

文章编号:1006-9941(2022)02-0096-07

五唑羟胺/盐酸羟胺共晶化合物的合成、晶体结构和性能

袁媛¹,侯天阳¹,李冬雪²,许元刚¹,陆明¹

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 以五唑银盐(或五唑羟胺盐)和盐酸羟胺为原料,设计并合成了一种新型的基于五唑阴离子的含能共晶化合物($\text{NH}_3\text{OH}^+\text{N}_5^-$)₂· $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{Cl}^-$ · H_2O 。采用单晶X-射线衍射分析(XRD)、傅里叶红外光谱(IR)和元素分析对该化合物的结构进行了表征,晶体属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数为 $a=3.8390(6)$ Å, $b=14.665(2)$ Å, $c=21.975(3)$ Å, $V=1236.4(3)$ Å³, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=92.034(3)^\circ$, $Z=1$, $D_c=1.589$ g·cm⁻³。利用差示扫描量热仪(DSC)和热失重分析仪(TG)对($\text{NH}_3\text{OH}^+\text{N}_5^-$)₂· $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{Cl}^-$ · H_2O 的热稳定性进行了研究,结果显示其初始分解温度约为95.6 °C,热稳定性良好。通过EXPLO5计算其爆速为8260 m·s⁻¹,爆压为23.79 GPa。该共晶化合物具有较低的撞击和摩擦感度($IS>40$ J; $FS>360$ N),盐酸羟胺的共结晶大大降低了 $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{N}_5^-$ 的机械感度。

关键词: 含能材料;五唑负离子;含能共晶;合成;晶体结构

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021282

1 引言

多氮含能材料作为一类重要的高能量密度材料(HEDMs)在军事上有巨大的应用潜力,而全氮含能化合物更是由于其环境友好的特性引起了广泛关注,这种全部由N—N和N=N组成的化合物在分解时可以释放大量的能量,且分解产物只有对环境无害的N₂^[1-3]。随着人们对高能量高性能的期望不断提升,五唑阴离子(*cyclo-N₅⁻*)结构被寄予厚望,但稳定的五唑化合物的合成一直没有进展。直到2017年,南京理工大学首次成功合成了在室温下稳定存在的五唑阴离子盐(N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl^[4]和[Na(H₂O)(N₅)]·2H₂O^[5],*cyclo-N₅⁻*的分解温度超过100 °C,表明其具有良好的热稳定性。自此以后,五唑及其衍生物的合成研究进入一个新的阶段。

五唑环(*cyclo-N₅⁻*)作为一个带负电的阴离子结构,可以与过渡金属阳离子通过 η - σ 键结合成稳定的配合物,因此许多五唑金属盐被陆续合成和报道,这些金属阳离子有Na⁺,Fe²⁺,Co²⁺,Mg²⁺,Mn²⁺,Zn²⁺,K⁺,Ag⁺,Ba²⁺和Li⁺等^[6-11]。但是由于大部分五唑金属盐的能量有限,因此研究热点逐渐转向了五唑非金属盐。五唑含能非金属盐的合成方法均为复分解反应,即含氮阳离子和不同的五唑金属盐中的金属阳离子(如Na⁺、Mg²⁺、Ag⁺和Ba²⁺等)进行离子交换。从首批含*cyclo-N₅⁻*的非金属盐DABTT²⁺(N₅⁻)₂,Gu⁺N₅⁻和Oxahy⁺N₅⁻等^[12]被成功合成以后,各种类型的含能非金属阳离子与*cyclo-N₅⁻*成功配对,包括NH₄⁺、NH₂NH₃⁺、NH₃OH⁺、(NH₂)₂C=NH₂⁺(胍离子)以及结构更为复杂的多氮含能阳离子^[13-16]。

除含能离子盐外,含能共晶化合物由于性能方便调控的优势而受到广泛关注,成为平衡含能材料能量与安全性的有效途径之一^[17]。在五唑金属盐和五唑非金属盐被大量合成和研究的同时,关于五唑共晶的报道却非常少。已合成的五唑共晶如图1所示,2020年张庆华^[18]等首先合成了具有高氧平衡(-22.86%基于CO₂)的NH₄N₅·0.5H₂O₂,该共晶化合物的计算爆速(8.938 km·s⁻¹)、爆压(26.4 GPa)和比冲(259.97 s)都远高于无水NH₄N₅(爆速:8.922 km·s⁻¹;

收稿日期: 2021-10-22; 修回日期: 2021-11-06

网络出版日期: 2021-11-17

基金项目: 国家自然科学基金资助(21975127,22135003,22105102)

作者简介: 袁媛(1996-),女,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:1195892878@qq.com

通信联系人: 许元刚(1991-),男,教授,主要从事多氮含能化合物合成及应用研究。e-mail:yuangangxu@163.com

陆明(1963-),男,教授,主要从事含能材料设计合成及应用研究。e-mail:luming@njust.edu.cn

引用本文: 袁媛,侯天阳,李冬雪,等. 五唑羟胺/盐酸羟胺共晶化合物的合成、晶体结构和性能[J]. 含能材料,2022,30(2):96-102.

