

## 基于Raman光谱的3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT)合成反应在线监测与反应机理探究——推荐一个仪器分析综合实验

张天龙, 张容玲, 汤宏胜\*, 李延\*, 李华

西北大学化学与材料科学学院, 西安 710127

**摘要:** 本实验介绍了一个仪器分析综合性实验——基于Raman光谱的3,5-二氨基-1,2,4-三唑(DAT)合成的在线监测与反应机理探究。该实验是一个科研转化的仪器分析综合实验, 内容包括DAT的合成、基于Raman光谱的合成反应过程在线监测以及合成反应机理解析。在实验中, 采用化学计量学方法对Raman光谱数据进行处理和分析, 以更深入地理解合成反应的机理。通过本实验, 可以巩固学生的化学专业知识, 提高学生的综合实验操作技能, 激发学生对科学研究的兴趣, 培养学生的科研探究能力。

**关键词:** 拉曼光谱; 在线监测; 合成反应机理; 综合实验

**中图分类号:** G64; O6

## Online Monitoring and Mechanistic Analysis of 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT) Synthesis via Raman Spectroscopy: A Recommendation for a Comprehensive Instrumental Analysis Experiment

Tianlong Zhang, Rongling Zhang, Hongsheng Tang\*, Yan Li\*, Hua Li

College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China.

**Abstract:** This paper presents a comprehensive instrumental analysis experiment featuring online monitoring of 3,5-diamino-1,2,4-triazole (DAT) synthesis via Raman spectroscopy and the exploration of the reaction mechanism. Highlighting a synthesis that integrates instrumental analysis with scientific research, the experiment encompasses DAT synthesis, online reaction monitoring, and mechanism analysis through Raman spectroscopy. By employing chemometric techniques for the analysis of Raman spectral data, the study offers profound insights into the synthesis process, deepening the understanding of the reaction mechanism. This experiment reinforces students' chemical knowledge, improves their practical laboratory skills, ignites their passion for scientific investigation, and develops their capabilities for research and inquiry.

**Key Words:** Raman spectroscopy; Online monitoring; Synthesis reaction mechanism; Comprehensive experiment

科学仪器作为认识世界的重要工具, 是化学、材料、生命科学等研究的重要保障, 它不仅是研究的重要支持, 也是探索未知世界和获取信息的重要桥梁。随着现代分析仪器自动化、智能化和微型化的不断推进与发展, 多尺度结构表征、在线/原位动态测量以及时空分辨测量技术为多维复杂过

收稿: 2023-12-04; 录用: 2024-02-20; 网络发表: 2024-03-05

\*通讯作者, Emails: tanghongsheng@nwu.edu.cn (汤宏胜); yanli@nwu.edu.cn (李延)

基金资助: 教育部高等学校化学类专业教学指导委员会教学研究与实践项目(H20210602, H20210603); 教育部基础学科拔尖学生培养计划 2.0 研究课题(20222159)

程瞬态信息的实时获取提供了极其重要的技术手段。近年来, 基于红外(IR)、近红外(NIR)、拉曼(Raman)等分子光谱技术的过程分析系统因其具有样品处理简单、无损、能实时监测和现场在线分析等优点, 受到了广泛关注。其中, Raman光谱技术具有光谱特性强、信息量丰富及非接触分析等显著优势<sup>[1]</sup>, 可以使用非接触式光纤探头通过反应器的光学窗口实时监测合成反应过程中各组分物质的转化信息, 尤其可监测到不稳定的活性中间体。此外, 可浸入式光纤探头能适用于强腐蚀性、高压和高/低温等各种类型的反应, 已经在石油化工、危险化学品泄漏检测、环境监测、制药工业和临床医学等领域得到了广泛应用。

3,5-二氨基-1,2,4-三唑(3,5-diamino-1,2,4-triazole, DAT)是一种典型的三唑含氮化合物, 氮含量为84%, 具有正形成焓和高稳定性等优点。由于其分子结构中容易引入各种基团, 已成为高能量密度材料合成的重要中间体。其衍生物具有毒性低、活性好、易修饰等优点, 已被广泛用于生物学、材料、农药和医药方面<sup>[2-4]</sup>。然而, DAT合成面临的主要问题是合成难度大、产率低、合成过程中反应机理不清晰等。因此, 全面了解整个合成反应过程中各物质的复杂时空分布与演化信息是合理确定合成反应机理的前提和关键。目前DAT合成反应的机理研究仍采用传统技术手段, 如合成化学理论推测、一般谱图分析、动力学方法、活性中间体的捕获与检测、立体化学、同位素取代及标记等<sup>[5]</sup>。采用单一技术手段的可靠性相对较差, 无法进行合成反应机理的精准推断; 采用多种方法相结合进行推理和评价则由于各种方法彼此之间没有很好地关联性, 操作难度较大。Raman光谱技术与化学计量学及机器学习方法是DAT合成反应机理解析的重要手段, 将在线Raman光谱集成到连续的DAT合成反应器上, 可以实现DAT合成反应的深入理解。

