

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-11

5-硝基-3-(三硝基甲基)-1H-1,2,4-三唑富氮含能离子盐的合成与性能

王显锋,杨峰,许元刚,陆明

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210014)

摘要: 为了进一步平衡5-硝基-3-(三硝基甲基)-1H-1,2,4-三唑的能量和安全性,以2-(5-氨基-1H-1,2,4-三唑-3-基)乙酸为原料,采用银盐置换的方式合成了4种富氮含能离子盐。通过核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热仪、热失重分析仪和单晶衍射仪对所有新化合物的结构进行了表征。结果表明5-硝基-3-(三硝基甲基)-1H-1,2,4-三唑铵盐、胍盐和胍盐有着比前体更高的起始分解温度;且胍盐与胍盐和三氨基胍盐属于不同的晶系,三者有着不同的晶体堆积方式和密度,但在分子间弱相互作用力方面三者具有一致性,即分子间H...O相互作用的贡献最大,且随着N...O和O...O作用的比例减小,富氮含能离子盐对机械刺激的敏感度降低;最后,通过对分子静电势的分布情况的分析,补充说明了5-硝基-3-(三硝基甲基)-1H-1,2,4-三唑成盐之后撞击感度的变化。在四种离子化合物中,胍盐爆轰性能突出($D=8634\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.2\text{ GPa}$, $I_{sp}=263.5\text{ s}$),但感度较高。而三氨基胍盐有优异的综合性能,不仅在爆速方面与胍盐相当($D=8627\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),生成焓较前体提升近1.4倍($\Delta H_f=0.644\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$),且机械感度良好($IS=10.3\text{ J}$, $FS=150\text{ N}$)。

关键词: 富氮含能离子盐;三唑化合物;合成;晶体结构;稳定性

中图分类号: TJ55;O64;O741

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024224

1 引言

含能材料是一种亚稳定的物质,具有高能量密度的特点,经特定刺激方式激发后会迅速地释放大量能量,由于其在国防和航天技术中的巨大应用潜力,含能材料的开发近年来引起了人们的高度关注^[1-3]。通过各种设计策略和合成方法,已经制备了大量高能量密度含能材料(HEDMs)^[4-6]。已报道的含能材料为我们进一步的分子设计和性能改进提供了借鉴。HEDMs的设计和合成应满足高密度、良好的热稳定性和低感度等要求^[7-8]。这是因为爆轰性能主要受密度影响,爆压与密度的平方成正比;换言之,更高密度往往意味着具有更高的能量。另一方面,稳定性保证了含能材料

在生产、运输、储存和使用中的安全性和可靠性。因此,开发高密度、高稳定性的含能材料尤为重要^[9-10]。

近年来,引入富氮杂环骨架和各种基团功能化已成为设计和构建HEDMs的有效策略^[11-14]。富氮杂环骨架包括三唑、四唑、三嗪、四嗪、吡唑、咪唑、噁二唑等。其中三唑,特别是1,2,4-三唑环由于其高含氮量、正生成热和显著的热稳定性等优异的性能而被广泛研究^[15-16]。含能离子盐是发展HEDMs的另一重要策略,基于不同离子的组合为特定目的高能材料设计提供了灵活的方法^[17-18]。2011年,Jean'ne M. Shreeve等^[17]首次合成了5-硝基-3-(三硝基甲基)-1H-1,2,4-三唑(NTNF),该化合物具有较高的密度($1.94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和良好的爆轰性能($D=8983\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=35.5\text{ GPa}$),但稳定性较差($T_{dec}=113.1\text{ }^\circ\text{C}$, $IS=9.0\text{ J}$, $FS=130\text{ N}$)。NTNF的富氮离子盐不仅提供了更多的N-N、N-C高能键,还可以解决NTNF酸性NH带来的吸湿性问题^[19],有望在保持高密度和爆轰性能的同时还具有良好的稳定性。

为探究成盐对NTNF的能量和安全性能的影响,本研究以多种富氮盐酸盐为阳离子供体,与NTNF的

收稿日期:2024-08-23;修回日期:2024-09-12

网络出版日期:2024-09-18

基金项目:国家自然科学基金(22475102)

作者简介:王显锋(2000-),男,博士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:wangxianfeng@njjust.edu.cn

通信联系人:陆明(1963-),男,教授,主要从事含能材料研究。e-mail:luming@njjust.edu.cn

引用本文:王显锋,杨峰,许元刚,等.5-硝基-3-(三硝基甲基)-1H-1,2,4-三唑富氮含能离子盐的合成与性能[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2024224.

WANG Xian-feng, YANG Feng, XU Yuan-gang, et al. Synthesis and Performance of 5-Nitro-3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole Nitrogen-Rich Energetic Ionic Salts[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024224.

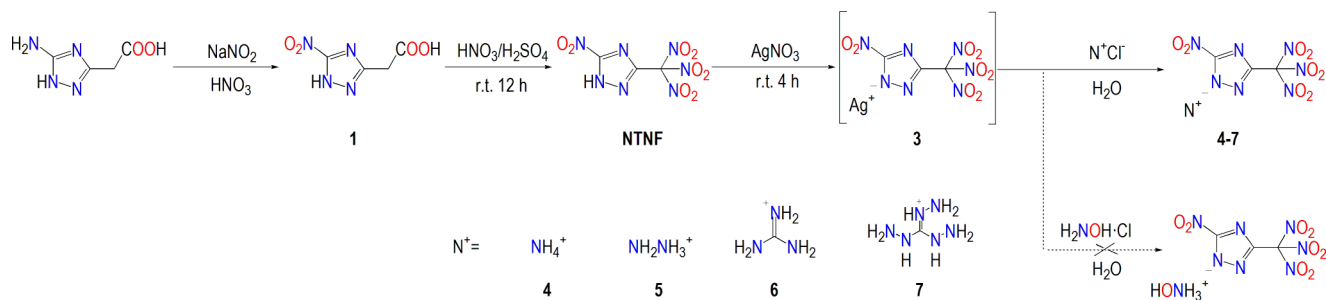
银盐反应, 制备出 4 种富氮含能离子盐(4~7)。通过核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热仪、热失重分析仪和单晶衍射仪对所有新化合物的结构进行了表征, 并给出了相应的物化参数, 为后期含能离子盐的合成与研究提供了参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 2-(5-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-3-基)乙酸、亚硝酸钠、硝酸、尿素、发烟硝酸、浓硫酸、硝酸银、氯化铵、盐酸胍、盐酸胍、三氨基胍盐酸盐、无水硫酸镁、氯化钠、乙酸乙酯、去离子水均采购自国药集团化学试剂有限公司, 分析纯。

仪器: AVANCE III 500M 核磁共振仪, 瑞士 Bruker



Scheme 1 Synthetic route of 5-nitro-3-(trinitromethyl)-1*H*-1,2,4-triazole nitrogen-rich energetic ionic salt

2.3 实验过程

2.3.1 2-(5-硝基-1*H*-1,2,4-三唑-3-基)乙酸(1)的合成^[17]

