同时,燃烧速率快,产气量大^[20]是衡量气体发生剂组份性能的重要特征。从表5和图5可知,A-B段是TAGAT的 $p-t$ 曲线,TAGAT经过230 μs 后,升压至 $p_{\max}=6.38$ MPa,平均升压速率为0.275 $\text{GPa}\cdot\text{ms}^{-1}$ 。A-C段是NG的 $p-t$ 曲线,NG经过450 μs 后,升压至 $p_{\max}=3.12$ MPa,平均升压速率为0.088 $\text{GPa}\cdot\text{ms}^{-1}$ 。与气体发生剂组份NG相比,TAGAT燃烧后的最大压力是NG的1.6倍,平均升压速率是NG的3倍。由此可得,TAGAT具有更加出色的气体生成能力和燃烧性能,可作为潜在的气体发生剂组份。

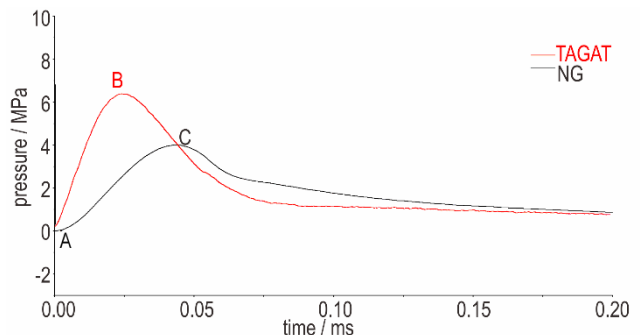


图5 燃烧实验中硝基胍和TAGAT的 $p-t$ 曲线关系

Fig.5 The $p-t$ relationship of TAGAT and nitroguanidine(NG) during combustion

3.4 TAGAT的能量与感度性质

为了研究5, 5'-二氨基-4, 4'-二硝胺基-联1, 2, 4-三唑三氨基胍盐(TAGAT)的爆轰性能,基于Born-Harber能量循环机理^[21],利用Gaussian 09程序^[22],对其标准摩尔生成焓进行计算,进一步采用EXPLO5(V6.02)程序^[23]对其爆轰性能进行了预测,结果见表6。在25 °C的室温条件下,利用BAM撞击感度仪和BAM摩擦感度测试仪,对TAGAT的撞击感度及

摩擦感度进行测试,结果见表6。为了与传统含能材料比较,同时将TNT、RDX的相关性能^[18]列于表6。

由表6可见,TAGAT的计算生成焓为1218.5 kJ·mol⁻¹、爆速为8795 m·s⁻¹、爆压为28.44 GPa、放气量为924.9 L·kg⁻¹,TAGAT的撞击感度为32 J,摩擦感度大于360 N。可见,其爆轰性能与传统含能材料RDX相当,高于TNT,感度低于TNT和RDX。

表6 TAGAT与RDX、TNT的能量与感度性质对比

Table 6 Comparison of the detonation and sensitivity properties of TAGAT, RDX and TNT

compound	ρ /g·cm ⁻³	ΔH_f /kJ·mol ⁻¹	D /m·s ⁻¹	p /GPa	V /L·kg ⁻¹	IS /J	FS /N
TAGAT	1.63	1218.5	8795	28.4	924.9	32	>360
RDX	1.81	70.3	8795	34.9	-	7.4	120
TNT	1.65	-55.5	6881	19.5	-	15	353

4 结论

(1) 以乙二酸和1,3-二氨基胍盐酸盐为原料,历经关环-硝化-成盐三步制得TAGAT。采用降温挥发法得到TAGAT的单晶。X-射线单晶衍射仪扫描单晶,表明TAGAT分子属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,在170 K下晶体密度为1.631 g·cm⁻³。堆积图显示其晶胞中存在着丰富的氢键网络。

(2) TG-DSC结果表明,TAGAT在211~265 °C存在一个尖而窄的放热峰,此温度范围内TAGAT发生剧烈分解反应,具有良好的热稳定性。

(3) 定容燃烧实验表明,TAGAT的最大放气压力为6.38 MPa,是NG(3.98 MPa)的1.6倍,平均放气速率为0.275 GPa·ms⁻¹,是NG(0.088 GPa·ms⁻¹)的3倍。与传统气体发生剂组份NG相比,TAGAT具有更加出色的气体生成能力和燃烧性能,可作为潜在的气体发生剂组份。

(4) TAGAT的理论爆速8795 m·s⁻¹、理论爆压28.4 GPa、放气量为924.9 L·kg⁻¹,其爆轰性能与传统含能材料RDX相当,高于TNT。感度测试结果表明,TAGAT的撞击感度为32 J,摩擦感度大于360 N,低于传统含能材料TNT和RDX,是一种潜在的新型钝感含能材料。

参考文献:

- [1] Zhang Q H, Shreeve J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry [J]. *Chemical Review*, 2014, 114(20): 10527-10574.
- [2] Badgajar D M, Talawar M B, Mahulikar P P, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2-3): 289-305.
- [3] 王宏社,杜志明.富氮化合物研究进展[J].含能材料,2005,13(3):196-203.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in synthesis and properties of nitrogen-rich compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196-203.
- [4] 黄晓川,郭涛,刘敏,等.联唑类含能化合物及其含能离子盐研究进展[J].含能材料,2015,23(3):291-301.
HUANG Xiao-chuan, GUO Tao, LIU Min, et al. Research progress of azole-containing energetic compounds and their energetic ion salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 291-301.
- [5] Zhou G, Zhang J L, Wong N B, et al. Computational studies on a kind of novel energetic materials tetrahydrazine and nitro derivatives [J]. *Journal of Molecular Structure Theochem*, 2004, 668(2-3): 189-195.
- [6] 杜志明,张英豪,韩志跃,等.三唑类富氮化合物的研究进展[J].北京理工大学学报,2016,36(6):551-557.
DU Zhi-ming, ZHANG Ying-hao, HAN Zhi-yue, et al. Research progress of triazole nitrogen-rich compounds [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2016, 36(6): 551-557.
- [7] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of guanidinium-5-aminotetrazolate (GA)-a new nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 181-188.
- [8] 张艳芳.唑类高氮含能化合物的合成研究[D].南京:南京理工大学,2017.
ZHANG Yan-fang. Synthesis of azole high-nitrogen energetic compounds [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2017.
- [9] Xue H, Gao Y, Twamley B, et al. New energetic salts based on nitrogen-containing heterocycles [J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17(1): 191-198.
- [10] 敖国军,刘振华,张同来,等.三氨基胍系列含能化合物的研究进展[J].含能材料,2008,16(4):450-457.
AO Guo-jun, LIU Zhen-hua, ZHANG Tong-lai, et al. Research progress of triaminoguanidine series energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 450-457.
- [11] 张兴高,朱慧,阳世清,等.高氮含能化合物偶氮四唑三氨基胍盐的热分解研究[J].固体火箭技术,2007,30(3):238-242.
ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, YANG Shi-qing, et al. Thermal decomposition of high nitrogen energetic compound azotetrazole triaminoguanidine salt [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(3): 238-242.
- [12] Bracuti A J. 1,2,3-Triaminoguanidine nitrate [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Crystallography and Crystal Chemistry*, 1979, 35(3): 760-761.
- [13] 邓康清,陶自成.国外气体发生剂研制动向[J].固体火箭技术,1996,19(3):34-40.
DENG Kang-qing, TAO Zi-cheng. The new development on gas generator propellants [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1996, 19(3): 34-40.
- [14] 徐松林,阳世清,岳守体.偶氮四唑三氨基胍盐的合成[J].合成