本实验以Raman光谱为在线监测手段, 建立了一种基于Raman光谱结合多元曲线分辨的DAT合成反应的在线监测与反应机理探究方法。实验内容包括Raman光谱在线监测平台搭建、DAT的合成、DAT合成反应过程的在线监测、DAT合成反应过程中组分数的确定、DAT合成反应过程中各组分的纯光谱和反应动力学曲线等的解析以及DAT合成反应机理推断。本实验适用于化学及相关专业高年级本科生的综合实验教学, 旨在激发学生对于科学研究的热情与兴趣, 培养科研创新能力。

## 1 实验部分

### 1.1 实验目的

- (1) 掌握Raman光谱的工作原理和基本操作;
- (2) 掌握Raman光谱对有机合成反应的在线监测方法;
- (3) 学习Raman光谱在线监测平台的搭建与调试方法;
- (4) 掌握Raman光谱结合多元曲线分辨对DAT合成反应机理的探究方法;
- (5) 掌握实验数据处理与结果分析能力, 培养学生的创新意识。

### 1.2 实验原理

DAT的合成反应过程如图1所示: 以二盐酸胍和双氰胺为反应物, 反应持续3 h, 反应结束后冷却至室温, 调整反应体系pH值至10.5, 经过浓缩与甲醇分批提取纯化, 即可得到白色固体的最终产物(产率为89.7%)。通过Raman光谱在线监测DAT合成反应过程, 获得DAT合成反应过程的三维Raman光谱。利用小波变换、主成分分析和多元曲线分辨-交替最小二乘等化学计量学方法对DAT合成反应过程体系各组分的纯物质光谱和浓度变化曲线进行解析, 进一步推断DAT合成反应机理。

### 1.3 实验仪器

电子分析天平(BS 124S, 赛多利斯科学仪器有限公司, 德国); 基于Raman光谱的DAT合成反应过程在线监测平台如图2所示, 主要包括拉曼光谱仪(QEPro6500, 美国海洋光学公司)、温度控制器和石英反应器三个部分。拉曼检测条件: 波长为785 nm的激光并设置激光功率为0-1500 mW, 波长范围为0-2000  $\text{cm}^{-1}$ , 拉曼探头焦距为7.5 mm; 反应过程控制模块由一个配有石英观察口的定制反应釜(包括石英光学窗口(直径25 mm, 厚度2 mm)和水浴夹层两部分)及一台加热数显磁力搅拌器(HS5S,

JOANLAB, 中国)组成。

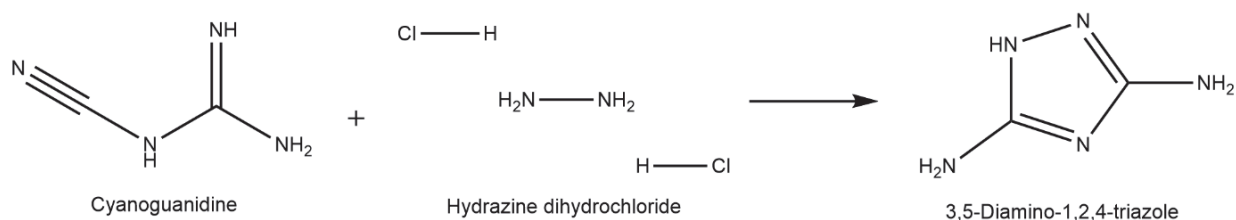


图1 DAT的合成反应路线

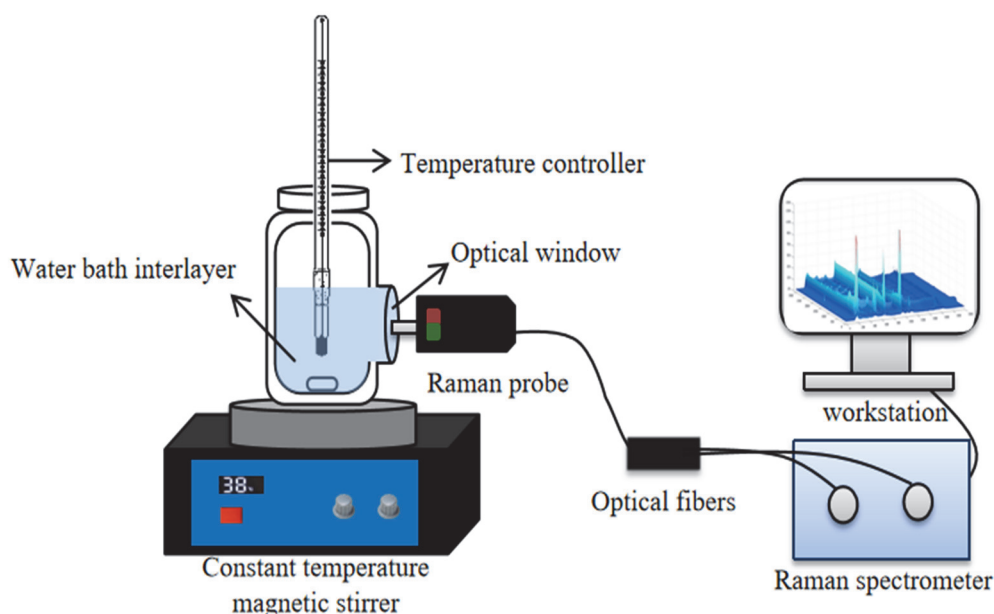


图2 Raman光谱的DAT合成反应过程在线监测平台示意图

#### 1.4 实验试剂

二盐酸联氨(纯度>98%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 双氰胺(纯度为99%, 上海阿拉丁生化科技股份有限公司), 氢氧化钠(分析纯, 国药集团化学试剂有限公司), 甲醇(分析纯, 天津市富宇精细化工有限公司), 去离子水(实验室自制)。

