

文章编号:1006-9941(2021)08-0732-07

1,2-二(3,3'-二硝氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-基)乙烷及其1,3-丙二铵盐的合成,晶体和性能

潘鹏阳^{1,2},王霆威^{1,2},张祺²,朱顺官¹,张琳¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 以1,4-丁二酸二酰肼为原料,采用“MNNG合环法”一锅直接合成了1,2-二(3,3'-二硝氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-基)乙烷一水合物(**1**),研究了化合物**1**的较优合成工艺。通过化合物**1**与1,3-丙二胺反应得到了1,2-二(3,3'-二硝氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-基)乙烷-1,3-丙二铵盐(**2**),通过X射线单晶衍射分析获得了化合物**2**的单晶结构。采用红外光谱、核磁以及元素分析对化合物**1**和**2**结构进行了表征;利用差示扫描量热法分析了热性能,结果表明**1**和**2**的起始热分解温度分别为184℃和214℃;利用EXPLO5(v6.02)软件模拟计算了化合物**1**和**2**的主要爆轰参数,其中化合物**1**的理论爆速为8602 m·s⁻¹,理论爆压为28.10 GPa,化合物**2**的理论爆速为7740 m·s⁻¹,理论爆压为19.10 GPa;利用BAM感度测试仪进行感度测试,化合物**1**的撞击感度为35 J,摩擦感度为108 N,化合物**2**的撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N。

关键词: 1,2-二(3,3'-二硝氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-基)乙烷;合成;晶体结构;热性能;爆轰性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021092

1 引言

含能材料是现代战争中武器实现发射和毁伤的能量来源,含能材料能量水平的提升能大大提高武器的性能。因此,高能量密度材料一直是含能材料领域不懈的追求目标^[1-7]。但遗憾的是,尽管近年来合成了许多具有很高能量水平的含能材料,但它们都由于感度太高而无法使用^[8-10]。因此,协调感度与能量之间的矛盾是研究人员面临的挑战。

三唑衍生物由于具有高密度,高生成热和高热稳定性而被广泛的研究^[11],许多热稳定性高且低感的含能材料均为三唑衍生物,如5-氨基-3-硝基-1,2,4-三

唑(ANTA)^[12]、5,5'-二硝基-3,3'-偶氮-1,2,4-三唑(DNAT)^[13]、5-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)^[14]。因此,三唑环非常适合作为高能低感化合物的骨架。硝氨基是常见的含能基团,例如当前常见的高性能炸药如RDX和CL-20都含有硝氨基团,它不仅能够提高化合物能量水平,还能形成氢键增强分子稳定性。Klapötke^[15]以三唑基和硝氨基构建了5,5'-二硝氨基-3,3'-联-1*H*-1,2,4-三唑(DNABT),其初始热分解温度为194℃,理论爆速8355 m·s⁻¹,撞击感度3 J,摩擦感度108 N。2011年,Klapötke^[16]在DNABT的三唑环之间引入亚甲基,合成了5,5'-二硝氨基-3,3'-亚甲基-1*H*-1,2,4-三唑(DNBTM)。DNBTM的爆轰性能与DNABT相当,同时初始热分解温度提高到242℃,满足最低热分解温度大于200℃的要求,但感度并未改善(撞击感度1 J)。现阶段工作显示:将唑环之间适当增加碳原子数,能够在保证爆轰性能的情况下,提高化合物的安全性能^[17-19],因此,进一步增加三唑环间的碳链长度或许能够获得更为低感的硝氨基双环三唑类化合物。

本研究以1,4-丁二酸二酰肼为原料,采用“MNNG合环法”^[20-21]一锅直接合成1,2-二(3,3'-二

收稿日期:2021-04-07;修回日期:2021-05-024

网络出版日期:2021-07-02

基金项目:国家自然科学基金资助(21975232)

作者简介:潘鹏阳(1996-),男,硕士,主要从事含能金属配位化合物研究。e-mail:panpy@njust.edu.cn

通信联系人:张琳(1976-),女,副研究员,主要从事共结晶技术和微纳米含能材料应用。e-mail:zhangl@njust.edu.cn

张祺(1983-),男,副研究员,主要从事含能金属配合物的研究。

e-mail:jackzhang531@caep.cn

引用本文:潘鹏阳,王霆威,张祺,等. 1,2-二(3,3'-二硝氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-基)乙烷及其1,3-丙二铵盐的合成,晶体和性能[J]. 含能材料,2021,29(8):732-738.

