

文章编号: 1006-9941(2017)04-0315-06

## 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)及其含能离子盐的合成与表征

吴敏杰<sup>1,2</sup>, 毕福强<sup>1,2</sup>, 周彦水<sup>1</sup>, 翟连杰<sup>1</sup>, 王伯周<sup>1,2</sup>

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用重点实验室, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以二氨基马来腈为原料, 经过与三氟乙酸酐缩合、环化, 与叠氮化钠再次缩合, 合成得到了新型含能化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑), 收率 61.3%; 基于该化合物的酸性, 设计合成了 2 种含能离子盐 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)的羟胺盐和胍盐。利用红外光谱、核磁共振和元素分析对中间体及产物结构进行了表征。探讨了生成 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)过程中影响四唑环化反应的关键因素, 确定的最佳反应条件为: 反应介质为水,  $n(2\text{-三氟甲基-4,5-二(1H-四唑)咪唑}) : n(\text{NaN}_3) = 1 : 2.4$ , 反应温度 98 °C, 反应时间 4 h。收率最高达 86.3%。通过 DSC-TG 研究了 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)的热分解性能, 热分解曲线表明化合物直到 223.65 °C 才开始分解, 整个分解过程经历了两个主要的放热分解阶段和热失重阶段, 最大放热峰温度为 285.78 °C, 说明该化合物结构比较稳定。

**关键词:** 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑); 含能离子盐; 合成; 表征

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.008

### 1 引言

唑类化合物由于其结构的致密性、电子高度离域的大  $\pi$  键以及共轭芳香性<sup>[1]</sup>等特点, 使其在医药<sup>[2-7]</sup>、农药<sup>[8-13]</sup>光电材料<sup>[14-15]</sup>以及含能材料领域具有广泛的应用。尤其是三唑和四唑类化合物, 由于具有含氮量高, 结构稳定性好, 具有较高的热分解温度、高焓值等特性, 使其在含能材料领域备受关注<sup>[16-29]</sup>。2008 年, Mircea Dinca 等<sup>[30]</sup>报道了一种综合了三唑和四唑结构的化合物 4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑( $\text{H}_3\text{BTI}$ ), 氮含量为 68.61%, 预测其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。2009 年, Min Guo<sup>[31]</sup>报道了  $\text{H}_3\text{BTI}$  的晶体, 发现其晶体结构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。2012 年, 毕福强<sup>[32]</sup>等实验研究了 4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑的热分解行为, 证实该化合物具有较高的热稳定性(热分解温度 324.6 °C), 表明该化合物具有较好的结构稳定性, 具

有潜在研究价值。

在此基础上, 本课题组将三氟甲基引入 4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑化合物, 自主设计了新型含能化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑), 以期得到一种新的密度更高, 氧平衡得到改善, 且可增加化合物比冲等性能含能材料。通过设计以二氨基马来腈为初始原料, 经过与三氟乙酸酐缩合、环化, 与叠氮化钠再次缩合的两步法合成路线, 首次合成了具有咪唑、四唑与三氟甲基结构的新型含能化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)。并且利用该化合物的酸性, 设计、合成了 2 种含能离子盐 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)的羟胺盐与胍盐, 采用红外光谱、核磁共振和元素分析等进行了结构表征。

### 2 实验部分

#### 2.1 主要仪器与试剂

二氨基马来腈, 济南泛诺化工有限公司; 三氟乙酸酐, 国药集团化学试剂有限公司; 乙腈, 天津市福晨化学试剂厂; 二氧六环, 天津市福晨化学试剂厂; 无水乙醚, 西安化学试剂厂; 叠氮化钠, 西安化学试剂厂; 氯化锌, 国药集团化学试剂有限公司; 乙酸乙酯, 西安化学试剂厂; 均为分析纯。

NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 THERMO NICOLET 公司; AV 500 型(500 MHz)超

收稿日期: 2016-10-20; 修回日期: 2016-11-19

基金项目: 国家自然科学基金(21243007)

作者简介: 吴敏杰(1980-), 男, 博士, 工程师, 主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: wminj@163.com