#### 1.5 DAT合成反应的在线Raman光谱监测

DAT的合成反应过程如下: 首先将50 mL去离子水加入到反应釜内, 然后加入二盐酸胍2.5183 g, 充分搅拌至完全溶解。然后向反应釜中缓慢加入双氰胺3.7536 g, 将反应体系温度逐渐升高至50 °C, 反应持续3 h, 得到澄清的溶液。反应结束后将混合体系冷却至室温, 并使用3 mol·L<sup>-1</sup>的NaOH溶液调整其pH值至10.5。在这个过程中, 由于双氰胺在碱性条件下可以分解产生氨气(NH<sub>3</sub>), 而二盐酸胍遇水分解释放出NH<sub>3</sub>和氯化氢(HCl), 因此会释放出有强烈刺激性气味的气体。最后对剩余溶液采用旋转蒸发器进行浓缩, 得到白色固体产物, 并使用甲醇对其进行分批提取纯化, 最终获得2.64 g DAT产物, 产率为89.7%。

本实验采用拉曼探头透过石英窗并聚焦的方式采集DAT合成过程的Raman光谱, 每3.5 s进行一次在线扫描, 积分时间600 ms, 激光能量设置为1500 mW, 持续监测3 h。以去离子水Raman光谱作为背景扣除, 当盐酸胍被加入去离子水中时, 开始监测Raman光谱, 最终获得了如图3所示的DAT合成过程的Raman光谱图。

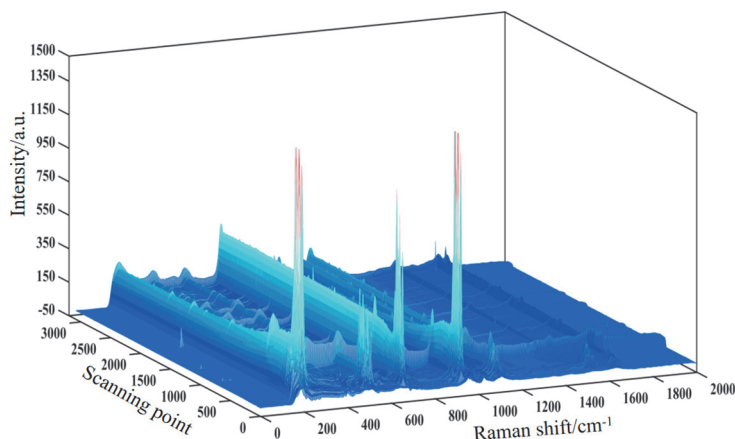


图3 DAT合成反应过程的Raman光谱图

### 1.6 化学计量学方法与数据分析软件

本实验涉及的化学计量学方法主要包括主成分分析(PCA)、子空间比较法(SCM)和多元曲线分辨-交替最小二乘(MCR-ALS)<sup>[6-8]</sup>。MCR-ALS是由Romà Tauler于1995年提出的一种基于双线性的多元数据解析方法,通过交替迭代方法可获得复杂体系中组分的浓度分布和谱学信息<sup>[6]</sup>。该方法的基本假设是基于混合体系的分析信号符合线性加合定律,对于合成过程的Raman光谱数据 $\mathbf{X}(m \times n)$ ,MCR-ALS可以将其分解为两个矩阵 $\mathbf{C}(m \times k)$ 、 $\mathbf{S}^T(k \times n)$ 和 $\mathbf{E}$ ,其模型为:

$$\mathbf{X} = \mathbf{C}\mathbf{S}^T + \mathbf{E}$$

式中, $\mathbf{X}(m \times n)$ 为试验获得的光谱矩阵, $\mathbf{C}(m \times k)$ 为实验过程中的浓度变化矩阵, $\mathbf{S}^T(k \times n)$ 为解析获得的纯组分的光谱矩阵, $\mathbf{E}(m \times n)$ 为残差矩阵, $m$ 表示光谱的扫描点数, $n$ 表示光谱的特征点数, $k$ 为反应体系的纯组分个数。其中,浓度分布提供了合成过程中各组分的浓度演化信息,纯光谱矩阵提供了各组分的结构信息。

MCR-ALS迭代计算之前需要为其提供一个初始估计(浓度/光谱)。渐进因子分析(EFA)的主要思想是利用化学反应过程数据中组分的序贯演化进行数据分解,因此更适用于过程定位分析<sup>[9]</sup>。EFA依据化合物在反应体系中依次出现的特性,从PCA解得主成分数出发,数据分解随行进行,逐渐增大窗口尺寸拓延至整个矩阵,从而得到化学组分在反应体系中的形成、递增或递减的信息。因此,本实验选择EFA解析的浓度估计作为MCR-ALS方法的初始浓度。