YUAN Yuan, HOU Tian-yang, LI Dong-xue, et al. Synthesis, Crystal Structure and Properties of an Energetic Cocrystal of Hydroxylammonium Pentazolate/Hydroxylamine Hydrochloride[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(2):96-102.

爆压: 24.8 GPa; 比冲: 225.39 s), 随后五唑共晶 HTATOT⁺N₅⁻·TATOT 和 NH₄⁺N₅⁻·1/6NH₄Cl^[19-20] 的合成、晶体结构和表征被报道, 这些共晶的能量性能或者稳定性有所提升, 因此五唑共晶的设计合成成为很有前景的研究方向。

本研究以性能突出的五唑羟胺盐为共晶前驱体, 以盐酸羟胺为共晶配体, 合成了五唑羟胺与盐酸羟胺

的含能共晶, 采用溶剂挥发法得到了单晶, 利用 X-射线单晶衍射仪对共晶结构进行了分析; 采用 Hirshfeld 表面、2D 指纹图及非共价键分析 (NCI) 分析了含能共晶中的弱相互作用; 采用差示扫描量热仪 (DSC) 和热重分析仪 (TG), 研究了共晶的热稳定性; 利用感度仪进行了摩擦和撞击感度测试; 利用 EXPLO5 软件预估了爆轰性能。

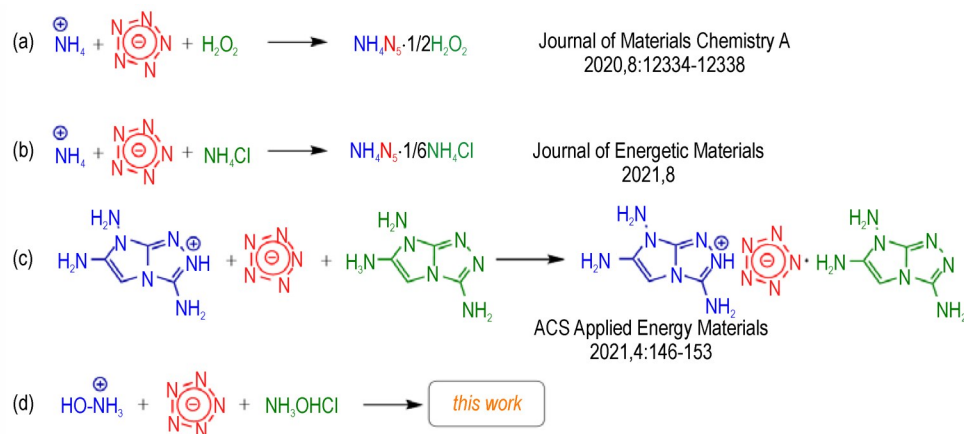


图 1 五唑共晶的合成

Fig. 1 The syntheses of co-crystals of cyclo-N₅⁻

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

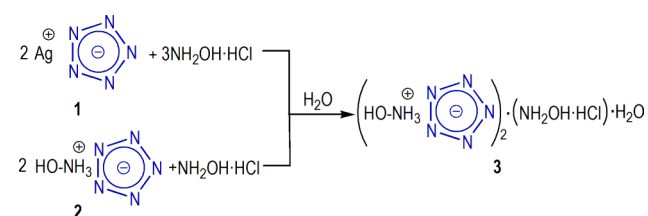
试剂: 根据参考文献所报道的合成路线获得五唑银和五唑羟胺盐^[11], 其他所需原料包括盐酸羟胺 (萨恩化学技术有限公司)、甲醇 (南京化学试剂有限公司)、乙腈 (南京化学试剂有限公司) 等均为分析纯。

仪器: Nicolet IS-10 型傅里叶变换红外光谱仪 (美国赛默飞世尔公司); SMART APEX II X-射线单晶衍射仪 (德国 Bruker 公司); DSC823e 差示扫描量热仪 (瑞士 Mettler Toledo 公司); TGA/SDTA851E 热失重分析仪 (瑞士 Mettler Toledo 公司)。

2.2 实验部分

2.2.1 合成路线

以五唑银 (1) 或五唑羟胺 (2) 和盐酸羟胺为原料合成化合物 3, 合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of compound 3

2.2.2 合成过程

方法 a: 将 AgN₅ (197.0 mg, 1 mmol) 加入到蒸馏水 (15 mL) 中搅拌形成悬浮液, 并将最小量的羟胺水溶液滴加到其中, 反应至澄清。然后将含有 NH₂OH·HCl (104.2 mg, 1.5 mmol) 的水溶液 (10 mL) 逐滴滴入上述的溶液中。将混合物在 25 °C 下搅拌 0.5 h, 然后过滤沉淀物, 并减压蒸馏滤液以得到所需产物, 产量为 125.8 mg, 收率为 75 %。将产物溶于甲醇, 自然挥发溶剂后可以得到化合物 3 的单晶。