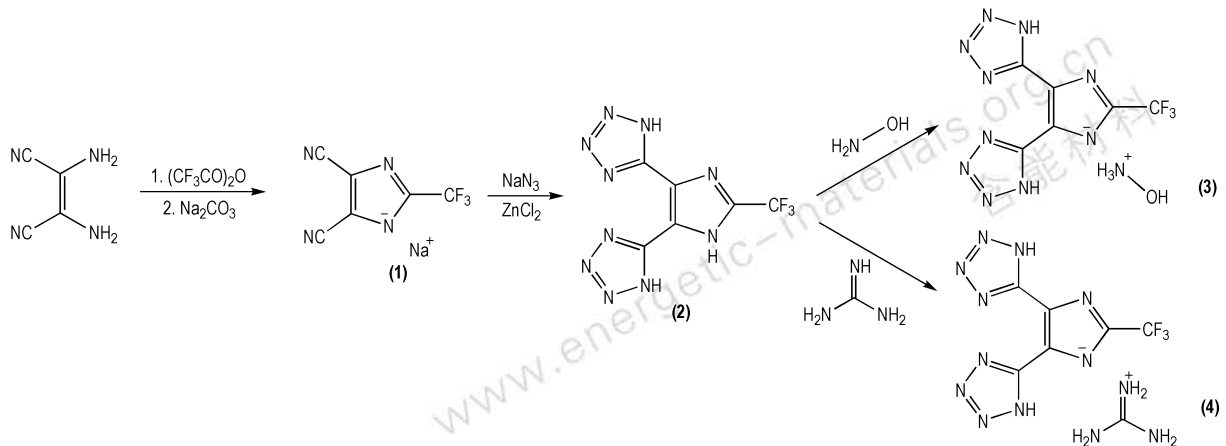
通信联系人: 王伯周(1967-), 男, 博士, 研究员, 主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: wbz600@163.com

导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEMETAR 公司; TG-DSC 热分析仪/FR-STA-200 同步热分析仪, 上海发瑞仪器科技有

限公司。

## 2.2 合成步骤

合成路线见 Scheme 1。



**Scheme 1** The synthesis scheme of 5,5'-(2-(trifluoromethyl)-1H-imidazole-4,5-diyl)bis(1H-tetrazole) and its energetic ionic salts

### 2.2.1 2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑钠(1)的合成

搅拌下, 将 5.4 g (0.05 mol) 二氨基马来腈加入 52 mL 二氧六环中, 充分搅拌后, 将 8.4 mL (0.06 mol) 三氟乙酸酐加入, 通氮气保护, 加热回流 3 h, 蒸出溶剂得褐色固体, 乙醚 40 mL 溶解, 加入 10.84 g (0.102 mol)  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的 70 mL 水溶液, 充分搅拌, 分离水层, 用 20 mL $\times$ 2 乙醚洗涤水层后, 加入活性炭于 50  $^\circ\text{C}$  搅拌 1 h, 过滤, 减压蒸馏除去水, 将固体溶于 250 mL 乙腈, 过滤, 除去不溶物, 减压蒸馏除去乙腈得产物 2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑钠 7.38 g, 收率 71.0%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3557, 2243, 1678, 1639, 1501, 1463, 1425, 1317, 1307, 1189, 1137, 998, 525;  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 115.50 (s, CN), 119.27 (d, C=C), 117.38~123.80 (q,  $\text{CF}_3$ ), 147.45~148.33 (q, N—C—N);  $^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 62.39; 元素分析  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3\text{N}_4\text{Na}$  (%): 实测值 (计算值) C 34.81 (34.63), N 26.72 (26.93)。

### 2.2.2 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑)(2)的合成

搅拌下, 将 2.08 g (0.01 mol) 2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑钠加入到 40 mL 的水中, 搅拌溶解后, 加入 1.56 g (0.024 mol)  $\text{NaN}_3$ , 2.72 g (0.02 mol)  $\text{ZnCl}_2$  加热搅拌回流 4 h 后, 冷却至室温, 加入 30 mL 乙酸乙酯, 搅拌下, 调节 pH=2.0, 搅拌至溶液澄清, 分离有机层, 减压蒸馏除去溶剂得 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑) 2.35 g, 收率 86.3%。

IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3452, 3057, 1678, 1588, 1454, 1392, 1349, 1264, 1183, 1071, 849;  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500MHz),  $\delta$ : 8.29 (s, 1H, NH (imidazole)), 8.00 (s, 2H, NH (tetrazole));  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125MHz),  $\delta$ : 172.5 (s, N=C—N), 148.8 (s, C— $\text{CF}_3$ ), 139.4~138.5 (q, C=C—N); 124.0 (t, C=C—NH), 122.0~115.5 (q,  $\text{CF}_3$ );  $^{19}\text{F}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 MHz),  $\delta$ : 162.24 ( $\text{CF}_3$ ); 元素分析  $\text{C}_6\text{H}_3\text{F}_3\text{N}_{10}$  (%): 实测值 (计算值) C 26.71 (26.48), H 1.13 (1.11), N 51.16 (51.47)。

### 2.2.3 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑)的羟胺盐(3)的合成

将 0.544 g (0.002 mol) 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑) 溶于乙酸乙酯, 加入 0.002 mol 羟胺的乙酸乙酯溶液, 搅拌 10 min, 过滤, 室温干燥, 得白色固体 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑)的羟胺盐 0.57 g, 收率 92.8%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3384, 3227, 2775, 1641, 1557, 1483, 1416, 1398, 1287, 1182, 1117, 1070, 1020, 891; 元素分析  $\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_3\text{N}_{11}\text{O}$  (%): 实测值 (计算值) C 23.74 (23.61), H 2.00 (1.98), N 50.26 (50.49)。

### 2.2.4 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑)的胍盐(4)的合成

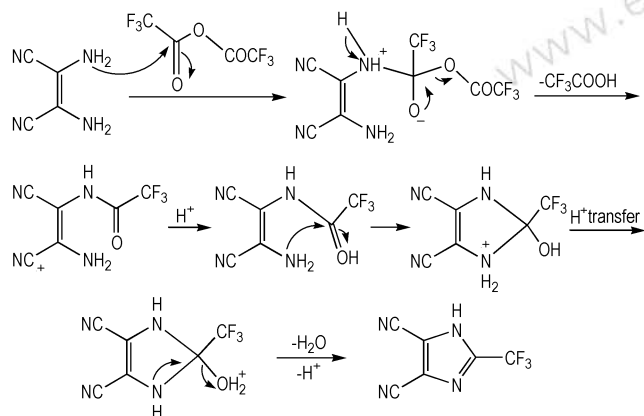
将 0.544 g (0.022 mol) 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑) 溶于乙酸乙酯, 加入 0.02 mol 胍的乙醇溶液, 搅拌 10 min, 过滤, 室温干燥, 得白色固体 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1H-四唑)的胍

盐 0.63 g, 收率 95.2%。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3397, 1666, 1580, 1404, 1339, 1271, 1186, 1118, 1010, 834; 元素分析  $\text{C}_7\text{H}_8\text{F}_3\text{N}_{13}$  (%): 实测值 (计算值) C 25.61 (25.38), N 54.76 (54.97), H 2.46 (2.43)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑环化的可能反应机理探讨

探讨了二氨基马来腈与三氟乙酸酐缩合环化形成咪唑环结构的反应机理,其微观反应过程如 Scheme 2。



**Scheme 2** The cyclization reaction mechanism of forming 2-(trifluoromethyl)-1*H*-imidazole-4,5-dicarbonitrile

反应首先以二氨基马来腈的—NH<sub>2</sub>上的孤对电子进攻三氟乙酸酐上一个羰基 C 原子开始,羰基—C=O 双键的  $\pi$  电子向羰基 O 原子迁移,从而形成 N—C 键和 O<sup>-</sup>; 然后 O<sup>-</sup>上的电子向 C—O 键迁移,另外一个 C—O 键上的  $\sigma$  电子向 O 原子迁移,从而在形成—C=O 键的同时 C—O 键断裂形成 CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>,与此同时,NH<sub>2</sub><sup>+</sup>上的一个 N—H 键的  $\sigma$  电子向 N 迁移,使 N 原子上再次形成孤对电子,并且 N—H 键断裂形成 H<sup>+</sup>,与 CF<sub>3</sub>COO<sup>-</sup>结合生成一分子 CF<sub>3</sub>COOH,分子母体变成 2-乙酰胺基马来腈;接着在反应体系中 H<sup>+</sup>的作用下,2-乙酰胺基马来腈 C=O 的 O 原子结合一个 H<sup>+</sup>,同时另外一个—NH<sub>2</sub>上的孤对电子进攻—C=O 的 C 原子,—C=O 的  $\pi$  电子向 OH<sup>+</sup>转移,在生成 N—C 键的同时生成—OH;接着 NH<sub>2</sub><sup>+</sup>上一个 N—H 键的  $\sigma$  电子向 N 迁移,使 N 原子上再次形成孤对电子,并且 N—H 键断裂形成 H<sup>+</sup>,H<sup>+</sup>进行迁移生成—OH<sub>2</sub><sup>+</sup>;最后 NH 上的一个孤对电子向 N—C 键迁移,形成  $\pi$  键,C—OH<sub>2</sub><sup>+</sup>上的  $\sigma$  电子向 O 原子上迁移,

