

文章编号:1006-9941(2022)02-0111-10

# NTO·(3,5-DATr)含能离子盐和NTO/IMZ含能共晶的制备、晶体结构及性能

毕玉帆,陆祖嘉,董文帅,曹文丽,张建国

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

**摘要:** 为改善钝感炸药3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的酸性,将NTO分别与3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-DATr)、咪唑(IMZ)反应,制备得到了NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(Ⅰ)和NTO/IMZ含能共晶(Ⅱ)。通过溶剂挥发法培养得到了单晶,利用X-射线单晶衍射仪确定了其晶体结构。晶体Ⅰ属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ , $M_r=229.19$ ,晶胞参数 $a=3.5687(7)$  Å, $b=17.245(3)$  Å, $c=14.655(3)$  Å, $\beta=93.79(3)$ , $V=899.9(3)$  Å<sup>3</sup>, $Z=4$ , $D_c=1.692$  g·cm<sup>-3</sup>;晶体Ⅱ属于正交晶系,空间群为 $Pbcn$ , $M_r=207.17$ ,晶胞参数 $a=16.9398(16)$  Å, $b=5.6802(5)$  Å, $c=17.9111(19)$  Å, $V=1723.4(3)$  Å<sup>3</sup>, $Z=4$ , $D_c=1.597$  g·cm<sup>-3</sup>。采用差示扫描量热法(DSC)和热失重法(TG)研究了其热分解行为,结果表明二者均具有良好的热稳定性。运用Gaussian 09程序对化合物结构进行优化并计算其生成焓,用EXPLO 5软件对二者的爆速和爆压进行了评估(Ⅰ: $D=7662.3$  m·s<sup>-1</sup>, $p=21.0$  GPa;Ⅱ: $D=6490.2$  m·s<sup>-1</sup>, $p=14.6$  GPa)。采用BAM方法测试了其机械感度,结果表明,二者均对撞击和摩擦钝感( $IS>40$  J, $FS>360$  N)。利用pH计测试了化合物标样的pH值,在0.01 mol·L<sup>-1</sup>的标准溶液中NTO,Ⅰ和Ⅱ的pH值分别为2.92(22.8 °C),4.10(22.7 °C),4.98(22.8 °C),表明盐和共晶的形成在一定程度上改善了NTO的酸性。

**关键词:** 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO);含能离子盐;含能共晶;晶体结构

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2021094

## 1 引言

军事科学技术的发展,对现代武器系统提出了越来越高的要求,含能材料作为其重要组成部分,其高能、钝感一直是含能材料科研工作者的追求目标之一。3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)是一种高能钝感含能化合物。20世纪80年代,美国Los Alamos国家实验室率先对NTO的合成、理化性能和爆轰性能进行了研究<sup>[1-2]</sup>,之后NTO成为高能钝感含能材料的研究热点之一。NTO具有 $\alpha$ -NTO和 $\beta$ -NTO两种晶型<sup>[3]</sup>, $\alpha$ -NTO属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,每个晶胞中包含8个分子,密度高达1.92 g·cm<sup>-3</sup>; $\beta$ -NTO属于单斜晶系,

$P2_1/c$ 空间群,每个晶胞中包含4个分子,密度为1.878 g·cm<sup>-3</sup>,在这两种NTO晶型中, $\alpha$ -NTO可以长期稳定存在<sup>[4]</sup>。高密度使得NTO具有很好的爆轰性能,其理论爆速为8446 m·s<sup>-1</sup>,理论爆压为33 GPa<sup>[5]</sup>,但是由于NTO分子结构中硝基和羰基的存在,其强吸电子特性对NTO三唑环上的电子产生了较强的离域作用,致使4-位N上的氢质子容易电离而显示酸性( $pK_{a1}=3.76$ , $pK_{a2}=11.25$ )<sup>[6]</sup>。因此,可以通过形成含能盐和含能共晶等方法改善NTO的酸性,以解决NTO酸性引起的使用过程中的相容性难题。

2006年,马海霞等<sup>[7]</sup>报导了一系列NTO的盐,着重介绍了NTO的碱金属、碱土金属、过渡金属和稀土金属等21种NTO金属盐的单晶结构及其热行为。随着对NTO基含能材料研究的不断深入,NTO的一系列有机盐也被相继报导,如:NTO的3-氨基-1,2,4-三唑盐<sup>[8]</sup>,二甲胺盐<sup>[9]</sup>,4-氨基-1,2,4-三唑盐<sup>[10]</sup>,3,4-二氨基-1,2,4-三唑盐<sup>[11]</sup>,3-胍基-4-氨基-1,2,4-三唑盐等<sup>[12]</sup>。2016年,张曼等<sup>[13]</sup>制备了12种NTO盐,但仅

收稿日期:2021-04-16;修回日期:2021-05-19

网络出版日期:2021-08-13

基金项目:国家自然科学基金资助(U1830134)

作者简介:毕玉帆(1996-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:bitbyf\_0182@163.com

通信联系人:张建国(1974-),男,教授,主要从事含能材料研究。e-mail:zjgbit@bit.edu.cn

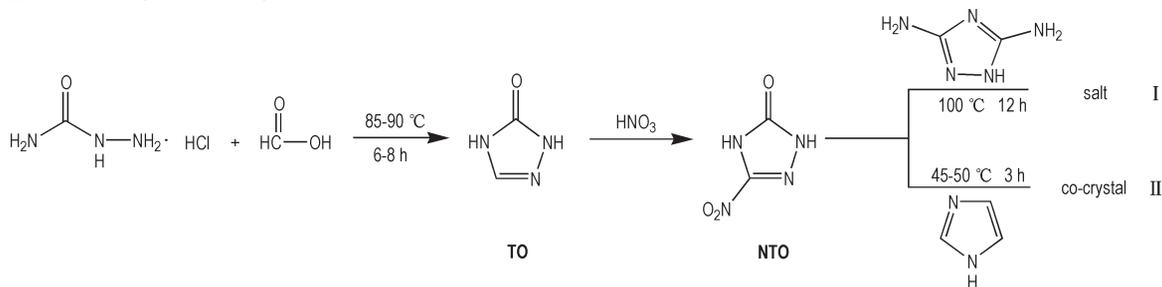
引用本文:毕玉帆,陆祖嘉,董文帅,等. NTO·(3,5-DATr)含能离子盐和NTO/IMZ含能共晶的制备、晶体结构及性能[J]. 含能材料,2022,30(2):111-120.

BI Yu-fan, LU Zu-jia, DONG Wen-shuai, et al. Preparation, Crystal Structure and Performance Characterization of NTO·(3,5-DATr) Energetic Ionic Salt and NTO/IMZ Energetic Co-crystal[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(2):111-120.

报告了两种盐的单晶结构。由此可知,对于 NTO 含能盐的研究基本已经成熟。

共晶作为一种改善化合物性质的手段,能够有效改善化合物颜色形貌、吸湿性、溶解性等物理性质<sup>[14-16]</sup>。近几年共晶也被广泛应用于含能材料领域,用以改善含能材料的感度和氧平衡等问题,主要集中在对六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),奥克托今(HMX),梯恩梯(TNT)共晶的研究<sup>[17-20]</sup>,而关于 NTO 共晶的报导较少,本课题组研究了 NTO 与 TZTN 的共晶,可以在一定程度上改善 NTO 的酸性<sup>[5]</sup>。

本工作将 NTO(所用 NTO 样品均为  $\alpha$ -NTO)分别与 3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-DATr)、咪唑(IMZ)反应,制备得到了 NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(**I**)和 NTO/IMZ 含能共晶(**II**)。采用水热法制备了目标含能离子盐 NTO·(3,5-DATr),并通过溶剂挥发法培养



Scheme 1 Synthetic route of NTO, **I**, and **II**

仪器及测试条件: X-射线单晶衍射分析采用 Bruker SMART APEX II CCD 面探单晶衍射仪完成。选取适当尺寸的单晶样品,置于 Bruker SMART APEX II CCD 面探单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的  $\text{MoK}_\alpha$  射线( $\lambda=0.071073$  nm)作为 X 射线源,以  $\omega$  扫描方式在一定的  $\theta$  范围内收集单晶衍射数据,其中  $I>2\sigma(I)$  的可观察点用于结构修正。全部衍射强度数据均经  $L_p$  因子校正,并进行了经验吸收校正,晶体结构由直接法解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,氢原子坐标由理论计算确定;热分析采用瑞士 METTLER TOLEO 公司所生产的差示扫描量热仪(TGA/DSC 3+)完成,测试条件:  $\text{Al}_2\text{O}_3$  坩埚,  $\text{N}_2$  气氛,流速  $80 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,升温速率  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 。感度测试:采用捷克 OZM 公司的落锤撞击感度测试仪和摩擦感度测试仪完成。

## 2.2 NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(**I**)和 NTO/IMZ 含能共晶(**II**)的制备

### 2.2.1 NTO·(3,5-DATr)含能离子盐的制备

室温条件下,在 25 mL 的圆底烧瓶中加入 0.13 g

得到了 NTO·(3,5-DATr)含能离子盐和 NTO/IMZ 含能共晶的单晶,利用 X-射线单晶衍射仪测定了二者晶体结构。用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)研究了其热分解特性,采用 BAM 方法测试了其机械感度,并利用 pH 计测定了几种化合物标样的 pH 值,为其进一步研究提供了基础数据。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:

乙醇、咪唑、3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-DATr)均为分析纯,国药集团化学试剂有限公司。去离子水为超纯水机制备,3-硝基-1,2,4-三唑-5 酮(NTO)根据文献[21]合成。其合成路线见 Scheme 1。

NTO 与 0.09 g 3,5-DATr,随后加入 5 mL 乙醇和 10 mL 去离子水的混合物,搅拌溶解后置入水热釜,升温至  $100 \text{ }^\circ\text{C}$ ,并在这一温度下保温 12 h,最后再通过  $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{h}^{-1}$  的降温速率降至  $30 \text{ }^\circ\text{C}$  取出,将溶液过滤静置培养单晶。3 d 后,得到黄色块状 NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(**I**)的单晶。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 7.69 (br, s, 7H)。

$^{13}\text{C}$  NMR (100MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ )  $\delta$ : 153.73, 156.12, 162.12。

IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3461, 3418, 1706, 1637, 1605, 1494, 1360, 1306, 778, 741。

Anal. calcd for  $\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_9\text{O}_3$  (%): Calcd: C 20.96, H 3.05, N 54.98; found: C 20.72, H 3.18, N 55.14。

### 2.2.2 NTO/IMZ 含能共晶的制备

在 25 mL 的圆底烧瓶中加入 0.13 g NTO 与 0.068 g 3,5-DATr 的混合物,并在烧瓶中加入 5 mL 乙醇和 10 mL 去离子水的混合物,  $45\sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下加热回流 3 h,反应结束后将溶液过滤培养单晶。3 d 后,

得到黄色棱锥状NTO/IMZ含能共晶(II)的单晶。

$^1\text{H}$  NMR (400 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 7.44 (d, 1H), 7.84(br, s, 3H), 8.57(t, 2H)。

$^{13}\text{C}$  NMR (100 MHz, DMSO- $d_6$ )  $\delta$ : 120.66, 135.10, 156.34, 161.73。

IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3106, 1636, 1591, 1532, 1466, 1396, 1313, 770, 745。

Anal. calcd for  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_6\text{O}_{3.5}$ (%): Calcd: C 28.98, H 3.38, N 40.55; found C 28.86, H 3.49, N 40.35。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 NTO·(3,5-DATr)(I)和NTO/IMZ(II)的晶体结构

I和II的晶体学数据详见表1,主要键长、键角以及分子间氢键分别列于表2~表4。NTO·(3,5-DATr)含能离子盐和NTO/IMZ含能共晶的分子结构,氢键和堆积图分别如图1和图2所示。

NTO·(3,5-DATr)含能离子盐的晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ ,163.15 K时密度为 $1.692\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。由表2可知,NTO和3,5-DATr环上的C—N键的键长均小于C—N单键键长 $1.46\text{ \AA}$ ,说明其环上存在共轭效应。由图1a可知,I分子中不含有水分子,NTO的4-位N原子上的氢原子转移到3,5-DATr的4-位N原子上,图1b为从b轴方向上看到的分子结构,可以观察到,阴离子NTO与阳离子3,5-DATr $^+$ 基本位于同一平面上。依据氢键的经典理论 $^{[22-23]}$ ,氢键的D...A距离(D为氢键给体,A为氢键受体)小于 $3.200\text{ \AA}$ , $\angle\text{DHA}$ 键角大于 $120^\circ$ , $\text{H}\cdots\text{A}$ 距离小于 $2.500\text{ \AA}$ 时为较强的氢键作用。由图1c可以看出,其分子间存在大量的氢键。结合表4可知,I中存在很多的强氢键作用(如: $\text{N}(3)-\text{H}(3)\cdots\text{O}(1)$ , $\text{N}(5)-\text{H}(5\text{A})\cdots\text{O}(1)$ 和 $\text{N}(7)-\text{H}(7)\cdots\text{N}(4)$ 的 $\text{H}\cdots\text{A}$ 距离分别为 $1.9200\text{ \AA}$ , $1.9400\text{ \AA}$ 和 $1.9300\text{ \AA}$ )。由图1d可以看出,I为平面层状堆积结构(b轴方向),层间距为 $3.155\text{ \AA}$ ,这比典