方法 b: 将 NH₃OH⁺N₅⁻ (124 mg, 1 mmol) 和 NH₂OH·HCl (34.8 mg, 0.5 mmol) 的混合物添加到 10 mL 甲醇/乙腈 (体积比为 1:1) 中, 在室温下搅拌直到所有固体完全溶解。将溶液过滤后在室温下缓慢蒸发, 从而得到了无色的化合物 3, 产量为 136.5 mg, 收率为 86 %。T_d(onset): 95.6 °C; IR (ATR, ν/cm⁻¹): 2920, 2723, 1615, 1514, 1220, 989, 701; Anal. calcd for H₁₄O₄N₁₃Cl (295.649): H 4.77, N 61.59; Found H 4.85, N 61.66。

注意: 虽然在合成过程中并没有发生爆炸或者其他危险, 但是由于五唑的衍生物仍是具有潜在爆炸性的含能化合物, 实验时必须避免使用金属药匙或器皿。并且合成的过程须控制为小药量范围, 操作须在

安全防护罩中进行, 并且须佩戴耳塞, 穿戴防护手套、面罩、防护眼镜和实验服。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

化合物 **3** 的 CCDC 号为 1888532, 其晶体数据列于表 1 中, 键长、键角、二面角和氢键数据列于表 2~表 4。化合物 **3** 的分子结构如图 2 所示, 该晶体是 $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{N}_5^-$ 、 $\text{NH}_3\text{OH}^+\text{Cl}^-$ 和 H_2O 以计量比 2:1:1 形成的共晶, 属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群, 一个不对称单元由两个五唑羟胺、一个盐酸羟胺和一个水分子组成, 单个晶胞中含有四个分子, 100 K 时的晶体密度为 $1.589 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 略高于化合物 **2** 的二水合物的晶体密度 ($1.491 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}@173 \text{ K}^{[11]}$)。每个分子中两个五唑环的键长不尽相同, 其中五唑阴离子环

表 1 化合物 **3** 的晶体数据

Table 1 Crystallographic data for compound **3**

parameter	value
empirical formula	$\text{Cl}_4\text{H}_{56}\text{N}_{52}\text{O}_{16}$
formula mass	1182.76
temperature / K	100
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	3.8390(6)
$b / \text{Å}$	14.665(2)
$c / \text{Å}$	21.975(3)
$\alpha / (^\circ)$	90
$\beta / (^\circ)$	92.034(3)
$\gamma / (^\circ)$	90
$V / \text{Å}^3$	1236.4(3)
Z	1
$D_c / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.589
μ / mm^{-1}	0.347
$F(000)$	616.0
crystal size / mm^3	0.19×0.15×0.12
radiation	$\text{MoK}_\alpha (\lambda=0.71073)$
2θ range for data collection / $(^\circ)$	3.34 to 55.444
index ranges	$-4 \leq h \leq 5, -17 \leq k \leq 19, -28 \leq l \leq 28$
reflections collected	10939
independent reflections	2853 [$R_{\text{int}}=0.0273, R_{\text{sigma}}=0.0253$]
data / restraints / parameters	2853/39/192
goodness-of-fit on F^2	1.086
final R indexes [$I >= 2\sigma(I)$]	$R_1=0.0258, wR_2=0.0653$
final R indexes [all data]	$R_1=0.0280, wR_2=0.0662$
largest diff. peak/hole / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.24/-0.23

表 2 化合物 **3** 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and angles of compound **3**

parameter	bond length (Å)/angle ($^\circ$)
O(1)—N(13)	1.4088(13)
O(2)—N(12)	1.4183(12)
N(2)—N(3)	1.3157(14)
N(4)—N(5)	1.3182(15)
N(6)—N(10)	1.3216(14)
N(8)—N(9)	1.3198(14)
O(4)—N(11)	1.4144(12)
N(1)—N(2)	1.3210(14)
N(1)—N(5)	1.3183(14)
N(3)—N(4)	1.3248(14)
N(6)—N(7)	1.3198(13)
N(7)—N(8)	1.3234(14)
N(9)—N(10)	1.3206(14)
N(5)—N(1)—N(2)	108.34(10)
N(2)—N(3)—N(4)	107.70(10)
N(5)—N(4)—N(3)	108.35(10)
N(4)—N(5)—N(1)	107.58(10)
N(7)—N(6)—N(10)	108.21(9)
N(3)—N(2)—N(1)	108.03(9)
N(6)—N(7)—N(8)	107.48(10)
N(9)—N(8)—N(7)	108.56(9)
N(8)—N(9)—N(10)	107.58(9)
N(9)—N(10)—N(6)	108.17(9)