C—O 键断裂,生成一个分子 H<sub>2</sub>O 脱离母体结构,母体结构最终生成 2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑。

#### 3.2 四唑环化反应条件

##### 3.2.1 溶剂的影响

在合成 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)过程中,尝试了甲醇、异丙醇、叔丁醇以及水等多种溶剂,考察在反应条件为: 2-三氟甲基-4,5-二氰基咪唑钠和 NaN<sub>3</sub> 分别为 0.01 mol 和 0.024 mol,催化剂为 ZnCl<sub>2</sub> 为 0.02 mol,反应时间为 4 h,溶剂量为 40 mL 时在上述各溶剂中反应的产物收率,结果见表 1。

**表 1** 溶剂对产物收率的影响

**Table 1** Effect of solvents on the yield of product

solvent	methanol	isopropanol	<i>t</i> -butanol	water
yield/%	65.2	78.5	81.7	86.3

从表 1 可看出,在这几种溶剂中,反应均可进行,但在水中收率最高,可达到 86.3%,叔丁醇和异丙醇次之,而在甲醇中收率最低。由于反应均是在回流状态下进行,而这些溶剂的沸点引起反应的反应温度不同,因此反应温度高有利于反应进行。

##### 3.2.2 反应时间的影响

对合成 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)过程中反应时间进行优化,条件为: 三氟甲基-4,5-二氰基咪唑钠和 NaN<sub>3</sub> 分别为 0.01 mol 和 0.024 mol,催化剂为 ZnCl<sub>2</sub> 为 0.02 mol,以水为反应溶剂,溶剂量为 40 mL,考察不同反应时间时的产物收率,结果见表 2。

**表 2** 反应时间对产品收率的影响

**Table 2** Effect of reaction time on the yield of product

reaction time/h	1	2	3	4	6
yield/%	47.6	65.1	79.4	86.3	82.6

从表 1 可以看出,从刚开始反应 1 h 起,产物收率随着反应时间的延长而增大,到 4 h 时,收率达到最大,此后收率基本趋于稳定,且呈缓慢下降趋势。说明反应刚开始时,反应迅速发生,产物快速生成,但随着反应时间的延长,反应物浓度降低,体系的反应逐渐接近終了,产物收率增加缓慢,在 4 h 时,反应已基本结束,而后再随着反应时间的延长,产物在反应体系里面长时间加热会有少量分解。

### 3.2.3 物料比的影响

在反应条件为: 三氟甲基-4,5-二氰基咪唑钠为 1 mol, 催化剂为  $ZnCl_2$  为 0.02 mol, 以水为反应溶剂, 溶剂量为 40 mL 反应时间为 4 h 时, 对物料比 ( $n$ (三氟甲基-4,5-二氰基咪唑钠) :  $n$ ( $NaN_3$ )) 进行优化, 结果见表 3。

表 3 反应物料比对产物收率的影响

Table 3 Effect of molar ratio of reactants on the yield of product

molar ratio of reactants	1 : 2.0	1 : 2.2	1 : 2.4	1 : 2.6	1 : 2.8
yield/%	60.8	77.4	86.3	86.2	86.5

从表 3 可看出, 产物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 的收率随着的物料比的增大而增加, 从起初反应物料比为 1 : 2.0 时收率 60.8%, 物料比为 1 : 2.4 时产物收率迅速增加, 达到 86.3%, 随后物料比再增加, 收率基本上已不再增加。所以  $n$ (三氟甲基-4,5-二氰基咪唑钠) :  $n$ ( $NaN_3$ ) = 1 : 2.4 可作为最佳物料比。

