

文章编号: 1006-9941(2016)03-0274-05

新型多氮杂环阳离子十氢十硼酸盐的合成、表征及热性能

薛云娜, 王为强, 李娇毅, 陆居有, 吕 剑

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以十氢十硼酸双四乙基铵为原料, 经离子交换反应合成了十氢十硼酸, 再与芳香性氮杂环化合物及乌洛托品反应, 合成了六种新十氢十硼酸盐, 双(3-氨基-1,2,4-三唑鎓)十氢十硼酸盐、双(4-氨基-1,2,4-三唑鎓)十氢十硼酸盐、双(1-*H*-1,2,3-三唑鎓)十氢十硼酸盐、双(苯并三氮唑鎓)十氢十硼酸盐、双(1-甲基-咪唑鎓)十氢十硼酸盐及双乌洛托品十氢十硼酸盐, 收率均达到 90% 以上。通过 IR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR 及元素分析对产物结构进行了表征。采用 DSC 及 TG 研究了六种目标化合物的热性能。初步探讨了氮杂环阳离子对十氢十硼酸盐热稳定性的影响。结果表明, 阳离子前体氮杂环化合物碱性较强、电子云密度较高有利于提高目标化合物的热分解温度。六种目标化合物的热分解温度分别为 232.6, 274.6, 176.1, 211.0, 219.4, 164.9 $^{\circ}\text{C}$ 。其中, 双(4-氨基-1,2,4-三唑)十氢十硼酸盐的熔点为 72.8 $^{\circ}\text{C}$, 是一种热稳定性较好的含能离子液体。

关键词: 氮杂环化合物; 十氢十硼酸盐; 含能离子化合物; 合成; 热性能

中图分类号: TJ55; O613.8⁺¹

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.011

1 引 言

多面体硼氢化合物分子中含有多硼氢单元的笼状结构, 具有高热值, 高燃速的特点, 可用于固体推进剂的燃速调节剂, 为一类重要的含能材料^[1-4]。多氮杂环结构由于具有较高的生成焓, 研究者将多氮杂环阳离子与多面体硼氢阴离子结合, 得到了多种高生成焓化合物, 并对燃烧性能进行了研究, 结果显示该类化合物具有较高的生成焓及较低的引燃温度, 可用作高能量密度推进剂的高能燃料或高燃速调节剂^[5]。由于具有较高的应用价值, 该类化合物的合成及性能研究引起了研究者的关注^[6-12], 已报道的化合物分子中的硼氢笼状结构主要有 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{2-}$, $\text{B}_{12}\text{F}_{12}^{2-}$, $\text{CB}_{11}\text{H}_{12}$ 等, 而含 $\text{B}_{10}\text{H}_{10}^{2-}$ 的多氮杂环离子盐研究较少。本课题组前期报道合成了双胍基四嗪的十氢十硼酸盐^[13], 但其性能仍无法满足应用研究需求。为了得到生成焓较高, 热稳定性较好的多面体硼氢化合物, 本研究采用十氢十硼酸双四乙基铵为原料, 经离子交换合成十氢十硼酸, 再与氮杂环化合物反应的路线, 合成、表征了六种新型含

三唑、咪唑及乌洛托品阳离子的十氢十硼酸盐, 并通过 DSC、TG 初步表征了其热性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

十氢十硼酸双四乙基铵^[14], 自制, 含量 98.2%; 盐酸, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 阳离子交换树脂, D001 型, 工业级, 西安电力树脂厂; 3-氨基-1,2,4-三唑、4-氨基-1,2,4-三唑、1-*H*-1,2,3-三唑、苯并 1,2,3-三唑及 1-甲基咪唑等试剂均为分析纯, 上海迈瑞尔化学技术有限公司; 乌洛托品, 分析纯, 上海埃彼化学试剂有限公司。

瑞士 BRUKER 公司 AV 500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪; 德国 Bruker 60 SXR 红外分光光度仪 (KBr 压片); 美国 PE-2400 型元素分析仪; TA910S 型 DSC 仪; 美国 TA 公司 TGA2950 型热重仪。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