表 3 化合物 **3** 的部分二面角

Table 3 Selected dihedral angles of compound **3**

dihedral	angle/ $(^\circ)$
N(1)—N(2)—N(3)—N(4)	0.048
N(2)—N(3)—N(4)—N(5)	-0.099
N(3)—N(4)—N(5)—N(1)	0.111
N(4)—N(5)—N(1)—N(2)	-0.082
N(5)—N(1)—N(2)—N(3)	0.021
N(6)—N(7)—N(8)—N(9)	-0.022
N(7)—N(8)—N(9)—N(10)	-0.083
N(8)—N(9)—N(10)—N(6)	0.156
N(9)—N(10)—N(6)—N(7)	-0.171
N(10)—N(6)—N(7)—N(8)	0.119

(N(1)—N(5)) 的 N—N 键键长分别为: 1.3210, 1.3157, 1.3248, 1.3182 Å 和 1.3183 Å (表 2); 而另一个五唑环(N(6)—N(10)) 的 N—N 键键长分别为 1.3198, 1.3234, 1.3198, 1.3206 Å 和 1.3216 Å (表 2), N—N 键的平均键长为 1.3202 Å, 比化合物 **2** 的平均键长 (1.3152 Å)^[11] 稍长。根据表 3 可观察到两个五唑环最大的扭转角分别为 0.111°(N(3)—N(4)—N(5)—N(1)) 和

表 4 化合物 3 中氢键的键长和键角

Table 4 Hydrogen bond lengths and angles of compound 3

D—H...A	$d(D-H)/\text{Å}$	$d(H-A)/\text{Å}$	$d(D-A)/\text{Å}$	$\angle DHA/(\text{°})$
O(1)—H(1)...N(8)	0.84	1.88	2.7062(13)	167
O(2)—H(2)...N(2)	0.84	1.94	2.7727(14)	173
O(3)—H(3A)...N(6)	0.85	2.03	2.8286(13)	156
O(3)—H(3B)...N(1)	0.852(16)	1.950(16)	2.7936(14)	170.7(17)
O(4)—H(4)...O(3)	0.847(15)	1.790(15)	2.6326(13)	173.6(17)
N(11)—H(11A)...O(3)	0.87	2.13	2.9021(13)	149
N(11)—H(11B)...N(10)	0.87	2.10	2.9359(14)	162
N(11)—H(11C)...Cl(1)	0.871(14)	2.330(15)	3.1269(11)	152.3(13)
N(12)—H(12A)...N(9)	0.86	2.16	2.9844(15)	160
N(12)—H(12B)...N(7)	0.86	2.14	2.9793(15)	165
N(12)—H(12C)...Cl(1)	0.905(14)	2.280(14)	3.1728(12)	169.0(13)
N(13)—H(13A)...N(4)	0.87	2.05	2.8991(15)	167
N(13)—H(13B)...Cl(1)	0.86	2.24	3.0991(12)	170
N(13)—H(13C)...O(1)	0.860(15)	2.505(15)	3.0329(15)	120.4(12)
N(13)—H(13C)...N(3)	0.860(15)	2.102(15)	2.8912(15)	152.2(14)

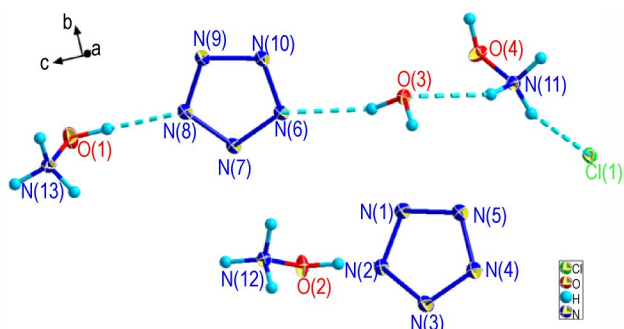


图 2 化合物 3 的分子结构图

Fig.2 Crystal structure of compound 3

$-0.171^\circ(N(9)-N(10)-N(6)-N(7))$,由此可知分子内两个五唑环不完全是平面构型,这与大部分五唑非金属盐类似。因为五唑非金属盐没有 $[Na(H_2O)(N_5)] \cdot 2H_2O$, $[M(H_2O)_4(N_5)_2] \cdot 4H_2O$ ($M=Mn, Fe, Co, Zn$)等金属盐(其中五唑环的扭转角均为 0°)的规则结构,所以很难保持其纯平面结构。但化合物 3 的平面性优于化合物 2(五唑环的最大扭转角为 0.29°)。

化合物 3 的晶胞堆积图如图 3 所示,晶体中五唑阴离子与羟胺阳离子和水分子通过氢键进行连接,且五唑环的氮原子仅作为氢键的受体,羟胺阳离子中所有的氧原子和氮原子作为氢键的给体,水分子既是氢键受体也是氢键给体。从表 4 可以发现,分子内氢键的长度均比范德华半径($r_w(N)+r_w(N)=3.20 \text{ Å}$)之和短,由此,形成了一个强大的氢键网络。