本实验涉及DAT合成反应过程解析是通过Matlab R2016a<sup>[10]</sup>(The MathWorks, Natick, USA)实现的,MCR-ALS方法的运行可以借助MCR GUI<sup>[11]</sup>(MCR UB, Barcelona)可视化界面。使用该算法的MCR GUI可在其官网<sup>[11]</sup>自由获取。

## 2 结果讨论

### 2.1 在线Raman光谱实验参数优化

采用在线Raman光谱技术监测含能材料合成反应过程时,积分时间和探测距离都将影响Raman光谱强度和信噪比。为实现Raman光谱的高效率采集,以双氰胺为研究对象,考察了积分时间和探测距离在不同探测条件对Raman光谱特征峰强度和信噪比的影响,进而得到最佳的Raman光谱采集条件。以0.1 cm为间隔,考察了探测距离在0-0.6 cm范围内对DAT合成过程的双氰胺Raman光谱强度和信噪比的影响,如图4所示。由图4可以看出,随着探测距离的不断增大,488 cm<sup>-1</sup>处的Raman光谱基线不断增加,并且其他特征峰的强度和信噪比逐渐下降。当探测距离为0.1 cm时,双氰胺两个特征峰的强度和信噪比均达到了最大值,与此同时,10次重复Raman光谱测试的相对标准偏差(RSD)为0.26%。因此,对于DAT合成反应过程的Raman光谱监测,最佳的探测距离为0.1 cm。

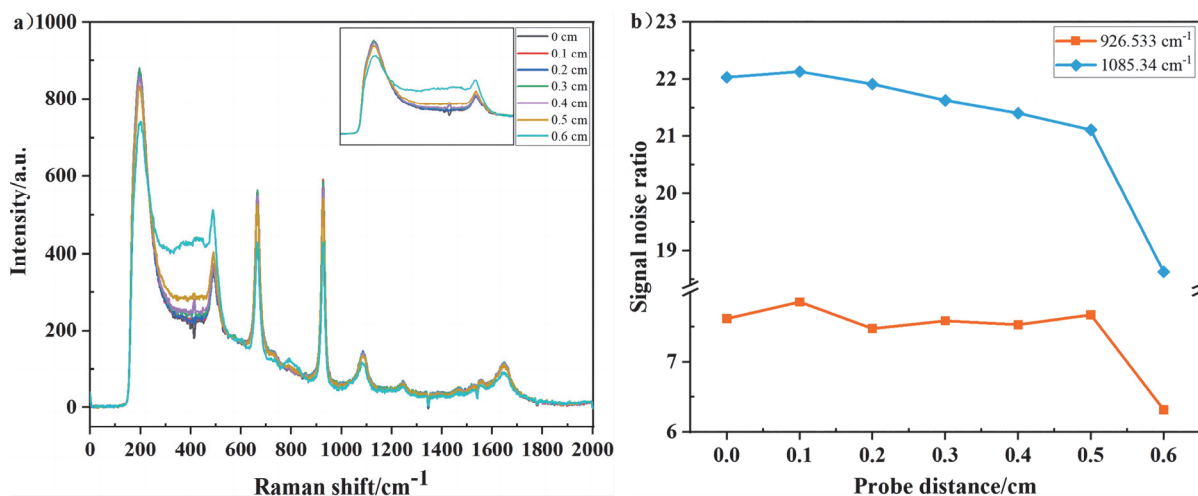
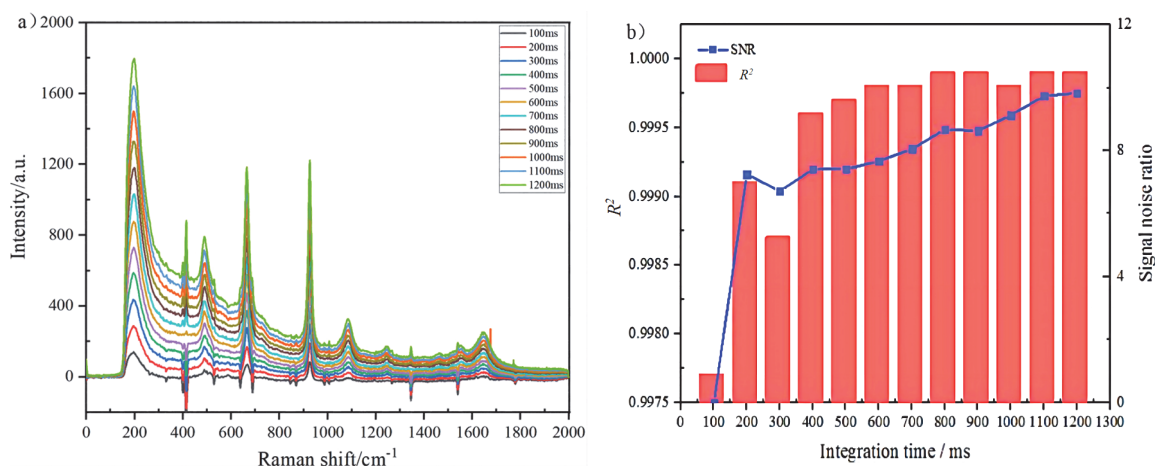


图4 不同探头距离下双氰胺溶液的拉曼光谱强度(a)和信噪比(b)

