

文章编号: 1006-9941(2017)04-0298-06

## 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑及其含能离子盐的合成及热性能

李亚南, 舒远杰, 张生勇, 王伯周, 翟连杰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以乙酸铵和乙二醛为原料,经环化、硝化等反应合成了4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(TNBI),然后TNBI与有机胺反应,获得了TNBI的二氨基咪唑盐(DAFTNBI)、草酰脲盐(ODTNBI)、二胍基四嗪盐(HTTNBI)、缩二胍盐(DBGTNBI)、脒基脒盐(DGUTNBI)、4-氨基-1,2,4-三唑盐(DATTNBI)、尿素盐(DUTNBI)等七种有机胺含能离子盐,采用红外光谱、核磁、元素分析等手段表征了化合物的结构;培养了TNBI·H<sub>2</sub>O单晶,结构分析表明,TNBI·H<sub>2</sub>O为单斜晶系,空间群为P2(1)/n,晶体学参数为:a=0.5051(17) nm,b=0.8528(3) nm,c=1.5270(5) nm, $\beta=96.948(6)^\circ$ ,V=0.6529(4) nm<sup>3</sup>,Z=4,D<sub>c</sub>=1.781 g·cm<sup>-3</sup>;利用差示扫描量热(DSC)、热重(TG)等热分析方法研究了七种含能离子盐的热性能,结果表明,含能离子盐的热分解峰温分别为199.23,204.52,230.13,266.96,240.63,187.98,260.19 °C,热稳定性较好。

**关键词:** 含能材料; 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(TNBI); 含能离子盐; 合成; 热性能

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.005

### 1 引言

含能材料直接关系到武器装备的射程、威力、安全性等关键性能,为了适应不同战场环境对武器系统的特殊需求,现代武器系统对含能材料的爆轰性能和安全性提出了更高的要求,虽然军用单组份炸药的研究范围和种类不断扩大,但有实际应用价值的单组份仍很少。含能材料合成研究者一直在寻找能量密度高、感度低、热稳定性好的新型含能材料,多硝基氮杂环含能化合物成为含能材料研究领域的热点,这类化合物能形成类苯结构的大共轭体系,是一类静电、撞击和摩擦感度低、爆轰性能良好的单质炸药,具有良好的潜在应用前景<sup>[1-4]</sup>。4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(TNBI)是多硝基氮杂环含能化合物的一个代表,其密度为1.80 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为7840 m·s<sup>-1</sup>,爆压为27.6 GPa,生成热232 kJ·mol<sup>-1</sup>,撞击感度5.7 J,摩擦感度351 N,分解温度290 °C<sup>[5]</sup>。1990年,Cromer等<sup>[6-7]</sup>首次报道了TNBI及其铵盐的晶体结构。随后,各国含能材料研究者相继开展了关于TNBI结构与性能的理论研究、TNBI金属盐(钠盐、钾盐、锂盐)及TNBI富

氮含能离子盐(铵盐、胍盐、羟胺盐、胍盐、氨基胍盐、二氨基胍盐、三氨基胍盐及氮杂环盐等)的合成及性能研究,期望消除和解决TNBI分子结构中存在的酸性问题,并开展了部分应用探索研究<sup>[5,8-14]</sup>。

文献[11]报道的TNBI合成过程,需在亚硝酸钠/尿素/浓硫酸体系、85~90 °C高温反应16 h,该操作工艺反应温度高、反应时间长、过程较为剧烈、危险性高。基于此,本研究对TNBI的合成工艺进行了改进,以80%硝酸/浓硫酸体系代替硝酸钠/尿素/浓硫酸体系,45 °C反应4 h,反应过程温和平稳;利用TNBI和不同有机胺的复分解、中和等反应制备了七种未见文献报道的TNBI含能离子盐;培养了TNBI·H<sub>2</sub>O单晶,并进行了单晶结构解析;用DSC、TG等方法研究了七种含能离子盐的热性能。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