在 25 °C 下, 在 100 mL 三口烧瓶中加入去离子水 50 mL, 再将 10 g 亚硝酸钠(144.9 mmol)溶于其中, 加热至 40 °C, 将 4.26 g 2-(5-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-3-基)乙酸(30 mmol)溶于 25 mL 稀硝酸中(68% 硝酸 8 mL, 去离子水 17 mL), 然后将制备的硝酸溶液转移至恒压滴液漏斗, 再将其缓慢滴加入亚硝酸钠溶液中, 加完后缓慢升温至 50 °C 反应 2 h, 然后降温至室温后向反应体系中加入 0.1 g 尿素并搅拌 30 min。用乙酸乙酯(3×50 mL)萃取, 有机相用饱和食盐水(5×50 mL)洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥, 最后减压蒸馏得到黄色固体 3.02 g, 收率 71.1%。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 12.31 (s, 1H); 11.21 (s, 1H); 3.42 (s, 2H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 174.83, 163.22, 159.73, 125.29, 37.61; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3423.23, 3250.50, 2089.49, 2482.00, 1923.45, 1689.76,

公司; Nicolet IS-20 傅里叶红外变换光谱仪, 美国 Thermo Fisher 科技公司; Flashsmart 元素分析仪, 德国 Thermo Fisher 科技公司; D8 Quest X 射线衍射仪, 德国 Bruker 公司; DSC823e 差示扫描量热仪, 瑞士 Mettler Toledo 国际贸易有限公司; TGA/SDTA851E 热失重分析仪, 瑞士 Mettler Toledo 国际贸易有限公司。

2.2 反应路线

5-硝基-3-(三硝基甲基)-1*H*-1,2,4-三唑富氮高能离子盐的设计合成路线如 Scheme 1 所示^[17]。以 2-(5-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-3-基)乙酸为原料, 经氧化、硝化后制备了高能氧化剂 NTNF, 通过向 NTNF 水溶液中加入硝酸银得到 NTNF 的银盐, 最后通过置换的方式得到了含硝仿基团的富氮含能离子盐 4~7, 遗憾的是通过向 3 的水溶液中加入盐酸羟胺未能得到 NTNF 的羟胺盐。

1561.54, 1537.29, 1493.11, 1437.88, 1382.10, 1339.78, 1313.22, 1266.74, 1227.19, 1163.23, 1049.84, 1026.41, 947.00, 926.97, 840.19, 808.81, 777.76, 689.77, 651.83。元素分析 C₄H₄O₄N₄ (172.02), 计算值: C 27.90, H 2.32, N 32.55, 实测值: C 27.96, H 2.41, N 32.59。

2.3.2 5-硝基-3-(三硝基甲基)-1*H*-1,2,4-三唑(NTNF)的合成^[17]

在 50 mL 两口瓶中加入 12 mL 浓硫酸, 将温度降至 0 °C, 再向浓硫酸中缓慢滴加 10 mL 发烟硝酸, 然后向硝磺混酸中分批加入 2.58 g 化合物 1(15 mmol), 缓慢升至室温并在室温下反应 15 h, 反应结束后将溶液倒入 30 g 碎冰中猝灭, 搅拌 2 h 后用二氯甲烷萃取(3×20 mL), 有机相用饱和食盐水(5×20 mL)洗涤, 然后用无水硫酸镁干燥, 最后减压蒸馏得到白色固体 1.67 g, 收率 46.0%。 $T_m=113.7$ °C, $T_{dec}=135$ °C; ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 7.20 (s, 1H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 157.91, 147.24, 122.27; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3090.76,

2947.58, 2846.88, 1631.84, 1600.35, 1568.47, 1525.57, 1480.85, 1444.19, 1369.92, 1277.93, 1175.23, 1080.78, 1045.14, 962.28, 844.80, 827.93, 796.81, 670.81, 645.61, 633.84。元素分析 $C_3HO_8N_7$ (262.99), 计算值: C 13.69, H 0.38, N 37.26, 实测值: C 13.65, H 0.37, N 37.33。

2.3.3 5-硝基-3-(三硝基甲基)-1*H*-1,2,4-三唑铵盐(4)的合成

室温下将 0.486 g 的化合物 NTNF (2 mmol) 溶于 10 mL 去离子水中, 再向溶液中分批加入 0.34 g 的硝酸银 (2 mmol), 室温下避光反应 6 h, 反应结束后过滤并用大量去离子水洗涤滤饼, 干燥, 得 0.69 g 白色固体, 收率 98.8%。

将 0.35 g 所得黄色固体 **3** (1 mmol) 分散于 15 mL 水中, 再向其中加入 0.05 g 氯化铵 (0.95 mmol), 室温下搅拌 6 h, 反应后过滤, 将所得浅黄色滤液于室温下缓慢挥发, 得 0.229 g 绿色晶体, 收率 86.2%。 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 7.25 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 167.77, 148.23, 126.11; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3349.04, 3020.23, 1614.80, 1596.65, 1579.34, 1550.57, 1454.43, 1412.58, 1380.79, 1346.39, 1307.21, 1287.41, 1143.17, 1106.74, 1039.70, 915.88, 827.21, 788.98, 725.31, 658.73, 639.51, 622.46, 558.32。元素分析 $C_3H_5O_8N_9$ (280.02), 计算值: C 12.86, H 1.42, N 40.00, 实测值: C 12.81, H 1.49, N 40.07。

2.3.4 5-硝基-3-(三硝基甲基)-1*H*-1,2,4-三唑胍盐(5)的合成

化合物 **5** 的合成与 **4** 类似, 将 0.35 g 所得黄色固体 **3** (1 mmol) 分散于 15 mL 水中, 再向其中加入 0.06 g 盐酸胍 (0.95 mmol), 室温下搅拌 6 h, 反应后过滤, 将所得浅黄色滤液于室温下缓慢挥发, 得 0.242 g 绿色晶体, 收率 88.1%。 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 7.22 (s, 1H); 3.27 (s, 4H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 166.29, 147.83, 125.29; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3392.67, 2891.39, 1601.38, 1580.36, 1530.38, 1476.62, 1417.21, 1383.26, 1345.88, 1307.53, 1285.43, 1141.10, 1088.88, 1041.73, 967.31, 910.96, 843.54, 798.78, 726.52, 659.93, 642.28, 626.64, 555.93。元素分析 $C_3H_5O_8N_9$ (295.16), 计算值: C 12.20, H 1.69, N 42.70, 实测值: C 12.21, H 1.62, N 42.67。