PAN Peng-yang, WANG Ting-wei, ZHANG Qi, et al. Synthesis, Crystal and Properties of 1,2-Bis(3,3'-dinitroamine-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)ethane and Its 1,3-propanediamine Salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8):732-738. *Chinese Journal of Energetic Materials*, Vol.29, No.8, 2021 (732-738)

含能材料

www.energetic-materials.org.cn

硝氨基-1*H*-1, 2, 4-三唑-5-基)乙烷(**1**)。并以此为基础得到了其衍生物1, 3-丙二铵盐(**2**)的单晶结构, 表征了化合物**1**和**2**的热性能, 感度和定容燃烧热, 用EXPLO5(v6.02)模拟了化合物**1**和**2**的主要爆轰参数。

2 实验部分

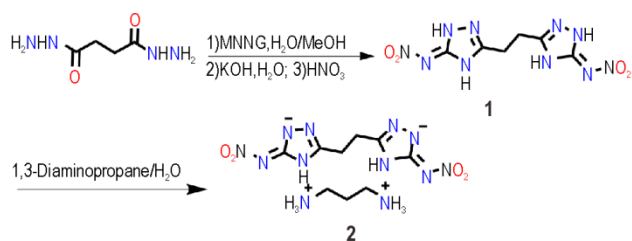
2.1 试剂与仪器

试剂: 1, 4-丁二酸二酰肼, 上海麦克林生化科技有限公司; 1-甲基-3-硝基-1-亚硝基胍(MNNG), 梯希爱(上海)化成工业发展有限公司; 氢氧化钾, 阿拉丁; 无水甲醇, 硝酸, 成都科隆化学品有限公司; 以上试剂均为分析纯。

仪器: 分析天平(METTLER TOLEDO AL204); 磁力搅拌器(Heidolph MR Hei-Mix S); 质谱仪(Agilent Varian 325-LC-MS); 红外分析仪(Nicolet islo); 核磁共振仪(Bruker AVANCE 400)差示扫描量热仪(TGA/DSC2, METTLER TOLEDO STAR[®] system); 粉末密度仪(Micromeritics AccuPyc II 1340); 氧弹热量计(IKA[®] C5000)。

2.2 合成路线

以1, 4-丁二酸二酰肼为原料, 采用“MNNG 合法”一锅直接合成化合物**1**及其衍生物1, 3-丙二铵盐(**2**)的路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthetic route of 1, 2-bis(3, 3'-dinitramino-1*H*-1, 2, 4-triazole-5-yl)ethane and its salt.

2.3 实验过程

2.3.1 1, 2-二(3, 3'-二硝氨基-1*H*-1, 2, 4-三唑-5-基)乙烷一水合物(**1**)的合成

向100 mL三口反应瓶中加入蒸馏水20 mL并以300 r·min⁻¹的转速进行搅拌。准确称量1, 4-丁二酸二酰肼2.16 g(15 mmol)悬浮于反应瓶中。取20 mL甲醇于计量为100 mL的烧杯备用, 称量6.53 g(含水量50%, 45 mmol)MNNG悬浮于备用甲醇液体中(整个过程5 min内完成), 随后将甲醇与MNNG的混合物加入至上述反应瓶中。缓慢升温至100 °C回流反

应3 h。反应结束后, 待反应液冷却至50 °C以下, 加入15 mL KOH(3 mol·L⁻¹)溶液。此时再次将反应液升温至100 °C并回流反应3 h。反应结束后, 自然冷却至室温, 并用HNO₃(或者HCl)调节溶液的pH值至3~4, 此时便有大量白色沉淀生成。将反应瓶放置于2~5 °C的冰箱冷藏1 h, 抽滤掉溶液, 使用无水乙醇洗涤2~3次得到目标产物, 干燥得到白色固体粉末, 收率为93%。

¹H NMR(400 MHz, D₂O)δ: 3.48, 2.86; ¹³C NMR(101 MHz, D₂O)δ: 163.55, 162.45, 27.24; IR(KBr, ν/cm⁻¹): 3529(w), 3442(w), 3208(w), 2946(m), 1620(s), 1564(m), 1497(m), 1442(m), 1381(s), 1312(s), 1260(w), 1090(m), 1000(s), 825(m), 778(m), 703(m), 469(m); MS(ESI), *m/z*: 282.9 [C₆H₇O₄N₁₀]⁻; Anal. calcd for C₆H₁₀O₅N₁₀: C 23.84, H 3.31, N 46.36; Found C 23.44, H 3.39, N 46.28。

2.3.2 1, 2-二(3, 3'-二硝氨基-1*H*-1, 2, 4-三唑-5-基)乙烷-1, 3-丙二铵盐(**2**)的合成

将0.28 g(0.1 mmol)1, 2-二(3, 3'-二硝氨基-1*H*-1, 2, 4-三唑-5-基)乙烷加入20 mL水中, 搅拌, 加热至80 °C, 然后加入0.25 mL(0.1 mmol)1, 3-丙二胺, 溶液立即澄清, 室温下冷却静置12 h后, 过滤, 干燥即可得到白色晶体。

¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 3.44, 2.82, 1.93, 1.91, 1.90, 1.88, 1.86, 1.24, 0.00; ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆)δ: 159.85, 157.45, 36.83, 27.35, 25.97; Anal. calcd for C₉H₂₀N₁₂O₅: C 28.72, H 5.36, N 44.65; Found C 28.44, H 5.39, N 44.18。

2.4 结构测定和性能表征

对化合物**2**晶体进行X射线单晶衍射实验, 在293(2) K温度下, 收集衍射点5792个, 其中独立衍射点3611个(R_{int}=0.0258)。晶体结构直接由程序SHELXS-97和SHELXL-97直接法解出。非氢原子坐标及各向异性热温度因子经全矩阵最小二乘法修正。最终偏差因子R₁=0.0570, wR₂=0.1126, GOF=1.039。

利用差示扫描量热法对化合物**1**和**2**的热稳定性进行了研究。实验条件为氮气氛围, 温度范围50~500 °C, 升温速率10 °C·min⁻¹, 试样量分别为1.53 mg和1.20 mg, 坩埚为氧化铝坩埚。

采用氧弹热量计测量了化合物**1**和**2**在298 K下的定容燃烧热。根据BAM标准测试法对化合物**1**和**2**的撞击感度和摩擦感度进行测定。使用粉末密度仪测试了化合物**1**的密度。

3 结果与讨论

3.1 化合物 1 合成工艺优化

研究了 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})(r)$ 、反应温度 (T) 和时间 (t) 对化合物 1 产率 (a) 的影响, 结果如图 1 所示。

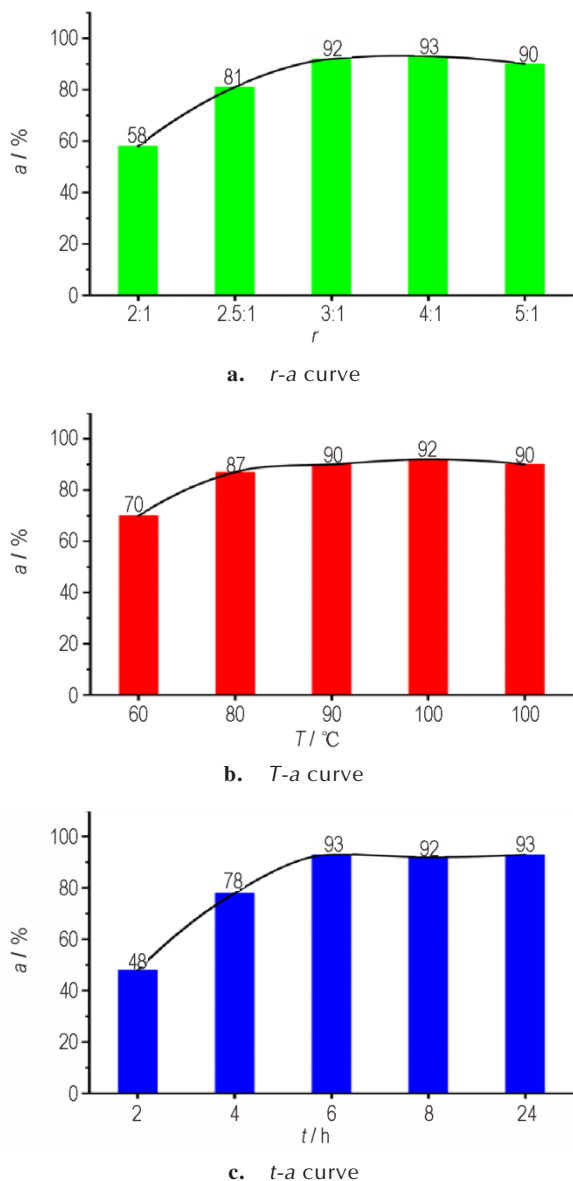


图 1 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 、反应温度和时间对化合物 1 产率的影响

Fig.1 Effects of the materials ratio, temperature and reaction time on the yield of compound 1

在反应温度为 80°C 、反应时间为 8 h 条件下, $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 对化合物 1 产率的影响如图 1a 所示。 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 为 2:1 时正好是二者反应的化学计量比, 此时产率

为 58%。随着 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 从 2:1 增加到 4:1, 产率从 58% 不断提高到 93%, 但当 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 增加到 5:1 时, 产率开始下降。 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 在 3:1 和 4:1 时产率差别很小, 在同时考虑经济成本的情况下, 最终确定 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 为 3:1 时较合适。