乙酸铵、乙二醛(37%~40%)、甲醇、乙醇、氢氧化钠,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;浓硫酸(95%~98%)、浓硝酸(98%),工业级,西安福晨化学试剂有限公司;二氨基咪唑、二胍基四嗪、4-氨基-1,2,4-三氮唑、80%硝酸,均为实验室自制;草酰脲、缩二胍盐酸盐、脒基脒硝酸盐、尿素,分析纯,济南伟都化工试剂有限公司。

收稿日期: 2016-11-11; 修回日期: 2016-12-29

基金项目: 国家自然科学基金资助(21373157)

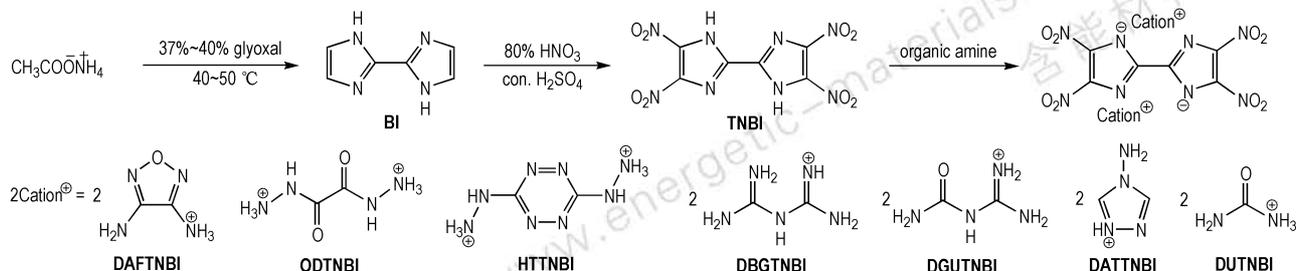
作者简介: 李亚南(1984-),男,副研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: lyn2003080094@126.com

NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司; AV 500 型(500MHz)超导核磁共振仪,瑞士 BRUKER 公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪,德国 EXEMENTAR 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法),日本岛津公司; Q-200 差示扫描量热仪,美国 TA 公司; TA 2950 热重仪,美国 Nicolet 公司;

Smart APEX II CCD 衍射仪,瑞士 BRUKER 公司。

## 2.2 合成路线

以乙酸铵和乙二醛为原料,经环化、硝化反应合成了 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(TNBI),TNBI 与有机胺发生复分解、中和等反应制备了七种有机含能离子盐,合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic routes of TNBI and its energetic ion salts

## 2.3 实验过程

### 2.3.1 2,2'-联咪唑(BI)的合成

室温下,依次将 79.7 g (1.03 mol) 乙酸铵、50.0 mL 蒸馏水加入反应瓶中,搅拌溶解,体系升温至 45 °C,保持温度在 45 °C 滴加 56.1 g (37.2 mmol) 质量分数为 37%~40% 乙二醛水溶液,滴加完毕后,在 45 °C 保温反应 3 h,过滤、水洗、乙醇洗、干燥得灰色固体 8.5 g,收率 49.2%,纯度 99.0% (HPLC)。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.066 (s, 4H, 4CH), 12.66 (s, 2H, 2NH);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 139.83; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3143, 3074, 3001, 2896, 2805, 1678, 1545, 1436, 1404, 1333, 1217, 1144, 1104, 939, 915, 887, 828, 763, 747, 689。Anal. Calcd. for  $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_4$  (%): C 53.72, H 4.51, N 41.77; Found C 53.63, H 4.56, N 41.84。

### 2.3.2 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(TNBI)的合成

搅拌下,在温度 20~25 °C,将 1.0 g (7.46 mmol) 2,2'-联咪唑加入到 10.0 mL 质量分数为 95%~98% 的浓硫酸中,升温至 45 °C,滴加 13.0 mL 质量分数为 80% 的硝酸和 13.0 mL 质量分数为 95%~98% 的浓硫酸混合溶液,加完后在 45 °C 反应 4 h,将反应液倒入 40.0 g 碎冰中,过滤、冷水洗、干燥得黄色固体 1.35 g,收率为 51.7%,纯度 99.2% (HPLC)。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.308 (s, 2H, 2NH);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 138.67, 139.05; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3608, 3538, 2474, 1844, 1589, 1537, 1485, 1412, 1368,