2.3.5 5-硝基-3-(三硝基甲基)-1*H*-1,2,4-三唑胍盐(6)的合成

化合物 **6** 的合成与 **4** 类似, 将 0.35 g 化合物 **3** (1 mmol) 分散于 15 mL 水中, 再向其中加入 0.095 g 盐酸胍 (0.95 mmol), 室温下搅拌 6 h, 反应后过滤, 将所得浅黄色滤液于室温下缓慢挥发, 得 0.236 g 绿色晶体, 收率 78.3%。 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 6.90 (s, 1H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 166.42, 158.43, 147.94, 124.43; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3468.17, 3360.02, 3277.72, 3185.51, 1668.04, 1613.93, 1580.41, 1537.11, 1494.42, 1475.07, 1407.53, 1372.98, 1333.53, 1304.48, 1288.48, 1127.95, 1099.80, 1031.56, 978.01, 953.93, 838.20, 800.54, 722.49, 661.85, 619.55。元素分析 $C_4H_6O_8N_{10}$ (322.19), 计算值: C 14.90, H 1.86, N 43.47, 实测值: C 14.83, H 1.85, N 43.51。

2.3.6 5-硝基-3-(三硝基甲基)-1*H*-1,2,4-三唑三氨基胍盐(7)的合成

化合物 **7** 的合成与 **4** 类似, 将 0.35 g 化合物 **3** (1 mmol) 分散于 15 mL 水中, 再向其中加入 0.14 g 盐酸胍 (0.95 mmol), 室温下搅拌 6 h, 反应后过滤, 将所得浅黄色滤液于室温下缓慢挥发, 得 0.282 g 棕色晶体, 收率 81.3%。 1H NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 14.01 (s, 1H); 4.86 (s, 2H); 3.63 (s, 1H); 1.51 (s, 2H); ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 166.41, 159.48, 154.25, 147.91; IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3365.53, 3278.09, 1680.60, 1609.22, 1584.62, 1531.16, 1471.19, 1409.13, 1381.64, 1333.54, 1301.14, 1285.69, 1134.77, 1118.39, 1089.94, 1029.91, 960.82, 839.80, 798.98, 724.63, 681.47, 644.92, 619.78。元素分析 $C_4H_9O_8N_{13}$ (367.24), 计算值: C 13.07, H 2.45, N 49.58, 实测值: C 13.11, H 2.52, N 49.57。

2.3.7 性能测试

采用 DSC-TG 法对富氮含能离子盐 **4**、**5**、**6** 和 **7** 的热分解性能进行了测试, 测试条件: 样品量约为 0.25 mg, 升温速率为 5 K·min⁻¹, 温度范围为 25~400 °C, 氮气流速为 30 mL·min⁻¹。

利用计算化学理论, 研究了富氮含能离子盐 **5**、**6** 和 **7** 的物化性质及能量水平。

采用 BAM 标准方法对 4 种化合物进行了感度测定, 测试条件: 落锤重量 2 kg, 药量 40 mm³ (在特定撞击能量下进行六次试验, 记录至少有一次出现“爆炸”的最低撞击能量)。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构及分析

为了确定分子的结构信息并探索与其物化性质间的联系,在室温条件下,通过缓慢挥发化合物 **5**、**6** 和 **7** 的水溶液得到了相应的单晶,并使用 X-射线单晶衍射仪确定了它们的结构。化合物 **5**、**6** 和 **7** 的 CCDC 号分别为 2255187、2267781 和 2258192。

单晶结构解析结果表明,化合物 **5** 属于单斜晶系 $P2_1/C$ 空间群,每个晶胞单元中包含 4 个分子,该化合物在 296 K 下的晶体密度为 $1.728 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。从晶体结构图中可以看出胍阳离子与 NTNF 阴离子的氮原子和硝基间存在紧密的氢键作用 ($\text{N}(9)\text{—H}(9\text{C})\cdots\text{N}(3)$, $\text{N}(9)\text{—H}(9\text{C})\cdots\text{O}(5)$, $\text{N}(9)\text{—H}(9\text{C})\cdots\text{N}(3)$, $\text{N}(9)\text{—H}(9\text{A})\cdots\text{N}(2)$, $\text{N}(8)\text{—H}(8\text{B})\cdots\text{O}(8)$, $\text{N}(8)\text{—H}(8\text{B})\cdots\text{O}(5)$),通过这些分子间氢键,胍与周围 4 个高能分子相互作用(图 1a 和 d)。在晶体堆积方面,**5** 的晶体是由相同三维层堆叠而成,且层与层之间存在氢键作用(图 1b 和 c)。

对于化合物 NTNF 的胍盐,化合物 **6** 属于三斜晶系 $P1$ 空间群,每个晶胞单元中包含 4 个分子,该化合

物在 296 K 下的晶体密度为 $1.746 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。化合物 **6** 晶体中每个胍阳离子与附近 6 个硝基三唑硝仿阴离子相互作用产生氢键,将化合物 **6** 与化合物 **5** 的晶体结构图对比可以发现,它们的阳离子与阴离子之间存在相似的氢键作用,但随着阳离子的体积增大和氢原子的增加,化合物 **6** 拥有比化合物 **5** 更丰富的氢键作用 ($\text{N}(17)\text{—H}(23)\cdots\text{O}(16)$, $\text{N}(17)\text{—H}(23)\cdots\text{O}(1)$, $\text{N}(17)\text{—H}(21)\cdots\text{N}(9)$, $\text{N}(16)\text{—H}(25)\cdots\text{N}(9)$, $\text{N}(16)\text{—H}(26)\cdots\text{N}(2)$, $\text{N}(15)\text{—H}(22)\cdots\text{N}(11)$, $\text{N}(15)\text{—H}(24)\cdots\text{O}(12)$)(图 2a 和 d)。从图 2b 可以清楚的看出,胍阳离子与 NTNF 阴离子不在同一平面上,且两个平面间的夹角为 114.94° 。在晶体堆积方面,**6** 的晶体也是由三维层堆叠而成,层与层之间的两个三唑环所在平面间的距离分别为 4.5356 \AA 和 4.8721 \AA (图 2c)。

化合物 **7** 属于三斜晶系 $P1$ 空间群,每个晶胞单元中只包含 2 个分子,该化合物在 296 K 下的晶体密度为 $1.744 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。与化合物 **6** 相同,化合物 **7** 晶体中每个三氨基胍阳离子与附近 6 个 NTNF 阴离子存在氢键相互作用,随着阳离子的体积增大和氢原子的增加,化合物 **7** 的阳离子与阴离子之间氢键在数量上相较于 **6** 却并

