

文章编号: 1006-9941(2013)04-0443-06

4, 5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑的合成及热性能

毕福强, 李吉祯, 许 诚, 樊学忠, 高红旭, 康 冰, 葛忠学, 刘 庆

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以 *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)为溶剂,优化了4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑(H_3 BTI)的合成工艺:4,5-二氰基咪唑、叠氮化钠和氯化铵的摩尔比为1:2.2:2.2,反应温度90℃,反应时间8h,收率为94.6%。通过红外光谱、 1H NMR、 ^{13}C NMR和元素分析对 H_3 BTI的结构进行了表征,采用DSC和TG/DTG技术研究了 H_3 BTI的热分解性能,用非等温DSC技术研究了热分解反应动力学。研究表明, H_3 BTI的活化能为 $197.62\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,指前因子为16.16; H_3 BTI的临界爆炸温度为556.38 K,大于RDX的487.90 K,表明其热稳定性优于RDX;热分解反应的活化焓、活化焓和活化自由能分别为 $35.72\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ 、 $193.66\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $173.33\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

关键词: 应用化学; 含能材料; 4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑; 合成; 热性能

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.008

1 引 言

咪唑类化合物及其衍生物在医药^[1]、农药^[2]、生物无机化学^[3]和含能材料^[4-7]等方面具有广泛的应用。4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑(H_3 BTI)是一种结构新颖的咪唑衍生物,其4,5位为四唑取代基,氮含量为68.61%,是一种典型的唑类高氮化合物,分解产物中氮气含量较高,在低特征信号推进剂或气体发生剂等领域具有潜在的应用前景。2008年,Mircea Dinca等人^[8]首次合成出了 H_3 BTI,并以其为配体,通过与氯化钴在碱性条件下的自组装反应获得了一种具有混合价态的新型钴配合物。2009年,Min Guo^[9]报道了 H_3 BTI的晶体中具有丰富的氢键作用,预示着该化合物具有较好的热稳定性。目前尚未见文献报道 H_3 BTI的热性能研究,为此,本研究优化了 H_3 BTI的合成工艺,并利用DSC和TG/DTG技术研究了 H_3 BTI的热分解行为,采用非等温DSC技术研究了 H_3 BTI的热分解动力学,为其在含能材料领域的应用提供了基础。

收稿日期: 2012-06-21; 修回日期: 2012-09-24

作者简介: 毕福强(1982-),男,工程师,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

通讯联系人: 樊学忠(1962-),男,研究员,主要从事复合含能材料和固体推进剂研究。e-mail: xuezhongfan@126.com

2 实验部分

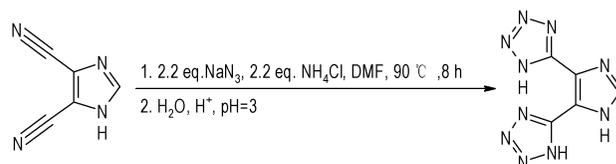
2.1 试剂与仪器

试剂: 4,5-二氰基咪唑(DCI)为工业品,叠氮化钠、氯化铵、盐酸和*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等均为分析纯。

仪器: 美国热电尼高力公司NEXUS870型傅里叶变换红外光谱仪、德国Exementar公司VARI-EL-3型元素分析仪、瑞士Bruker公司AV500型(500 MHz)超导核磁共振仪、日本岛津DSC-60型差示扫描光谱仪、STA449C型热分析仪。

2.2 实验过程

室温下,将4,5-二氰基咪唑(0.01 mol)溶于30 mL *N,N*-二甲基甲酰胺中,加入叠氮化钠(0.024 mol)和氯化铵(0.024 mol),油浴加热至90℃,恒温反应8 h。减压蒸出DMF,将剩余固体分散在200 mL水中,滴加10%的盐酸溶液调节溶液pH值至3,滤出白色固体后经水洗和干燥,得产物4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑半水合物,收率94.6%。合成路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthesis of H_3 BTI