1320, 1287, 1229, 919, 853, 809, 745, 690。Anal. Calcd. for  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_8 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (%): C 20.58, H 1.73, N 32.00; Found C 20.67, H 1.69, N 32.08。

### 2.3.3 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑二氨基咪唑盐(DAFTNBI)的合成

室温下,向装有温度计、搅拌及冷凝器的 25 mL 三口瓶中,依次加入 0.175 g (0.5 mmol) TNBI 和 10.0 mL 甲醇,搅拌溶解后,加入 0.1 g (1 mmol) 二氨基咪唑,升温至 50 °C 反应 4 h,自然冷却至室温析出固体,过滤、甲醇洗、干燥得黄色固体 0.19 g,收率 71.4%,纯度 98.9%。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 6.596 (s, 10H, 2(AFH<sup>+</sup>));  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 138.68, 139.09, 150.17; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3609, 3537, 3438, 3328, 1846, 1627, 1589, 1536, 1484, 1412, 1367, 1321, 1287, 1229, 919, 853, 809, 744, 689。Anal. Calcd. for  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{16}\text{O}_{10} \cdot \text{H}_2\text{O}$  (%): C 22.56, H 2.27, N 42.10; Found C 22.47, H 2.32, N 42.04。

### 2.3.4 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑草酰肼盐(ODTNBI)的合成

室温下,向装有温度计、搅拌及冷凝器的 25 mL 三口瓶中,依次加入 0.175 g (0.5 mmol) TNBI 和 10.0 mL 甲醇,搅拌溶解后,加入 0.059 g (0.5 mmol) 草酰肼,升温至 60 °C 反应 3 h,自然冷却至室温析出固体,过滤、甲醇洗、干燥得黄色固体 0.18 g,收率 83.3%,纯度 98.7%。

$^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 8.552 (s,

8H,  $\text{ODH}_2^+$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 140.11, 142.79, 157.78; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3356, 3291, 3247, 2986, 1702, 1617, 1580, 1539, 1512, 1493, 1451, 1405, 1307, 1269, 1232, 1132, 1053, 980, 951, 856, 815, 793, 700。Anal. Calcd. for  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{12}\text{O}_{10}$  (%): C 22.23, H 1.87, N 38.89; Found C 22.27, H 1.92, N 38.94。

### 2.3.5 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑二胍基四嗪盐 (HTTNBI) 的合成

室温下,向装有温度计、搅拌及冷凝器的 25 mL 三口瓶中,依次加入 0.175 g (0.5 mmol) TNBI 和 10.0 mL 甲醇,搅拌溶解后,加入 0.071 g (0.5 mmol) 二胍基四嗪,升温至 70 °C 反应 2 h,自然冷却至室温析出固体,过滤、甲醇洗、干燥得橘红色固体 0.22 g,收率 96.5%,纯度 98.9%。

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 9.381 (s, 6H, 2NH $_3^+$ ), 10.67 (s, 2H, 2NH);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 139.96, 142.48, 161.80; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3210, 1595, 1549, 1498, 1466, 1402, 1363, 1313, 1274, 1233, 1118, 1051, 945, 854, 811, 754, 701。Anal. Calcd. for  $\text{C}_8\text{H}_8\text{N}_{16}\text{O}_8$  (%): C 21.06, H 1.77, N 49.12; Found C 21.12, H 1.82, N 49.08。

### 2.3.6 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑缩二胍盐 (DBGTNBI) 的合成

室温下,向装有温度计、搅拌及冷凝器的 25 mL 三口瓶中,依次加入 0.175 g (0.5 mmol) TNBI、8.0 mL 甲醇、2.0 mL 蒸馏水和 0.04 g (1 mmol) 氢氧化钠,搅拌溶解后,升温至 50 °C,加入 0.138 g (1 mmol) 缩二胍盐酸盐,在 50 °C 保温反应 4 h,冷却至室温析出固体,过滤、甲醇洗、干燥得橘红色固体 0.24 g,收率 93.0%,纯度 99.2%。