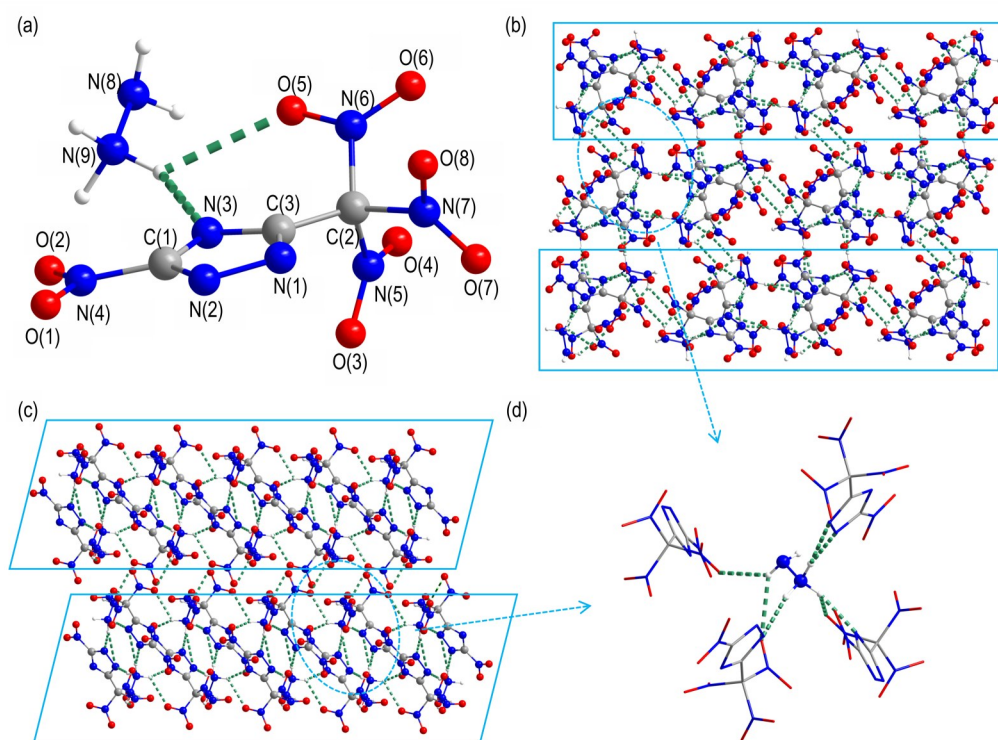


图 1 (a) 化合物 **5** 的单晶结构; (b) 和 (c) 化合物 **5** 的晶体堆积结构; (d) 胍阳离子周围氢键的连接情况(绿色虚线代表氢键)

Fig. 1 (a) Single crystal structure of compound **5**, (b) and (c) Crystal packing structure of compound **5**, (d) Connectivity of hydrogen bonds around the hydrazine cation (green dashed lines represent hydrogen bonds)

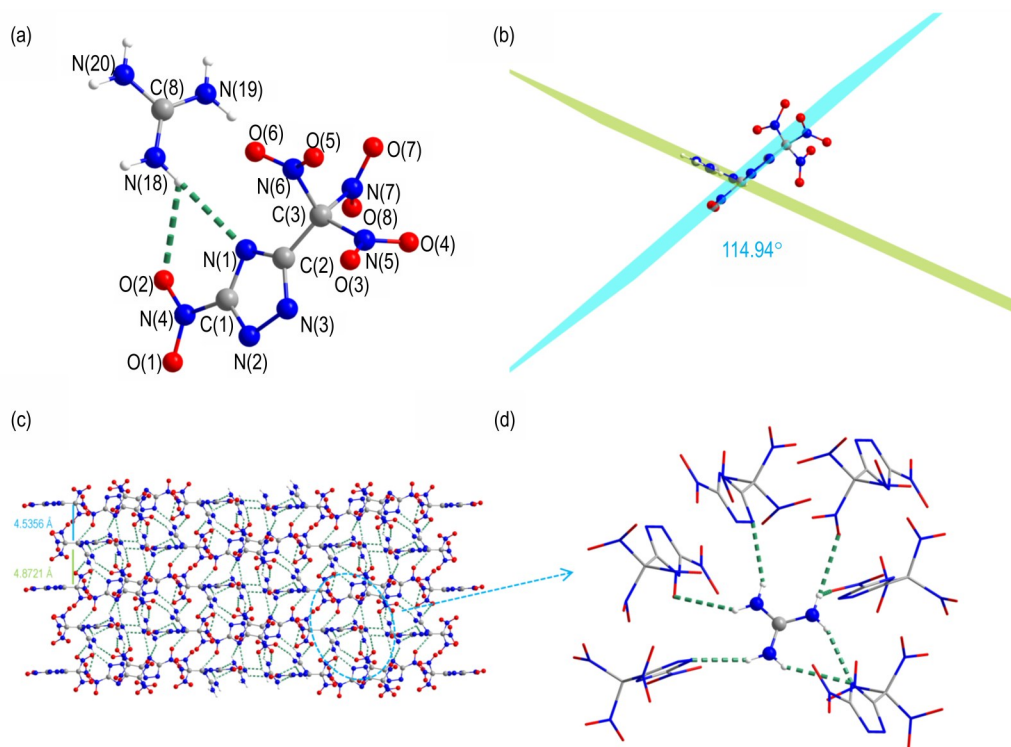


图2 (a)化合物6的单晶结构;(b)胍阳离子和三唑环的二面角(c)化合物6的晶体堆积结构;(d)胍阳离子周围氢键的连接情况(绿色虚线代表氢键)

Fig.2 (a) Single crystal structure of compound 6, (b) Dihedral angle between guanidine cation and triazole ring; (c) Crystal packing structure of compound 6, (d) Connectivity of hydrogen bonds around the guanidine cation (green dashed lines represent hydrogen bonds)

无增长(N(8)—H(8)⋯N(1), N(8)—H(8)⋯O(2), N(9)—H(9A)⋯O(1), N(10)—H(10)⋯N(2), N(11)—H(11A)⋯O(2), N(12)—H(12)⋯N(3), N(13)—H(13A)⋯O(5))(图3a和d)。从图3b可以清楚的看出,三氨基胍阳离子与NTNF阴离子同样不在同一平面,且两个平面间的夹角为104.82°。在晶体堆积方面,7的晶体也是由相同的三维层堆叠而成,但与5和6不同的是7的堆叠方式为波浪形(图3c)。

3.2 热稳定性和机械感度

含能材料的稳定性是衡量其安全性能的重要指标,主要包括热稳定性和对机械刺激的敏感性。首先,采用差示扫描量热仪和热失重分析仪对富氮含能离子盐4、5、6和7的热分解性能进行了测试,结果如图4、图5所示。

从图4可以看出所制备的富氮含能离子盐7相较于它们的含能前体NTNF有着较低的初始分解温度,仅有104.0℃,降低了8.4%,这与多数被报道的含能化合物制备成盐后可以显著提高热稳定性的趋势不同^[20-22],这可能与7晶体堆积不够致密且缺乏丰富的

层间相互作用有关(图3c)。而化合物4、5和6的分解温度有所提高,6的初始分解温度为115.1℃与NTNF的初始分解温度相接近,而离子盐4提升6℃,5提升了约10℃。五者的峰值温度则截然相反,离子盐7的峰值温度最高,4、5和6的峰值温度低于NTNF。由于5种化合物属于多氮多硝基含硝仿类化合物,分解温度均低于125℃。

TG曲线表明,NTNF及其富氮离子盐的热分解过程主要分为两个阶段。第一阶段为110~148℃,质量损失约为55%~70%,其中5的分解过程最为迅速,在116.3~125.6℃这不到10℃的温度范围内损失了67.5%的质量,这得益于它分子内较高的氮氧含量(86.11%);第二阶段为148~248℃,质量损失约为16%~30%,这个阶段4损失质量的百分比最大,约为29.4%。NTNF及其盐在30~400℃均未完全分解,但从得到的数据可以看出:氮氧含量占比越高的含能分子,其分解的更为完全,更有利于能量的释放。如化合物NTNF、4和5,它们的氮氧含量均大于85%,残重比均低于11%,而化合物6和7的氮氧含量低于84.5%,