3.2 弱相互作用分析

Hirshfeld 表面是以晶体的电荷分布为依据,球形

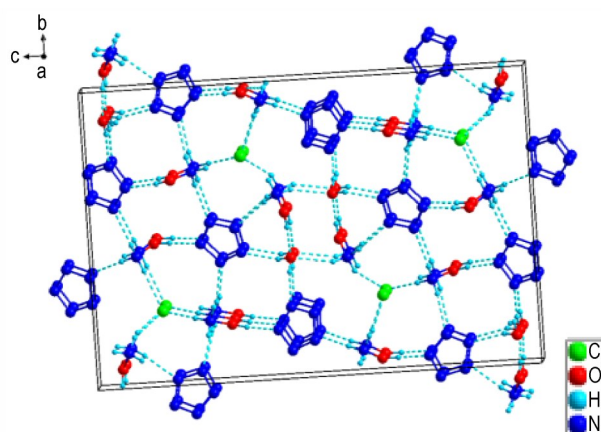


图 3 化合物 3 的晶胞堆积图(氢键用蓝色虚线表示)

Fig.3 Crystal stacking diagram of compound 3 (blue dashed lines indicate hydrogen bonds)

原子电荷密度总和为 0.5 的等值面,可以识别特定区域晶体的分子间相互作用^[21]。为了研究 $cyclo-N_5^-$ 的弱相互作用情况,通过 CrystalExplorer 17.5 软件^[21]计算了化合物 3 中两种 $cyclo-N_5^-$ 的 Hirshfeld 表面,如图 4 所示。可以看出,两种 $cyclo-N_5^-$ 的 Hirshfeld 表面都呈平板状,强的 N—H 相互作用(氢键)均分布在板的侧面。一种 $cyclo-N_5^-$ 作为氢键受体与三个羟胺离子和一个水分子形成四个氢键(两个 N—H...N、两个 O—H...N);而另一种 $cyclo-N_5^-$ 作为氢键受体与四个羟胺离子和一个水分子形成五个氢键(三个 N—H...N、两个 O—H...N)。这些强氢键作用体现在指纹图左下角的锋利“长钉”区域,它们的占比高达 82.2% 和 76.1%,居于主导地位。其他作用力主要包括 N—N

(13.3%, 16.7%)和N—O(4.5%, 6.2%)作用力,其中N—N相互作用主要体现为相邻 $cyclo-N_5^-$ 环之间的 $\pi-\pi$ 堆积。

通过 Multiwfn 软件^[22]对化合物 3 晶胞中的 4 个分子进行非共价相互作用(NCI)分析,如图 5 所示,这些弱相互作用在非共价相互作用的计算结果中更加直观。图中蓝色表示强的吸引作用,绿色表示弱相互作用

用,可以看出, $cyclo-N_5^-$ 与羟胺离子以及水与羟胺离子之间的相互作用呈深蓝色的饼状,表示它们之间存在强氢键作用;氯离子与羟胺离子以及水与 $cyclo-N_5^-$ 之间的相互作用呈浅蓝色的饼状,表示它们之间存在一般的氢键作用。相邻 $cyclo-N_5^-$ 环之间存在形状不规则的黄绿色片状区域,说明存在 $\pi-\pi$ 相互作用,这与 Hirshfeld 表面的分析结果相吻合。