目标化合物的合成路线见 Scheme 1。

2.2.3 多氮杂环阳离子十氢十硼酸盐的合成

中间体十氢十硼酸的合成与表征: 经盐酸酸化的阳离子交换树脂, 采用十氢十硼酸双四乙基铵(1)水溶液制备十氢十硼酸水溶液, 经分析确定含量以备用。为表征其结构, 将其减压浓缩得到白色固体, 为一水合十

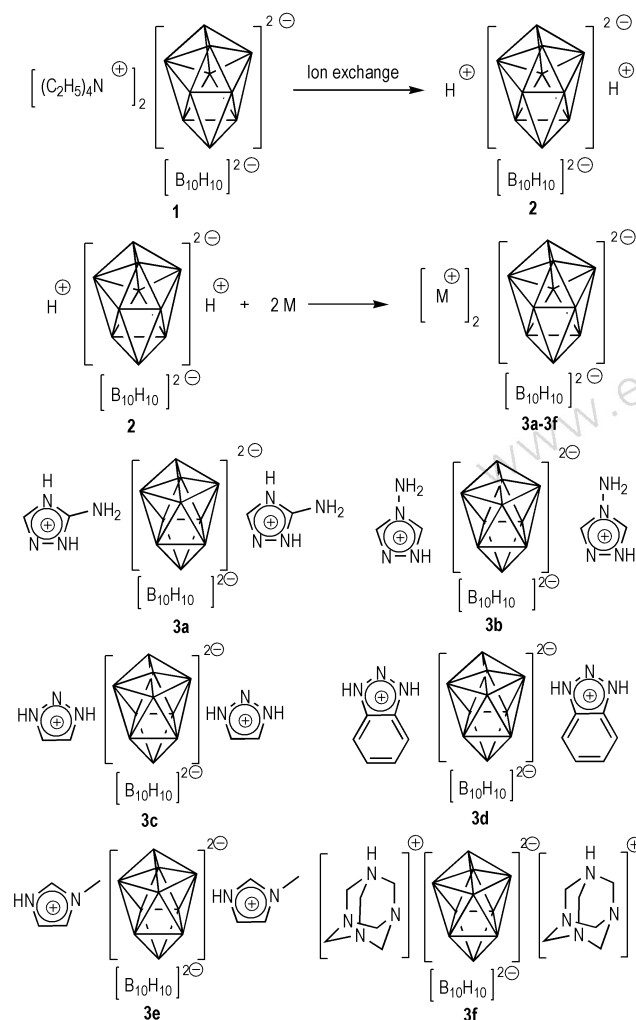
收稿日期: 2015-05-18; 修回日期: 2015-07-19

基金项目: 国防重大专项资助(00402040202)

作者简介: 薛云娜(1975-), 女, 副研究员, 主要从事含硼化合物合成及性能研究。e-mail: xueyn204@163.com

通信联系人: 吕剑(1963-), 男, 研究员, 博导, 主要从事催化合成技术研究。e-mail: lujian204@263.net

氢十硼酸(2)。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3510, 2478, 1029。



Scheme 1 Synthesis of the heterocyclium decahydrodecaborates

目标化合物典型的合成步骤: 将化学计量比的氮杂环化合物或乌洛托品溶解于去离子水中, 室温下滴加至十氢十硼酸的水溶液中, 搅拌反应完全后, 将反应液减压蒸干, 所得固体经乙醇重结晶, 得到目标产物 **3a~3f**, 纯度大于 98% (HPLC), 得率分别为 91.2%、91.0%、90.3%、91.6%、91.3% 及 90.4%。

2.2.4 热稳定性试验条件

DSC 及 TG 曲线的测定条件均为动态氮气气氛, 氮气流量 $100 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$; 测量温度范围为 $50 \sim 500 \text{ }^{\circ}\text{C}$; 升温速率 $10 \text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 试样量约 1.5 mg ; 试样皿为铝盘。