### 3.3 性能计算

应用 Gaussian 09 软件在 B3lyp/6-311+g(d,p) 水平下, 对化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 分子结构进行几何全优化, 得到了 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 分子的最低能垒构型。在此基础上, 采用相同方法和基组, 计算得到了化合物的密度和生成焓, 然后采用 Kamlet 方法计算获得了化合物的爆速和爆压, 结果见表 4。

表 4 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 的爆轰性能

Table 4 Detonation performances of 5,5'-(2-(trifluoromethyl)-1*H*-imidazole-4,5-diyl) bis(1*H*-tetrazole)

parameter	density /g · cm <sup>-3</sup>	nitrogen content /%	enthalpy of formation /kJ · mol <sup>-1</sup>	detonation velocity /m · s <sup>-1</sup>	detonation pressure /GPa	oxygen balance /%
value	1.80	51.47	90.3	6866.5	20.9	-70.6

从表 4 可以看出, 化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 的密度较低, 只有 1.80 g · cm<sup>-3</sup>, 所以尽管其氮含量较高(51.47%), 而且在引进三氟甲基后相对于化合物 4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑氧平衡也有所改善, 但是从整体来看, 其氧平衡太低, 因此导致其生成焓较低, 进而影响到爆速和爆压, 可以说仅从单质炸药的角度来看其不是一个好的化合物, 但是由于其氮含量较高, 因此在低特征信号推进剂或气体发生

剂等领域可能会有潜在的应用前景。

### 3.4 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 及其盐的热分解性能

采用 DSC-TG 方法对化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 的热性质进行了研究, 结果如图 1 所示。

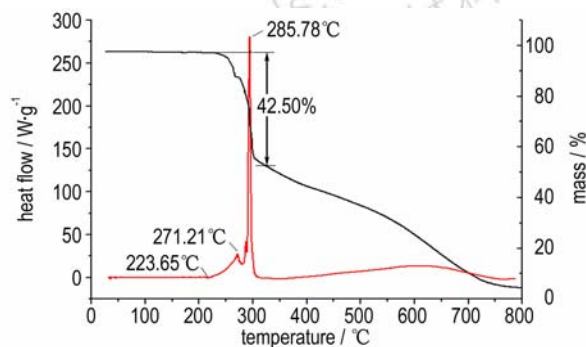


图 1 化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 的 DSC-TG 曲线

Fig. 1 DSC-TG curves of 5,5'-(2-(trifluoromethyl)-1*H*-imidazole-4,5-diyl) bis(1*H*-tetrazole)

从图 1 可以看出, 化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 结构比较稳定, 25 °C 开始加热到 223.65 °C 时化合物开始分解, 其 DSC 曲线经历了第一个极小的热分解峰 271.21 °C, 然后紧接着快速分解形成一个较尖的峰, 在 285.78 °C 时分解速率达到最大; 从 TG 曲线上也可看到, 从 223.65 °C 开始化合物质量损失迅速, 经历一个短暂的质量损失台阶后, 紧接着进行第二个阶段的质量损失过程, 这两个阶段化合物共损失质量 42.50%, 然后化合物质量损失较缓, 一直到 725 °C 左右化合物质量完全损失。从 DSC 曲线上可以看到, 在经过第二个热分解峰后, 热分解基本结束。总体来说化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑) 结构较为稳定, 温度低于 223.65 °C, 化合物不发生变化。

## 4 结论

(1) 以二氨基马来腈为原料, 经过与三氟乙酸酐缩合、环化, 与叠氮化钠再次缩合环化, 合成了新型含能化合物 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑), 并利用三唑的酸性, 制备得到了其羟胺盐和胍盐, 利用红外、核磁、元素分析等对目标化合物及中间体进行了表征。

(2) 探讨了合成 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-

二(1*H*-四唑)的影响因素,确定最佳反应条件为:以水为反应介质,在物料比  $n(2\text{-三氟甲基-}4,5\text{-二氟基咪唑}) : n(\text{NaN}_3) = 1 : 2.4$  时,反应温度  $98\text{ }^\circ\text{C}$ ,反应  $4\text{ h}$ 。收率最高可达  $86.3\%$ 。