在 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 为 3:1, 反应时间 8 h 条件下, 探究了反应温度对化合物 1 的收率影响, 结果见图 1b。当温度从 60°C 上升至 100°C , 收率也随之升高, 至 100°C 时产率最高, 继续升温, 产率开始下降, 因此最佳反应温度为 100°C 。

在 $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 为 3:1, 反应温度为 100°C 的条件下, 探究了反应时间对收率的影响, 结果如图 1c 所示。当反应时间为 2 h 时, 产率仅为 48%, 反应时间从 2 h 到 6 h, 产率增加明显, 但当反应时间延长至 8 h 甚至 24 h 时, 目标产物的产率几乎没有变化。因此, 我们确定最佳反应时间为 6 h。

综上所述, 化合物 1 较优的合成条件为: $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 为 3:1、反应时间 6 h、反应温度 100°C 。

3.2 化合物 2 的单晶结构

化合物 2 晶体的分子结构和晶胞堆积分别见图 2a 和图 2b, 晶体结构数据及精修参数、主要键长、键角以及氢键等数据分别见表 1~4 中。晶体结果分析表明化合物 2 为三斜晶系, $P-1$ 空间群。

如图 2a 所示, 化合物 2 结构中两个三唑环上的氢原子转移到了 1,3-丙二胺的两个氨基上。从表 2 可以看出, $\text{N}(2)-\text{C}(1)$ 和 $\text{N}(6)-\text{C}(9)$ 的键长分别为 1.381 \AA 和 1.374 \AA , 介于 $\text{C}-\text{N}$ 单双键之间, 这说明硝氨基与三唑环之间存在共轭效应, 提高了分子的稳定性。从表 3 可知, $\text{O}(1)-\text{N}(1)-\text{N}(2)-\text{C}(1)$ 、 $\text{N}(2)-\text{C}(1)-\text{N}(5)-\text{C}(2)$ 、 $\text{N}(5)-\text{C}(2)-\text{C}(3)-\text{C}(4)$ 、 $\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{C}(5)-\text{N}(8)$ 、 $\text{N}(8)-\text{C}(6)-\text{N}(9)-\text{N}(10)$ 、 $\text{C}(6)-\text{N}(9)-\text{N}(10)-\text{O}(4)$ 的扭转角分别为 178.309° 、 179.884° 、 176.663° 、 -162.674° 、 177.476° 、 -178.105° , 表明两个硝氨基三唑环各自都位于一个平面之内, 由于连接两个三唑环的亚乙基可以旋转, 导致两个平面之间产生了 16° 夹角; 1,3-丙二胺中 $\text{N}(11)-\text{C}(7)-\text{C}(8)-\text{C}(9)$ 和 $\text{C}(7)-\text{C}(8)-\text{C}(9)-\text{N}(12)$ 的扭转角分别为 -168.817° 和 -68.709° , 显然, 1,3-丙二胺链上的 5 个原子完全不在一个平面上。因此, 较差的共平面性使得整个晶体堆积不紧密, 使得化合物 2 密度较低, 仅

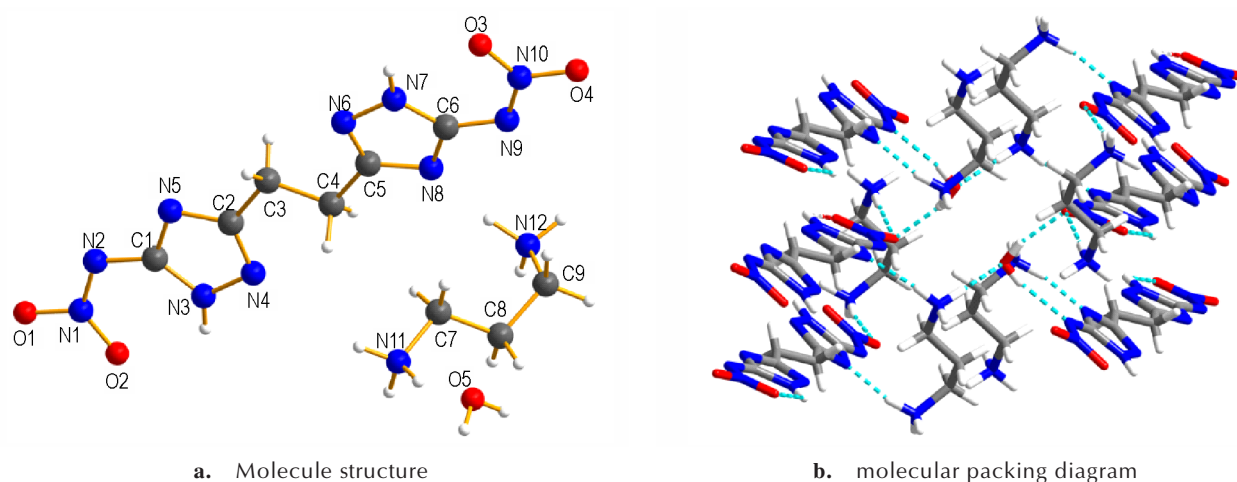


图2 化合物2的分子结构图和晶胞堆积图

Fig.2 Molecule structure and molecular packing diagram of compound 2 (Dash lines indicated intermolecular hydrogenbond interactions)