2.2.5 多氮杂环阳离子十氢十硼酸盐的结构表征

采用核磁共振谱、红外光谱及元素分析等手段对所得产物进行了结构表征(如表 1)。结果表明产物的结构数据与理论分析相吻合, 因此所得产物均为目标化合物。

3 结果与讨论

3.1 氮杂环阳离子十氢十硼酸盐的结构

1-H-1,2,3-三氮唑、1,2,4-三氮唑及咪唑等均为具有芳香性富 π 电子的五元氮杂环, 具有弱碱性, 与强酸反应形成正电荷在五元环上离域的一价阳离子^[16]。乌洛托品为六个次甲基与四个仲胺基组成的笼状结构, 其与强酸成盐形成一价阳离子^[11]。

在十氢十硼酸盐的红外特征吸收峰中, 3100 cm^{-1} 左右的峰为芳香性氮杂环阳离子的 C—H 伸缩振动。乌洛托品阳离子中亚甲基的 C—H 伸缩振动为 2953 cm^{-1} 及 2873 cm^{-1} 。十氢十硼酸盐中硼笼上 B—H 的伸缩振动在 $2450 \sim 2500 \text{ cm}^{-1}$ 之间, 不同结构的阳离子与硼笼阴离子的作用力不同, 导致其峰值不同。

十氢十硼酸阴离子为双加帽四棱柱型的笼状结构, 根据硼原子在笼上的不同位置分为赤道硼与顶硼, 因此硼笼上的氢原子分为两组, 个数分别为 8 和 2。由于阳离子结构不同, 导致各化合物硼笼上氢原子的化学位移不同。赤道硼上的 8 个氢原子化学位移 $-0.5 \sim 0.3$ 之间, 为多重宽峰。顶硼上的 2 个氢原子化学位移在 $2.4 \sim 4.0$ 之间, 裂分为四重尖峰。此外, 分子中活泼氢在核磁氢谱中表现为较矮的宽峰, 化学位移在 $8 \sim 15$ 之间, 其位置由于阳离子对其作用力不同而改变。

十氢十硼酸双乌洛托品盐的核磁氢谱在 4.817 处存在 24 个氢原子的单峰, 碳谱为 71.79 的一组碳, 表明该阳离子中的正电荷是高度离域于笼形结构的, 与文献中其它乌洛托品盐结果一致^[15]。

3.2 多氮杂环阳离子十氢十硼酸盐的热性能

采用 DSC 和 TG 分析了目标化合物 (**3a~3f**) 的热性能, 结果如图 1 所示。

从图 1 中的 DSC-TG 曲线可以看出, 化合物 **3a**、**3b** 及 **3e** 均具有先熔化后分解的热特征曲线。其熔化峰值温度分别为 116.5 、 72.8 $^{\circ}\text{C}$ 及 201.5 $^{\circ}\text{C}$ 。分解峰值温度分别为 232.6 、 274.6 $^{\circ}\text{C}$ 及 219.4 $^{\circ}\text{C}$ 。其中化合物 **3b** 熔点最低, 在 72.8 $^{\circ}\text{C}$ 即可熔化为液体, 且热分解温度较高, 是一种热稳定性较好的含能离子液体。在化合物 **3a** 及 **3e** 的 TG 曲线中, 分解失重后又出现增重现象, 根据文献[14]研究结果可能是分解产物硼与载气中的微量氧气发生反应所致。化合物 **3b** 未出现增重, 可能与其先熔化后分解的热性能有关, 之后将进一步对其热分解机理进行研究。