(3) DSC-TG 热分析结果表明,目标化合物结构比较稳定,在加热至温度达到  $223.65\text{ }^\circ\text{C}$  前不发生任何变化,分解经历两个主要的放热和热失重阶段,最大放热峰为  $285.78\text{ }^\circ\text{C}$ 。

#### 参考文献:

- [1] 李加荣. 唑系含能化合物的特征[J]. 火炸药学报, 1998(1): 56-57. LI Jia-rong. Properties of azoles energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1998(1): 56-57.
- [2] 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.
- [3] 张艳, 刘东, 戴朝峰. 含有 1*H*-1,2,4-三唑咪唑 [2,1-*b*]-1,3,4-噻二唑、*S*-三唑 [3,4-*b*]-1,3,4-噻二唑衍生物的合成及生物活性[J]. 高等学校化学学报, 2002, 23(10): 1882-1886. ZHANG Yan, LIU Dong, DAI Chao-feng. Synthesis and biological activity of imidazo [2,1-*b*]-1,3,4-thiadiazole, *S*-triazolo [3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazole derivative bearing 1*H*-1,2,4-triazole[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2002, 23(10): 1882-1886.
- [4] 李英俊, 刘丽军, 靳焜. 新型 3,6-二取代-1,2,4-三唑 [3,4-*b*]-1,3,4-噻二唑衍生物的合成、表征及生物活性[J]. 化学学报, 2010, 68(16): 1577-1584. LI Ying-jun, LIU Li-jun, JIN Kun. Synthesis and biological activities of novel 3,6-disubstituted 1,2,4-triazolo [3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazoles[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(16): 1577-1584.
- [5] 孙莉, 裴文. 1- $\beta$ -D-呋喃核糖基-1,2,4-三唑-3-酰胺铂(II)配合物的合成[J]. 化学学报, 2005, 25(11): 1462-1464. SUN Li, PEI Wen. Synthesis of platinum complexes with 1- $\beta$ -D-ribofuranosyl-1,2,4-triazole-3-carboxamide[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2002, 25(11): 1462-1464.
- [6] 杨海葵, 许万福, 段安娜. 含 1,2,4-三唑环的亚胺及酰亚胺类化合物的合成及生物活性[J]. 高等学校化学学报, 2014, 35(3): 555-563. YANG Hai-kui, XU Wan-fu, DUAN An-na. Synthesis and biological activity of novel imine and imide derivatives bearing 1,2,4-triazole moiety[J]. *Chemical Journal of Chinese University*, 2014, 35(3): 555-563.
- [7] 程宇, 王辉, Dinesh Addla. 唑类超分子药物研究与应用[J]. 有机化学, 2016, 36(1): 1-42. CHENG Yu, WANG Hui, Dinesh Addla. Current researches and applications of azole-based supermolecules as medicinal agents[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(1): 1-42.
- [8] 丁明武, 宿亚丽, 刘小鹏. 1-(2-咪唑啉酮基)-1*H*-1,2,4-三唑衍生物的合成与杀菌活性[J]. 化学学报, 2002, 60(10): 1893-1898. DING Ming-wu, SU Ya-li, LIU Xiao-peng. Synthesis and fungicidal activities of 1-(2-imidazolonyl)-1*H*-1,2,4-triazoles[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2002, 60(10): 1893-1898.
- [9] 李黔柱, 宋宝安, 蔡学建. *N*-(1,2,4-三唑)含氟肉桂醛亚胺的合成及生物活性[J]. 有机化学, 2010, 30(4): 569-575. LI Qian-zhu, SONG Bao-an, CAI Xue-jian. Synthesis and bioactivities of novel *N*-1,2,4-Triazole Moieties Imines Containing Fluorocinnamylidene[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(4): 569-575.
- [10] 金云哲, 关丽萍, 赵立明. 7-取代苯氧基-4,5-二氢-1,2,4-三唑并 [4,3-*a*] 咪唑和咪唑-1(2*H*)-酮衍生物的合成及抗惊厥活性[J]. 有机化学, 2007, 27(12): 1567-1572. JIN Yun-zhe, GUAN Li-ping, ZHAO Li-ming. Synthesis and anticonvulsant activity study of 7-substituted phenoxy-4,5-dihydro [1,2,4] triazolo [4,3-*a*] quinolines and quinoline-1(2*H*)-one[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(12): 1567-1572.
- [11] 张力学, 张安将, 熊静. 3-苄基-6-(1-氨基烷基)-1,2,4-三唑并 [3,4-*b*]-1,3,4-噻二唑的合成与波谱表征[J]. 有机化学, 2002, 22(12): 1022-1025. ZHANG Li-xue, ZHANG An-jiang, XIONG Jing. Synthesis and spectral characterization of 3-benzyl-6-(1-aminoalkyl)-1,2,4-triazolo [3,4-*b*]-1,3,4-thiadiazoles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2002, 22(12): 1022-1025.
- [12] 汪焱钢, 赵新筠, 龚银香. *N*-5-(1*H*-1,2,4-三唑基)-*N'*-芳甲酰基脲的合成与生物活性[J]. 有机化学, 2003, 23(10): 1165-1168. WANG Yan-gang, ZHAO Xin-jun, GONG Yin-xiang. Synthesis and biological activity of *N*-5-(1*H*-1,2,4-triazolyl)-*N'*-arylformyl Urea[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2003, 23(10): 1165-1168.
- [13] 许诚, 丁秀丽, 李宗英, 等. 杀菌剂氟霜唑的合成与表征[J]. 应用化工, 2009, 38(7): 1076-1077. XU Cheng, DING Xiu-li, LI Zong-ying, et al. Synthesis and characterization of fungicide cyazofamid[J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(7): 1076-1077.
- [14] 冯猛. 吡唑基和 1,2,4-三唑基稀土配合物的合成与表征[D]. 南京航空航天大学, 2012, 3. FENG Meng. Synthesis and characterization of rare-earth pyrazolato and 1,2,4-triazolato complexes[D]. Nanjing University of Aeronautics Astronautics, 2012, 3.
- [15] 汪智娜. 1,2,4-三唑类化合物合成机理的理论研究[D]. 济南: 济南大学, 2013. WANG Zhi-na. Theoretical study on the reaction mechanism of the synthesis of triazoles[D]. Jinan: University of Jinan, 2013.
- [16] 李祥志, 王伯周, 李亚南. 5*H*-[1,2,3]-三唑并 [4,5-*c*] 咪唑及其含能衍生物的合成[J]. 含能材料, 2013, 21(6): 717-720. LI Xiang-zhi, WANG Bo-zhou, LI Ya-nan. Synthesis of 5*H*-[1,2,3]-triazolo [4,5-*c*] [1,2,5] oxadiazole and its energy derivatives[J]. *Chinese Journal of Energy Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(6): 717-720.
- [17] 肖啸, 葛忠学, 汪伟. 3-叠氮基-1,2,4-三唑及其衍生物的研究进展[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 100-107. XIAO Xiao, GE Zhong-xue, WANG Wei. Progress of 3-azido-1,2,4-triazole and its derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 100-107.
- [18] 贺云, 范桂娟, 张光全. 1-氨基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的合成工艺改进及性能[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 182-185. HE Yun, FAN Gui-juan, ZHUANG Guang-quan. Synthesis improvement and properties of 1-amino-3,5-dinitro-1,2,4-triazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 182-185.
- [19] 黄新萍, 常佩, 王伯周. 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮脒基脲盐的合成与表征[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 192-196. HUANG Xin-ping, CHANG Pei, WANG Bo-zhou. Synthesis and characterization of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-urea salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 192-196.