表1 化合物2的晶体结构数据及精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for compound 2

| item | parameters |
|---|------------------------------|
| Empirical formula | $C_9H_{20}N_{12}O_5$ |
| Formula mass | 376.37 |
| T / K | 293 |
| $A / \text{\AA}$ | 0.71073 |
| Crystal system | triclinic |
| Space group | $P-1$ |
| $A / \text{\AA}$ | 7.7570(9) |
| $B / \text{\AA}$ | 8.0095(6) |
| $C / \text{\AA}$ | 13.8397(11) |
| $V / \text{\AA}^3$ | 797.74(13) |
| Z | 2 |
| $\rho / g \cdot cm^{-3}$ | 1.567 |
| μ / mm^{-1} | 0.129 |
| $F(000)$ | 396 |
| Goodness-of-fit on F^2 | 1.039 |
| Final R indices ($I > 2\sigma(I)$) | $R_1=0.0570$, $wR_2=0.1126$ |
| R indices (all data) | $R_1=0.1005$, $wR_2=0.1396$ |
| Largest diff. peak (hole) / $e \cdot \text{\AA}^{-3}$ | 0.222 (-0.260) |

有 $1.567 g \cdot cm^{-3}$, 由于结构中的1, 3-丙二胺和水不含能, 化合物2对外界刺激表现相对钝感。

晶体中的氢键和氢键数据如图2b和表4所示, 根据经典氢键理论^[22-23], 氢键键长 $d(H \cdots A)$ 应小于 3.200\AA , 键角应大于 110° , 其中键长小于 2.200\AA 时属于强氢键, 反之则为弱氢键。表4中化合物2的绝大部分氢键键长小于 2.200\AA , 键角也大于 110° , 属于强氢键。

b. molecular packing diagram

表2 化合物2的部分键长

Table 2 The partial bond lengths for compound 2

| Bond | Length / \AA | Bond | Length / \AA |
|------------|-----------------------|------------|-----------------------|
| O(1)—N(1) | 1.282(2) | N(5)—C(2) | 1.364(2) |
| O(2)—N(1) | 1.238(2) | N(6)—C(5) | 1.319(3) |
| O(3)—N(10) | 1.246(3) | N(8)—C(5) | 1.365(2) |
| O(4)—N(10) | 1.275(2) | N(7)—C(6) | 1.336(3) |
| N(1)—N(2) | 1.305(2) | N(8)—C(6) | 1.334(3) |
| N(3)—N(4) | 1.370(2) | N(9)—N(6) | 1.374(2) |
| N(6)—N(7) | 1.372(2) | N(11)—C(7) | 1.474(3) |
| N(9)—N(10) | 1.307(3) | N(12)—C(9) | 1.482(3) |
| N(2)—C(1) | 1.381(2) | C(2)—C(3) | 1.492(3) |
| N(3)—C(1) | 1.333(3) | C(3)—C(4) | 1.499(3) |
| N(5)—C(1) | 1.332(2) | C(4)—C(5) | 1.494(3) |
| N(4)—C(2) | 1.314(3) | | |

3.3 热性能

化合物1和2的TG-DSC结果分别如图3a和图3b所示。

从图3a可以看出, 化合物1的质量损失分为两个阶段。TG曲线显示第一阶段从 $105^\circ C$ 到 $120^\circ C$ 质量损失为 5.4% , 同时在DSC曲线上 $107^\circ C$ 处有一个小的吸热峰, 表明该阶段为化合物1失去结晶水的过程 (理论值为 5.9%); 第二阶段从 $184^\circ C$ 开始到 $247^\circ C$, TG曲线显示该阶段质量损失为 44% , 同时DSC曲线上在相同温度区间内有一个放热峰, 峰值温度为 $214^\circ C$ 表明该阶段为化合物1的固相分解过程。

如图3b所示, 化合物2的质量损失同样分为两个阶段。 $50 \sim 130^\circ C$ 为第一阶段, TG曲线显示该阶段质量损失为 4.3% , 对应的DSC曲线在 $125^\circ C$ 有一个吸