表1 目标化合物的结构表征

Table 1 The structure characterization of target compounds

compound	IR (KBr)/cm ⁻¹	¹ H NMR	¹³ C NMR	elemental analysis/%
[3-amino-1,2,4-triazolium] ₂ [closo-B ₁₀ H ₁₀] (3a)	3099, 2989, 2481, 1694, 1641, 1569, 1050, 1022, 950, 865, 642.	7.842(br, s, 4H), 8.197(s, 2H), 2.506-3.337(m, 2H), -0.551-0.187(m, 8H);	140.99, 152.26	C 16.55(16.67) H 6.23(6.25) N 38.76(38.89)
[4-amino-1,2,4-triazolium] ₂ [closo-B ₁₀ H ₁₀] (3b)	3127, 2461, 1633, 1526, 1455, 1382, 1194, 1074, 975, 863, 619	8.429(s, 4H), 6.005(br, s, 6H), 2.498-3.362(m, 2H), -0.533-0.199(m, 8H)	144.56	C16.53(16.67) H 6.23(6.25) N38.72(38.89)
[1-H-1,2,3-triazolium] ₂ [closo-B ₁₀ H ₁₀] (3c)	3141, 2905, 2850, 2499, 2444, 1561, 1456, 1130, 1084, 1028, 969, 778	10.424(br, s, 8H), 7.970(s, 4H), 2.790-3.348(m, 2H), -0.544-0.172(m, 8H)	130.52	C 18.43 (18.60) H 6.96 (6.98) N 32.36 (32.48)
[benzotriazolium] ₂ [closo-B ₁₀ H ₁₀] (3d)	3149, 2466, 1614, 1473, 1377, 1288, 1244, 1117, 1021, 999, 970, 895, 750, 624	9.584(br, s, 8H), 7.913-7.931(m, 4H), 7.444-7.462(m, 4H), 3.101-3.217(m, 2H), -0.528-0.214(m, 8H)	139.22, 123.60, 125.87, 115.36	C 40.12 (40.20) H 6.12 (6.14) N 23.29 (23.46)
[1-methylimidazolium] ₂ [closo-B ₁₀ H ₁₀] (3e)	3133,2493,1579, 1541,1381,1276, 1077,1009,754,624	14.116(br, s, 2H), 7.649(s, 2H), 7.689(s, 2H), 3.870(s, 6H), 2.804-3.361(m, 2H), -0.476-0.177(m, 8H)	136.33, 123.60, 120.31, 35.90	C 33.64 (33.80) H 8.42 (8.45) N 19.54 (19.72)
[urotropinium] ₂ [closo-B ₁₀ H ₁₀] (3f)	2953, 2873, 2464, 1461, 1369, 1265, 1238, 1008, 814, 673	8.075(br, s, 2H), 4.817(s, 24H), 2.778-3.326(m, 2H), -0.519-0.174(m, 8H)	71.79	C35.86 (36.00) H8.97(9.00) N27.89 (28.00)

Note: the data in parentheses of elemental analysis is theoretical value.