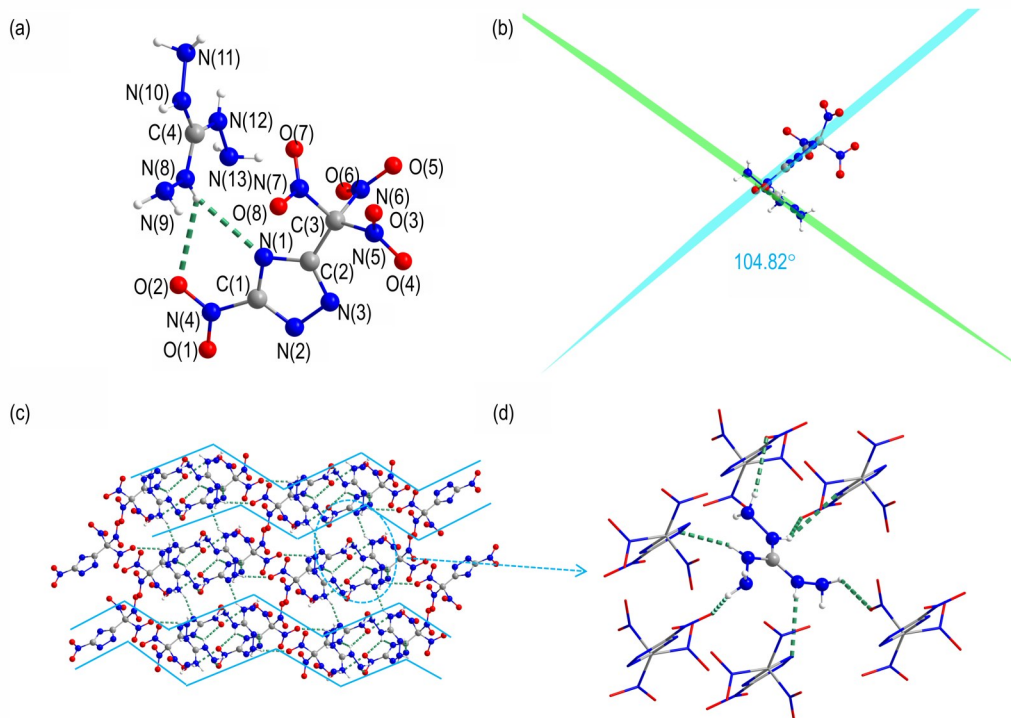


图3 (a)化合物7的单晶结构;(b)三氨基胍阳离子和三唑环的二面角(c)化合物7的晶体堆积结构;(d)三氨基胍阳离子周围氢键的连接情况(绿色虚线代表氢键)

Fig.3 (a) Single crystal structure of compound 7, (b) Dihedral angle between tris(amino)guanidine cation and triazole ring, (c) Crystal packing structure of compound 7, (d) Connectivity of hydrogen bonds around the tris(amino)guanidine cation (green dashed lines represent hydrogen bonds)

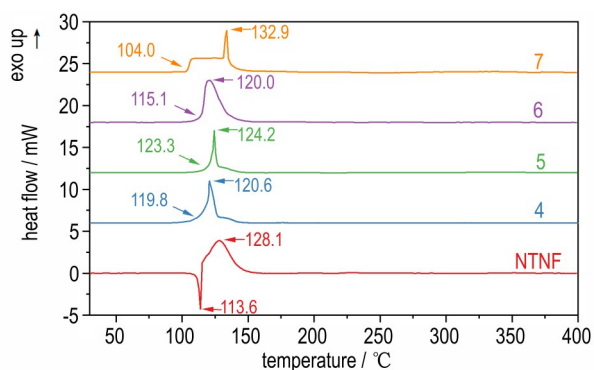


图4 化合物4、5、6、7和NTNF的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of compound 4, 5, 6, 7 and NTNF

残重比均在18%以上(图5)。

对于机械感度方面,采用BAM标准方法对4种化合物进行了感度测定,化合物4、5、6、7它们的撞击感度分别为4.5, 5.1, 9.6, 10.3 J,摩擦感度分别为70, 70, 120, 140 N。并于含能前体NTNF进行了多方面的比较(表1),其中化合物4、5的感度高于NTNF,而6和7的撞击感度和摩擦感度均低于NTNF,部分得益于6和7存在的丰富氢键作用,此外,因7的晶体呈波浪形堆积方式而有着最佳的稳定性。

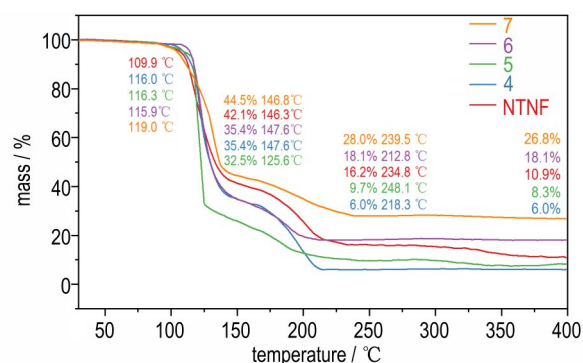


图5 化合物4、5、6、7和NTNF的TG曲线

Fig.5 TG curves of compound 4, 5, 6, 7 and NTNF

为了进一步探究分子结构(主要是相邻分子、原子间的相互作用的比例)与化合物感度之间的内在联系,我们对富氮含能离子盐5、6和7的晶体进行Hirshfeld表面研究。从模拟得到的原子间相互作用的比例可知,H \cdots O作用(表示为氢键,对应于二维指纹图中左下角内侧突出部分以及向内部的部分延伸(图6a、b和c)和O \cdots O作用(表示为硝基之间的相互作用,对应于二维指纹图中心的青色部分(图6a、b和c)的总和均占整个分子Hirshfeld表面的50%以上(59.2%~67.8%)

表 1 化合物 NTNF、4、5、6 和 7 的爆轰参数

Table 1 Detonation parameters of compounds NTNF, 4, 5, 6 and 7

compound	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$T_{\text{dec}} / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}(\text{kJ}\cdot\text{g}^{-1})$	N+O / %	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	I_{sp} / s	IS / J	FS / N
NTNF ^[17]	1.94	113.6	123.2(0.468)	85.93	8983	35.5	274.1	9.0	130
4 ^[17]	1.757	119.5	74.0(0.264)	85.71	8475	32.4	262.5	4.5	60
5	1.728	123.3	69.7(0.236)	86.11	8634	30.2	263.5	5.1	70
6	1.746	115.1	-50.0(-0.155)	83.24	8324	28.80	246.5	9.6	150
7	1.744	104.0	236.4(0.644)	84.48	8627	30.6	254.8	10.3	150

Note: ρ , Single crystal density(296 K). T_{dec} , Thermal decomposition temperature. ΔH_f , Enthalpy of formation. N+O, Nitrogen oxygen content. D , Detonation velocity. p , Detonation pressure. I_{sp} , Specific impulse. IS, Impact sensitivity. FS, Friction sensitivity.