表3 化合物2的部分键角和扭转角

Table 3 The partial bond angles and torsion angles for compound 2

| bond | angel / (°) | bond | angel / (°) |
|-----------------|-------------|----------------------|-------------|
| O(1)—N(1)—O(2) | 119.4(13) | O(1)—N(1)—N(2)—C(1) | 178.29(1) |
| O(2)—N(1)—N(2) | 125(15) | N(2)—C(1)—N(5)—C(2) | 179.88(2) |
| N(1)—N(2)—C(1) | 116.5(16) | N(5)—C(2)—C(3)—C(4) | 176.67(2) |
| C(2)—C(3)—C(4) | 113.1(15) | C(3)—C(4)—C(5)—N(8) | -162.67(2) |
| C(3)—C(4)—C(5) | 113.9(2) | N(8)—C(6)—N(9)—N(10) | 177.5(2) |
| C(6)—N(9)—N(10) | 117.1(16) | C(6)—N(9)—N(10)—O(4) | -178.08(2) |
| N(11)—C(7)—C(8) | 113(2) | N(11)—C(7)—C(8)—C(9) | -168.81(2) |
| C(7)—C(8)—C(9) | 112.4(2) | C(7)—C(8)—C(9)—N(12) | -68.73(3) |
| C(8)—N(9)—N(12) | 112.9(2) | | |

表4 化合物2氢键键长与键角

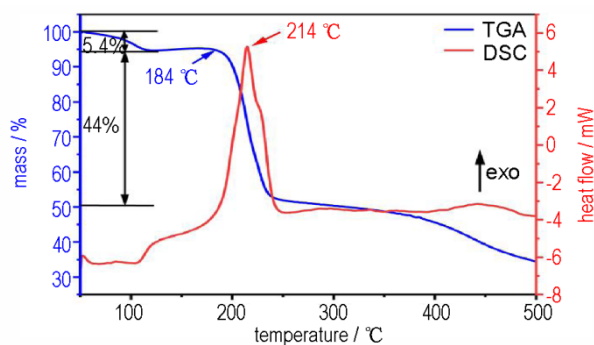
Table 4 Hydrogen bond lengths and bond angles for compound 2

| D—H...A | d/(D—H) /Å | d/(H...A) /Å | d/(D...A) /Å | D—H...A /(°) |
|---------------------|---------------|-----------------|-----------------|-----------------|
| N(3)—H(3)...O(2) | 0.854 | 2.143 | 2.5933 | 112.563 |
| N(5)—H(5B)...O(1) | 0.901 | 1.913 | 2.7887 | 163.549 |
| N(11)—H(11A)...N(5) | 0.929 | 1.989 | 2.8424 | 151.869 |
| N(12)—H(12B)...N(8) | 1.013 | 1.849 | 2.828 | 161.529 |
| N(5)—H(5A)...N(9) | 0.825 | 2.162 | 2.929 | 165.943 |
| N(11)—H(11B)...O(1) | 0.973 | 1.829 | 2.7918 | 169.822 |

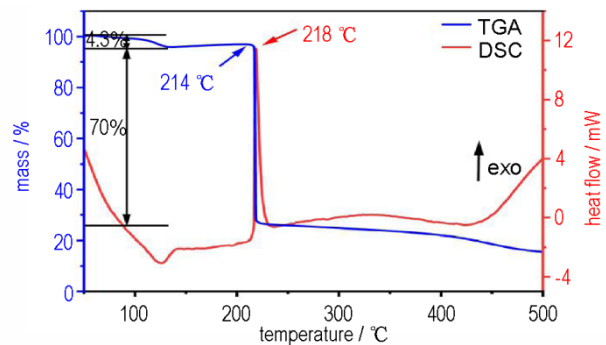
热峰,表明该阶段为化合物2失去结晶水的过程(理论值为4.7%);第二阶段为214~230 °C, TG曲线表明该阶段质量损失为70%,同时DSC曲线该温度区间有一个非常尖锐的放热峰,峰值温度为218 °C,表明该阶段为化合物2的固相分解过程,该分解过程极为迅速且完全。值得注意的是化合物1和2分解峰温均高于200 °C,二者都具有较好的热稳定性。