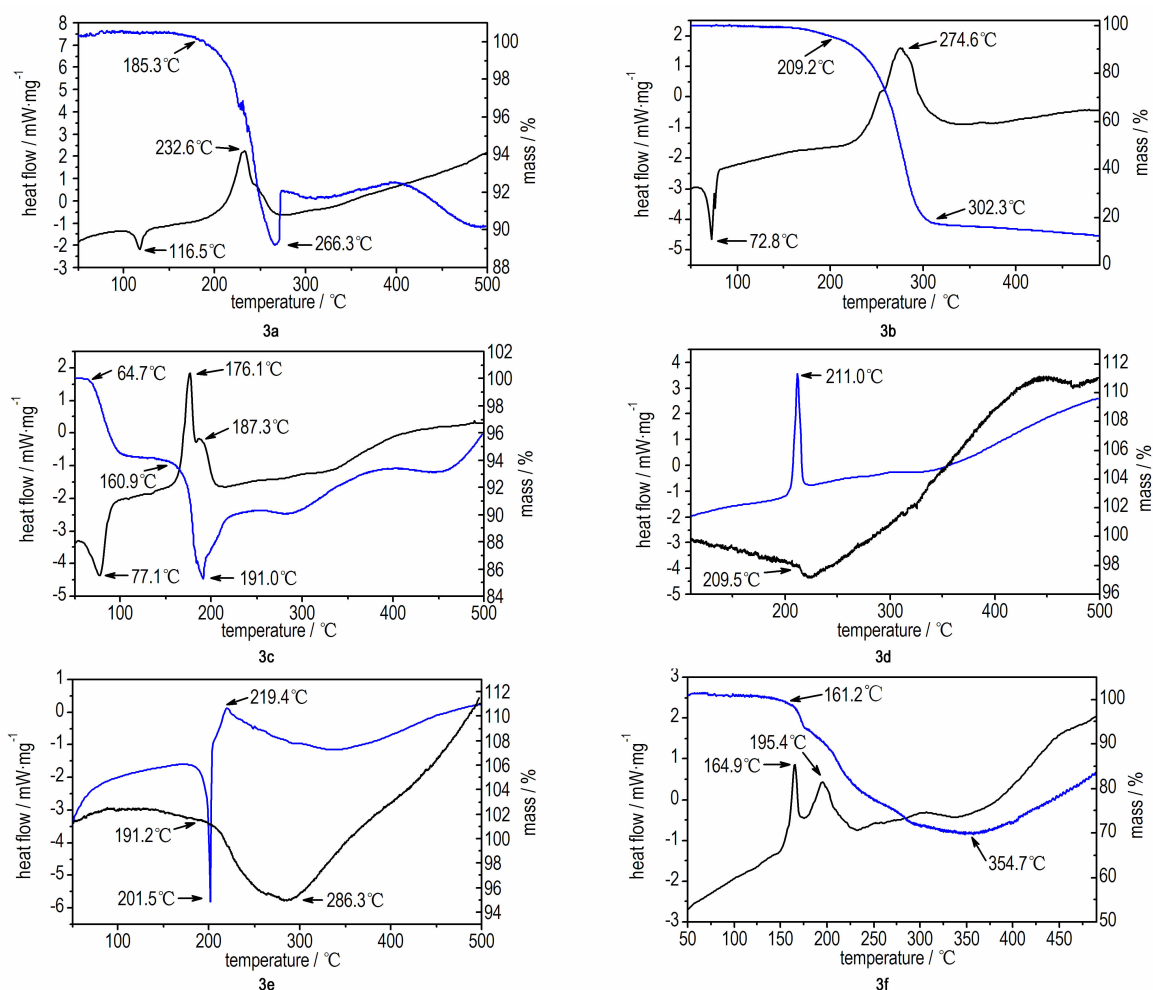


图1 3a~3f的DSC-TG曲线

Fig.1 DSC-TG curves of compounds 3a-3f

图1 化合物**3c**的DSC-TG曲线中,峰值为77.1℃的吸热峰对应6%失重,176.1℃的放热峰对应10%的失重。前者推测为化合物吸附水蒸发吸热,后者对应化合物分解放热过程,之后187℃的肩峰对应4%的增重,可能是分解产物硼与载气中的微量氧气发生反应所致。

图1中化合物**3d**及**3e**的DSC-TG曲线较相似,二者均未出现熔化峰,受热后直接出现分解。其中化合物**3d**的分解峰值温度为211.0℃。在**3e**的DSC曲线中有两个分解放热峰,分别为164.9,195.4℃,对应于TG曲线中有两个快速失重阶段,表明该化合物热分解为两个主步骤,之后又逐渐增重,对应分解产物硼的氧化现象。

3.3 氮杂环阳离子对多面体硼氢酸盐热稳定性的影响

以上六种化合物的热分解温度从高到低依次为双(4-氨基-1,2,4-三唑鎓)十氢十硼酸盐(**3b**)>双(3-氨基-1,2,4-三唑鎓)十氢十硼酸盐(**3a**)>双(1-甲基-咪唑鎓)十氢十硼酸盐(**3e**)>双(苯并三氮唑鎓)十氢十硼酸盐(**3d**)>双(1-H-1,2,3-三唑鎓)十氢十硼酸盐(**3c**)>双乌洛托品十氢十硼酸盐(**3f**)。可以看出阳离子结构对化合物稳定性影响显著。阳离子的稳定性与其正电荷的离域程度及电子云密度有关,对于芳香性五元杂环阳离子,正电荷高度离域,且电子云密度较高。乌洛托品阳离子结构中虽然正电荷离域于笼型结构,但碳氮单键电子云密度较低,因此热分解温度较低。