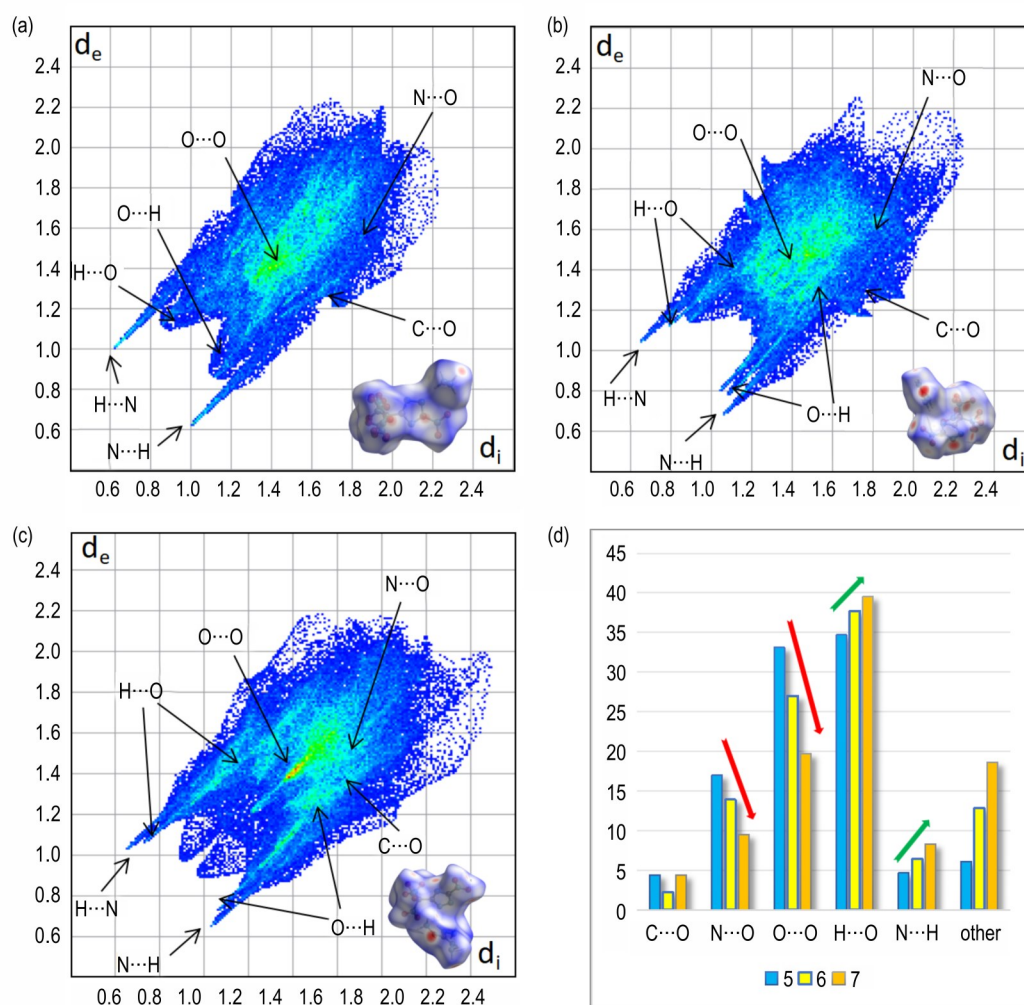


图 6 化合物 5(a)、化合物 6(b)和化合物 7(c)的 2D 指纹图与 Hirshfeld 表面; (d) 各原子间作用力占 Hirshfeld 表面的百分数

Fig.6 2D fingerprint plots and Hirshfeld surfaces of compounds 5(a), 6(b), and 7(c), (d) Percentage of interactions between atoms on Hirshfeld surfaces

(图 6d)。从图 6d 中还可以发现, 化合物 5、6 和 7 的 H...O 和 N...H 与 N...O 和 O...O 作用的比例之间的变化存在互补(图中绿色和红色箭头)。将这种变化趋势与三者的感度进行比较发现具有一致性, 即随着分子间 H...O 和 N...H 相互作用的比例增加, N...O 和 O...O 作用的比例减小, 富氮含能离子盐对机械刺激

的敏感度降低。

NTNF 成盐之后对撞击的敏感度还可以用分子静电势的分布(ESP^[23])来充分说明。对于 NTNF 来说, 成盐之前, 静电势的最大最小值分布在环的两侧(ESP(max)=256.69 kJ·mol⁻¹和 ESP(min)=-211.08 kJ·mol⁻¹), 且右侧单硝基基团附近也出现了较高的正电势

($ESP(\text{NO}_2)=179.62 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) (图 7a), 略低于 RDX ($ESP(\text{NO}_2)=196.06 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 故感度略低于 RDX)。而成盐以后, 如图 7b、c 和 d, 最大正电势从环转移到阳离子上, 而最小负电势和硝基上正电势也相应降低 (硝基附近红色部分减少)。同时, 对比 4 张图 (图 7a、

b、c 和 d) 可以明显发现化合物 **5** 与前体 **NTNF** 的静电势分布变化不大, 且最大正静电势不增反降 ($ESP(\text{max})=215.64 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)。这些数据与四者的感度情况基本一致, 即化合物 **5** 感度较高, **6** 和 **7** 感度较低 (表 1)。