- HUANG Xin-ping, CHANG Pei, WANG Bo-zhou. Synthesis and characterization of guanyleurea salt of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(2): 192-196.
- [20] ZHOU Cheng, WANG Bo-zhou, HUO Huan. A novel energetic material hydrazinium 3,5-dinitroamino-1,2,4-triazole: synthesis and properties [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 576-578.
- [21] 李永祥, 曹端林, 王建龙. 三种新型低熔点炸药的合成及表征 [J]. 兵工学报, 2013, 34(1): 36-40.
- LI Yong-xiang, CAO Duan-lin, WANG Jian-long. Synthesis and characterization studies on novel three explosives with low melting points [J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(1): 36-40.
- [22] 姜冲. 四唑和三唑化合物的合成及表征 [D]. 青岛: 青岛科技大学, 2012. 6.
- JIANG Chong. Synthesis and characterization of tetrazole and triazole compounds [D]. Qingdao: Qingdao University of Technology and Science, 2012. 6.
- [23] 代玲玲, 崔胜峰, Guri L V Damu. 四唑类化合物的合成及应用研究新进展 [J]. 有机化学, 2013, 33(2): 224-244.
- DAI Ling-ling, CUI Sheng-feng, Guri L V Damu. Recent advances in the synthesis and application of tetrazoles [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 33(2): 224-244.
- [24] 石强, 唐望, 王民昌. 一种氨基四唑的硝基咪唑衍生物的合成 [J]. 化工新材料, 2013, 41(6): 61-63.
- SHI Qiang, TANG Wang, WANG Min-chang. Synthesis of a nitroimidazole-aminotetrazole derivative [J]. *New Chemical Materials*, 2013, 41(6): 61-63.
- [25] 李加荣. 3-硝基-1,2,4-三唑酮-5 盐的研究概述 [J]. 含能材料, 1999, 7(1): 11-15.
- LI Jia-rong. A review on 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(1): 11-15.
- [26] 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.
- [27] 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.
- [28] 杨利, 高福磊, 凡庆涛. 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. Progress in imidazolium-based energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 374-379.
- [29] 杨威, 王伯周, 姬月萍. 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. 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.
- [30] Dinca M, Harris T D, Iavarone A T. 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-bis( tetrazol-5-yl) imidazole [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 890(3): 139-143.
- [31] Guo M. 4,5-Bis(1H-tetrazol-5-yl)-1H-imidazole monohydrate [J]. *Acta Crystallographica, Section E*, 2009, 65(6): o1403.
- [32] 毕福强, 李吉祯, 许诚. 4,5-二(1H-四唑-5-基)-1H-咪唑的合成及热性能 [J]. 含能材料, 2013, 21(4): 443-448.
- BI Fu-qiang, LI Ji-zhen, XU Cheng. Synthesis and thermal decomposition properties of 4,5-bis(1H-tetrazol-5-yl)-1H-imidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 443-448.