表1 I和II的晶体结构数据及精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for I and II

items	I	II
empirical formula	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_9\text{O}_3$	$\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_6\text{O}_{3.5}$
formula mass	229.19	207.17
temperature/K	163.15	298(2)
crystal system	monoclinic	orthorhombic
space group	$P2_1/c$	$Pbcn$
$a/\text{\AA}$	3.5687(7)	16.9398(16)
$b/\text{\AA}$	17.245(3)	5.6802(5)
$c/\text{\AA}$	14.655(3)	17.9111(19)
$\beta/(\circ)$	93.79(3)	90
volume/ $\text{\AA}^3$	899.9(3)	1723.4(3)
Z	4	8
$D_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.692	1.597
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.144	0.136
$F(000)$	472	856
crystal size/ $\text{mm}^3$	$0.16 \times 0.03 \times 0.02$	$0.45 \times 0.40 \times 0.33$
radiation	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ )	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ )
$2\theta$ range for data collection/ $(\circ)$	5.572 to 49.986	5.14 to 50.04
index ranges	$-4 \leq h \leq 4, -20 \leq k \leq 20, -17 \leq l \leq 17$	$-20 \leq h \leq 19, -6 \leq k \leq 6, -16 \leq l \leq 21$
reflections collected	9074	7841
independent reflections	1581 [ $R_{\text{int}} = 0.0551, R_\sigma = 0.0361$ ]	1519 [ $R_{\text{int}} = 0.0313, R_\sigma = 0.0228$ ]
goodness-of-fit on $F^2$	1.083	1.098
final R indexes [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.062, wR_2 = 0.1403$	$R_1 = 0.0435, wR_2 = 0.1144$
final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0660, wR_2 = 0.1429$	$R_1 = 0.0539, wR_2 = 0.1209$
largest diff. peak/hole / $e\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.19/-0.29	0.5/-0.54
CCDC	2067937	2068609

表2 I 和 II 的键长数据

Table 2 Bond lengths for I and II

bond	length / Å	bond	length / Å	bond	length / Å
<b>I</b>					
N(4)—C(1)	1.341(3)	C(1)—N(1)	1.437(4)	O(2)—N(1)	1.235(3)
N(4)—C(2)	1.366(4)	N(5)—C(3)	1.324(4)	O(1)—C(2)	1.258(3)
O(3)—N(1)	1.231(3)	N(7)—C(3)	1.355(4)	N(2)—C(1)	1.313(3)
N(3)—N(2)	1.365(3)	N(7)—C(4)	1.375(4)	N(9)—N(8)	1.407(3)
N(3)—C(2)	1.372(3)	N(9)—C(4)	1.308(4)	C(3)—N(8)	1.319(4)
N(6)—C(4)	1.346(4)				
<b>II</b>					
N(1)—N(2)	1.367(2)	N(4)—C(2)	1.449(3)	N(4)—O(3)	1.223(2)
N(1)—C(1)	1.367(3)	N(5)—C(3)	1.319(3)	N(4)—O(2)	1.226(2)
N(2)—C(2)	1.308(3)	N(5)—C(5)	1.363(3)	O(1)—C(1)	1.259(3)
N(3)—C(2)	1.327(3)	N(6)—C(3)	1.320(3)	C(4)—C(5)	1.339(3)
N(3)—C(1)	1.353(3)	N(6)—C(4)	1.368(3)		

表3 I 和 II 的键角数据

Table 3 Bond angles for I and II

bond	angle / (°)	bond	angle / (°)	bond	angle / (°)
<b>I</b>					
C(1)—N(4)—C(2)	102.0(2)	O(1)—C(2)—N(3)	124.9(3)	O(3)—N(1)—O(2)	123.6(2)
N(2)—N(3)—C(2)	111.5(2)	C(3)—N(7)—C(4)	106.9(2)	O(3)—N(1)—C(1)	118.5(2)
C(1)—N(2)—N(3)	100.3(2)	C(4)—N(9)—N(8)	103.0(2)	O(2)—N(1)—C(1)	118.0(2)
N(4)—C(1)—N(1)	121.7(2)	N(5)—C(3)—N(7)	125.3(3)	N(4)—C(2)—N(3)	107.5(2)
N(2)—C(1)—N(4)	118.7(2)	N(8)—C(3)—N(5)	128.4(3)	O(1)—C(2)—N(4)	127.6(2)
N(2)—C(1)—N(1)	119.6(2)	N(8)—C(3)—N(7)	106.4(2)	N(9)—C(4)—N(7)	111.9(2)
N(9)—C(4)—N(6)	126.6(3)	N(6)—C(4)—N(7)	121.3(2)	C(3)—N(8)—N(9)	111.8(2)
<b>II</b>					
N(2)—N(1)—C(1)	111.10(16)	O(1)—C(1)—N(1)	124.88(18)	C(3)—N(5)—C(5)	108.76(19)
C(2)—N(2)—N(1)	100.74(16)	N(3)—C(1)—N(1)	107.06(18)	C(3)—N(6)—C(4)	108.09(19)
C(2)—N(3)—C(1)	103.34(17)	N(2)—C(2)—N(3)	117.76(19)	O(1)—C(1)—C(3)	128.06(19)
O(3)—N(4)—O(2)	124.79(19)	N(2)—C(2)—N(4)	118.89(18)	C(5)—C(4)—N(6)	107.50(2)
O(3)—N(4)—C(2)	117.32(18)	N(3)—C(2)—N(4)	123.35(18)	C(4)—C(5)—N(5)	106.90(2)
O(2)—N(4)—C(2)	117.89(17)	N(5)—C(3)—N(6)	108.8(2)		

型的  $\pi$ - $\pi$  堆积相互作用(3.40 Å)短得多<sup>[24-25]</sup>, 表明结构堆积致密。有趣的是, 层间未见氢键作用, 仅在同一层之间表现出强的氢键作用力。这样的层状结构致使晶体结构中层与层之间形成了强烈的  $\pi$ - $\pi$  堆积作用<sup>[26]</sup>, 显著提升了化合物本身的感度性能和热稳定性。

NTO/IMZ 含能共晶的晶体属于正交晶系, 空间群为 *Pbcn*, 298 K 时密度为 1.597 g·cm<sup>-3</sup>。由图 2a 可以看出, 在 II 分子中, NTO 分子 4-位上的氢原子并未转移。由表 2 可以看出, 环上 C—N 键的键长均小于 C—N 单键键长 1.46 Å<sup>[27]</sup>, 说明环上存在共轭效应。结合 II 的分子式及图 2b 可知, II 中一个 H<sub>2</sub>O 分子占比为