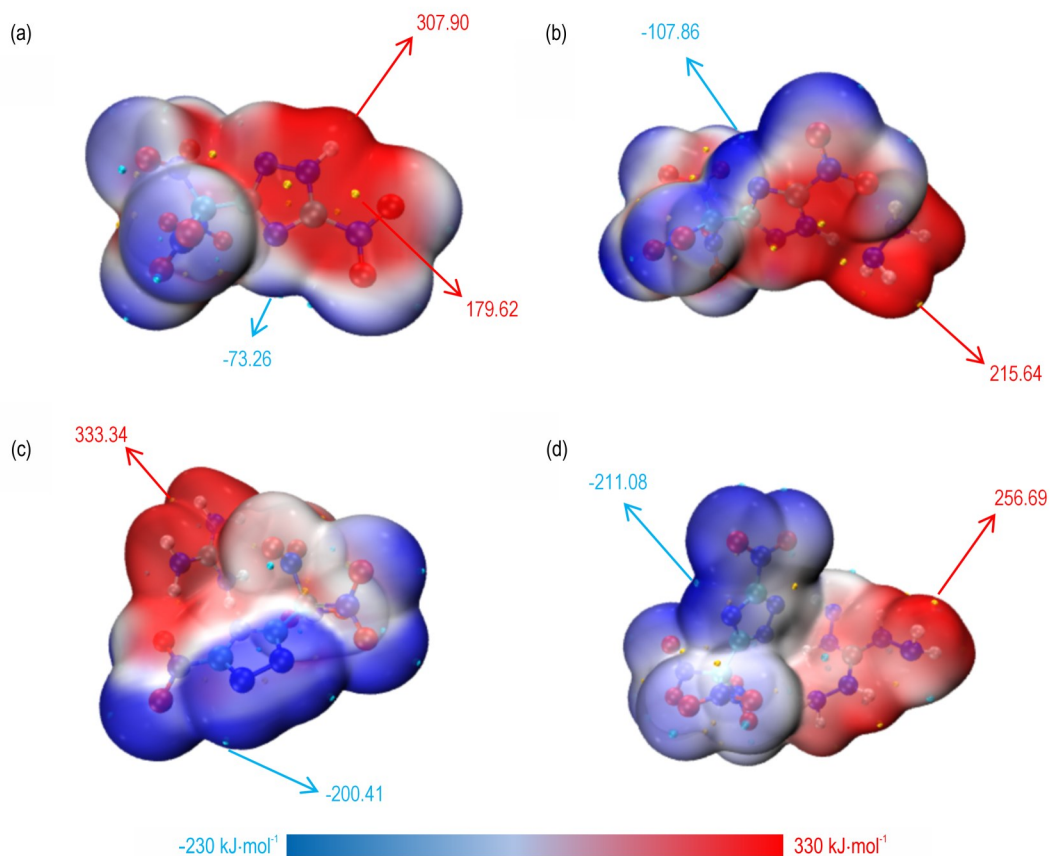


图 7 化合物 NTNF(a)、5(b)、6(c) 和 7(d) 的分子静电势

Fig.7 Molecular electrostatic potentials of compounds NTNF(a), 5 (b), 6 (c), and 7 (d)

3.3 爆轰性能

含能材料的爆轰性能重要的指示性参数主要包括爆速 (D) 和爆压 (p), 为了直观的反映化合物 **4**、**5**、**6** 和 **7** 的各项参数, 表 1 给出了相关数据 (根据 “Born-Haber” 能量循环计算得到的生成焓和单晶密度进行估算)^[24-26]。由于化合物 **4**、**5**、**6** 和 **7** 均有较高的氮氧比, 而表现出良好的爆轰性能。其中 NTNF 的胍盐 (**5**) 爆轰性能最佳, 有着和 RDX 相当的爆速、爆压以及比冲 ($D=8634 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.2 \text{ GPa}$, $I_{sp}=263.5 \text{ s}$), 但感度较高。相比之下三氨基胍盐 (**7**) 不仅在爆速方面与 **5** 相当 ($D=8627 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 生成焓较前体提升近 1.4 倍 ($\Delta H_f=0.644 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$), 且安全性能良好 ($IS=10.3 \text{ J}$, $FS=150 \text{ N}$), 是一种具有良好应用潜力的富氮含能离子盐。

4 结论

(1) 以 2-(5-硝基-1*H*-1,2,4-三唑-3-基)乙酸为原料, 经氧化、硝化后制备了高能氧化剂 NTNF, 通过向 NTNF 水溶液中加入硝酸银得到 NTNF 的银盐, 最后通过置换的方式得到了含硝仿基团的富氮含能离子盐。通过核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热仪、热失重分析仪和单晶衍射仪对所有新化合物的结构进行了表征。

(2) 结果表明化合物 **4**、**5** 和 **6** 有着比前体更高的起始分解温度 (119.5、123.3 和 115.1 $^{\circ}\text{C}$), 且 **5**、**6** 和 **7** 三者属于不同的晶系, 有着不同的晶体堆积方式和密度; 但在分子间弱相互作用力方面三者具有一致性, 即分子间 $\text{H}\cdots\text{O}$ 相互作用的贡献最大, 且随着 $\text{N}\cdots\text{O}$ 和

O···O作用的比例减小,高能富氮离子盐对机械刺激的敏感度降低;最后,通过对分子静电势的分布情况的分析补充说明了NTNF成盐之后撞击感度的变化(化合物**4**、**5**感度提高,**6**、**7**感度降低)。

(3)在四种离子化合物中,**5**爆轰性能最佳($D=8634\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.2\text{ GPa}$, $I_{sp}=263.5\text{ s}$),但感度较高。而**6**有优异的综合性能,不仅在爆速方面与**5**相当($D=8627\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),生成焓较前体提升近1.4倍($\Delta H_f=0.644\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$),且安全性能良好($IS=10.3\text{ J}$, $FS=150\text{ N}$),是一种具有良好应用潜力的富氮含能离子盐。

参考文献:

- [1] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ASTHANA S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2):289-305.
- [2] YIN Ping, SHREEVE J M. Nitrogen-rich azoles as high density energy materials: Reviewing the energetic footprints of heterocycles [J]. *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 2016, 12: 89-131.
- [3] WANG Ya-xi, HU Lu, PANG Si-ping, et al. Nitroimino as an energetic group in designing energetic materials for practical use, a tautomerism from nitroamino [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11:13876-13888.
- [4] DALINGER I L, SUPONITSKY K Y, SHKINEVA T K, et al. Bipyrazole bearing ten nitro groups-a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6:14780-14786.
- [5] ZHAO Gang, KUMAR D, YIN Ping, et al. Construction of polynitro compounds as high-performance oxidizers via a two-step nitration of various functional groups [J]. *Organic letters*, 2019, 21:1073-1077.
- [6] YU Qiong, YIN Ping, ZHANG Jia-heng, et al. Pushing the limits of oxygen balance in 1,3,4-oxadiazoles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139:8816-8819.
- [7] WANG Yi, SONG Si-wei, HUANG Chuan, et al. Hunting for advanced high-energy-density materials with well-balanced energy and safety through an energetic host-guest inclusion strategy [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7: 19248-19257.
- [8] 张家荣, 毕福强, 张俊林, 等. 新型熔铸炸药3,3'-双(二硝甲基-ONN-氧化偶氮基)三唑啉(BDNAF)的合成与性能 [J]. 含能材料, 2021, 29(9):798-802.
ZHANG Jia-rong, BI Fu-qiang, ZHANG Jun-lin, et al. A novel melt-cast explosive bis (dinitromethyl-ONN-azoxyfurazanyl) trifurazan (BDNAF): Synthesis and characterization [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(9):798-802.
- [9] POLITZER P, MURRAY J S. High performance, low sensitivity: conflicting or compatible [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41:414-425.
- [10] JIANG Zhi-yi, DING Ning, SUN Qi. Unlocking the effect of monocyclic and fused backbones on energy and stability of fully nitrated compounds [J]. *Chemical Engineer Journal*, 2023, 473:145331.
- [11] 刘静, 董亚群, 李渺, 等. 1-羟基-N-(1H-1,2,4-三唑-5-基)-1H-四唑-5-甲酰胺的合成和性能 [J]. 含能材料, 2023, 31(12):1198-1205.
LIU Jing, DONG Ya-qun, LI Miao, et al. Synthesis and properties of 1-hydroxy-N-(1H-1,2,4-triazol-3-yl)-1H-tetrazole-5-carboxamide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(12):1198-1205.
- [12] TIAN Jia-wei, XIONG Hua-lin, LIN Qiu-han, et al. Energetic compounds featuring bi(1,3,4-oxadiazole): A new family of insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41:1918-1924.
- [13] YU Qiong, LI Feng-sheng, YIN Ping, et al. Bridged and fused triazolic energetic frameworks with an azo building block towards thermally stable and applicable propellant ingredients [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9:24903-24908.
- [14] ZHAO Guang, YIN Ping, KUMAR D, et al. Bis(3-nitro-1-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl) methanone: An applicable and very dense green oxidizer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141:19581-19584.
- [15] YANG Tian-guo, YANG Hong-wei, CHENG Guang-bin. Unsymmetrical functionalization of bis-1,2,4-triazoles skeleton: Exploring for promising energetic materials [J]. *ACS Apply Energy Materials*, 2020, 3:6492-6500.
- [16] CHINNAM K A, SINGH J, STAPLES R J, et al. Bis(3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazol-5-yl) methanone: A mildly acidic high-performing energetic material [J]. *Chemical Engineer Journal*, 2022, 433:133520.
- [17] THOTTEMPUDI V, SHREEVE J M. Synthesis and promising properties of a new family of high-density energetic salts of 5-nitro-3-trinitromethyl-1H-1,2,4-triazole and 5,5'-bis(trinitromethyl)-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 133:19982-19992.
- [18] 伍波, 蒋绣俄, 胡平, 等. 4-羟基-3,5-二硝基吡唑含能离子化合物的合成、晶体结构及性能 [J]. 含能材料, 2021, 29(8): 713-720.
WU Bo, JIANG Xiu-e, HU Ping, et al. Synthesis, Crystal structure and properties of ionic energetic compounds based on 4-hydroxyl-3,5-dinitropyrazolate anion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8): 713-720.
- [19] FEI Teng, LAI Qi, CAI Jin-xiong, et al. New role for an N, N'-alkylidene bridge: Taming the hygroscopicity of acidic energetic materials with enhanced stability [J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22:1943-1950.
- [20] 胡李劲草, 曾志伟, 魏湘帅, 等. 4,7-二氨基吡嗪并[4,5-c]氧化咪唑含能离子盐的合成和性能 [J]. 含能材料, 2023, 31(1): 1-7.
HU Li-jingcao, ZENG Zhi-wei, WEI Xiang-shuai, et al. Synthesis and Properties of Energetic Salts Based on 4,7-Diaminopyridazino[4,5-c]furoxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(1):1-7.
- [21] MA Jin-chao, TANG Jie, YANG Hong-wei, et al. Polynitro-functionalized triazolylfurazanate triaminoguanidine: novel green primary explosive with insensitive nature [J]. *ACS Apply Energy Materials*, 2019, 11(29):26053-26059.
- [22] YADAV A K, JUJAM K, GHULE V D, et al. High-performing,

- insensitive and thermally stable energetic materials from zwitterionic gem-dinitromethyl substituted C—C bonded 1,2,4-triazole and 1,3,4-oxadiazole [J]. *Chemical Communication*, 2023, 59:4324–4327.
- [23] JOHNSON E R, KEINAN S, SANCHEZ P M, et al. Revealing noncovalent interactions[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132:6498–6506.
- [24] FRISCH M J. Gaussian 09, rev. a.02[CP]. Gaussian, Incorporation:2009.
- [25] LU Tian, CHEN Fei-wu. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of computational Chemistry*, 2012, 33:580–592.
- [26] SUCESKE M. EXPLO5 version 6.01 Program [CP]. OZM Research:2013.

Synthesis and Performance of 5-Nitro-3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole Nitrogen-Rich Energetic Ionic Salts

WANG Xian-feng, YANG Feng, XU Yuan-gang, LU Ming

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014, China)

Abstract: To further balance the energy and safety of 5-nitro-3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole, four nitrogen-rich energetic ionic salts were synthesized using 2-(5-amino-1H-1,2,4-triazole-3-yl) acetic acid as a starting material through a silver salt substitution reaction. The structures of all new compounds were characterized using nuclear magnetic resonance, Fourier transform infrared spectroscopy, differential scanning calorimetry, thermogravimetric analysis, and single crystal X-ray diffraction. The results indicate that the ammonium salt, hydrazine salt, and guanidine salt of 5-nitro-3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole exhibit higher initial decomposition temperature than that of the precursor. Moreover, the hydrazine salt and guanidine salt belong to the different crystal systems with distinct crystal packing arrangements and densities. However, they share consistent characteristics in terms of intermolecular weak interactions, with the H...O interaction being the predominant contributor. With the decreasing of the ratios of N...O and O...O interactions, the sensitivity of the nitrogen-rich energetic ionic salts to mechanical stimuli decreases. Finally, the analysis of the distribution of molecular electrostatic potential supplements the explanation for the change in impact sensitivity of 5-nitro-3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole after salt formation. Among the four ionic compounds, the hydrazine salt exhibits outstanding detonation performance ($D=8634\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.2\text{ GPa}$, $I_{sp}=263.5\text{ s}$) with relative high sensitivity. In contrast, the triaminoguanidine salt demonstrates excellent overall performance. It has a detonation velocity comparable to that of the hydrazine salt ($D=8627\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), a heat of formation nearly 1.4 times greater than that of the precursor ($\Delta H_f=0.644\text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$), and a low mechanical sensitivity ($IS=10.3\text{ J}$, $FS=150\text{ N}$).

Key words: nitrogen-rich energetic ionic salts; triazole compounds; synthesis; crystal structure; stability

CLC number: TJ55;O64;O741

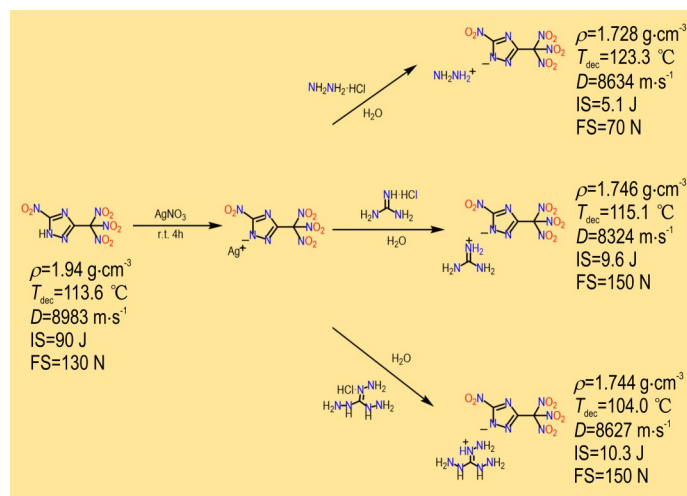
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024224

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22475102)

(责编:姜梅)

图文摘要:



Four nitrogen-rich energetic ionic salts were synthesized from 5-nitro-3-(trinitromethyl)-1*H*-1,2,4-triazole through a silver salt substitution reaction. The triaminoguanidine salt demonstrates good detonation velocity, high heat of formation and low mechanical sensitivity.