积分时间会对Raman光谱的强度、基线造成影响，通过选择合适的积分时间可以有效抑制基线漂移，进而提高信噪比。因此，为了获得用于DAT合成机理解析的高信噪比过程Raman光谱，在探头距离为0.1 cm的条件下，以100 ms为间隔，研究了积分时间在100–1200 ms之间对双氰胺溶液Raman光谱的信号强度和稳定性，如图5所示。从图5中可以看出，随着积分时间的增大，SNR整体呈逐步增大的趋势。光谱的稳定性也随着积分时间的增大而增强，当积分时间增加至600 ms后，模型的决定系数( $R^2$ )变化幅度不大，都在0.9996以上，趋于稳定。从光谱稳定性以及SNR的角度考虑，选择更大的积分时间会获得更稳定更强的光谱。然而，因为要对DAT合成过程进行监测，综合考虑合成过程中组分的瞬时变化，选择600 ms作为光谱采集的积分时间参数。

图5 不同积分时间的双氰胺溶液Raman光谱强度(a)和 $R^2$ 及SNR (b)

综上所述，通过对含能材料合成过程进行不同探测条件的Raman在线监测优化，得出了适用于DAT合成反应过程在线Raman光谱监测的最佳采集条件：拉曼仪的探测距离为0.1 cm，积分时间设置为600 ms。

## 2.2 DAT合成过程中组分数的确定

合成反应过程中组分数的确定是研究合成反应机理的重要前提。首先采用PCA研究了DAT合成反应中的组分数，并考察了不同组分数与累积方差贡献率之间的相关关系，如表1和图6a所示。由图

6a可看出,当采用PCA方法时,方差贡献率随着组分数的不断增加而降低,当组分数大于2时,相应的累积方差贡献率趋于稳定,且4-6个PCs基本上可以表示合成反应体系的主要组分。由表1可以看出,当组分数大于3时其累计贡献率可达到99.99%及以上,当组分数为5时,其累计贡献率达到100%,当组分数从5增加到6时,其特征值出现了较为明显的降低,说明基于DAT合成过程的Raman光谱的组分数为5。

表1 DAT合成过程Raman光谱主成分分析结果

PC	协方差矩阵的特征值( $\lambda$ )	主成分差异的累计值(%)
1	1.20E + 07	99.7
2	3.44E + 04	99.98
3	6.73E + 02	99.99
4	3.40E + 02	99.99
5	3.27E + 02	100
6	1.14E + 02	100
7	8.75E + 01	100
8	7.37E + 01	100

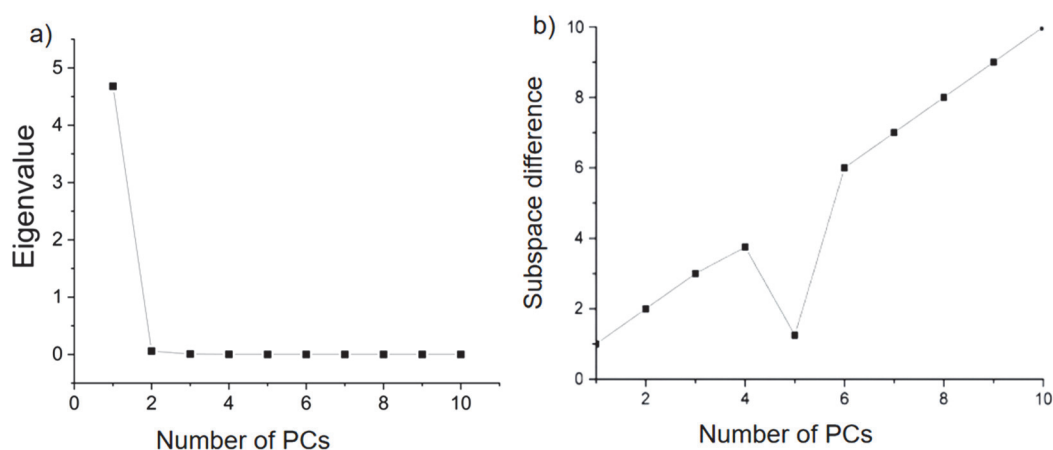


图6 基于PCA(a)和SCM(b)的DAT合成反应过程组分数

为了对获得的组分数进行验证,进一步研究了基于SCM的DAT合成反应体系组分数与子空间差异度之间的关系,如图6b所示。可以发现,子空间差异度随组分数的增加而逐渐增加,当组分数为5时,子空间差异度达到最小。因此,DAT合成反应过程中的组分数为5。

### 2.3 DAT合成反应过程活性中间体判别与解析研究

以奇异值分解(SVD)的特征值为初始基础,利用EFA进行合成反应过程中各组分的初始浓度估计。EFA获得的浓度矩阵进一步作为MCR-ALS分析的初始估计。通过MCR-ALS的连续迭代逼近来获得合成反应过程中每个组分的浓度和光谱信息,如图7所示。随着DAT合成反应过程的不断进行,合成反应体系中各组分官能团的Raman特征峰处于动态变化的。由图7可以看出,DAT合成反应过程中存在两个活性中间体。两个活性中间体的浓度呈现出先增加后减少的变化过程,活性中间体1的浓度达到最大值后开始迅速下降,表明活性中间体1正在向活性中间体2逐渐转化,产物DAT在活性中间体2的浓度开始下降时呈现出持续增加的趋势。DAT合成反应过程达到终点时,反应物和活性中间体的浓度达到最小,同时产物的浓度达到最大。