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 6.810 (s, 16H, 2BGH $^+$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 140.95, 144.78, 160.18; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3457, 3381, 3353, 3130, 1676, 1638, 1579, 1553, 1510, 1486, 1458, 1388, 1370, 1307, 1196, 1100, 857, 810, 754, 699。Anal. Calcd. for  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_{18}\text{O}_8$  (%): C 23.26, H 3.12, N 48.83; Found C 23.22, H 3.18, N 48.88。

### 2.3.7 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑脒基脒盐 (DGUTNBI) 的合成

室温下,向装有温度计、搅拌及冷凝器的 25 mL 三口瓶中,依次加入 0.175 g (0.5 mmol) TNBI、8.0 mL 甲醇、2.0 mL 蒸馏水和 0.04 g (1 mmol) 氢氧

化钠,搅拌溶解后,升温至 55 °C,加入 0.165 g (1 mmol) 脒基脒硝酸盐,在 55 °C 保温反应 3 h,冷却至室温析出固体,过滤、甲醇洗、干燥得黄色固体 0.24 g,收率 92.7%,纯度 99.3%。

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.200 (s, 4H, 2C = NH $_2^+$ ), 8.352 (s, 8H, 4NH $_2$ ), 9.685 (s, 2H, 2NH);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 140.79, 144.28, 154.98, 155.95; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3466, 3375, 1736, 1703, 1667, 1604, 1530, 1471, 1397, 1382, 1349, 1311, 1264, 1198, 1113, 856, 812, 754, 642。Anal. Calcd. for  $\text{C}_{10}\text{H}_{16}\text{N}_{18}\text{O}_8$  (%): C 23.17, H 2.72, N 43.24; Found C 23.21, H 2.78, N 43.18。

### 2.3.8 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑 4-氨基-1,2,4-三唑盐 (DATNBI) 的合成

室温下,向装有温度计、搅拌及冷凝器的 25 mL 三口瓶中,依次加入 0.175 g (0.5 mmol) TNBI 和 10.0 mL 甲醇,搅拌溶解后,加入 0.084 g (1 mmol) 4-氨基-1,2,4-三唑,升温至 60 °C 反应 3 h,自然冷却至室温析出固体,过滤、甲醇洗、干燥得橘红色固体 0.23 g,收率 95.4%,纯度 98.9%。

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 9.226 (s, 4H, 4CH);  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 139.32, 140.72, 144.54; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3325, 3242, 3107, 1645, 1523, 1499, 1465, 1395, 1351, 1303, 1265, 1228, 1113, 1075, 1002, 958, 856, 815, 756, 699。Anal. Calcd. for  $\text{C}_{10}\text{H}_{10}\text{N}_{16}\text{O}_8$  (%): C 24.90, H 2.09, N 46.47; Found C 24.94, H 2.13, N 46.41。

### 2.3.9 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑尿素盐 (DUTNBI) 的合成

室温下,向装有温度计、搅拌及冷凝器的 25 mL 三口瓶中,依次加入 0.175 g (0.5 mmol) TNBI 和 5.0 mL 甲醇,搅拌溶解后,加入 0.06 g (1 mmol) 尿素,升温至 40 °C 反应 3 h,冰水浴冷却至 0 ~ 5 °C 析出固体,过滤、干燥得黄色固体 0.19 g,收率 87.6%,纯度 98.8%。

$^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz)  $\delta$ : 7.809 (s, 10H, 2UH $^+$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 MHz)  $\delta$ : 138.82, 139.44, 161.04; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3478, 3388, 3050, 1679, 1546, 1496, 1404, 1382, 1349, 1315, 1280, 1118, 994, 853, 813, 751, 677。Anal. Calcd. for  $\text{C}_8\text{H}_{10}\text{N}_{12}\text{O}_{10}$  (%): C 22.13, H 2.32,