0.5, 即两个 NTO/IMZ 含能共晶分子共用一个 H<sub>2</sub>O 分子。II 分子中的氢键分布如图 2c 所示, 结合表 4 可以看出, 分子中 H<sub>2</sub>O 分子分别与其周围的两个 NTO 分子和两个 IMZ 分子形成了 O(4)—H(4)⋯O(1) 和 C(3)—H(3A)⋯O(4) 两种氢键, 其氢键的 H⋯A 距离分别为 2.06 Å 和 2.35 Å, 均属于强氢键。这样的特点在 TG 测试中的表现即为其水分子的失重过程发生在 135.67~166.17 °C 之间, 远高于水分子的沸点。从 c 轴方向看, II 的堆积方式见图 2d, 可以看出其为层状的网格结构, 层与层之间也不存在氢键作用, 这样的结构使 NTO/IMZ 共晶的感度明显降低。

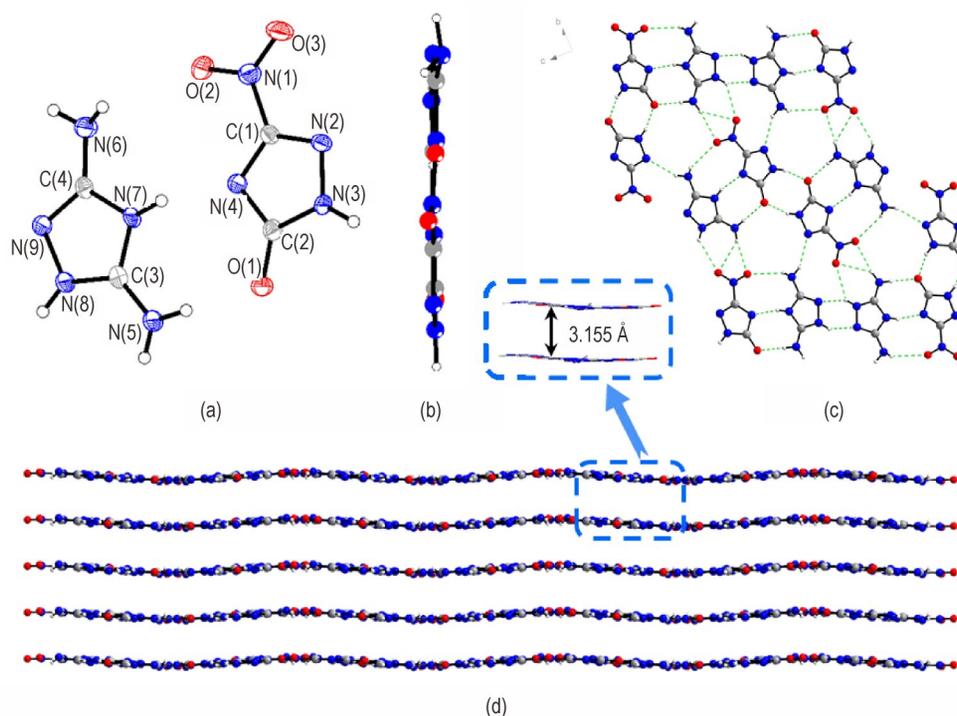


图 1 (a) **I** 的晶体结构图 (b) **I** 的平面结构 (c) **I** 的分子间氢键作用 (d) **I** 的晶胞堆积图

**Fig.1** (a) Crystal structure of **I** (b) Plane structure of **I** (c) Intermolecular hydrogen bonding of **I** (d) Molecular packing diagram of **I**

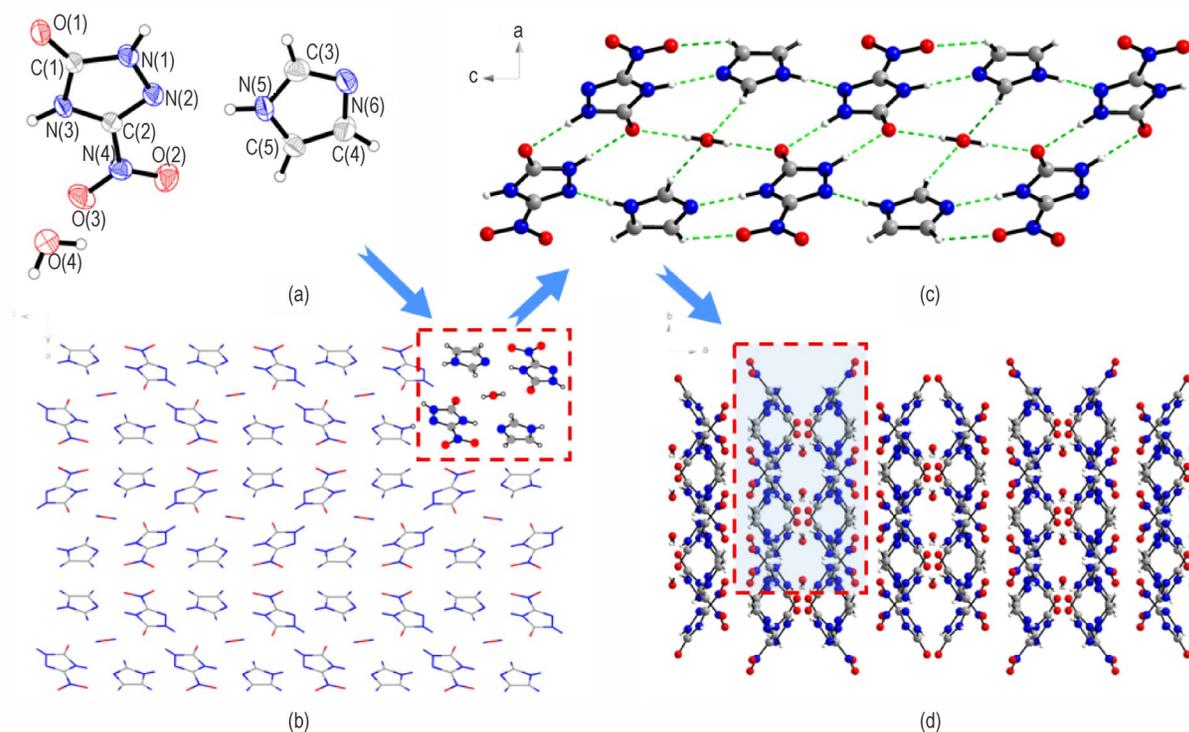


图 2 (a) **II** 的晶体结构图 (b) **II** 中  $\text{H}_2\text{O}$  分子占比 (c) **II** 的分子间氢键作用 (d) **II** 的晶胞堆积图

**Fig.2** (a) Crystal structure of **II** (b) Percentage of  $\text{H}_2\text{O}$  molecules in **II** (c) Intermolecular hydrogen bonding of **II** (d) Molecular packing diagram of **II**