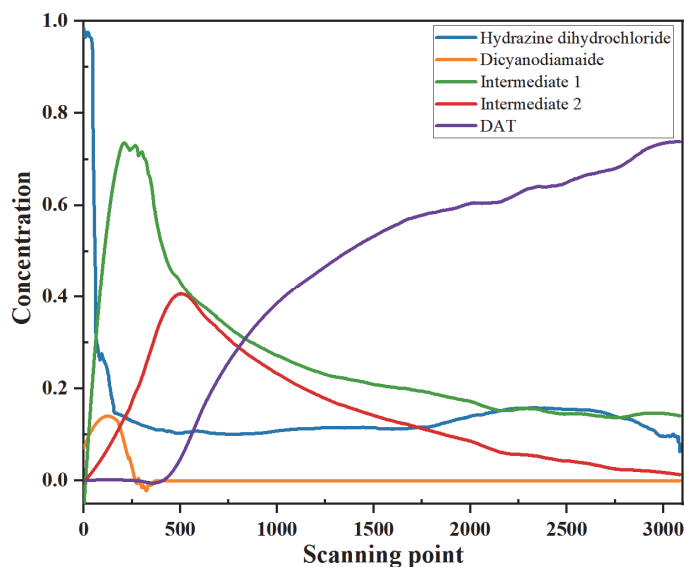


图7 基于MCR-ALS的DAT合成反应过程各组分浓度变化曲线

基于MCR-ALS解析获得的DAT合成反应过程中各组分的Raman光谱如图8所示。对于反应物盐酸胍来说，N—N ( $967\text{ cm}^{-1}$ )和 $\text{NH}_2$  ( $1035\text{ cm}^{-1}$ 、 $1113\text{ cm}^{-1}$ 和 $1648\text{ cm}^{-1}$ )的振动峰与N—N和 $\text{NH}_2$ 的Raman光谱基本一致；对于反应物双氰胺来说，N—C $\equiv$ N ( $518\text{ cm}^{-1}$ 、 $665\text{ cm}^{-1}$ )、C=N ( $932\text{ cm}^{-1}$ )和 $\text{NH}_2$  ( $1523\text{ cm}^{-1}$ 、 $1539\text{ cm}^{-1}$ )的振动峰值与N—C $\equiv$ N、C=N和 $\text{NH}_2$ 的测量振动峰具有较好的一致性；对于DAT来说，杂环( $928\text{ cm}^{-1}$ 、 $1017\text{ cm}^{-1}$ 、 $1073\text{ cm}^{-1}$ 、 $1162\text{ cm}^{-1}$ 、 $1465\text{ cm}^{-1}$ )和 $\text{NH}_2$  ( $394\text{ cm}^{-1}$ 、 $495\text{ cm}^{-1}$ 、 $1662\text{ cm}^{-1}$ 和 $1699\text{ cm}^{-1}$ )振动峰的位置与纯DAT的测量Raman峰基本相同。结果表明，通过MCR-ALS算法获得的反应物和产物Raman光谱与实际测量基本一致。