3.4 爆轰性能

为了评估化合物1和2的爆轰性能,首先由Born-Habe循环^[24]将测得的定容燃烧热(Q_V)转化成固相生成焓(ΔH_f),然后由EXPLO5(v6.02)软件对二者进行爆轰性能参数模拟,结果见表5。



a. TG-DSC curve of compound 1



b. TG-DSC curve of compound 2

图3 化合物1和2的TG-DSC曲线

Fig.3 TG-DSC curve of compounds 1 and 2

表5 DNABT, DNBTM, 化合物1和2的性能参数对比

Table 5 Comparison of properties of DNABT, DNBTM, compounds 1 and 2

| Compound | $\rho^{(1)}$ / g·cm ⁻³ | $T_d^{(2)}$ / °C | $\Delta H_f^{(3)}$ / kJ·mol ⁻¹ | D^4 / m·s ⁻¹ | P^5 / GPa | IS^6 / J | FS^7 / N |
|-----------------------|-----------------------------------|------------------|---|---------------------------|-------------|------------|------------|
| 1 | 1.74 ⁸⁾ | 184 | 395.51 | 8602 | 28.10 | 35 | 108 |
| 2 | 1.57 ⁹⁾ | 214 | -223.12 | 7740 | 19.10 | >40 | >360 |
| DNABT ^[15] | 1.80 | 194 | 405.00 | 8355 | 30.00 | 3 | 108 |
| DNBTM ^[16] | 1.86 | 242 | 358.00 | 8511 | 31.00 | 1 | 60 |

Note: 1) density; 2) decomposition temperature from TG-DSC (heating rate of 10 °C·min⁻¹); 3) standard molar enthalpies of formation; 4) detonation velocity; 5) detonation pressure; 6) impact sensitivity; 7) friction sensitivity; 8) measured powder density; 9) crystal density.

采用BAM标准测试法对化合物1和2的撞击感和摩擦感度进行测定,结果见表5。

如表5所示,将化合物1、化合物2、DNABT和DNBTM的性能参数进行对比。化合物1的理论爆速为 $8602\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,较DNABT($8355\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)和DNBTM($8511\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)有所提升。并且化合物1的撞击感度为35 J,较DNABT和DNBTM的撞击感度(分别为3 J和1 J)大幅降低。因此,通过延长三唑环之间的碳链,化合物1的爆轰性能并没有损失,并且感度得到了极大的改善,这为设计合成高能低感的含能材料提供了一条思路。化合物2撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,这可能是结构中引入了不含能的1,3-丙二胺和水使得其对外界刺激钝感。

4 结论

(1)以1,4-丁二酸二酰肼为原料合成了1,2-二(3,3'-二硝氨基-1H-1,2,4-三唑-5-基)乙烷一水合物(1),优化后的合成工艺为: $n(\text{MNNG}):n(1,4\text{-丁二酸二酰肼})$ 为3:1,反应时间和温度分别为6 h和 $100\text{ }^{\circ}\text{C}$,产率高达93%。

(2)培养并获得了1,2-二(3,3'-二硝氨基-1H-1,2,4-三唑-5-基)乙烷-1,3-丙二铵盐(2)的单晶结构,该晶体属于三斜晶系, $P-1$ 空间群,晶体密度为 $1.57\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,分子间存在多种作用力较强的氢键。

(3)化合物1的初始热分解温度为 $184\text{ }^{\circ}\text{C}$,理论爆速为 $8602\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,理论爆压为28.10 GPa,撞击感度为35 J,摩擦感度为108 N,感度较DNABT和DNBTM明显下降,表明增加两个硝氨基三唑之间的碳链长度确实可以大幅度降低撞击感度。

(4)化合物2的初始热分解温度为 $214\text{ }^{\circ}\text{C}$,理论爆速为 $7740\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,理论爆压为19.10 GPa。撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,表明化合物2是一种非常钝感的含能材料。

参考文献:

- [1] 王伯周. 高能致爆基团构筑新型高能量密度材料策略[J]. 含能材料, 2020, 28(7): 588-590.
WANG Bo-zhou. Synthetic strategies for new high energy density materials based on high energetic explosophoric groups [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 588-590.
- [2] Zhou Y, Gao H, Shreeve J N M. Dinitromethyl groups enliven energetic salts[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(1): 2-15.
- [3] Qian L, Yang H, Xiong H, et al. Low sensitive energetic material based on the combination of furoxan and 1,3,4-oxadiazole structures[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 74-82.
- [4] 田均均, 张庆华, 李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [5] 邓敏智, 王家坡. 高能量密度材料二硝基氧化偶氮呋喃的合成研究[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 56-58.
DENG Min-zhi, WANG Jia-po. Studies on the synthesis of a high energy density material-dinitroazoxyfuran [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 56-58.
- [6] 周诚, 李吉祯, 李祥志, 等. 3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑胍盐晶体结构、热性能及在CMDB推进剂中的应用[J]. 含能材料, 2020, 28(12): 1163-1169.
ZHOU Cheng, LI Ji-zheng, LI Xiang-zhi, et al. Crystal structure, thermal properties of hydrazinium 3,5-dinitroamino-1,2,4-triazole and application in CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(12): 1163-1169.
- [7] 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 triaminoguanidinium salt (TAGAT) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 638-643.
- [8] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino)tetrazole: High sensitivity and superior explosive performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(35): 10299-10302.
- [9] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. Potassium 1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolate: A primary explosive with fast detonation and high initiation power[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(31): 8172-8175.
- [10] He C, Shreeve J M. Potassium 4,5-bis(dinitromethyl) furoxanate: A green primary explosive with a positive oxygen balance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(2): 772-775.
- [11] 李加荣. 唑系含能化合物的特征[J]. 火炸药学报, 1998, 1: 57-58.
LI Jia-rong. Properties of azoles energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1998, 1: 57-58.
- [12] Kien Y L, Storm C B, Hiskey M A, et al. An improved synthesis of 5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazole (ANTA), a useful intermediate for the preparation of insensitive high explosives [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991, 9: 415-428.
- [13] Darren L N, Michael A H, Herbert H H. Synthesis and explosive properties of 5,5'-dinitro-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole (DNAT) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2003, 21(1): 57-62.
- [14] Kien Y L, Lonnie B C, Michael D C. 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 5(1): 27-33.
- [15] Dippold A A, Klapötke T M. Nitrogen-rich bis-1,2,4-triazoles-a comparative study of structural and energetic proper-