表4 I 和 II 的氢键数据

Table 4 Hydrogen bonds present in I and II

D—H...A	$d(D-H) / \text{\AA}$	$d(H...A) / \text{\AA}$	$d(D...A) / \text{\AA}$	$\angle(D-H...A) / (^\circ)$	symmetry A
<b>I</b>					
N(3)—H(3)...O(1)	0.8500	1.9200	2.740(3)	163.00	1-x, 1-y, 1-z
N(5)—H(5A)...O(1)	0.8500	1.9400	2.791(3)	179.00	x, y, z
N(5)—H(5B)...O(2)	0.8500	2.2700	3.089(3)	163.00	-x, -0.5+y, 1.5-z
N(5)—H(5B)...O(3)	0.8500	2.5700	3.264(3)	140.00	-x, -0.5+y, 1.5-z
N(6)—H(6A)...N(2)	0.8500	2.3600	3.160(3)	156.00	-1+x, 1.5-y, 0.5+z
N(6)—H(6B)...O(2)	0.8500	2.5300	3.253(3)	143.00	x, y, z
N(7)—H(7)...N(4)	0.8500	1.9300	2.758(3)	165.00	x, y, z
N(8)—H(8)...O(3)	0.8500	2.4800	3.094(3)	130.00	-x, -0.5+y, 1.5-z
N(8)—H(8)...N(9)	0.8500	2.1300	2.877(3)	147.00	-1-x, 1-y, 2-z
<b>II</b>					
N(1)—H(1)...O(1)	0.8600	1.8900	2.747(2)	176.00	1-x, 2-y, 1-z
N(3)—H(3)...N(6)	0.8600	1.8900	2.753(2)	178.00	x, 1-y, 0.5+z
O(4)—H(4)...O(1)	0.8500	2.0600	2.8907(18)	164.00	x, -1+y, z
N(5)—H(5)...N(2)	0.8600	1.9800	2.830(2)	167.00	x, y, z
C(3)—H(3A)...O(4)	0.9300	2.3500	3.232(3)	157.00	1-x, 1-y, 1-z
C(4)—H(4A)...O(3)	0.9300	2.5700	3.327(3)	139.00	x, -y, -0.5+z

### 3.2 NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(I)和NTO/IMZ含能共晶(II)的PXRD图谱

NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(I)和NTO/IMZ含能共晶(II)及其相应单组分的粉末衍射图谱如图3所示,图中产物和原料之间主要的差异已通过虚线标出。

由图3a可以看出:NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(I)相较于NTO和3,5-DATr的粉末衍射图谱在 $2\theta$ 角小于 $15^\circ$ 时出现了三个比较强烈的衍射峰,在 $2\theta$ 角为 $16.34^\circ$ 和 $22.50^\circ$ 时时,原料3,5-DATr两个较强的衍射峰在I中未被检测到,且NTO在 $27.14^\circ$ 时最强的衍射峰在I中消失。通过Mercury 4.1.0软件对晶体I的PXRD图进行预测,计算得到的数据结果如图中绿色曲线所示,将实测PXRD结果与计算所得图谱进行比较,发现实测结果与计算结果基本一致,例如在 $2\theta$ 角为 $7.92^\circ$ 、 $10.29^\circ$ 、 $11.94^\circ$ 和 $13.14^\circ$ 时实验完全重合,在其他位置二者也吻合较好,这样的结果表明了离子盐I的形成。

由图3b可以看出,相比于NTO和咪唑,NTO/IMZ含能共晶(II)的粉末衍射图谱中两个主峰位置发生了轻微的偏移,而在 $2\theta$ 角为 $17.11^\circ$ 时II中出现了一个明显的衍射峰,同样在 $2\theta$ 角为 $42.76^\circ$ 时,咪唑中的一个衍射峰在共晶衍射图谱中并未出现,这种差异表明一种新物相的生成,而非二者的物理混合。通过

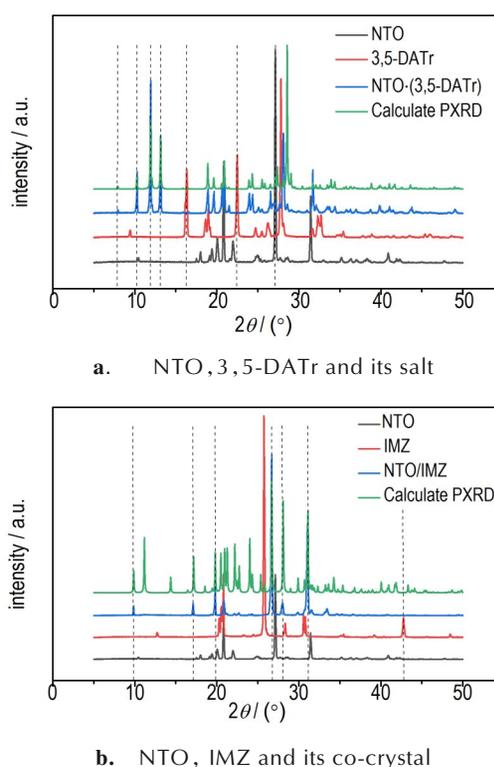


图3 样品的粉末衍射图谱:(a)NTO、3,5-DATr及其盐,(b)NTO、咪唑及其共晶

Fig.3 The PXRD patterns of samples: (a) NTO, 3,5-DATr, and its salt; (b) NTO, IMZ, and its co-crystal

Mercury 4.1.0软件对晶体II的PXRD图进行预测,计算得到的数据结果如图中绿色曲线所示,将实验测试

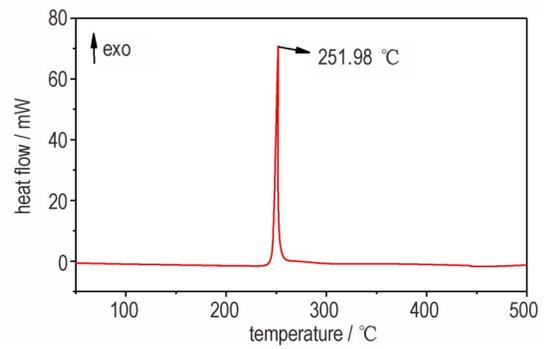
PXRD结果与预测的PXRD进行比较,发现二者的一致性较高,例如在 $2\theta$ 角为 $9.87^\circ$ 、 $17.18^\circ$ 、 $26.70^\circ$ 和 $31.11^\circ$ 时完全重合,尤其两个主峰位置 $26.70^\circ$ 和 $31.11^\circ$ 时有很高的一致性,其他位置也吻合较好,这样的结果表明了共晶化合物**II**的形成。

对于NTO而言,无论是盐还是共晶的形成,在PXRD图谱中产物相对于原料衍射峰均会表现出差异,尽管我们难以仅通过PXRD判断产物是盐还是共晶,但是我们仍能可以从**I**和**II**的PXRD中看到一些区别:**I**的衍射峰相对于NTO、3,5-DATr主峰位置改变明显;相较于原料NTO和咪唑,**II**的主要衍射峰位置偏移不明显,同样的现象在NTO/TZTN共晶化合物中也可以观察到<sup>[5]</sup>。