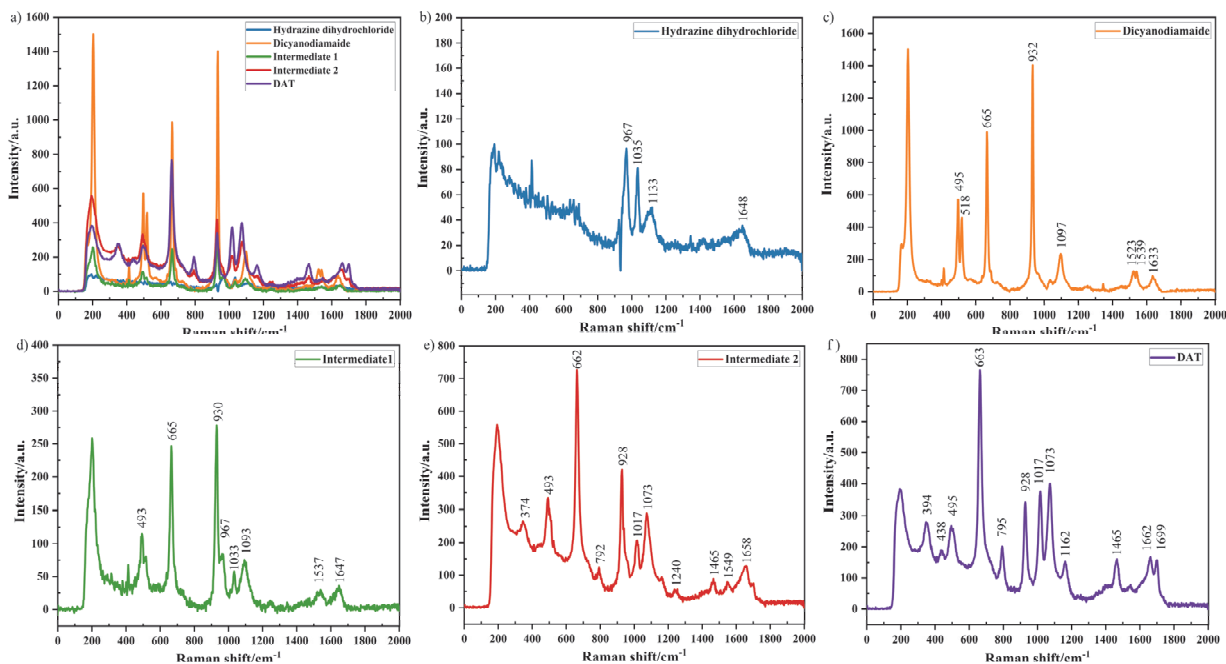


图8 基于MCR-ALS解析获得的DAT合成反应过程各组分Raman光谱

(a) 五种组分的Raman光谱；(b) 盐酸胍；(c) 双氰胺；(d) 活性中间体1；(e) 活性中间体2；(f) DAT

根据MCR-ALS获得的反应物、中间体和产物的Raman光谱,进一步推断了DAT合成过程的活性中间体分子结构。由图8e可以看出,与反应物的Raman光谱相比,活性中间体1的Raman光谱大致是反应物光谱峰形状的叠加,但每个特征峰的相对强度发生了显著变化。 $665\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ )和 $932\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{C}=\text{N}$ )的峰的相对强度降低,这说明在酸性条件下,盐酸胍的N攻击了双氰胺的 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键断裂形成 $\text{C}=\text{N}$ 键和 $\text{C}-\text{N}$ 键,导致 $932\text{ cm}^{-1}$ 峰增加, $665\text{ cm}^{-1}$ 减少。 $518\text{ cm}^{-1}$  ( $\text{N}-\text{C}\equiv\text{N}$ )处峰的消失也可以解释上述推论。 $967\text{ cm}^{-1}$ 处峰值的相对强度显著减弱,这可以通过向双氰胺中添加盐酸胍来解释。 $\text{N}-\text{N}$ 键的振动形式从对称拉伸变为不对称拉伸,Raman响应降低。因此,活性中间体1是在盐酸胍和双氰胺反应开始时第一阶段生成的,如图9a所示。

由图8f可以看出,活性中间体2的Raman光谱中出现了一系列杂环振动峰( $662\text{ cm}^{-1}$ 、 $928\text{ cm}^{-1}$ 、 $1017\text{ cm}^{-1}$ 、 $1073\text{ cm}^{-1}$ 、 $1465\text{ cm}^{-1}$ ),表明活性中间体2中存在杂环骨架。 $1073\text{ cm}^{-1}$ 处的强Raman峰属于杂环骨架上 $\text{N}-\text{N}$ 对称拉伸振动, $662\text{ cm}^{-1}$ 处的最强Raman峰属于杂环的对称拉伸振动。此外, $928\text{ cm}^{-1}$ 处的强Raman峰属于杂环的对称伸缩振动, $1073\text{ cm}^{-1}$ 处的强Raman峰属于杂环骨架上 $\text{N}-\text{N}$ 对称拉伸振动, $1549\text{ cm}^{-1}$ 处的强Raman峰属于 $\text{N}-\text{H}$ 在杂环骨架上的形变振动。因此,可以推断活性中间体2具有高度对称的分子结构,如图9b所示。

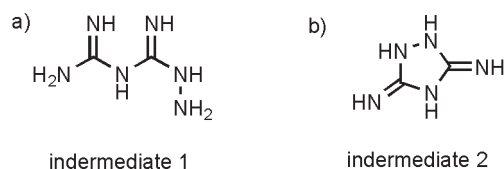


图9 两个活性中间体的分子结构

## 2.4 DAT的合成反应机理分析

根据MCR-ALS分析的各组分的浓度和Raman光谱以及中间体的结构,推导了DAT的合成机理,如图10所示。在酸性条件下,盐酸胍的N原子攻击双氰胺的胍基, $\text{C}\equiv\text{N}$ 键断裂,盐酸胍被添加到双氰胺中形成中间体1。然后,中间体1的胍基攻击 $\text{C}2$ 原子,脱氨基,环化并生成结构对称的中间体2。最后,中间体2被重排以形成具有共轭结构的DAT。

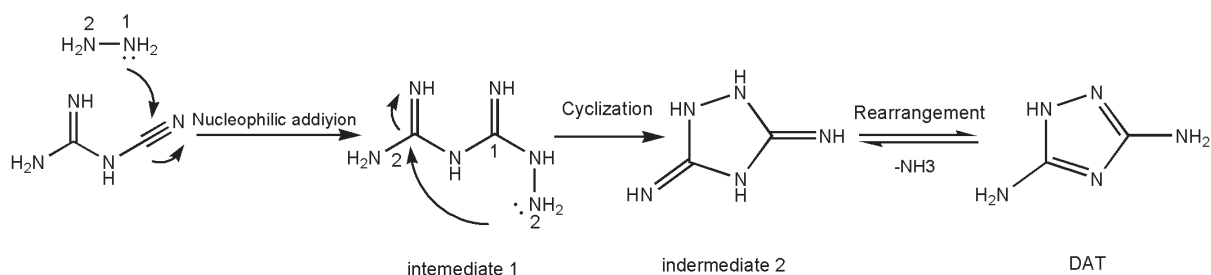


图10 基于Raman光谱结合MCR-ALS的DAT合成反应机理

在线Raman技术和MCR-ALS相结合深入分析了DAT的合成反应机理,以盐酸胍和双氰胺为原料,经亲核加成、脱氨基、环化和重排四步合成了DAT。推导的反应机理与文献[12]吻合很好,该研究将为含能材料的精确合成和过程控制提供理论依据和技术支持。