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 8.25。
 ^{13}C NMR(DMSO- d_6 , 125 MHz), δ : 121.58, 139.36, 149.32。IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3427, 3160, 3016, 2768, 2649, 1869, 1634, 1571, 1514, 1464, 1423, 1329, 1281, 1243, 1199, 1161, 1072, 1008, 956, 888, 747, 645。Anal. Calcd for $\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_{10} \cdot 0.5\text{H}_2\text{O}$: C, 28.17; H, 2.36; N, 65.71; Found: C, 28.21; H, 2.20; N, 65.49。

3 结果与讨论

3.1 合成工艺优化

Mircea Dinca 等人^[8]采用体积比为 4:1 的甲苯和甲醇混合液作为反应溶剂,三乙胺盐酸盐为催化试剂,回流反应 3 d,收率 93.5%,反应周期较长。Min Guo^[9]以 DMF 为反应溶剂,氯化铵为催化试剂,但其物料比无法保证原料完全反应。通过分析上述两种方法的优缺点,对 H_3BTI 的合成工艺进行优化,采用稍过量(2.2 倍量)的叠氮化钠与氯化铵和 4,5-二氰基咪唑在 DMF 中,于温度 90 °C 的条件下反应 8 h,以 94.6% 的较高收率获得 H_3BTI ,结果见表 1。

表 1 H_3BTI 的合成方法

Table 1 Synthetic methods of H_3BTI

method	Mircea Dinca ^[8]	Min Guo ^[9]	this paper
solvent	methanol/toluene (V/V=1:4)	DMF	DMF
catalyst	$\text{N}(\text{Et})_3 \cdot \text{HCl}$	NH_4Cl	NH_4Cl
$n(\text{catalyst})/n(\text{DCI})$	6	1.1	2.2
$n(\text{NaN}_3)/n(\text{DCI})$	6	1.5	2.2
reaction time	3 d	8 h	8 h
yield/%	93.50	75 ^{a)}	94.60

Note: a) theoretical yield.

3.2 H_3BTI 热分解行为研究

采用 DSC 对 H_3BTI 的热性能进行研究(升温速率 $10 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$),结果如图 1 所示。由图 1 可见,DSC 曲线中未发现明显的吸热峰,表明该化合物无明显的熔化过程,这与熔点测试过程未发现样品熔化,仅发生颜色变化一致。324.6 °C 时有一个明显的放热峰,对 DSC 曲线进行积分计算后得知它的分解热约为 $208 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,表明 H_3BTI 在该温度发生了剧烈的放热分解反应。DSC 曲线上无明显熔化过程,说明该放热峰为 H_3BTI 的固相分解过程。热重曲线如图 2 所示,由图 2 可见,最大分解速率温度为 337.5 °C,至