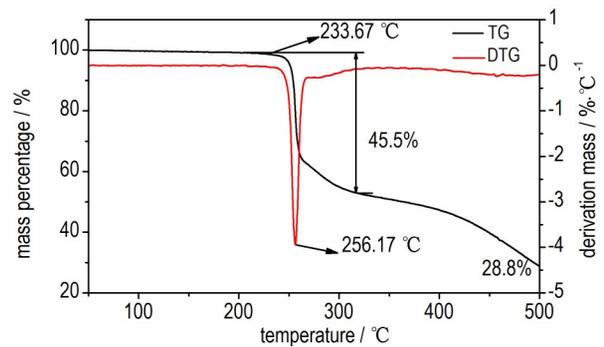
### 3.3 NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(**I**)和NTO/IMZ含能共晶(**II**)的热分解特性及热分解反应方程

在 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温条件下,NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(**I**)的DSC和TG-DTG曲线如图4所示。从图4DSC曲线可以看出,**I**中只存在一个尖锐的放热峰,表现出一个快速的分解放热过程,其放热峰的峰温为 $251.98^\circ\text{C}$ ,说明其在升温过程中直接放热分解,无吸热和熔化过程。这样的现象同样可以从TG-DTG曲线观察到,其只存在一个明显的质量损失阶段,这一质量损失阶段位于 $233.67\sim 316.50^\circ\text{C}$ ,在 $256.17^\circ\text{C}$ 时表现出最大失重速率,这一过程质量损失为45.5%,后续为缓慢的失重过程,500 $^\circ\text{C}$ 时残留量为总质量的28.8%,说明分解过程较为完全。综合DSC和TG结果可知,**I**的质量损失阶段与DSC放热分解过程基本相对应,说明其放热过程同时也是固相分解过程。

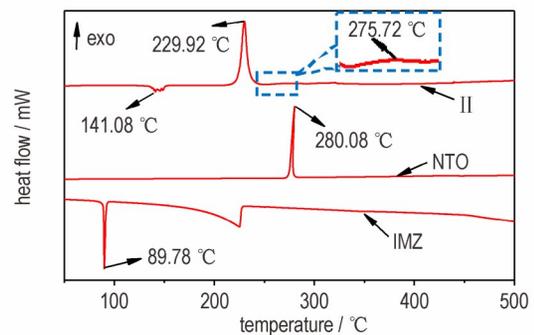
在 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温条件下,IMZ、NTO及NTO/IMZ含能共晶(**II**)的DSC和TG-DTG曲线如图5所示。从图5的DSC曲线可以看出,IMZ在 $89.78^\circ\text{C}$ 时存在一个熔化峰,之后经历了一个缓慢的分解过程,而NTO仅在 $280.08^\circ\text{C}$ 时存在一个尖锐的放热分解峰。同时,**II**首先表现为一个缓慢的吸热过程,之后发生一个快速的放热过程,其放热峰的峰温为 $229.92^\circ\text{C}$ ,接下来为一个缓慢的放热分解过程。从TG-DTG曲线可以看出,其存在3个质量损失阶段,第一阶段位于 $135.67\sim 166.17^\circ\text{C}$ ,质量损失为4.2%,结合其晶体结构中水分子的百分比(4.3%),说明第一阶段为失去结晶水的过程。随着温度的升高,第二个阶段位于 $211.17\sim 266.33^\circ\text{C}$ ,在 $235.67^\circ\text{C}$ 时表现出最大速率,质量损失为50.5%。紧接着出现了第三个阶段,位于 $266.33\sim 317.50^\circ\text{C}$ ,在 $284.83^\circ\text{C}$ 时表现出最大速率,



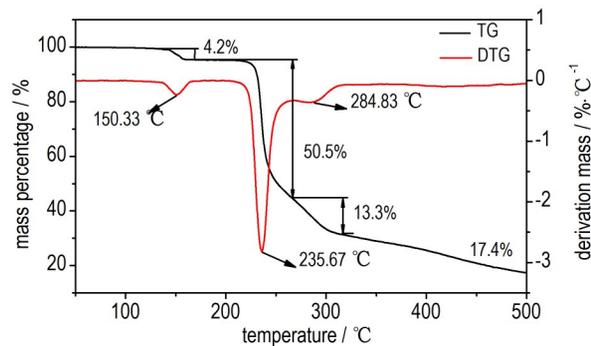
a. DSC



b. TG-DTG

图4 **I**的DSC和TG-DTG曲线Fig. 4 DSC and TG-DTG curves of **I**

a. DSC



b. TG-DTG

图5 IMZ、NTO及**II**的DSC和TG-DTG曲线Fig. 5 DSC curves and TG-DTG curves of IMZ, NTO and **II**

质量损失为13.3%。加热到500℃时其质量残留为总质量的17.4%,说明其分解较为完全。综合DSC和TG结果可知,NTO/IMZ含能共晶(II)的失重过程与DSC吸放热过程基本对应,第一个失重阶段为其失去结晶水的过程,第二和第三个放热过程均为其固相分解过程。

为进一步研究I和II的热分解反应方程,在5,10,15,20℃·min<sup>-1</sup>四种不同线性升温速率下,在40~500℃范围内对I和II进行DSC测试,得到不同升温速率下DSC曲线中的第一放热分解峰数据,如表5所示。

表5 I和II在不同升温速率的第一放热分解峰

Table 5 First exothermic decomposition peaks of I and II at different heating rates

sample	$T_p/^\circ\text{C}$			
	5 °C·min <sup>-1</sup>	10 °C·min <sup>-1</sup>	15 °C·min <sup>-1</sup>	20 °C·min <sup>-1</sup>
I	247.86	251.98	254.49	257.31
II	223.58	229.92	236.45	239.96

根据Kissinger法(式(1))<sup>[28]</sup>和Flynn-Wall-Ozawa法(式(2))<sup>[29]</sup>计算其放热分解反应活化能 $E_a$ 和指前因子 $A$ :

$$\ln(\beta/T_p^2) = \ln(AR/E_a) - E_a/(RT_p) \quad (1)$$

$$\lg\beta = \lg[AE_a/RG(\alpha)] - 2.315 - 0.4567E_a/(RT_p) \quad (2)$$

式中, $T_p$ 为第一放热分解峰峰温,℃; $R$ 为气体常数,8.314 J·mol<sup>-1</sup>·°C<sup>-1</sup>; $\beta$ 为线性升温速率,°C·min<sup>-1</sup>; $G(\alpha)$ 为反应机理函数; $E_a$ 为反应活化能,kJ mol<sup>-1</sup>; $A$ 为指前因子,s<sup>-1</sup>。应用两种计算方法得到的非等温动力学参数列于表6。

表6 I和II的非等温动力学参数

Table 6 Nonisothermal kinetic parameters of I and II

sample	Kissinger method			Flynn-Wall-Ozawa method	
	$E_k/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A_k/\text{s}^{-1})$	$R_k^2$	$E_o/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$R_o^2$
I	334.0	72.74	0.989	325.9	0.990
II	166.2	35.30	0.985	166.0	0.986

