

文章编号:1006-9941(2021)08-0700-05

## 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的合成与性能

张盼,杨峰,陆明

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 以4,5-二氨基-2-氨基咪唑为原料,经过脞化,氯代,重氮化,硝化三步反应生成4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑,采用X-射线单晶衍射分析、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振谱( $^1\text{H}$  NMR、 $^{13}\text{C}$  NMR)高分辨质谱(HRMS)对其结构进行表征;通过差示扫描量热仪和热重分析仪研究其热性能;通过 Gaussian09 和 EXPLO5 v6.01 对其结构优化和性能预估。结果表明,4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的晶体属于三斜晶系,为  $P1$  空间群,晶胞参数为  $a=6.6196(10)$  Å,  $b=8.1685(13)$  Å,  $c=13.0272(19)$  Å,  $V=666.96(18)$  Å<sup>3</sup>,  $\alpha=100.166(4)^\circ$ ,  $\beta=102.560(4)^\circ$ ,  $\gamma=97.153(5)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $F(000)=368$ ;  $D_c=1.848$  g·cm<sup>-3</sup>。其热分解温度为 122.14 °C, 预估爆速为 8574 m·s<sup>-1</sup>, 预估爆压为 32.8 GPa, 按 BAM 标准方法测试感度, 其撞击感度为 4 J, 摩擦感度为 100 N。

**关键词:** 含能化合物;4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑;合成;晶体结构;爆轰性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020289

### 1 引言

兼具高能量和低感度是含能材料领域一直不断追求的目标<sup>[1-3]</sup>,含能化合物能量的增加,往往伴随着感度的提高,这导致了其安全性降低。为了调和能量与感度之间的矛盾,具有共轭体系的多氮化合物逐步成为当前的研究热点<sup>[1-3]</sup>。因此,基于多氮骨架如胍类、唑类、噁类等的含能衍生物在近十年来发展迅速,在骨架上通过官能团化策略接入硝基、硝胺基、配位氧以及叠氮基等能量基团,可以构建出性能各异、具有应用潜力的含能化合物<sup>[1-8]</sup>。其中,咪唑类骨架因其突出的稳定性和较多的修饰位点而受到研究者的关注。1979年,Novikov等<sup>[9]</sup>人通过硝化4-硝基咪唑首次合成出了4,5-二硝基咪唑1995年,Damavarapu等<sup>[10]</sup>首次发现2,4-二硝基咪唑的能量比ATTB高30%,其摩擦感度和撞击感度均优于RDX和HMX。在这之后,咪唑类含能材料逐渐受到关注。2016年,Jean'ne M.

Shreeve<sup>[11]</sup>课题组合成了1,5-二氨基-2,4-二硝基咪唑,其爆速为8806 m·s<sup>-1</sup>,爆压34.0 GPa,撞击感度大于40J,摩擦感度大于360N,在能量和稳定性方面达到了一个很好的平衡;2018年,Rafał Lewczuk<sup>[12]</sup>合成了4,4',5,5'-四硝基-1*H*,1'*H*-2,2'-联咪唑;2019年,Jean'ne M. