

文章编号:1006-9941(2020)09-0834-07

## 三种联结方式对典型双四唑含能材料晶体结构和性能的影响

林秋汉,李鑫,王鹏程,陆明

(南京理工大学化工学院,江苏南京210094)

**摘要:** 为了研究不同联结方式对双四唑含能材料结构和性能的影响,比较分析了5,5'-联四唑-1,1'-二氧羟铵盐(TKX-50)、5,5'-偶氮四唑-1,1'-氮氧化物二羟氨盐(ATZO-1)、5,5'-偶氮四唑-5-氮氧化物钠(ATO-Na)等三个化合物的晶体数据,从键长、键角、二面角、氢键作用等微观层面总结了偶氮键( $-N=N-$ )和氧化偶氮键( $-N=N(O)-$ )的引入对双四唑化合物结构的影响。研究发现两个四唑环分子直接相连形成的联四唑结构最为致密,对称和致密结构使其具有高的晶体密度,采用玻恩-哈伯循环(Born-Haber cycle)和热力学中盖斯(Hess)定律计算了TKX-50、ATZO-1和5,5'-偶氮四唑-5-氮氧化物二羟氨盐(ATO-1)的生成热,根据Kamlet-Jacobs公式(K-J方程)计算了其爆轰参数,比较发现, $-N=N-$ 和 $-N=N(O)-$ 引入到联四唑中可降低其晶体密度,在一定程度上提高其生成焓,由于晶体密度相差较大,TKX-50仍具有最高的爆轰性能。

**关键词:** 双四唑化合物;偶氮化合物;氮氧化;晶体结构;爆轰性能

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2020094

### 1 引言

四唑环中氮含量超过80.0%,是除全氮阴离子( $N_5^-$ )之外氮含量最高且能常温稳定存在的结构单元。四唑化合物特别是双环和多环四唑衍生物,因其结构中含有大量N—N键、C—N键等高势能键以及大的环张力,并且具有高密度、高生成焓、热稳定性好等一系列优良性质,而成为理想的含能化合物。此外,以不同联结方式合成得到的双环四唑比单环四唑具有更多的修饰位点,可以通过不同取代基团的引入更好地调节性能。根据连接方式的不同,双环四唑化合物可以分为偶氮四唑、联四唑、联氮四唑等(如图1)<sup>[1-5]</sup>,双环四唑类化合物因其氮含量高、结构致密以及燃烧或爆炸的最终产物主要为 $N_2$ 等特点,可以避免环境污染和健

康危害,作为潜在的含能材料在混合炸药、低特征信号推进剂等方面进行的研究引起了人们极大兴趣<sup>[6]</sup>。

2012年,德国慕尼黑大学的Fischer等<sup>[7]</sup>报道合成了一种双四唑含能离子盐5,5'-联四唑-1,1'-二氧羟铵盐(TKX-50)。TKX-50不仅具有较高的能量水平,且感度较低,是一种很有应用价值的高能低感单质炸药,随后,国内外相继掀起了一场研究TKX-50的热潮。西安近代化学研究所<sup>[8]</sup>、北京理工大学<sup>[9]</sup>、南京理工大学<sup>[10]</sup>、中国工程物理研究院<sup>[11-12]</sup>、中北大学<sup>[13]</sup>等高校及科研院所都参与其中,对TKX-50的合成、理论计算及应用研究进行了一系列的探索,并取得了一系列进展。TKX-50通过联四唑提升性能,其理论爆速达到 $9698\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为42.4 GPa。TKX-50的分子结构中并没有 $-NO_2$ 等致爆基团,但仍具有较高的爆轰性能,被认为是释能方式有别于传统含能材料分子内氧化还原反应的新一代含能材料。根据单晶结构<sup>[7,14-15]</sup>还发现,在氮环上引入氧原子,不仅与阳离子中的羟氨构成了分子内的氢键体系,使其密度达到了 $1.918\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,而且降低了感度。

偶氮键( $-N=N-$ )是含能材料的一个重要基团,常被引入到富氮化合物中得到富氮双环化合物,不但可以提高氮含量,且可以大幅度增加体系

收稿日期:2020-04-19;修回日期:2020-05-21

网络出版日期:2020-06-19

基金项目:国家自然科学基金(21805138)和江苏省自然科学基金资助(BK20191291)

作者简介:林秋汉(1985-),男,副研究员,主要从事新型含能材料的设计合成及性能研究。e-mail:linqh@njjust.edu.cn

通信联系人:陆明(1963-),男,教授,主要从事含能材料的设计合成与应用研究。e-mail:luming@njjust.edu.cn

引用本文:林秋汉,李鑫,王鹏程,等.三种联结方式对典型双四唑含能材料晶体结构和性能的影响[J].含能材料,2020,28(9):834-840.

LIN Qiu-han, LI Xin, WANG Peng-cheng, et al. Effects of Three Types of Molecular Connection on Crystal Structures and Energetic Properties of Bis-tetrazolium Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(9):834-840.

生成热,同时也丰富了富氮化合物的研究内容,成为富氮杂环化合物研究的一个重要发展方向,在TKX-50分子结构中引入偶氮键(—N=N—)得到5,5'-偶氮四唑-1,1'-氮氧化物二羟氨盐(ATZO-1)<sup>[14]</sup>,更高氮含量的ATZO-1是否具有更为优越的性能值得期待;而在偶氮四唑上引入氧化偶氮键(—N=N(O)—)得到5,5'-偶氮四唑-5-氮氧化物<sup>[15]</sup>与TKX-50分子亦有极为相似的结构。双四唑化合物作为一类重要的含能化合物,现如今已发展了很多不同联结方式的双四唑类含能化合物,如C桥连、N桥连、偶氮键联结、氧化偶氮键联结等,本研究结合晶体结构与量化计算数据探究偶氮键和氧化偶氮键联结的双四唑化合物是否和TKX-50具有类似的特点,根据单晶数据探讨了这三种相似化合物晶体结构的微观区别,并采用玻恩-哈伯循环(Born-Haber cycle)和热力学中赫斯(Hess)定律计算了它们的生成热,根据K-J方程计算得到了其爆轰参数,总结了偶氮键(—N=N—)和氧化偶氮键(—N=N(O)—)的引入对双四唑类含能材料能量及安全性能的影响。

## 2 计算方法

不同文献针对含能材料理化性能的预测采用不同的计算方法,因此其计算数值可能会有一定的差距。为了更为科学地探讨(—N=N—和—N=N(O)—)键的引入对双四唑类含能材料性能的影响,本研究参考文献<sup>[7,14]</sup>的单晶密度,统一采用玻恩-哈伯循环(Born-Haber cycle)和热力学中赫斯(Hess)定律计算了相关化合物的生成热,根据Kamlet-Jacobs公式(K-J方程)重新计算了其爆轰性能数据,在此基础上进行对比分析。由于5,5'-偶氮四唑-5-氮氧化物的二羟氨盐(ATZO-1)目前未被报道,其密度和生成热均采用量化计算方法获得。

### 2.1 Gaussian 软件计算

根据玻恩-哈伯循环(Born-Haber cycle)和热力学中赫斯(Hess)定律<sup>[16]</sup>,离子化合物固相标准生成焓( $\Delta H_f^\ominus$ )、晶格能( $\Delta H_L$ )和晶格势能( $U_{\text{pot}}$ )可按式(1)计算:

$$\Delta H_f^\ominus(\text{ionic salts, 298 K}) = \sum \Delta H_f^\ominus(\text{cation, 298 K}) + \sum \Delta H_f^\ominus(\text{anion, 298 K}) - \Delta H_L \quad (1)$$

式中, $\Delta H_L$ 代表离子化合物的晶格能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。从式(1)可见,晶格能是预测离子化合物生成热所比不可

少的一个重要参数,晶格能可以通过詹金斯公式<sup>[16]</sup>求得:

$$\Delta H_L = U_{\text{pot}} + [p(nM/2 - 2) + q(n_x/2 - 2)]RT \quad (2)$$

式中, $nM$ 和 $n_x$ 分别决定于 $M_p^+$ 阳离子和 $X_q^-$ 阴离子。当离子为单原子离子时, $n=3$ ;当离子为线性多原子离子时, $n=5$ ;当离子为非线性多原子离子时, $n=6$ 。而式 $U_{\text{pot}}$ 代表晶格势,可由式(3)计算:

$$U_{\text{pot}} = \gamma(\rho_m/M_m)^{1/3} + \delta \quad (3)$$

式中, $\rho_m$ 代表离子化合物的密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $M_m$ 代表离子化合物的分子量。参数 $\gamma(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{cm})$ 和 $\delta(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$ 参考文献<sup>[16]</sup>。

### 2.2 爆轰性能计算

对于分子式为 $C_aH_bO_cN_d$ 的含能材料,采用传统的Kamlet-Jacobs公式(K-J方程)对所涉及化合物的爆轰参数进行计算<sup>[17-19]</sup>。

$$D = 1.01(\text{NM}^{1/2}Q^{1/2})^{1/2}(1 + 1.30\rho_0) \quad (4)$$

$$p = 1.558\rho_0^2\text{NM}^{1/2}Q^{1/2} \quad (5)$$

式中, $D$ 为爆速, $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ ;  $p$ 为爆压, $\text{GPa}$ ;  $\rho_0$ 为化合物的密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;  $N$ 为每克炸药爆轰生成气体产物的量, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$ ;  $M$ 为气体产物的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;  $Q$ 为每克炸药的爆轰化学能,即单位质量炸药的最大爆热( $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$ )。

TKX-50和ATZO-1的分子式中, $c=1/2b$ ,故其最大爆热 $Q$ 值根据式(6)计算,而ATO-1的 $c<1/2b$ ,故其最大爆热 $Q$ 值根据式(7)计算:

$$Q = [28.9b + 94.05(c/2 - b/4) + 0.239\Delta H_f^\ominus]/M' \quad (6)$$

$$Q = (57.8c + 0.239\Delta H_f^\ominus)/M' \quad (7)$$

式中, $M'$ 是炸药的摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

## 3 —N=N—和—N=N(O)—键对晶体结构的影响

### 3.1 TKX-50、ATZO-1和ATO-Na的晶体结构

ATZO-1与TKX-50结构相比较,其分子中仅多了一个—N=N—,它们的阳离子相同,ATO-Na的阳离子为金属离子 $\text{Na}^+$ ;化合物TKX-50、ATZO-1和ATO-Na的单晶结构如图1所示,图1显示,TKX-50和ATZO-1分子内阴阳离子间有不同强度的氢键作用,而ATO<sup>2-</sup>与 $\text{Na}^+$ 的主要存在离子键作用。

### 3.2 —N=N—和—N=N(O)—键对双四唑化合物的结构影响分析

化合物TKX-50、ATZO-1和ATO-Na晶体中的部分键长值如表1所示。在TKX-50的分子中,四唑环内

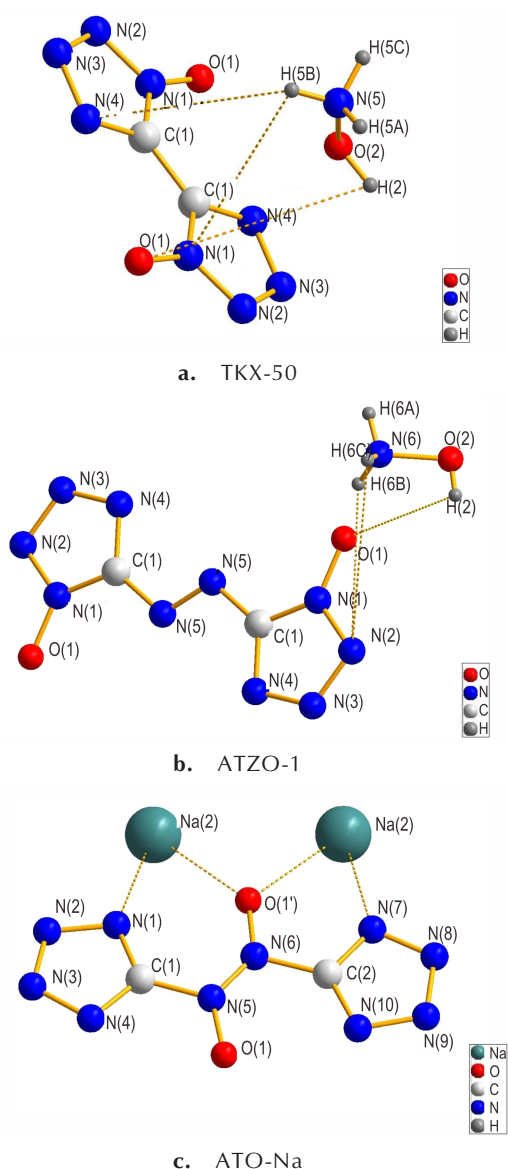


图1 化合物TKX-50、ATZO-1和ATO-Na的单晶结构  
Fig.1 Crystal structures of TKX-50, ATZO-1, and ATO-Na

的C—N键长分别为0.1336 nm和0.1332 nm, N—N键长在0.1306~0.1351 nm之间, N—N键键长区别较大;在ATZO-1的分子中,四唑环内的两个C—N键长分别为0.134 nm和0.1342 nm,键长略长于TKX-50分子的C—N键;ATZO-1的分子内四唑环的N—N键长为0.1328~0.1336 nm,键长基本接近,说明其四唑环的离域程度更高,环的稳定性优于TKX-50;二者四唑环内的C—N键均短于正常C—单键的键长(0.1470 nm),且长于C=N双键的键长(0.1270 nm),说明四环内含有的C=N双键与环内氮的孤对电子产生p- $\pi$ 共轭,键长趋于平均化。TKX-50的分子中的N—O键键长分别为0.1317 nm和0.1408 nm;而ATZO-1分子中的两个N—O键的键长分别为0.1306和1.414 nm,长度差距大于TKX-50,说明TKX-50分子的对称性要高于ATZO-1分子。

而ATO-Na分子中,四唑环内C—N键长分别为0.1333 nm和0.1325 nm, N—N键长在0.1314 nm~0.1339 nm之间,也具有较好的芳香性,但是偶氮键上的氮氧键N→O的键长为0.271 nm,远小于TKX-50和ATZO-1,说明偶氮键上的氧原子与偶氮键形成一定程度的共轭,与芳环上的N—O键有一定程度的区别。

化合物TKX-50、ATZO-1和ATO-Na的部分键角数据如表2所示。可见,在TKX-50的分子中,四唑环内的键角介于105.49(12)~110.94(12) $^{\circ}$ 之间,与正常键角(108 $^{\circ}$ )最大偏差为2.94 $^{\circ}$ ,键角间最大偏差为5.45 $^{\circ}$ ;ATZO-1分子中的四唑环内键角介于104.81(16) $^{\circ}$ ~112.16(16) $^{\circ}$ 之间,键角间最大偏差为7.35 $^{\circ}$ ;ATO-Na分子中的四唑环内键角介于102.27(5) $^{\circ}$ ~114.44(17) $^{\circ}$ 之间。键角同样趋于平均化,这是由于五元环内形成

表1 化合物TKX-50、ATZO-1和ATO-Na晶体中的部分键长比较

Table 1 Comparison of selected bond length for TKX-50, ATZO-1, and ATO-Na ( $\text{\AA}$ )

TKX-50		ATZO-1		ATO-Na	
bond	length	bond	length	bond	length
N(1)—C(1)	1.3360(19)	N(1)—C(1)	1.340(3)	N(1)—C(1)	1.333(2)
N(1)—N(2)	1.3430(19)	N(1)—N(2)	1.336(2)	N(1)—N(2)	1.339(2)
N(2)—N(3)	1.306(2)	N(2)—N(3)	1.328(3)	N(2)—N(3)	1.314(2)
N(3)—N(4)	1.3509(19)	N(3)—N(4)	1.332(3)	N(3)—N(4)	1.329(3)
N(4)—C(1)	1.332(2)	N(4)—C(1)	1.342(2)	N(4)—C(1)	1.325(3)
O(1)—N(1)	1.3166(16)	O(1)—N(1)	1.306(2)	O(1)—N(5)	1.271(2)
O(2)—N(5)	1.4081(17)	O(2)—N(6)	1.414(3)	N(5)—C(1)	1.422(2)
C(1)—C(1)	1.444(3)	C(1)—N(5)	1.381(3)	N(5)—N(6)	1.253(2)
		N(5)—N(5)	1.261(3)		

的大  $\pi$  键导致的,芳香性的形成有助于其结构的稳定。TKX-50的分子中,联四唑环的键角 N(1)—C(1)—C(1) 为 124.05(18)°,而 ATZO-1 内四唑环与偶氮键的键角 N(1)—C(1)—N(5) 为 121.91(18)°,说明 TKX-50 的分子更为紧凑,而 ATZO-1 分子的拉伸程度更高,ATO-Na 分子四唑环与偶氮键的键角 N(1)—C(1)—N(5) 为 126.54(18)°,拉伸程度最大。

此外,TKX-50 分子中的二面角数据在 180°或 0°附近,例如 N(2)—N(1)—C(1)—C(1) 179.490(133)°; N(1)—C(1)—C(1)—N(4) 0.128(247)°; N(1)—C(1)—C(1)—N(1) 180.0(139)°;由此可见,N(1)与环平面最大偏角为-178.8°,即 TKX-50 分子内的两个四唑环基本在一个平面上。在 ATZO-1 分子中,二面角 N(1)—C(1)—N(5)—N(5) 为 174.036(185)°; N(5)—C(1)—N(1)—N(2) 为 177.755(177)°;与 TKX-50 分子相比,ATZO-1 分子在两个四唑环中间多了一个偶氮键(-N=N-)后,根据二面角数据可以看出,引入偶氮键(-N=N-)后,两个四唑环也几乎

在同一平面上,但是发生一定程度的扭曲。同样,ATO-Na 分子中两唑环的二面角与环平面最大偏角为-178.8°,亦发生轻微扭曲。由此可见,两个四唑环直接相连后两个四唑环基本共面,而以一N=N一和-N=N(O)一连接则改变了其完美的平面结构。

根据晶包堆积图数据发现,TKX-50 的晶胞结构中存在着大量的分子间氢键,且氢键作用很强。如 O(2)—H(2)⋯N(1) 间距为 2.404 Å, N(5)—H(5c)⋯N(1) 间距为 2.670 Å, N(5)—H(5a)⋯O(1) 间距为 2.178 Å; O(2)—H(2)⋯N(1) 的键角为 144.543°, N(5)—H(5c)⋯N(1) 的键角为 162.842°, N(5)—H(5a)⋯O(1) 的键角为 145.962°; N(5)—H(2)⋯O(1) 间形成离子键,其间距为 1.699 Å, N(5)—H(2)⋯O(1) 离子键的键角为 140.430°,这是由于阳离子存在大量的一NH 和-OH 等氢原子,极易与联四唑上的 O、H 形成强的氢键作用。

化合物 TKX-50、ATZO-1 和 ATO-Na 的部分氢键数据如表 3 所示,由于阳离子的羟氨中 H 的存在,

表 2 化合物 TKX-50、ATZO-1 和 ATO-Na 晶体中的部分键角数据

Table 2 Selected bond angles for TKX-50, ATZO-1, and ATO-Na (°)

TKX-50		ATZO-1		ATO-Na	
bond	angles	bond	angles	bond	angles
C(1)—N(1)—N(2)	108.50(13)	C(1)—N(1)—N(2)	109.60(17)	C(1)—N(1)—N(2)	102.27(15)
N(3)—N(2)—N(1)	106.40(13)	N(3)—N(2)—N(1)	104.81(16)	N(3)—N(2)—N(1)	110.14(16)
N(2)—N(3)—N(4)	110.94(13)	N(2)—N(3)—N(4)	112.16(16)	N(2)—N(3)—N(4)	110.23(16)
C(1)—N(4)—N(3)	105.49(12)	C(1)—N(4)—N(3)	105.21(17)	C(1)—N(4)—N(3)	102.92(16)
N(4)—C(1)—N(1)	108.67(14)	N(1)—C(1)—N(4)	108.21(17)	N(1)—C(1)—N(4)	114.44(17)
N(1)—C(1)—C(1)	124.05(18)	N(1)—C(1)—N(5)	121.91(18)	N(1)—C(1)—N(5)	126.54(18)
N(2)—N(1)—O(1)	129.70(13)	N(2)—N(1)—O(1)	121.25(16)	O(1)—N(5)—C(1)	117.46(17)
H(2)—O(2)—N(5)	104.1(15)	H(2)—O(2)—N(6)	100(3)	N(6)—N(5)—C(1)	114.27(17)
		N(5)—N(5)—C(1)	113.4(2)		

表 3 化合物 TKX-50、ATZO-1 和 ATO-Na 晶体中的部分氢键数据

Table 3 Selected hydrogen bond length for TKX-50, ATZO-1, and ATO-Na Å

TKX-50		ATZO-1		ATO-Na	
hydrogen bond	lengths	hydrogen bond	lengths	hydrogen bond	lengths
O(2)—H(2)⋯N(1)	2.404	O(2)—H(2)⋯O(1)	1.994	O(3)—H(3B)⋯Na(1)	2.779
N(5)—H(5c)⋯N(1)	2.670	N(6)—H(6c)⋯N(4)	2.157	O(3)—H(3a)⋯Na(2)	2.8487
N(5)—H(5a)⋯O(1)	2.178	N(5)—H(2)⋯O(2)	2.851	O(4)—H(4a)⋯Na(1)	2.6479
N(5)—H(2)⋯O(1)	1.699	N(6)—H(6B)⋯O(1)	2.749	N(6)—O(1')⋯Na(2)	2.5718
O(2)—H(2)⋯N(1)	3.181	N(6)—H(2)⋯O(1)	3.503	O(2)—H(2a)⋯Na(1)	2.800
O(2)—H(2)⋯O(1)	2.593	O(2)—H(2)⋯N(5)	3.356	O(6)—H(6b)⋯Na(2)	2.870
N(5)—H(5A)⋯O(1)	2.950	N(4)—H(6C)⋯N(6)	2.995	N(6)—H(6B)⋯N(1)	2.651

ATZO-1 的分子间亦存在大量的氢键,氢键作用力亦较强。如  $O(2)-H(2)\cdots O(1)$  间距为  $1.994 \text{ \AA}$ , 键角为  $158.43^\circ$ ;  $N(6)-H(6c)\cdots N(4)$  间距为  $2.157 \text{ \AA}$ , 键角为  $176.463^\circ$ ;  $N(5)-H(2)\cdots O(2)$  的间距为  $2.851 \text{ \AA}$ , 键角为  $129.739^\circ$ 。ATO-Na 的结构中由于钠离子和结晶水的存在。也存在较强的分子内氢键和离子键的相互作用。如  $O(3)-H(3B)\cdots Na(1)$  ( $2.779 \text{ \AA}$ ) 形成分子内氢键,  $O(3)-H(3a)\cdots Na(2)$  间距为  $2.8487(276) \text{ \AA}$ ,  $O(4)-H(4a)\cdots Na(1)$  间距为  $2.6479(219) \text{ \AA}$ ,  $O(5)-H(5b)\cdots Na(1)$  的键角为  $58.747(1984)^\circ$ ;  $N(6)-O(1')\cdots Na(2)$  形成离子键,  $N(1)\cdots Na(2)$  间距为  $2.5718(17) \text{ \AA}$ ,  $N(2)-Na(1)$  间距为  $2.4436(17) \text{ \AA}$ ,  $N(2)-N(1)\cdots Na(2)$  的键角为  $133.862(106)^\circ$ ; 分子内和分子间较强氢键的存在是使这些化合物具有较高的密度和较好稳定性的原因之一(图 2)。

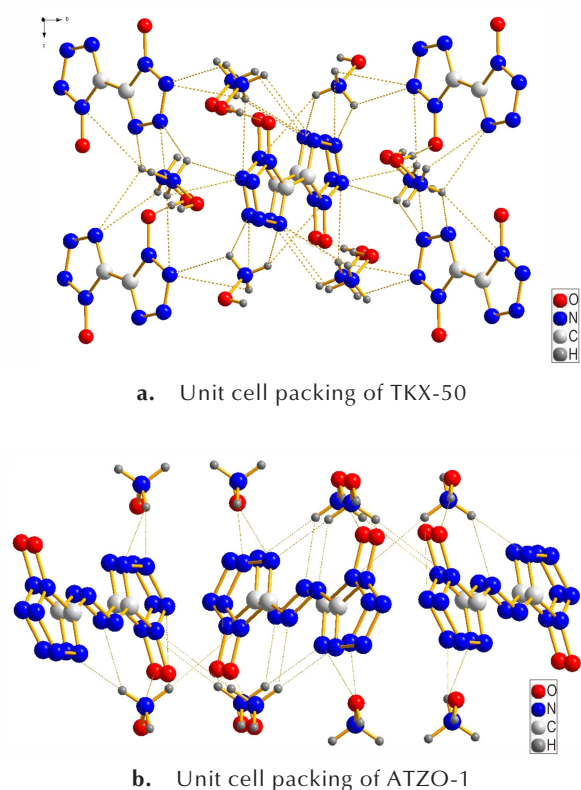


图 2 化合物 TKX-50、ATZO-1 晶体结构中存在大量的分子间氢键

Fig.2 A large number of intermolecular hydrogen bonds observed in crystal packing of TKX-50 and ATZO-1

## 4 $-N=N-$ 和 $-N=N(O)-$ 键对双四唑化合物理化性能的影响

### 4.1 不同联结方式对双四唑化合物的密度和生成热影响

从表 3 可以看出,以不同方式联结的三个化合物中,TKX-50 的密度最高,达到了  $1.918 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。而 ATZO-1 的密度为  $1.778 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,由此可见,偶氮键( $-N=N-$ )的引入不仅没有增加化合物的密度,反而使其密度大为降低。这可能是由于 TKX-50 中的两个四唑环更为紧凑,更有利于与阳离子  $NH_3OH^+$  形成更为紧密的氢键。根据晶体结构分析发现,ATZO-1 和 ATO-Na 由于两个四唑环以  $-N=N-$  和  $-N=N(O)-$  联结,使其结构有所拉伸,远不如 TKX-50 的结构致密,因此他们的密度均低于 TKX-50。ATZO-1 和 ATO-1 的氮含量分别为  $63.63\%$  和  $67.74\%$ ,均高于 TKX-50 ( $59.3\%$ );偶氮键( $-N=N-$ )的引入对于富氧平衡炸药来讲,亦能在一定程度上提高其氧平衡,由 TKX-50 的  $-27.1$  提高到了 ATZO-1 的  $-24.22$ 。

值得注意的是,ATZO-1 的生成热为  $721.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,相比于 TKX-50 的  $432.6 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$  提高了  $289.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,说明偶氮键的引入能够大大提高化合物的生成热。常见含能离子盐阴离子配体,一般为  $NO_3^-$ ,  $ClO_4^-$  或者具有一  $NO_2$ ,  $-N-NO_2$  等基团的多氮化合物,其生成热一般为  $-400\sim 0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。由此可见,以本研究中提到的三个阴离子作为含能离子化合物的离子配体,其生成焓均具有明显的优势。因此,引入偶氮键( $-N=N-$ )或氧化偶氮键( $-N=N(O)-$ )仍然为含能化合物分子设计的一个重要方法。

### 4.2 爆轰性能分析

根据单晶密度和理论计算求得生成热数据,再根据 K-J 方程估算得到的 TKX-50、ATZO-1 和 ATO-1 的爆速爆压如表 4 所示。

由于堆积效应的影响<sup>[7]</sup>,TKX-50 具有的高密度的优势使其具有最高的爆速和爆压数值( $D=9314 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=39.94 \text{ GPa}$ )。偶氮键( $-N=N-$ )或氧化偶氮键( $-N=N(O)-$ )联结的双四唑比直接相连的双四唑化合物具有更高的生成热,但是直接相连的双四唑化合物具有最高的生成热。ATZO-1 ( $D=9009 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=35.74 \text{ GPa}$ ) 和 ATO-1 ( $D=8823 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=34.05 \text{ GPa}$ ) 的爆轰性能低于 TKX-50,因此同样以羟氨盐为阳离子配体,联四唑-1,1'-二氧化物阴离子的爆轰性能最具优势。从表 3 可以看到,TKX-50 的爆轰性能与 HMX

表 4 TKX-50、ATZO-1、ATO-1 和一些常见高能化合物的爆轰性能

Table 4 Properties of TKX-50, ATZO-1, ATO-1 and traditional high energy density materials

compound.	formula	N/%	OB	$T_d/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	HOF/ $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p/\text{GPa}$
TKX-50	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{10}\text{O}_4$	59.3	-27.10	221	1.918	432.6	9314	39.94
ATZO-1	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_4$	63.63	-24.22	190	1.778	721.8	9009	35.74
ATO-1	$\text{C}_2\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_3$	67.74	-32.26	-	1.759	696.3	8823	34.05
TNT <sup>[20]</sup>	$\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_6$	18.50	-74.01	295	1.65	95.3	7455	23.2
RDX <sup>[21]</sup>	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_6$	37.84	-21.62	207	1.806	83.8	8830	35.9
HMX <sup>[22]</sup>	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	37.84	-21.62	287	1.905	105	9144	39.2

Note: Formula is molecular formula; N is nitrogen content; OB is CO<sub>2</sub> oxygen balance;  $T_d$  is decomposition temperature;  $\rho$  is density; HOF is heat of the formation; D is detonation velocity; p is detonation pressure (GPa).

( $D=9144\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=39.2\text{ GPa}$ )相当, ATO-1 的爆轰性能与 RDX ( $D=8830\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=35.9\text{ GPa}$ ) 相当, ATZO-1 则介于两者之间。

### 5 结论

研究了三种基于不同联结方式的双四唑环结构含能离子盐的晶体结构和理化性能。

(1) TKX-50 的双四唑环结构更为紧密, 且其分子内具有强的氢键作用, 因此, 其分子具有最高的晶体密度和爆轰性能, 双四唑环以偶氮键(—N=N—)和氧化偶氮键(—N=N(O)—)拉伸了化合物的结构, 使其密度有所降低。

(2) 偶氮键(—N=N—)和氧化偶氮键(—N=N(O)—)联结的双四唑化合物在一定程度上增加了联四唑化合物的生成热。

(3) 由于具有致密的结构和较高的密度, 双四唑环直接相连的化合物 TKX-50 具最高的爆速和爆压数据( $D=9314\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=39.94\text{ GPa}$ )。

(4) 以偶氮键(—N=N—)和氧化偶氮键(—N=N(O)—)联结的双四唑阴离子 ATZO- 和 ATO- 具有较高的氮含量和高生成热数据, 以其作为含能离子盐的阴离子配体还是具有相当大的优势, 可以作为设计新型的含能离子盐的阴离子配体候选物。

#### 参考文献:

[1] Xu Y G, Li D X, Lin Q H, et al. From  $\text{BTO}_2^-$  to  $\text{HBTO}^-$  insensitive energetic salt: A route to boost energy [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21: 3873–3880.  
 [2] Zhang M, Xu J G, Zhang N N, et al. A highly stable and tightly packed 3D energetic coordination polymer assembled from nitrogen-rich tetrazole derivatives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 13927–13932.  
 [3] Giles I D, DeHope A J, Zuckerman N B, et al. Effect of coun-

ter-ion on packing and crystal density of 5,5'-(3,3'-bi[1,2,4-oxa-diazole]-5,5'-di-yl) bis-(1H-tetra-zol-1-olate) with five different cations s[J]. *Acta crystallographica. Section E, Crystallographic Communications*. 2018, 74(4): 505–513.  
 [4] Guo Y, Gao H X, Twamley B, et al. Energetic nitrogen rich salts of N, N'-bis[1(2)H-tetrazole-amine[J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(19): 2884–2888.  
 [5] Tao G, Guo Y, Parrish D A, et al. Energetic 1,5-diamino-4H-tetrazolium nitro-substituted azolates[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2010, 20(15): 2999–3005.  
 [6] Ye C F, Gao H X, Boatz J A, et al. Polyazidopyrimidines: High-energy compounds and precursors to carbon nanotubes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45(43): 7262–7265.  
 [7] Fischer N, Fischer D, Klaptke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials: The synthesis and characterization of dihydroxylammonium-5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418–20422.  
 [8] 毕福强, 肖川, 许诚, 等. 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐的合成与性能[J]. *含能材料*, 2014, 22(2): 272–273.  
 BI Fu-qiang, XIAO Chuan, XU Cheng, et al. Synthesis and properties of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 272–273.  
 [9] Zhou M N, Chen S S, Wang D X, et al. A comparative study of performance between TKX-50-based composite explosives and other composite explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2019, 37(2): 162–173.  
 [10] 袁朔, 苟兵旺, 郭双峰, 等. 一种新型 CL-20/TKX-50 共晶炸药的制备、表征和性能研究[J]. *火炸药学报*, 2020, 43(2): 167–172.  
 YUAN Shuo, GOU Bing-wang, GUO Shuang-feng, et al. Preparation, characterization and properties of a new CL-20/TKX-50 cocrystal explosive [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2020, 43(2): 167–172.  
 [11] 刘佳辉, 范桂娟, 卢校军, 等. TKX-50 基混合炸药的爆轰及安全性能[J]. *含能材料*, 2019, 27(11): 902–907.  
 LIU Jia-hui, FAN Gui-juan, LU Xiao-jun, et al. Detonation and safety performance of TKX-50 based PBX [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(11): 902–907.  
 [12] 赵廷兴, 田均均, 李磊, 等. 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50) 50 克量级制备放大工艺[J]. *含能材料*, 2014, 22(6): 744–747.

- ZHAO Ting-xing, TIAN Jun-jun, LI Lei, et al. Up-sizing 50 grams-scale synthesis technology of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1,1'-diolate(TKX-50)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2014, 22(6): 744-747.
- [13] 张瑞, 米登峰, 和尚杰, 等. 水热反应工艺条件对5,5'-联四唑-1,1'-二氧羟铵盐晶体尺寸的影响[J]. *精细化工中间体*, 2020, 50(1): 61-65.
- ZHANG Rui, MI Deng-feng, He Shang-ru, et al. Influence of hydrothermal reaction conditions on crystal size of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2020, 50(1): 61-65.
- [14] Fischer D, Klapptke T M, Piercey D G, S et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1 N-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials[J]. *Chemistry A European Journal*, 2013, 19(14), 4602-4613.
- [15] 林秋汉, 李玉川, 汪竹, 等. 5,5'-偶氮四唑-5-氮氧化物钠五水合物的晶体结构及相关理论研究[J]. *北京理工大学学报*, 2014, 34(2): 211-215.
- LIN Qiu-han, LI Yu-chuan, WANG Zhu, et al. Synthesis, crystal structure and relevant theoretical study of 5,5'-azotetrazole-5-oxide pentahydrate [J]. *Transaction of Beijing Institute of Technology*, 2014, 34(2): 211-215.
- [16] 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.
- [17] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23.
- [18] Kamlet M J, Ablard J E. Chemistry of detonations. II. Buffered equilibria [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 36-42.
- [19] Kamlet M J, Dickinson C. Chemistry of detonations. III. Evaluation of the simplified calculational method for chapman-jouguet detonation pressures on the basis of available experimental information [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 43-50.
- [20] Zhang Y, Guo Y, Joo Y H, et al. 3, 4, 5-Trinitropyrazole-based energetic salts [J]. *Chemistry*, 2010, 16 (35) : 10778-10784.
- [21] Díaz, D D, Punna, S, Holzer, P, et al. Click chemistry in materials synthesis. 1. Adhesive polymers from copper-catalyzed azide-alkyne cycloaddition [J]. *J Polym Sci A: Polym Chem*, 42: 4392-4403.
- [22] Wang R, Xu H, Guo Y, 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]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 11904-11905.

## Effects of Three Types of Molecular Connection on Crystal Structures and Energetic Properties of Bis-tetrazolium Compounds

LIN Qiu-han, LI Xin, WANG Peng-cheng, LU Ming

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

**Abstract:** The crystal data of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate (TKX-50), dihydroxylammonium azotetrazole-1, 1'-diolate (ATZO-1), and sodium 5, 5'-azotetrazole-5-oxide pentahydrate (ATO-Na) were analyzed and compared. The effects of the introduction of —N=N— and —N=N(O)— into the structure of bis-tetrazolium molecules was summarized from the micro-level. Results show that the bistetrazole linked from two tetrazolium rings directly has the densest structure among three compounds, the symmetrical and compact structure further make it own the highest crystal density. Based on the Born-Haber cycle and the Hess law, the heat of formation for TKX-50, ATZO-1 and dihydroxylammonium 5, 5'-azotetrazole-5-oxide (ATO-1) were calculated. According to the Kamlet Jacobs formula (K-J equation), detonation parameters of these three compounds were also obtained. By comparison, it could be found that both the introduction of —N=N— and —N=N(O)— bonds can increase the enthalpy of formation for compounds to a certain extent. However, due to the apparent density difference in three crystals, TKX-50 still holds the highest detonation value.

**Key words:** bistetrazole; diazotization; N-oxide; crystal structure; detonation performance

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020094

(责编: 高毅)