由表6可知采用Kissinger法和Flynn-Wall-Ozawa法两种计算方法得到的I和II活化能结果一致性较好,按Kissinger法可求得I和II分解过程的Arrhenius方程分别为:

$$\text{I: } \ln k = 72.74 - 334.0 \times 10^3 / (RT)$$

$$\text{II: } \ln k = 35.30 - 166.2 \times 10^3 / (RT)$$

### 3.4 NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(I)和NTO/IMZ含能共晶(II)的爆轰和感度性能及pH测定

NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(I)和NTO/IMZ含能共晶(II)的生成焓( $\Delta H_{f,I}=88.54 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,  $\Delta H_{f,II}=-281.74 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )由Gaussian 09软件计算得到,计算中NTO、阴离子NTO<sup>-</sup>和阳离子3,5-DATr<sup>+</sup>的生成焓通过G4方法计算得出,H<sub>2</sub>O和咪唑的生成焓查自NIST网站,所有结构均在B3LYP-D3(BJ)/6-311G\*\*下进行优化,并通过频率分析确认为无虚频的极小点结构。

结合计算所得的生成焓数据和晶体密度值,利用EXPLO 5软件对两种含能化合物的爆速爆压进行了评估。NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(I)的爆速和爆压分别为7662.3 m·s<sup>-1</sup>和21.0 GPa;NTO/IMZ含能共晶(II)的爆速和爆压分别为6490.2 m·s<sup>-1</sup>和14.6 GPa。

NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(I)和NTO/IMZ含能共晶(II)的撞击感度和摩擦感度依据BAM测试标准进行测定<sup>[30-31]</sup>。撞击感度使用BFH 10型BAM撞击感度测试仪分别对I和II进行测试,样品质量20~25 mg,落锤质量5 kg,每个样品在落锤高度为80 cm处重复测试6次,二者均无明显发火现象;摩擦感度使用FSKM 10型BAM摩擦感度测试仪分别对I和II进行测试,样品质量20~25 mg,每个样品在摩擦力设置为360 N时重复测试6次,二者均无明显发火现象。结果表明,I和II撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,表明其对外界机械刺激表现为钝感。I和II与传统炸药TNT及RDX的性能对比结果见表7,由表7可知,I的性能较TNT略强,且感度更为钝感,II的性能则较TNT仍有一定差距。

表7 I和II与传统炸药TNT及RDX的性能对比

Table 7 Comparison of performances of I and II with conventional explosives TNT and RDX

compound	$\rho$ / g·cm <sup>-3</sup>	$\Delta H_f$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$D$ / m·s <sup>-1</sup>	$p$ / GPa	IS / J	FS / N
I	1.692	88.5	7662	21.0	>40	>360
II	1.597	-281.7	6490	14.6	>40	>360
TNT <sup>[32]</sup>	1.65	-67.0	6881	19.5	15	353
RDX <sup>[32]</sup>	1.80	92.6	8795	34.9	7	120

pH值是衡量化合物酸碱性的一种有效方法,将NTO、3,5-DATr、IMZ、NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(I)和NTO/IMZ含能共晶(II)溶于水中,配制成0.01 mol·L<sup>-1</sup>的标准溶液,在室温条件下利用pH计测

定其pH值,实验测得NTO、3,5-DATr、IMZ、**I**和**II**的pH值分别为2.92(22.8℃),7.81(22.9℃),8.63(22.8℃),4.10(22.7℃),4.98(22.8℃)。分析NTO、**I**和**II**的pH值可知,NTO在形成盐或共晶化合物后其酸性得到了明显的改善。

## 4 结论

(1)利用水热法制备了NTO·(3,5-DATr)含能离子盐(**I**)并挥发溶剂培养得到其单晶,利用溶剂挥发法制备了NTO/IMZ含能共晶(**II**)并培养得到其单晶。利用X-射线单晶衍射仪测定了二者晶体学参数。结果表明,**I**属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ ,其密度为 $1.692\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ; **II**属于正交晶系,空间群为 $Pbcn$ ,其密度为 $1.597\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(2)DSC-TG结果表明,**I**有一个明显的放热分解峰,分解峰温为 $251.98\text{ }^\circ\text{C}$ ,质量损失为45.5%。**II**的主要分解阶段发生在 $211.17\sim 266.33\text{ }^\circ\text{C}$ ,DSC放热峰为 $229.92\text{ }^\circ\text{C}$ ,失重为50.5%。通过Kissinger法求得**I**和**II**的Arrhenius方程分别为: $\ln k=72.74-334.0\times 10^3/(RT)$ 和 $\ln k=35.30-166.2\times 10^3/(RT)$ 。

(3)利用Gaussian09程序优化**I**和**II**的结构并利用EXPLO 5软件评估爆速爆压:**I**( $D=7662.3\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , $p=21.0\text{ GPa}$ )和**II**( $D=6490.2\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , $p=14.6\text{ GPa}$ )。感度测试结果表明,**I**和**II**均对撞击和摩擦钝感。pH值的测定结果表明,离子盐和共晶化合物的形成能够明显改善NTO的酸性。