N 38.71; Found C 22.16, H 2.28, N 38.66。

## 2.4 TNBI · H<sub>2</sub>O 单晶培养

称取 1.0 g 纯度为 99.7% 的 TNBI 自制样品,将其分散于适量的蒸馏水中,加热至 50 °C,使 TNBI 完全溶解,得到黄色澄清溶液,冷却至室温,过滤出不溶物,滤液置于干净的锥形瓶中,室温(20 ~ 25 °C)下放置 1 周后,得到淡黄色柱状晶体。

## 2.5 TNBI · H<sub>2</sub>O 晶体结构测定

选取尺寸为 0.35 mm × 0.25 mm × 0.13 mm 的单晶,在 Smart APEX II CCD 衍射仪上,用 Mo K $\alpha$  射线( $\lambda = 0.071073$  nm)、石墨单色器。在 296(2) K 温度下,以  $\omega$  扫描方式扫描,扫描范围:  $2.69^\circ \leq \theta \leq 25.09^\circ$ ,  $-6 \leq h \leq 6$ ,  $-10 \leq k \leq 8$ ,  $-18 \leq l \leq 16$ ,共收集衍射点 3142 个,其中独立衍射点 1146 个,选取  $I > 2\sigma(I)$  的 11146 个点用于结构测定和修正,全部数据均经  $Lp$  因子和半经验吸收校正,所有计算均用 SHELXTL-97 程序包完成。

## 3 结果与讨论

### 3.1 TNBI · H<sub>2</sub>O 的晶体结构解析

TNBI · H<sub>2</sub>O 晶体的分子结构和分子在晶胞中的堆积分别示于图 1 和图 2。

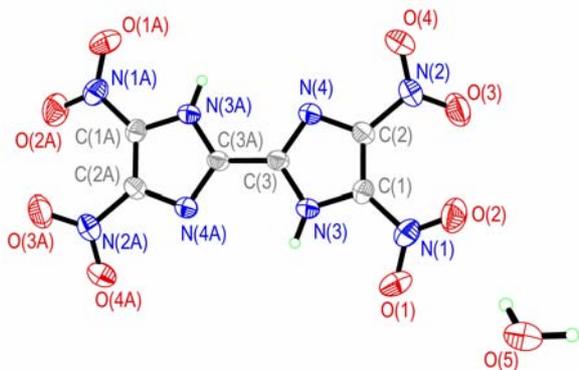


图 1 TNBI · H<sub>2</sub>O 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of TNBI · H<sub>2</sub>O

晶体分析结果表明,该晶体为单斜晶系,空间群为  $P2(1)/n$ 。晶体学参数为:  $a = 0.5051(17)$  nm,  $b = 0.8528(3)$  nm,  $c = 1.5270(5)$  nm,  $\beta = 96.948(6)^\circ$ ,  $V = 0.6529(4)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 4$ ,  $D_c = 1.781$  g · cm<sup>-3</sup>,  $\mu = 0.170$  mm<sup>-1</sup>,  $F(000) = 356$ 。该晶体结构由 Patterson 直接法<sup>[15]</sup>解出,原子位置均由差值 Fourier 合成法得到。分子结构用 117 个参数,由块矩阵最小二乘法进行优化(对于氢原子采用各向同性热参数,对于

非氢原子采用各向异性热参数)。对于  $I > 2\sigma(I)$  数据的最终偏差因子  $R_1 = 0.0441$ ,  $wR_2 = 0.0945$ ; 对所有数据的偏差因子  $R_1 = 0.0807$ ,  $wR_2 = 0.1110$ ,最佳拟合度  $s = 1.003$ ,最终差值电子云密度的最高峰为  $174$  e · nm<sup>-3</sup>,最低峰为  $-161$  e · nm<sup>-3</sup>。

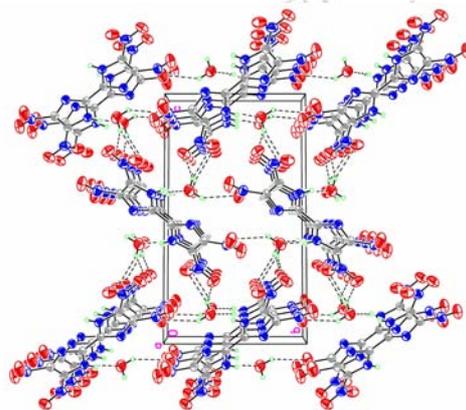


图 2 TNBI · H<sub>2</sub>O 的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram of the unit cell of TNBI · H<sub>2</sub>O

分析以上结果可以看出,TNBI 分子属于中心对称结构,由于 C(1)—N(3)—C(3)—C(3)#1 的二面角为  $179.5(3)^\circ$ ,C(2)—N(4)—C(3)—C(3)#1 的二面角为  $-179.2(3)^\circ$ ,C(3)—N(3)—C(1)—N(1) 二面角为  $177.4(2)^\circ$ ,C(3)—N(4)—C(2)—N(2) 二面角为  $177.3(2)^\circ$ ,N(1)—C(1)—C(2)—N(2) 二面角为  $5.7(5)^\circ$ ,故联咪唑环以及四个硝基 N 原子的所有原子几乎处在同一平面上。在 TNBI 分子结构中,联咪唑环和四个硝基之间形成了一个大的离域共轭体系,从而使该化合物表现出良好的热稳定性。同时,由于 TNBI 分子结构中的亚氨基含有活泼氢,在以水为溶剂培养 TNBI 单晶时,由于 TNBI 和水分子之间存在分子间氢键,一分子 TNBI 结合了一分子水(从晶胞堆积图可以看出),从而也使该物质的晶体密度小于其实测密度。

### 3.2 TNBI 含能离子盐的热性能研究

在动态氮气气氛,压力 0.1 MPa,温度 25 ~ 500 °C,升温速率  $10$  °C · min<sup>-1</sup>,试样量约 0.5 ~ 1.0 mg,试样皿为铝盘条件下分别研究了七种 TNBI 有机胺含能离子盐的热性能,其 DSC 和 TG 实验结果分别如图 3、图 4 所示。

从图 3 可以看出,由于 TNBI 有机胺盐结构中存在体积较大的阴、阳离子部分,热分解过程可能涉及的官能团比较多,故部分化合物热分解过程比较复杂,存

在多个放热分解峰。化合物 DAFTNBI、DUTNBI 分别都有一个明显的吸热峰和至少一个放热峰,其中依次在 171.15, 172.77 °C 处的吸热峰分别为各物质的熔化峰,即为各物质的熔点;其中 DAFTNBI 在 88.68 °C 处的吸热峰为该物质结晶水的吸热峰;在 199.23, 260.19 °C 处的放热峰分别为各物质的第一阶段热分解放热峰,随着温度的升高,化合物进一步热分解,表明这些化合物的热分解过程是经历了液相分解过程。而化合物 ODTNBI、HTTNBI、DBGTNBI、DGUTNBI、DATTNBI 没有明显的吸热峰,只存在一个或两个明显的放热分解峰,表明这些物质不存在明确的熔点,故其后经历的热分解过程是不经过吸热熔化的相变过程,而是固相直接热分解过程,在 204.52, 230.13, 266.96, 240.63, 187.98 °C 处的放热峰分别为各物质的第一阶段热分解放热峰,而 311.82, 216.64 °C 处的放热峰分别为 DBGTNBI 和 DATTNBI 第二阶段热分解放热峰。部分 TNBI 有机胺含能离子盐的热分解比较复杂,分解过程存在不止一个热分解峰,且所有化合物的第一阶段热分解峰温都高于 187 °C,表明此类化合物的具有较好的热稳定性。

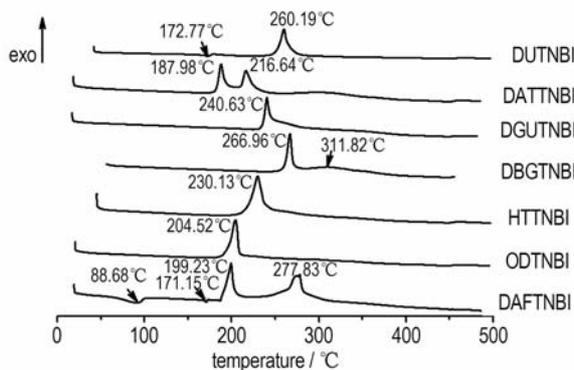


图 3 TNBI 含能离子盐的 DSC 曲线

Fig. 3 The DSC curves of TNBI's energetic ion salts

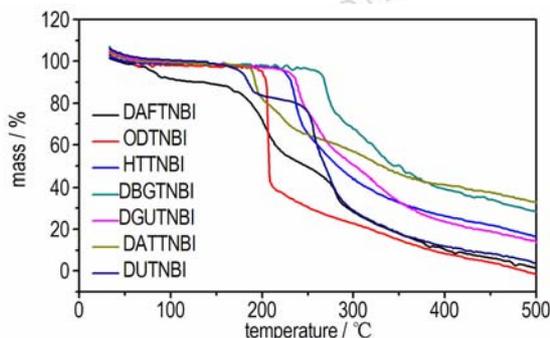


图 4 TNBI 含能离子盐的 TG 曲线

Fig. 4 The TG curves of TNBI's energetic ion salts

从图 4 可知,合成的 TNBI 有机含能离子盐化合物(DAFTNBI 除外)在 175 °C 之前,其热分解累积质量损失均小于 5%,如: ODTNBI、HTTNBI、DBGTNBI、DGUTNBI、DATTNBI 和 DUTNBI 在 200.00, 224.14, 260.13, 228.45, 190.09, 177.80 °C 处的累积质量损失分别为 4.72%, 4.57%, 4.71%, 4.87%, 4.88%, 4.72%, 热分解质量损失较小,表明上述化合物在 175 °C 之前的热稳定性较好,且化合物 DAFTNBI、DBGTNBI、DATTNBI 和 DUTNBI 都存在两个热失重过程,经历了至少两个热分解阶段;从图 4 还可以看出,所有化合物的最大热分解失重峰温都在 200 °C 以上,随着温度的继续升高,各个物质进一步分解,最后剩余一定量难以分解的“残渣”。

## 4 结 论

(1) 改进了 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(TNBI)的合成工艺,以 80% 硝酸/浓硫酸体系代替文献的硝酸钠/尿素/浓硫酸体系,反应温度由 85 ~ 90 °C 降低到 45 °C、反应时间从 16 h 缩短至 4 h,反应过程平稳温和,为其进一步工艺放大奠定基础。

(2) 以自制的 TNBI 为原料,合成了 TNBI 的二氨基咪唑盐(DAFTNBI)、草酰脲盐(ODTNBI)、二胍基四嗪盐(HTTNBI)、缩二胍盐(DBGTNBI)、脒基脲盐(DGUTNBI)、4-氨基-1,2,4-三唑盐(DATTNBI)、尿素盐(DUTNBI)等七种新型含能离子盐,收率分别为 71.4%, 83.3%, 96.5%, 93.0%, 92.7%, 95.4% 和 87.6%。

(3) 获得了 TNBI · H<sub>2</sub>O 单晶,晶体结构解析表明, TNBI · H<sub>2</sub>O 为单斜晶系,空间群为 P2(1)/n, TNBI 分子结构中联咪唑环及四个硝基彼此间形成一个大的离域共轭体系。

(4) 采用差示扫描量热(DSC)、热重(TG)研究了 TNBI 七种含能离子盐的热性能,结果表明,此类化合物具有较好的热稳定性,所有化合物的第一阶段热分解峰温均高于 187 °C。

### 参考文献:

- [1] Zhang Y, Parrish D A, Shreeve J M. 4-Nitramino-3,5-dinitropyrazole-based energetic salts[J]. *Chemistry - A European Journal*, 2012, 18: 987-994.
- [2] Huang Y, Zhang Y, Shreeve J M. Nitrogen-rich salts based on energetic nitroaminodiazido 1,3,5-triazine and guanazine [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17: 1538-1546.
- [3] HUO Huan, WANG Bo-zhou, ZHAI Lian-jie, et al. An insensitive energetic compound 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzotriazol-3-