- 化学, 2005, 13(5): 486-488.
- XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis of bis-(triaminoguanidinium)-5, 5'-azotetrazolate [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2005, 13(5): 486-488.
- [15] Wang R H, Xu H Y, Shreeve J M, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1, 2, 4-triazolate)]-based energetic salts: synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11904-11905.
- [16] 刘强强, 金波, 张青春, 等. 2-羟基-4,6-二巯基-1,3,5-三嗪三氨基胍盐的合成、晶体结构和热性能[J]. 含能材料, 2017, 10(25): 829-837.
- LIU Qiang-qiang, JIN Bo, ZHANG Qing-chun, et al. Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of Triaminoguanidinium 2, 4, 6-trioxo-1, 3, 5-triazinan-1-ide based on cyanuric acid [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Han-neng Cailiao)*, 2017, 10(25): 829-837.
- [17] Klapötke T M, Leroux M, Schmid P C, et al. Energetic materials based on 5,5'-diamino-4,4'-dinitramino-3,3'-bi-1,2,4-triazole [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2016, 11(6): 844-851.
- [18] Xu Z, Cheng G B, Yang H W, et al. A facile and versatile synthesis of energetic Furazan-functionalized 5-nitroimino-1, 2, 4-triazoles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5877-5881.
- [19] Ma J C, Tang J, Yang H W, et al. Polynitro-functionalized triazolylfurazate triaminoguanidine: novel green primary explosive with insensitive nature [J]. *Materials Interfaces*, 2019, 11(29): 26053-26059.
- [20] 彭克荣. 偶氮四唑类气体发生剂的设计与研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2016.
- PENG Ke-rong. Design and research of Azotetrazole gas generator[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2016.
- [21] Jenkins H D B, Tudela D, Glasser L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements [J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9): 2364-2367.
- [22] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D.01, Gaussian [CP/DK]. Inc., Wallingford CT, 2009.
- [23] Suéska M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280-285.

Crystal Structure and Detonation Performance of 5,5'-Diamino-4,4'-dinitroamino-3,3'-bi-1,2,4-triazole Triaminoguanidinium Salt (TAGAT)

XUE Yu-bing, CHENG Guang-bin, YANG Hong-wei

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: With 1,3-diaminoguanidine hydrochloride and oxalic acid as starting materials, an insensitive energetic salt of 5,5'-diamino-4,4'-dinitroamino-3,3'-bi-1,2,4-triazole triaminoguanidinium salt (TAGAT) was synthesized by cyclization, nitration and salt formation reactions. The single crystal sample of TAGAT was obtained from water by cooling method and the detailed crystal structure was characterized by X-ray diffraction analysis. Results showed that TAGAT crystallizes in the monoclinic space group $P2_1/c$ with cell parameters of $a=11.4979(5) \text{ \AA}$, $b=6.3468(2) \text{ \AA}$, $c=14.0945(5) \text{ \AA}$, $\beta=101.7910(10)^\circ$, $V=1006.84(6) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $\mu=0.136 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=516.0$ and its crystal density was $1.631 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ at 170 K. Thermal behaviors of TAGAT were investigated through TG-DSC method, indicating an onset decomposition temperature of 211 °C. Constant-volume combustion experiment showed that the maximum gas-generating pressure of TAGAT was 6.38 MPa and the average pressure-up rates of TAGAT was $0.275 \text{ GPa}\cdot\text{ms}^{-1}$. Based on Born-Harber Energy Cycle, the Gaussian 09 program was applied to calculate the standard generation enthalpy of TAGAT as $1218.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$. The detonation parameters of TAGAT were calculated with the EXPLO5 (V6.02) program, leading to a calculated detonation velocity of $8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, a calculated detonation pressure of 28.4 GPa and a calculated gas volume of $924.9 \text{ L}\cdot\text{kg}^{-1}$. Sensitivities toward impact and friction were determined through BAM sensitivity testers, exhibiting that the impact sensitivity of TAGAT was 32 J and the friction sensitivity of TAGAT was greater than 360 N.

Key words: 5,5'-diamino-4,4'-dinitroamino-3,3'-bi-1,2,4-triazole triaminoguanidinium salt; crystal structure; thermal properties; constant-volume combustion

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019304

(责编: 王艳秀)