- ties [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18 (52) : 16742–16753.
- [16] Dippold A A, Feller M, Klapötke T M. 5, 5'-Dinitrimino-3, 3'-methylene-1*H*-1, 2, 4-bistriazole – a metal free primary explosive combining excellent thermal stability and high performance [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(4): 261–278.
- [17] Wang Q, Shao Y, Lu M. C₈N₁₂O₈: A promising insensitive high-energy-density material [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 6150–6154.
- [18] Lu T, Wang C, Wang G, et al. 1, 2, 4-Oxadiazole-derived polynitro energetic compounds with sensitivity reduced by a methylene bridge [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43 (34): 13330–13333.
- [19] 廖思丞, 邓沐聪, 宋思维, 等. 3,3'-双(2-硝胺基-1,3,4-噁二唑-4-基)-5,5'-联-1,2,4-噁二唑及其含能离子盐的合成及性能 [J]. *含能材料*, 2020, 28(7): 632–637.
LIAO Si-cheng, DENG Mu-cong, SONG Si-wei, et al. Synthesis and properties of 3, 3'-bis (2-nitroamino-1, 3, 4-oxadiazol-4-yl)-5, 5'-linked-1, 2, 4-oxadiazole and its energetic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 632–637.
- [20] Xu Z, Cheng G, Yang H, 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.
- [21] Efimova T P, Ozerova T A, Belik L V, et al. New representatives of nitroamine-containing 1, 2, 4-triazoles: synthesis and structure [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2013, 83 (9): 1564–1571.
- [22] Steiner T. The hydrogen bond in the solid state [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41: 48–76.
- [23] Desiraju G R. The C—H...O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1996, 29(9): 441–449.
- [24] 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.

Synthesis, Crystal and Properties of 1,2-Bis(3,3'-dinitroamine-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)ethane and Its 1,3-propanediamine Salt

PAN Peng-yang^{1,2}, WANG Ting-wei^{1,2}, ZHANG Qi², ZHU Shun-guan¹, ZHANG Lin¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Using 1,4-dihydrazide succinate as raw material, 1,2-bis(3,3'-dinitroamine-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)ethane monohydrate (**1**) was synthesized by the one-pot “MNNG ring method”. And the synthetic conditions of this reaction were carefully optimized. The corresponding 1,3-propanediamine salt (**2**) was obtained through the reaction of compound **1** and 1,3-propanediamine. The detailed single crystal structure of compound **2** was determined by X-ray single crystal diffraction. FT-IR, NMR and elementary analysis were used to characterize the structures of compounds **1** and **2**. Moreover, the thermal properties of compounds **1** and **2** have been studied by TG-DSC. The results showed that the initial decomposition temperature of compounds **1** and **2** are 184 °C and 214 °C, respectively. The main detonation parameters of compounds **1** and **2** were calculated by using EXPLO5 (v6.02) software. The calculated detonation velocity of compound **1** is 8602 m·s⁻¹ and its calculated detonation pressure is 28.10 GPa. For compound **2**, the calculated detonation velocity and detonation pressure are 7740 m·s⁻¹ and 19.10 GPa, respectively. Furthermore, their mechanical sensitivities were tested by BAM sensitivity test. The impact sensitivity of compound **1** is 35 J and its friction sensitivity is 108 N. The impact sensitivity of compound **2** is greater than 40 J, and its friction sensitivity is more than 360 N.

Key words: 1,2-bis(3,3'-dinitroamine-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl)ethane; synthesis; crystal structure; thermal properties; detonation performance

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021092

(责编:高毅)