374.6 °C 时,质量损失为 42.32%,表明该化合物具有较好的热稳定性。

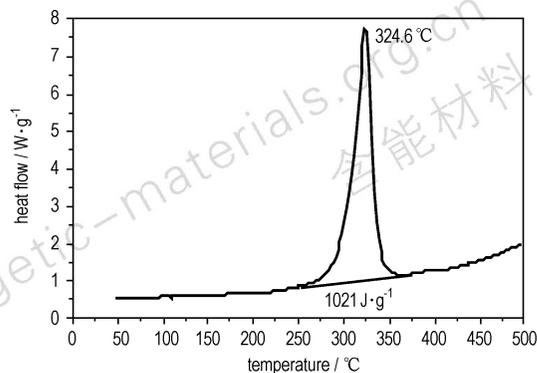


图 1 H_3BTI 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of H_3BTI

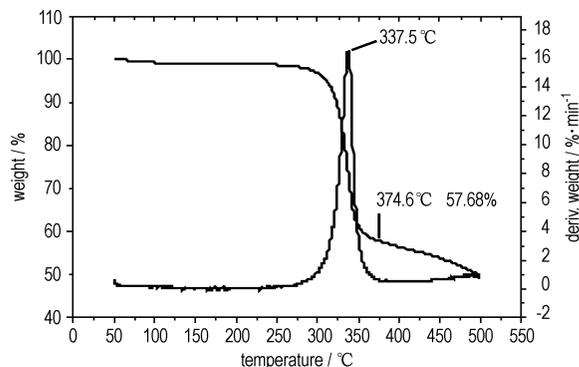


图 2 H_3BTI 的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of H_3BTI

3.3 H_3BTI 的非等温分解动力学研究

表 2 为不同加热速率 2.5, 5.0, 10.0, $15.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$ 下 DSC 曲线的主放热峰和由此获得的初始反应温度 (T_e) 及峰顶温度 (T_p); 表 3 为由 DSC 曲线得到的热力学数据。为了揭示 H_3BTI 放热分解的反应机理,获得其最概然机理函数和相应的动力学参数,对表 2 中的主放热峰、初始反应温度 (T_e) 和峰顶温度 (T_p) 以及表 3 中的基本数据,采用如下 6 种动力学分析方法进行计算,其中包括 1 种微分方程(方程(1))和 5 种积分法(方程(2)~(6)):

Kissinger 法^[10]

$$\ln \frac{\beta_i}{T_{pi}^2} = \ln \frac{A_k R}{E_k} - \frac{E_k}{RT_{pi}}, i=1 \sim 4, (E_k \text{ in } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (1)$$

Flann-Wall-Ozawa 法^[11]

$$\lg \beta = \lg \left[\frac{AE_0}{RG(\alpha)} \right] - 2.315 - 0.4567 \frac{E_0}{RT}, (E_0 \text{ in } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) \quad (2)$$

Mac Callum-Tanner 法^[12]

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) - 0.4828E_a^{0.4357} - \frac{0.449 + 0.217E_a}{0.001T},$$

(E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (3)

Satava-Sestak 法^[13]

$$\lg[G(\alpha)] = \lg\left(\frac{AE_a}{\beta R}\right) - 2.315 - 0.4567 \frac{E_a}{RT},$$

(E_a in $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) (4)

Agrawal 法^[14]

$$\lg\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \lg\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(\frac{1 - \frac{2RT}{E_a}}{1 - \frac{5RT}{E_a}}\right)\right] - \frac{E_a}{RT}, (E_a \text{ in } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$
 (5)

一般积分法^[15]

$$\lg\left[\frac{G(\alpha)}{T^2}\right] = \lg\left[\frac{AR}{\beta E_a} \left(1 - \frac{2RT}{E_a}\right)\right] - \frac{E_a}{RT}, (E_a \text{ in } \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$$
 (6)

上述方程中, $\alpha = H_t/H_0$, 为反应深度, H_t 为 H_3 BTI 在某时刻的反应热, H_0 为总放热量, T 为绝对温度, E_a 为表观活化能, A 为指前因子, $G(\alpha)$ 为积分机理函数, β 为升温速率, R 为通用气体常数。

从表 2 结果可见, 由 Kissinger 方法计算的表观活化能 $193.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和由 Flann-Wall-Ozawa 方法计算的表观活化能 $193.40 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 基本一致, 且线性相关系数都接近于 1, 表明计算结果可信, 并以此作为检验其他计算方法一致性的标准。同时, 由表观活化能值可知, H_3 BTI 的稳定性较好。

将不同升温速率下的 DSC 数据 T_i 和 α_i ($i=1, 2, 3 \dots$) 列于表 3, 然后分别代入 Flann-Wall-Ozawa 方程中, 得到不同转化率时的活化能变化曲线, 如图 3 所示。由图 3 可知, 当 $\alpha = 0.25 \sim 0.85$ 时, 表观活化能变化较小, 因此, 选用此范围的 α 计算 H_3 BTI 的非等温反应动力学参数。

表 2 多重扫描速率法计算所得 H_3 BTI 热分解反应的动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of the exothermic decomposition reaction of H_3 BTI obtained by the multiple heating methods

$\beta/\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$	T_e/K	T_p/K	$E_k/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\lg A_k$	r_k	$E_o/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r_o	$E_{\text{mean}}/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
2.5	552.50	578.25						
5	562.74	587.74						
10	573.27	597.77	193.66	14.94	0.99996	193.40	0.99997	193.53
15	580.56	603.81						

Note: β , Heating rate; T_e , onset temperature in the DSC curve; T_p , maximum peak temperature; E , apparent activation energy; A , pre-exponential constant; r , linear correlation coefficient. Subscript k, data obtained by Kissinger's method; subscript o, data obtained by Flann-Wall-Ozawa's method.