## 3 思考拓展

MCR-ALS可以根据混合物体系本身的特性添加约束条件来减少混合物解析结果的不稳定性,提高浓度分布曲线和Raman光谱的准确性。该方法成功用于对DAT合成反应的Raman光谱解混,但是

存在一个较为显著的问题,即对于DAT合成反应来说,MCR-ALS并未将中间体2和DAT的Raman光谱很好的分离(中间体2的纯光谱中出现许多DAT的特征Raman峰),以至于中间体的结构存疑,DAT合成机理的推导仍是依据某些特征峰的变化。因此可以引导学生采用其他线性数据解混方法解决当变量之间的共线性严重时,仍然能从复杂混合Raman数据中直接提取出纯组分信息的问题。

#### 4 实验的实施与反馈

在开展实验之前,开设15学时的课程学习PCA、SCM、MCR-ALS、EFA等多种化学计量学方法的原理、实操演示以及与实验数据结合的应用练习。在本次实验课中,参与实验的学生以分组形式进行,每组2-3名学生。实验共进行了3轮,每轮实验平均耗时3 h。实验按照DAT合成反应的在线Raman光谱监测的步骤进行,还需要强调实验中可能存在的危险因素,如化学品的使用和实验设备的操作。由于甲醇具有易燃性,其蒸汽与空气能形成爆炸性混合物,完全燃烧生成二氧化碳和水蒸气,同时释放出大量热量。此外,蒸发后的甲醇蒸汽会对人的眼睛造成一定的伤害。故在使用甲醇进行分批提取纯化操作时,应在通风橱内进行。在储存时应将其置于阴凉通风处,并远离火源和热源,同时与其他易燃易爆物品分开存放。在实验操作过程中,必须严格遵守操作规程,并穿戴个人防护装备,如化学防护眼镜、实验服和化学防护手套等。由于NH<sub>3</sub>和HCl气体具有高度刺激性和毒性,必须确保良好的通风以防止其积聚。为了控制反应速度,需要缓慢滴加NaOH溶液,以避免有害气体快速释放。产生的废气必须经过有效的吸收或中和处理,达到排放标准后再进行排放。在实验结束后,必须严格遵循化学品废弃物处理规定进行清理。

通过本次实验,学生们积累了宝贵的实验经验,提高了实验技能和素质,充分实现了教学目标。实验中,学生们不仅亲身体验了精确测量、数据记录和团队协作等重要技能,而且还为他们的化学知识体系增添了新的维度,使他们更全面地理解化学领域的有机、无机和分析的相关知识,为未来的学术研究和职业发展提供了更广阔的视野。

#### 5 结语

本实验给出一个大学分析化学综合性实验——DAT的合成及反应机理解析,内容包括DAT的合成、基于Raman光谱的合成反应过程在线监测以及合成反应机理解析。本实验过程操作简单、安全,可以开拓学生视野,帮助学生了解含能材料合成过程,学习在线Raman光谱以及化学计量学方法的应用,提高学生的实验操作能力,锻炼学生思考问题的方式,激发学生对科研的兴趣。

#### 参 考 文 献

- [1] 肖寒霜, 吴梅芬, 刘亚菲, 许新华. 大学化学, 2023, 38 (9), 188.
- [2] Manship, T. D.; Smith, D. M.; Piercey, D. G. *Propell. Explos. Pyro.* 2020, 45 (10), 1621.
- [3] Sumrra, S. H.; Zafar, W.; Imran, M.; Chohan, Z. H. *J. Coord. Chem.* 2022, 75 (3), 293.
- [4] Song, W. W.; Song, S. S.; Feng, X.; Yu, Q. Dong, X. M.; Chen, M. *J. Chem. Sci.* 2020, 132 (1), 85.
- [5] 王小军, 张晓鹏, 鲁志艳, 王霞, 金韶华, 陈树森. 含能材料, 2016, 24 (4), 353.
- [6] Jaumot, J.; Gargallo, R.; Juan, A. D.; Tauler, R. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2005, 76 (1), 101.
- [7] Zare, A.; Ozdemir, A.; Iwen, M. A.; Aviyente, S. *Proc. IEEE* 2018, 106 (8), 1341.
- [8] 沈海林, 李晓宁. 科学通报, 2000, 45 (6), 587.
- [9] 袁波, 严惠民. 红外与毫米波学报, 2007, 26 (4), 265.
- [10] 杨文茵, 徐丽新. 北京: 清华大学出版社, 2018.
- [11] Jaumot, J.; de Juan, A.; Tauler, R. *Chemom. Intell. Lab. Syst.* 2015, 140, 1.
- [12] 王伯周, 贾思媛, 王锡杰, 张海昊, 刘愆. 化学试剂, 2007, 29 (9), 563.