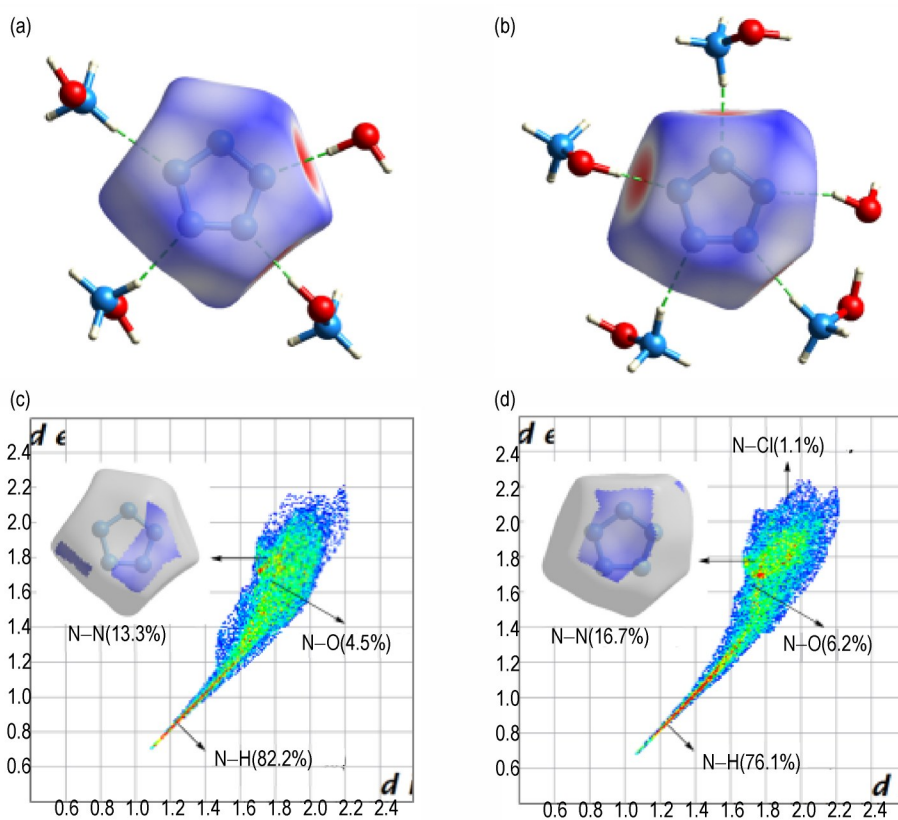


图 4 (a、b)化合物 3 中两种 $cyclo-N_5^-$ 的 Hirshfeld 表面;(c、d)化合物 3 中两种 $cyclo-N_5^-$ 的二维指纹图及原子间相互作用的比例(图中的 Hirshfeld 表面表示 N—N 相互作用)

Fig. 4 (a, b) Hirshfeld surfaces of the two kinds of $cyclo-N_5^-$ in compound 3; (c, d) The 2D fingerprints of the two kinds of $cyclo-N_5^-$ in compound 3 and the individual atomic contacts percentage (the Hirshfeld surfaces represent N—N interactions)

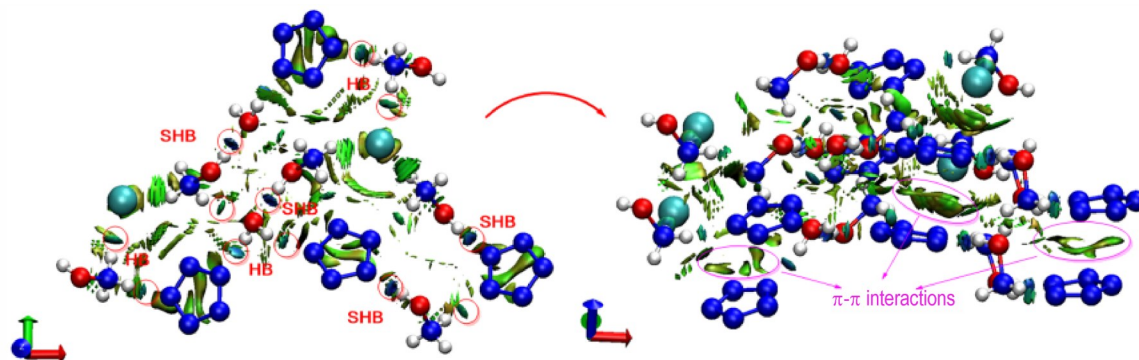


图 5 化合物 3 的非共价相互作用(包括氢键和 $\pi-\pi$ 相互作用)分析(蓝色:强吸引力;绿色:弱相互作用;红色:强排斥;SHB:强氢键;HB:氢键)

Fig. 5 Noncovalent interactions analyses, including hydrogen bonds and $\pi-\pi$ interactions for 3 (blue: strong attraction; green: weak interaction; red: strong repulsion; SHB: strong hydrogen bond; HB: hydrogen bond)

3.3 热稳定性能

采用TG和DSC对化合物3的热稳定性能进行了测试(样品量为0.3 mg,温度范围为50~300 °C,升温速率为5 °C·min⁻¹,氮气流速为30 mL·min⁻¹),实验结果如图6所示。在DSC曲线中观察到两个吸热峰和一个放热峰,第一个吸热峰的峰值温度为87.0 °C,对应结晶水的失去;放热峰的峰值温度为96.7 °C,对应cyclo-N₅⁻的分解;第二个吸热峰的峰值温度为111.2 °C,对应分解产生的叠氮酸的挥发。从

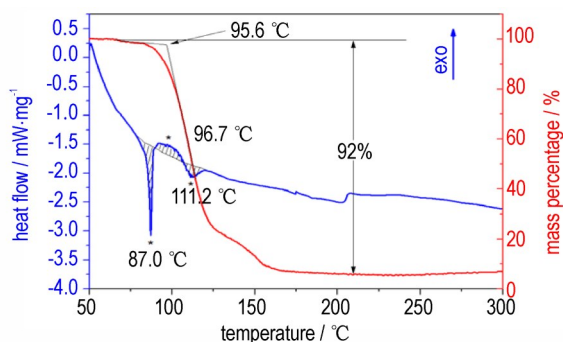


图6 化合物3的DSC和TG图

Fig.6 DSC and TG curves of compound 3

表5 化合物2和3的理化性质和能量性能

Table 5 Physiochemical properties and energetic properties of compounds 2 and 3

Comp.	ρ^1 / g·cm ⁻³	$\Delta H_f^{2)}$ / kJ·mol ⁻¹ / kJ·g ⁻¹	D^3 / m·s ⁻¹	p^4 / GPa	IS ⁵⁾ / J	FS ⁶⁾ / N	$T_d^{7)}$ / °C
2	1.601/1.636(153 K) ^[13]	327.6/3.15	9473	32.60	5.5	50	105.5
3	1.543/1.589(100 K)	91.85/0.31	8260	23.79	>40	>360	95.6
RDX ^[11]	1.806	80.0/0.36	8795	34.90	7.4	120	204