表 3 由 DSC 曲线得到的热力学数据

Table 3 Thermodynamics results from DSC curves

data point	α	T_i/K				$E_a/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
		$\beta=2.5 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=5.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=10.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	$\beta=15.0 \text{ K} \cdot \text{min}^{-1}$	
1	0.05	536.50	552.49	564.02	567.06	134.66
2	0.10	549.25	561.49	572.52	577.31	157.65
3	0.15	555.75	566.99	577.52	583.06	167.27
4	0.20	560.25	570.74	581.27	587.06	173.15
5	0.25	563.50	573.74	584.02	590.06	177.28
6	0.30	566.00	576.24	586.27	592.56	179.48
7	0.35	568.25	578.49	588.27	594.56	182.84
8	0.40	570.25	580.24	590.27	596.56	183.67
9	0.45	572.00	581.99	591.77	598.31	185.43
10	0.50	573.75	583.49	593.27	599.81	188.13
11	0.55	575.25	584.99	594.77	601.06	190.52
12	0.60	576.75	586.24	596.02	602.56	191.67
13	0.65	578.00	587.74	597.27	603.81	192.98
14	0.70	579.50	588.99	598.52	605.06	195.64
15	0.75	581.00	590.49	599.77	606.31	198.86
16	0.80	582.50	591.99	601.27	608.06	198.28
17	0.85	584.25	593.99	603.02	609.81	199.94
18	0.90	587.25	596.74	605.27	612.81	203.24
19	0.95	593.75	603.24	609.27	618.81	214.85
20	0.975	603.25	611.49	613.27	625.31	242.32

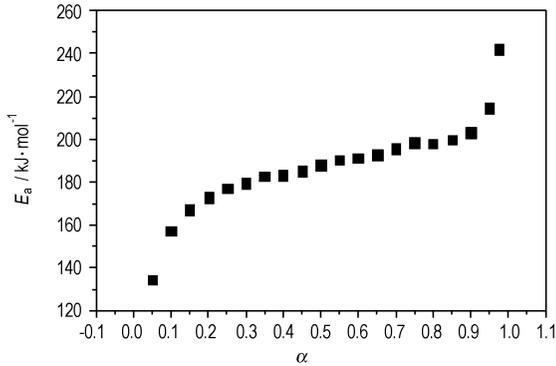


图3 H₃BTI在不同分解深度的 E_a-α 曲线

Fig. 3 E_a-α curve of H₃BTI at different decomposition extents

将表3中α在0.25~0.85之间对应的数据α、β及T与41种机理函数^[16]分别代入到方程(3)~(6),由线性最小二乘法求得41种机理函数在相应升温速率β下各自对应的E_a、A、线性相关系数r、标准偏差SD及可信因子d(d=(1-r)SD),并依据如下判断依据^[17]确定最概然机理函数:

$$(1) 80 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1} < E_a < 250 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1},$$

$$7 \text{ s}^{-1} < \lg A < 30 \text{ s}^{-1};$$

$$(2) r > 0.98;$$

$$(3) SD < 0.30;$$

(4) 微、积分法所得E_a和lgA的值应大致相近,并尽量与Flann-Wall-Ozawa法结果一致;

表4 H₃BTI的热分解反应动力学参数计算结果

Table 4 Calculated values of kinetic parameters of thermal decomposition reaction for H₃BTI

β/K · min ⁻¹	Eq.	Mech. funct. no.	E / kJ · mol ⁻¹	logA	r	SD	d
2.5	4	15	179.97	17.33	0.9992	8.17 × 10 ⁻³	6.54 × 10 ⁻⁶
	5	15	178.10	13.54	0.9992	8.17 × 10 ⁻³	6.54 × 10 ⁻⁶
	6	15	177.75	13.47	0.9991	1.87 × 10 ⁻²	1.68 × 10 ⁻⁵
	7	15	177.75	13.53	0.9991	1.87 × 10 ⁻²	1.68 × 10 ⁻⁵
5	4	15	194.76	18.72	0.9994	7.05 × 10 ⁻³	4.23 × 10 ⁻⁶
	5	15	192.06	14.54	0.9994	7.05 × 10 ⁻³	4.23 × 10 ⁻⁶
	6	15	192.26	14.81	0.9993	1.61 × 10 ⁻²	1.13 × 10 ⁻⁵
	7	15	192.26	14.87	0.9993	1.61 × 10 ⁻²	1.13 × 10 ⁻⁵
10	4	15	213.11	20.39	0.9992	8.24 × 10 ⁻³	6.59 × 10 ⁻⁶
	5	15	209.39	16.33	0.9992	8.24 × 10 ⁻³	6.59 × 10 ⁻⁶
	6	15	210.33	16.45	0.9991	1.89 × 10 ⁻²	1.70 × 10 ⁻⁵
	7	15	210.33	16.51	0.9991	1.89 × 10 ⁻²	1.70 × 10 ⁻⁵
15	4	15	210.82	20.15	0.9990	8.89 × 10 ⁻³	8.89 × 10 ⁻⁶
	5	15	207.22	15.41	0.9990	8.89 × 10 ⁻³	8.89 × 10 ⁻⁶
	6	15	207.94	16.21	0.9989	2.04 × 10 ⁻²	2.24 × 10 ⁻⁵
	7	15	207.94	16.26	0.9989	2.04 × 10 ⁻²	2.24 × 10 ⁻⁵
	mean		197.62	16.16	0.9992	1.33 × 10 ⁻²	1.17 × 10 ⁻⁵

Note: SD is standard deviation, d, confidence factor.

(5) E_a对应的机理函数形式与样品状态相符。满足该条件的机理函数为15号函数G(α)=[-ln(1-α)]^{3/4},由其计算所得热力学参数结果列于表4中。可见,由此机理函数计算所得不同升温速率下的E和lgA值呈现一定的偏差,其平均值与Kissinger法和Flann-Wall-Ozawa法所得结果基本一致。

因此H₃BTI热分解的最概然机理函数的积分式G(α)=[-ln(1-α)]^{3/4},相应微分式f(α)=4/3(1-α)[-ln(1-α)]^{1/4}。表明H₃BTI的热分解反应受随机成核和随后生长控制,反应机理服从n=3/4的Avrami-Erofeev方程。因此,H₃BTI的热分解动力学参数为E_a=197.62 kJ · mol⁻¹,lgA=16.16。

将最概然机理函数的微分式及所求得的E_a、lgA代入方程(7)中,得到H₃BTI热分解反应的动力学方程为式(8)所示。

$$\frac{d\alpha}{dT} = \left(\frac{A}{\beta} \right) f(\alpha) e^{-\frac{E}{RT}} \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1.927}{\beta} \times 10^{16} (1-\alpha) [-\ln(1-\alpha)]^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{2.377 \times 10^4}{T}} \quad (8)$$

为了考察H₃BTI由放热分解导致热爆炸的行为,获得其热爆炸临界温度值(T_{be}和T_{bp}),将表2中β_i、T_{ei}及T_{pi},i=1~4,代入方程(9)^[18],得β→0时的T_{e0}和T_{p0}值分别为543.07,569.05 K。

$$T_{(e \text{ or } p)} = T_{(e0, \text{ or } p0)} + b\beta_i + c\beta_i^2, i = 1 \sim 4 \quad (9)$$

$$T_{\text{be or bp}} = \frac{E_0 - \sqrt{E_0^2 - 4E_0RT_{e0 \text{ or } p0}}}{2R} \quad (10)$$

式中, T_e 为外推始点温度, K; T_p 为热分解峰温, K; T_{e0} , T_{p0} 分别为当 $\beta \rightarrow 0$ 时对应的 T_e 和 T_p 时的温度, K; β 为升温速率, $\text{K} \cdot \text{min}^{-1}$; b 和 c 分别为系数。

利用方程(10)^[17]计算得 H_3BTI 的临界爆炸温度为 $T_{\text{be}} = 556.38 \text{ K}$, $T_{\text{bp}} = 583.70 \text{ K}$ 。其中 $T_{\text{be}} > T_{\text{be}}$ (RDX) = 487.90 K ^[19], 表明其热稳定性优于 RDX。

当 $T = T_{p0}$, $E_a = E_k$, $A = A_k$ 时, 可由式(11) ~ (13) 得到峰温处热分解反应的活化熵、活化焓和活化自由能分别为 $35.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $193.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $173.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

$$A = \frac{k_B T}{h} e^{\Delta S^\ddagger / R} \quad (11)$$

$$A \exp\left(-\frac{E}{RT}\right) = \frac{k_B T}{h} \exp\left(\frac{\Delta S^\ddagger}{R}\right) \exp\left(-\frac{\Delta H^\ddagger}{RT}\right) \quad (12)$$

$$\Delta G^\ddagger = \Delta H^\ddagger - T\Delta S^\ddagger \quad (13)$$

式中, k_B 为波尔兹曼常数, $1.3807 \times 10^{-23} \text{ J} \cdot \text{K}^{-1}$; h 为普朗克常数, $6.626 \times 10^{-34} \text{ J} \cdot \text{s}$

4 结 论

用优化的工艺完成了 H_3BTI 的合成, 4, 5-二氰基咪唑、叠氮化钠和氯化铵的摩尔比为 1 : 2.2 : 2.2, 溶剂为 DMF, 反应温度 $90 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 8 h, 收率达到 94.6%。以 DSC 和 TG/DTG 技术研究了 H_3BTI 的热分解性能, 结果表明, H_3BTI 无熔化过程, $324.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 时的放热峰为固相分解过程, 分解热约为 208 kJ mol^{-1} 。以不同升温速率的 DSC 技术, 研究了 H_3BTI 的非等温反应动力学, 研究结果表明, 热分解反应受随机成核和随后生长控制, 反应机理服从 $n = 3/4$ 的 Avrami-Erofeev 方程, 热分解反应的动力学方程为 $\frac{d\alpha}{dT} = \frac{1.927}{\beta} \times 10^{16} (1 - \alpha) [-\ln(1 - \alpha)]^{\frac{1}{4}} e^{-\frac{2.377 \times 10^4}{T}}$, 临界爆炸温度为 $T_{\text{be}} = 556.38 \text{ K}$, 热稳定性优于 RDX, 峰温处热分解反应的活化熵、活化焓和活化自由能分别为 $35.72 \text{ J} \cdot \text{mol}^{-1} \cdot \text{K}^{-1}$ 、 $193.66 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 及 $173.33 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 高学军, 李庆章. 广谱抗蠕虫药物奥芬达唑研究进展[J]. 动物医学进展, 2004, 25(3): 53-55.
GAO Xue-jun, LI Qing-zhang. The progress of study on oxfendazole [J]. *Progress In Veterinary Medicine*, 2004, 25(3): 53-55.

- [2] 许诚, 丁秀丽, 李宗英, 等. 杀菌剂氰霜唑的合成与表征[J]. 应用化工, 2009, 38(7): 1076-1077, 1083.
XU Cheng, DING Xiu-liu, LI Zong-ying, et al. Synthesis and characterization of fungicide cyazofamid[J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(7): 1076-1077, 1083.
- [3] 蒋宗林, 肖蓉, 苏晓渝, 等. 咪唑衍生物的一锅法选择性合成[J]. 高等学校化学学报, 2003, 24(1): 64-67.
JIANG Zong-lin, XIAO Rong, SU Xiao-yu, et al. Selective one-pot synthetic method for imidazole and benzimidazole derivatives [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(1): 64-67.
- [4] 杨国臣, 刘慧君, 曹端林. 4,5-二硝基咪唑的制备[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 349-351.
YANG Guo-chen, LIU Hui-jun, CAO Duan-lin. Preparation of 4, 5-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 349-351.
- [5] 杨威, 姬月萍. 多硝基咪唑及其衍生物的研究进展[J]. 火炸药学报, 2008(5): 46-50.
YANG Wei, JI Yue-ping. Progress in polynitroimidazoles and derivatives [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008(5): 46-50.
- [6] 杨利, 高福磊, 凡庆涛, 等. 咪唑类含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 374-379.
YANG LI, GAO Fu-lei, FAN Qing-tao, et al. Progress in imidazolium-based energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 374-379.
- [7] 杨威, 王伯周, 姬月萍, 等. 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑 (MTNI) 的热分解动力学及机理研究[J]. 含能材料, 2012, 20(2): 176-179.
YANG Wei, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping, et al. Thermal decomposition kinetics and mechanism of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 176-179.
- [8] Dinca M, Harris T D, Iavarone A T, et al. Synthesis and characterization of the cubic coordination cluster $[\text{Co}_6^{\text{III}}\text{Co}_2^{\text{II}}(\text{IBT})_{12}]^{14-}$ ($\text{H}_3\text{IBT} = 4,5\text{-bis}(4\text{-tetrazol-5-yl})\text{imidazole}$) [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 890(1-3): 139-143.
- [9] Guo M. 4,5-Bis(1*H*-tetrazol-5-yl)-1*H*-imidazole monohydrate [J]. *Acta Crystallographica*, 2009, 65(6): o1403.
- [10] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [11] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38: 1881-1886.
- [12] MacCallum J R, Tanner J. The kinetics of thermogravimetry [J]. *Eur Polymer J*, 1970, 6(7): 1033-1039.
- [13] Škvára F, Šesták J. Computer calculation of the mechanism and associated kinetic data using a non-isothermal integral method [J]. *J Therm Anal*, 1975, 8(3): 477-489.
- [14] Agrawal R K. A new equation for modeling nonisothermal reactions [J]. *J Therm Anal*, 1987, 32(1): 149-156.
- [15] Coats A W, Redfern J P. Kinetic parameters from thermogravimetric Data [J]. *Nature*, 1964, 201: 68-69.
- [16] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学 [M]. 北京: 科学出版社, 2001: 127-131.
HU Rong-zu, SHI Qi-zhen. Thermal analysis kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2001: 127-131.
- [17] Hu R, Yang Z, Ling Y. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials by a [J]. *Thermo-*

chim Acta, 1988, 123: 135–151.

- [18] Zhang T, Hu R, Xie Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC[J]. *Thermochim Acta*, 1994, 244: 171–176.
- [19] 徐抗震, 常春然, 宋纪蓉, 等. RDX 的比热容、热力学性质及绝

热至爆时间[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(4): 35–38.

XU Kang-zhen, CHANG Chun-ran, SONG Ji-rong, et al. Specific heat capacity, thermodynamic properties and adiabatic time to-explosion of RDX[J]. *Chin J Explos Propel.*, 2008, 31(4): 35–38.

Synthesis and Thermal Decomposition Properties of 4,5-Bis(1H-tetrazol-5-yl)-1H-imidazole

BI Fu-qiang, LI Ji-zhen, XU Cheng, FAN Xue-zhong, GAO Hong-xu, KANG Bing, GE Zhong-xue, LIU Qing

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 4,5-Bis(1H-tetrazol-5-yl)-1H-imidazole (H_3BTI) is a high-nitrogen azole compound which may be suitable as ingredient for low signal propellant and gas generator. The synthetic technology of H_3BTI was optimized with the yield of 94.6% as following: the molar ratio of 4,5-dicyanoimidazole, sodium azide and ammonium chloride, 2.2 : 2.2 : 1, solvent DMF, reaction temperature 90 °C, and reaction time 8 h. The thermal behavior and non-isothermal decomposition kinetics of H_3BTI were studied with DSC and TG/DTG method. Results show that the kinetic parameters of thermal decomposition reaction, are the activation energy and pre-exponential factor are 197.62 kJ · mol⁻¹ and 16.16, respectively, and the critical temperature of thermal explosion of H_3BTI is 556.38 K, which indicates that H_3BTI has better thermal stability than that of RDX, and activation entropy, activation enthalpy and activation Gibbs free energy of the thermal decomposition are 35.72 J · mol⁻¹ · K⁻¹, 193.66 kJ · mol⁻¹ and 173.33 kJ · mol⁻¹, respectively.

Key words: Applied chemistry; energetic material; 4,5-bis(1H-tetrazol-5-yl)-1H-imidazole; synthesis; thermal decomposition performance

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.008