### 参考文献:

- [1] Lee K Y, Chapman L B, Cobura M D. 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one, a less sensitive explosive[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 5(1): 27-33.
- [2] Sabrina H, Djalal T, Slimane A, et al. 5-Nitro-1, 2, 4-triazole-3-one: A review of recent advances[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2019, 27(4): 326-347.
- [3] Lee K Y, Giloxdi R. NTO polymorphs[J]. *Materials Research Society*, 1993, 296: 237-242.
- [4] 3-Nitro-1, 2, 4-triazol-5-one (2014)[J]. *Toxicology and Industrial Health*, 2014, 34(1): 8-14.
- [5] Wu J T, Zhang J G, Li T, et al. A novel cocrystal explosive NTO/TZTN with good comprehensive properties[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(36): 28354-28359.
- [6] Xue H, Gao H, Twamley B, et al. Energetic salts of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one, 5-nitroaminotetrazole, and other nitro-substituted azoles[J]. *Journal of American Chemical Society*, 2007, 129(7): 1731-1739.
- [7] 马海霞, 宋纪蓉, 胡荣祖. 3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮及其盐的研究概述[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(6): 9-15.  
MA Hai-xia, SONG Ji-rong, HU Rong-zu. Overview of the re-
- search on 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one and its salts[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(6): 9-15.
- [8] Ren Y H, Zhao F Q, Yi J H, et al. Studies on an ionic compound  $(3\text{-ATz})^+(\text{NTO})^-$ : Crystal structure, specific heat capacity, thermal behaviors and thermal safety[J]. *Journal of the Iranian Chemical Society*, 2012, 9(3): 407-414.
- [9] Ma H, Song J, Hu R, et al. Molecular structure, the quantum chemical investigation and the thermal behavior of the dimethylamine salt of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one,  $(\text{CH}_3)_2\text{NH}_2^+\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_3\text{H}^-$ [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2004, 678(1-3): 217-222.
- [10] 徐容, 董海山, 孙杰. 4-氨基-1, 2, 4-三唑-NTO盐的晶体结构及性能[J]. *含能材料*, 2012, 20(1): 35-39.  
XU Rong, DONG Hai-shan, SUN Jie. Crystal structure and properties of 4-amino-1, 2, 4-triazole-NTO salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 35-39.
- [11] Wu J T, Zhang J G, Yin X, et al. Synthesis, characterization, and thermal analysis of two energetic ionic salts based on 3, 4-diamino-1, 2, 4-triazole (DATr) [J]. *Zeitschrift für Anorganische und allgemeine Chemie*, 2013, 639(12-13): 2354-2358.
- [12] Wu J T, Zhang J G, Yin X, et al. Energetic salts based on 3-hydrazino-4-amino-1, 2, 4-triazole (HATr): Synthesis and properties[J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(6): 5414-5419.
- [13] Zhang M, Li C, Gao H, et al. Promising hydrazinium 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one and its analogs[J]. *Journal of Materials Science*, 2016, 51(24): 10849-10862.
- [14] Varma A, Laxmi P, Pai A, et al. Designing of stable co-crystals of zoledronic acid using suitable coformers [J]. *Chemical & Pharmaceutical Bulletin*, 2019, 67(8): 816-823.
- [15] Shan N, Zaworotko M J. The role of cocrystals in pharmaceutical science [J]. *Drug Discovery Today*, 2008, 13(9-10): 440-446.
- [16] Zheng K, Gao S, Chen M, et al. Color tuning of an active pharmaceutical ingredient through cocrystallization: a case study of a metronidazole-pyrogallol cocrystal [J]. *Cryst Eng Comm*, 2020, 22(8): 1404-1413.
- [17] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystal engineering of a prototype energetic material supramolecular chemistry of 2, 4, 6-trinitrotoluene [J]. *Crystal Growth & Design*, 2010, 10(12): 5341-5347.
- [18] Bolton O, Matzger A J. Improved stability and smart-material functionality realized in an energetic cocrystal [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(38): 8960-8963.
- [19] Landenberger K B, Matzger A J. Cocrystals of 1, 3, 5, 7-tetranitro-1, 3, 5, 7-tetrazacyclooctane (HMX) [J]. *Crystal Growth & Design*, 2012, 12(7): 3603-3609.
- [20] Bennion J C, Chowdhury N, Kampf J W, et al. Hydrogen peroxide solvates of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitane [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 13118-13121.
- [21] 李加荣. 3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮的一锅合成[J]. *北京理工大学学报*, 1998, 18(4): 518-519.  
LI Jia-rong. One-pot synthesis of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1998, 18(4): 518-519.
- [22] Desiraju G R. The C—H...O hydrogen bond: Structural impli-

- cations and supramolecular design [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1996, 29(9): 441-449.
- [23] Steiner T. The hydrogen bond in the solid state [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(1): 48-76.
- [24] Zhang C, Wang X, Huang H.  $\pi$ -Stacked interactions in explosive crystals: Buffers against external mechanical stimuli [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2008, 130(26): 8359-8365.
- [25] Zhang G, Xiong H, Yang P, et al. A high density and insensitive fused [1, 2, 3] triazolo-pyrimidine energetic material [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404:126514.
- [26] Zhang W, Li T, Zhang B, et al. Planar, energetic, pi-pi-stacked compound with weak interactions resulting in a high-impact- and low-friction-sensitive, safer, primary explosive [J]. *Inorganic Chemistry*, 2019, 58(12): 7653-7656.
- [27] Haynes W M, Lide D R, Bruno T J. CRC Handbook of Chemistry and Physics [M]. 2016.
- [28] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [29] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881-1886.
- [30] Brussels, Belgium. NATO standardization agreement (STAN-AG) on explosives impact-sensitivity tests [M]. 1999.
- [31] Brussels, Belgium. NATO standardization agreement (STAN-AG) on explosive, friction sensitivity tests [M]. 2002.
- [32] Liu N, Duan B H, Lu X M, et al. Synthesis, structure and properties of 5, 6-diaminofurazano [3, 4-b] pyrazine-4, 7-dioxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 625-631.

## Preparation, Crystal Structure and Performance Characterization of NTO·(3,5-DATr) Energetic Ionic Salt and NTO/IMZ Energetic Co-crystal

BI Yu-fan, LU Zu-jia, DONG Wen-shuai, CAO Wen-li, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to decrease the acidity of insensitive explosive 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO), NTO·(3,5-DATr) energetic ionic salt ( **I** ) and NTO/IMZ energetic co-crystal ( **II** ) were prepared by the reactions of NTO with 3,5-diamino-1,2,4-triazole (3,5-DATr) and imidazole(IMZ). The single crystals were obtained by solvent volatilization, and the crystal structures were measured by single crystal X-ray diffraction. Crystal **I** belongs to monoclinic crystal system, space group  $P2_1/c$ , with  $M_r=229.19$ ,  $a=3.5687(7)$  Å,  $b=17.245(3)$  Å,  $c=14.655(3)$  Å,  $\beta=93.79(3)^\circ$ ,  $V=899.9(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=4$ ,  $D_c=1.692$  g·cm<sup>-3</sup>; Crystal **II** belongs to orthorhombic crystal system, space group  $Pbcn$ , with  $M_r=207.17$ ,  $a=16.9398(16)$  Å,  $b=5.6802(5)$  Å,  $c=17.9111(19)$  Å,  $V=1723.4(3)$  Å<sup>3</sup>,  $Z=8$ ,  $D_c=1.597$  g·cm<sup>-3</sup>. Differential scanning calorimetry (DSC) and thermal weight loss method (TG) were used to test their thermal decomposition properties, and the results show that both **I** and **II** have good thermal stability. The Gaussian 09 program was used to optimize the molecular structures and calculate their enthalpy of formation. Software EXPLO 5 was used to calculate the detonation velocity and pressure of **I** ( $D=7662.3$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=21.0$  GPa) and **II** ( $D=6490.2$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=14.6$  GPa). The mechanical sensitivity was tested by the BAM method. Results show that both of them are insensitive towards impact and friction (IS > 40 J, FS > 360 N). The pH value of standard samples were measured by pH meter. The pH values of NTO, **I**, and **II** in 0.01 mol·L<sup>-1</sup> standard solution are 2.92 (22.8 °C), 4.10 (22.7 °C), and 4.98 (22.8 °C), respectively, indicating that the formation of salt and co-crystal significantly decrease the acidity of NTO.

**Key words:** 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO); energetic ionic salt; energetic co-crystal; crystal structure

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021094

(责编: 王艳秀)