## Synthesis and Characterization of 5,5'-(2-(Trifluoromethyl)-1H-imidazole-4,5-diyl) bis(1H-tetrazole) and Its Energetic Ionic Salts

WU Min-jie<sup>1,2</sup>, BI Fu-qiang<sup>1,2</sup>, ZHOU Yan-shui<sup>1</sup>, ZHAI Lian-jie<sup>1</sup>, WANG Bo-zhou<sup>1,2</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** Using diaminomaleonitrile as starting material, a novel energetic compound 5,5'-(2-(trifluoromethyl)-1H-imidazole-4,5-diyl)bis(1H-tetrazole) was synthesized by condensation cyclization reaction with trifluoroacetic anhydride and the second condensation cyclization reaction with  $\text{NaN}_3$  in the yield of 61.3%; based on acidity of the compound, two energetic ionic salts of hydroxylamine and guanidine of 5,5'-(2-(trifluoromethyl)-1H-imidazole-4,5-diyl)bis(1H-tetrazole) were designed and synthesized. The structures of products and intermediates were characterized by IR, NMR and elemental analysis. Key factors affecting the cyclization reaction for tetrazole in the formation process of 5,5'-(2-(trifluoromethyl)-1H-imidazole-4,5-diyl)bis(1H-tetrazole) were discussed, the optimum reaction conditions were determined as:  $\text{H}_2\text{O}$  as reaction medium,  $n(2-(\text{trifluoromethyl})-1\text{H-imidazole-4,5-dicarbonitrile}) : n(\text{NaN}_3) = 1 : 2.4$ , reaction temperature  $98\text{ }^\circ\text{C}$ , reaction time 4 h, yield up to 86.3%. The thermal decomposition of 5,5'-(2-(trifluoromethyl)-1H-imidazole-4,5-diyl)bis(1H-tetrazole) was studied by DSC-TG, which shown the compound decomposition starts at  $223.65\text{ }^\circ\text{C}$ , and the whole decomposition process undergoes two main exothermic decomposition stages and weight loss stages, the maximum exothermic peak temperature is  $285.78\text{ }^\circ\text{C}$ , the structure of the compound is relatively stable.

**Key words:** 5,5'-(2-(trifluoromethyl)-1H-imidazole-4,5-diyl)bis(1H-tetrazole); energetic ionic salt; synthesis; characterization

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.04.008