Note: 1) Density at 298 K, recalculated from low-temperature X-ray densities $\{\rho = \rho_l / [1 + 1.5 \times 10^{-4} (298 - T)]\}$. Values after slashes are crystal densities. 2) Heat of formation calculated in the solid state. 3) Detonation velocity calculated using EXPLO5. 4) Detonation pressure calculated using EXPLO5. 5) Impact sensitivity. 6) Friction sensitivity. 7) Decomposition temperature (onset temperature from TG at heating rate of 5 °C·min⁻¹).

4 结论

(1)以五唑银盐(或五唑羟胺盐)和盐酸羟胺为原料,通过两种合成路线获得了五唑含能共晶化合物(NH₃OH⁺N₅⁻)₂·NH₃OH⁺Cl⁻·H₂O,并用单晶衍射、红外、热重、差示扫描量热和元素分析等对目标化合物的结构和性能进行了表征。

(2)用溶剂挥发法培养了化合物(NH₃OH⁺N₅⁻)₂·NH₃OH⁺Cl⁻·H₂O的单晶,该晶体属于单斜晶系,为P2₁/n空间群,计算得到其晶体密度为1.589 g·cm⁻³(100 K),分子间通过强大的氢键网络和 π - π 相互作用形成稳定的结构。

(3)化合物(NH₃OH⁺N₅⁻)₂·NH₃OH⁺Cl⁻·H₂O的

TG曲线可以观察到,在90~150 °C范围内有一大一小两段相连的质量损失过程,质量总损失达90%以上。化合物3的分解过程与文献[11-13]报道的cyclo-N₅⁻的非金属盐的热分解过程非常相似。

3.4 爆轰性能和感度

化合物2的晶体密度换算到298 K为1.601 g·cm⁻³(表5),通过Born-Haber循环^[23]计算其生成热为327.6 kJ·mol⁻¹,能量性能通过EXPLO5^[24]计算得爆速为9473 m·s⁻¹,爆压为32.6 GPa。化合物2与盐酸羟胺和水形成共晶化合物3之后,密度降低为1.543 g·cm⁻³(298 K),其生成热计算值仅为91.85 kJ·mol⁻¹,通过EXPLO5^[24]计算其爆速为8260 m·s⁻¹,爆压为23.79 GPa。与其前驱体2相比,共晶化合物3的爆速降低了12.8%,而其爆压降低了27.0%。如果可通过重结晶或其他手段得到无结晶水的(NH₃OH⁺N₅⁻)₂·NH₃OH⁺Cl⁻共晶化合物,则其能量性能有望超过RDX。

根据BAM标准测试法^[25]测定化合物3的撞击感度和摩擦感度,结果显示其撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N。非含能组分盐酸羟胺和水使得化合物3的机械感度很低。

计算爆速为8260 m·s⁻¹,爆压为23.79 GPa;DSC放热峰的峰温为96.7 °C;撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,是一种钝感的共晶含能材料。

参考文献:

- [1] 李玉川, 庞思平. 全氮型超高能含能材料研究进展[J]. 火炸药学报, 2012, 35(1): 1-8.
LI Yu-chuan, PANG Si-ping. Progress of all-nitrogen ultra-high-energetic materials[J]. Chinese Journal of Explosive & Propellants, 2012, 35(1): 1-8.
- [2] 卢艳华, 何金选, 雷晴, 等. 全氮化合物研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 2(3): 28-34.
LU Yan-hua, HE Jin-xuan, LEI Qing, et al. Research progress in all-nitrogen compounds[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 2(3): 28-34.
- [3] Zarko V E. Searching for ways to create energetic materials based on polynitrogen compounds (review)[J]. Combustion Explosion & Shock Waves, 2010, 46(2): 121-131.