化合物**3a**与**3b**的阳离子主体结构均为1,2,4-三氮唑,氨基在4位时,热稳定性高于氨基在3位。这是由于3-氨基-1,2,4-三唑中4位上N—H的存在使其与4-氨基-1,2,4-三唑相比碱性较弱^[16],因此与强酸十氢十硼酸所成离子盐稳定性较低。

化合物**3d**与**3c**相比热稳定性较高,这是由于前者分子中引入了电子云密度高、热稳定性好的苯环结构,苯环与1,2,3-三氮唑阳离子结构形成超共轭,因而具有较高的稳定性。

4 结 论

(1)通过十氢十硼酸与碱性氮杂环化合物反应合成了六种含三唑、咪唑及乌洛托品阳离子结构的新十氢十硼酸盐,并通过红外、核磁及元素分析对其结构进行了表征。

(2)采用DSC和TG曲线表征了所合成十氢十硼酸盐的热性能,结果表明该类化合物均具有较好的热

稳定性,热分解温度为164.9~363.9℃。其中双(4-氨基-1,2,4-三唑)十氢十硼酸盐熔点较低(72.8℃),热分解温度较高(274.6℃),是一种热稳定性较好的含能离子液体。

(3)阳离子结构对十氢十硼酸盐热稳定性影响显著。阳离子前体氮杂环化合物碱性较强、电子云密度较高均有利于提高化合物热分解温度。

参考文献:

- [1] 唐松青,丁宏勋. 硼氢化合物作为固体推进剂高燃速调节剂的最新进展[J]. 推进技术,1983,4(2):35-51.
TANG Song-qing, DING Hong-xun. Progress of boronhydrides as solid propellant burning rate regulator[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1983, 4(2):35-51.
- [2] Michael A. S. Possible Chemical Mechanisms for Boron Hydride Acceleration of Nitramine Decomposition: Literature Review[J]. *J Propulsion and Power*, 2012, 14(6):981-990.
- [3] 郑远洋,王敏文. 高燃速调节剂—多面体硼氢化物[J]. 火炸药学报,1989,12(3):32-37.
ZHENG Yuan-yang, WANG Min-wen. High burning rate regulator-polyhedral boronhydrides[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1989, 12(3):32-37.
- [4] 王为强,薛云娜,吕剑,等. 固体推进剂用多面体硼氢酸盐研究进展[J]. 含能材料,2012,20(1):132-136.
WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, LU Jian, et al. A review of boronhydrides used in high burning rate propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1):132-136.
- [5] Shackelford S A, Belletire J L, Boatz J A, et al. Paring heterocyclic cations with closo-icosahedral borane and carborane anions. I. Benchtop aqueous synthesis of binary triazolium and imidazolium salts with limited water solubility[J]. *Organic Letters*, 2009,11(12):2623-2626.
- [6] Shackelford S A, Belletire J L, Boatz J A. Bridged heterocyclium dicationic closo-icosahedral perfluoroborane, borane, and carborane salts via aqueous, open air Benchtop synthesis[J]. *Organic Letters*, 2010,12(12):2714-2717.
- [7] Larsen A S, Holbrey J D, Tham F S, et al. Designing ionic liquids: imidazolium melts with carborane anions[J]. *J Am Chem Soc*, 2000, 122:7264-7272.
- [8] Zhu Y, Ching C, Carpenter K, Xu R, et al. Synthesis of the novel ionic liquid [N-pentylpyridinium][closo-CB₁₁H₁₁][J]. *Appl Organometal Chem*, 2003, 17:346-350.
- [9] Nieuwenhuyzen M, Seddon K R, Teixidor F, et al. Ionic liquids containing cluster anions[J]. *Inorg Chem*, 2009, 48:889901.
- [10] Shackelford S A. Heterocyclic salts of HBS & HCS: US 7521564B1[P], 2009.04.21.
- [11] Saldin V I, Karpenko M A, Ignat'eva L N, et al. Synthesis and study of hexamethylenetetrammonium dodecahydro-closo-dedocaborate[J]. *Zh Neorg Khim*, 2009, 54(1):15-19.
- [12] Nedel'ko Y V, Mikhailov Yu M, Chukanov N V, et al. The thermal decomposition of hexamethylenetetrammonium dodecahydro-closo-dedocaborate[J]. *Russ J Phys Chem B*, 2011, 5(1):26-32.
- [13] 王为强,薛云娜,梅苏宁,等. 双胍基均四嗪十氢十硼酸盐的合成[J]. 含能材料,2014,22(3):428-429.

- WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, MEI Su-ning, et al. Synthesis of dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine decahydrodecaborate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22 (3): 428-429.
- [14] 薛云娜, 李娇毅, 吕剑, 等. 高热值多面体硼氢化合物十氢十硼酸双四乙基铵的合成、热分解机理及动力学研究 [J]. 高等学校化学学报, 2015, 36(2): 375-380.
- XUE Yun-na, LI Jiao-yi, LU Jian, et al. Synthesis, thermal decomposition mechanism and kinetic equation of the polyhedral boron hydride compound $\{[(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10}\}$ with high enthalpy of combustion [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2015, 36(2): 375-380.
- [15] 单自兴, 单明, 吴冰斌. 不带结晶水的高氮高硼氢化合物: 十二氢十二硼酸双乌洛托品盐的制备与热性质 [C] // 中国化学会第六届全国化学推进剂学术会议, 酒泉, 2013.
- SHAN Zi-xing, SHAN Ming, WU Bing-bin. Without crystal water, high nitrogen and high borohydride compound: hexamethylenetraammonium dodecahydro-*closo*-dedodecaborate, preparation and thermal properties [C] // The 6th Conference on Propellants of Chinese Chemical Society, Jiuquan, 2013.
- [16] T 艾歇尔, S 豪普特曼, 著. 杂环化学——结构、反应、合成与应用 [M]. 李润涛, 葛泽梅, 王欣, 译. 第1版第2次印刷. 北京: 化学工业出版社, 2008: 171-174.

Synthesis, Structure Characterization and Thermal Properties of Novel Cationic Polynitrogen Heterocyclium Decahydrodecaborates

XUE Yun-na, WANG Wei-qiang, LI Jiao-yi, LU Ju-you, Lü Jian

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

Abstract: $H_2B_{10}H_{10}$ was prepared via an ion exchange reaction using $[(C_2H_5)_4N]_2B_{10}H_{10}$ as raw material. Six novel heterocyclium decahydrodecaborates, $[3\text{-amino-}1,2,4\text{-triazolium}]_2[closo\text{-}B_{10}H_{10}]$, $[4\text{-amino-}1,2,4\text{-triazolium}]_2[closo\text{-}B_{10}H_{10}]$, $[1\text{-}H\text{-}1,2,3\text{-triazolium}]_2[closo\text{-}B_{10}H_{10}]$, $[benzotriazolium]_2[closo\text{-}B_{10}H_{10}]$, $[1\text{-methylimidazolium}]_2[closo\text{-}B_{10}H_{10}]$ and $[urotropinium]_2[closo\text{-}B_{10}H_{10}]$ were synthesized by the reaction of $H_2B_{10}H_{10}$ and the heterocyclic compounds or urotropine. All yields were up to 90%. The structures of the products were characterized by IR, 1H NMR, ^{13}C NMR and elemental analysis. Thermal properties of six kinds of target compounds were investigated by DSC and TG. The effect of nitrogen heterocyclic cation on the thermal stability of heterocyclium decahydrodecaborates was preliminary discussed. Results show that the decomposed temperatures of six kinds of target compounds are 232.6, 274.6, 176.1, 211.0, 219.4 and 164.9 °C, respectively. The melting temperature of $[4\text{-amino-}1,2,4\text{-triazolium}]_2[B_{10}H_{10}]$ is 72.8 °C, which is an energetic ionic liquid with better thermal stability. The stronger alkaline and the higher density of electron cloud for the cationic precursor nitrogen heterocyclic compounds are beneficial to improve the thermal decomposition temperature of the target compounds.

Key words: nitrogen heterocyclic compounds; decahydrodecaborates; energetic ionic compound; synthesis; thermal properties

CLC number: TJ55; O613.8⁺1

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.03.011