- ium-1-oxide: synthesis, characterization and performances [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(9): 857–861.
- [4] 吴军鹏, 曹端林, 王建龙, 等. 3,4,5-三硝基吡唑及其衍生物的研究进展 [J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1121–1130.  
WU Jun-peng, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Progress on 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1121–1130.
- [5] Liu L, Zhang Y, Zhang S, Fei T. Heterocyclic energetic salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33: 202–214.
- [6] Cromer D T, Storm C B. Structure of 4,4',5,5'-Tetranitro-2,2'-biimidazole dihydrate [J]. *Acta Crystallogr, Sect C: Cryst Struct Commun*, 1990, 46: 1957–1958.
- [7] Cromer D T, Storm C B. Structure of the diammonium salt of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole,  $C_6N_8O_8 \cdot 2NH_4$  [J]. *Acta Crystallogr, Sect C: Cryst Struct Commun*, 1990, 46: 1959–1960.
- [8] Cho S G, Cho J R, Goh E M, et al. Synthesis and characterization of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 445–449.
- [9] Cho S G, Goh E M, Cho J R, et al. Theoretical studies on molecular and explosive properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(1): 33–37.
- [10] Chavez D E, Parrish D, Preston D N, et al. Synthesis and energetic properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole ( $N_4BIM$ ) salts [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37: 647–652.
- [11] Klapötke T M, Preimesser A, Stierstorfer J. Energetic derivatives of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bisimidazole (TNBI) [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2012, 638(9): 1278–1286.
- [12] Kim S H, Kim J S. High nitrogen energetic salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2013, 34(8): 2503–2506.
- [13] Lewczuk R, Wasilewska M, Szala M. Synthesis and properties of some new salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole [C] // *New Trends in Research of Energetic Materials*, Pardubice, Czech Republic, April, 2014: 825–810.
- [14] Paraskos A J, Cooke E D, Caflin K C. Bishydrazinium and diammonium salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole (TNBI): synthesis and properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40: 46–49.
- [15] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for Crystal Structure Solution [CP], University of Göttingen, Germany, 1997.

## Synthesis and Thermal Properties of 4,4',5,5'-Tetranitro-2,2'-biimidazole and Its Energetic Ion Salts

LI Ya-nan, SHU Yuan-jie, ZHANG Sheng-yong, WANG Bo-zhou, ZHAI Lian-jie

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

**Abstract:** 4,4',5,5'-Tetranitro-2,2'-biimidazole (TNBI) was synthesized using ammonium acetate and glyoxal as starting materials by the reactions of cyclic condensation and nitration. A series of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole energetic ion salts were prepared with the cations as 3,4-diaminofurazan (DAFTNBI), oxalyl dihydrazide (ODTNBI), 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine (HTTNBI), biguanide (DBGTNBI), guananyl urea (DGUTNBI), 4-amino-1,2,4-triazole (DATTNBI), urea (DUTNBI). The structures of all compounds were confirmed by IR,  $^1H$  NMR,  $^{13}C$  NMR and elemental analysis. The single crystal of TNBI  $\cdot H_2O$  was obtained in the water system. The crystal of TNBI  $\cdot H_2O$  belongs to monoclinic system, space group  $P2(1)/n$ , cell parameters:  $a=0.5051(17)$  nm,  $b=0.8528(3)$  nm,  $c=1.5270(5)$  nm,  $\beta=96.948(6)^\circ$ ,  $V=0.6529(4)$  nm $^3$ ,  $Z=4$ ,  $D_c=1.781$  g  $\cdot$  cm $^{-3}$ . The thermal properties of seven energetic ion salts were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG). Results show that the thermal decomposition peaks of these energetic ionic salt are at 199.23, 204.52, 230.13, 266.96, 240.63, 187.98  $^\circ C$  and 260.19  $^\circ C$ , respectively, which indicates that their thermal stability is good.

**Key words:** energetic material; 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole (TNBI); energetic ion salts; synthesis; thermal properties

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.005