- [4] Zhang C, Sun C, Hu B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo-N₅⁻* in (N₅)₆(H₂O)₃(NH₄)₄Cl [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374–376.
- [5] Xu Y, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78–81.
- [6] Xu Y, Wang P, Lin Q, et al. A carbon-free inorganic-metal complex consisting of an all-nitrogen pentazole anion, a Zn (II) cation and H₂O[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(41): 14088–14093.
- [7] Zhang C, Yang C, Hu B, et al. A symmetric Co(N₅)₂(H₂O)₄·4H₂O high-nitrogen compound formed by Cobalt(II) cation trapping of a *cyclo-N₅⁻* anion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(16): 4512–4514.
- [8] Xu Y, Lin Q, Wang P, et al. Syntheses, crystal structures and properties of a series of 3D metal-inorganic frameworks containing pentazolate anion [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(13): 1669–1673.
- [9] Sun C, Zhang C, Jiang C, et al. Synthesis of AgN₅ and its extended 3D energetic framework[J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1269.
- [10] Li J, Wang K, Song S, et al. [LiNa(N₅)₂(H₂O)₄]·H₂O: A novel heterometallic *cyclo-N₅⁻* framework with helical chains[J]. *Science China Materials*, 2019, 62(2): 283–288.
- [11] Xu Y, Tian L, Li D, et al. A series of energetic *cyclo-pentazolate* salts: Rapid synthesis, characterization, and promising performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(20): 12468–12479.
- [12] Xu Y, Lin Q, Wang P, et al. Stabilization of the pentazolate anion in three anhydrous and metal-free energetic salts [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(8): 924–928.
- [13] Yang C, Zhang C, Zheng Z, et al. Synthesis and characterization of *cyclo-pentazolate* salts of NH₄⁺, NH₃OH⁺, N₂H₅⁺, C(NH₂)₃⁺, and N(CH₃)₄⁺[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(48): 16488–16494.
- [14] 许元刚, 李冬雪, 田丽莉, 等. 含能五唑离子盐的能量性能预估 [J]. *含能材料*, 2020, 28(8): 718–723.
XU Yuan-gang, LI Dong-xue, TIAN Li-li, et al. Prediction of the energetic performance of pentazolate salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 718–723.
- [15] Xu Y, Tian L, Wang P, et al. Hydrogen bonding network: Stabilization of the pentazolate anion in two nonmetallic energetic salts[J]. *Crystal Growth & Design*, 2019, 19(3): 1853–1859.
- [16] Tian L, Xu Y, Lin Q, et al. New syntheses of energetic *cyclo-pentazolate* salts[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2019, 14(16): 2877–2882.
- [17] 杭贵云, 余文力, 王涛, 等. 含能共晶制备及应用研究进展 [J]. *含能材料*, 2021, 29(9): 855–870.
HANG Gui-yun, YU Wen-li, WANG Tao, et al. Research progress of preparation and application of energetic cocrystals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9): 855–870.
- [18] Luo J, Xia H, Zhang W, et al. A promising hydrogen peroxide adduct of ammonium cyclopentazolate as a green propellant component [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12334–12338.
- [19] Yang C, Chen L, Wu W, et al. Investigating the stabilizing forces of pentazolate salts [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2021, 4(1): 146–153.
- [20] Xu Y, Li D, Wang P, et al. A low sensitivity energetic cocrystal of ammonium pentazolate [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2021, DOI: 10.1080/07370652.2021.1928795.
- [21] Spackman M A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis [J]. *CrystEngComm*, 2009, 11(1): 19–32.
- [22] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [23] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377–7436.
- [24] M. Sućeska, EXPLO5 6.01 [CP]. Brodarski Institute, Zagreb, Croatia, 2013.
- [25] United nations. The UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 5th ed., United Nations Publication, New York, 2009: 75–97.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of an Energetic Cocrystal of Hydroxylammonium Pentazolate/Hydroxylamine Hydrochloride

YUAN Yuan¹, HOU Tian-yang¹, LI Dong-xue², XU Yuan-gang¹, LU Ming¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China)

Abstract: A *cyclo-pentazolate* anion-based energetic cocrystal (NH₃OH⁺N₅⁻)₂·NH₃OH⁺Cl⁻·H₂O was designed and synthesized by AgN₅ (or NH₃OH⁺N₅⁻) and hydroxylamine hydrochloride (NH₃OH⁺Cl⁻) as raw materials. The structure of the compound was characterized by X-ray single crystal diffraction, infrared spectroscopy and elemental analysis. The structure belongs to the monoclinic crystal system, the *P2₁/n* space group, *a*=3.8390(6) Å, *b*=14.665(2) Å, *c*=21.975(3) Å, *V*=1236.4(3) Å³, *α*=*γ*=90°, *β*=92.034(3)°, *Z*=1, *D_c*=1.589 g·cm⁻³. In addition, the thermal stability of (NH₃OH⁺N₅⁻)₂·NH₃OH⁺Cl⁻·H₂O was studied using DSC and TG, and the results showed that its initial decomposition temperature was about 95.6 °C. Its detonation velocity and detonation pressure were calculated by EXPLO5 to be 8260 m·s⁻¹ and 23.79 GPa. (NH₃OH⁺N₅⁻)₂·NH₃OH⁺Cl⁻·H₂O has low impact and friction sensitivities (IS>40 J; FS>360 N), as the cocrystal of hydroxylamine hydrochloride can greatly reduce the mechanical sensitivity of NH₃OH⁺N₅⁻.

Key words: energetic material; pentazolate anion; energetic cocrystal; synthesis; crystal structure

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021282

(责编: 姜梅)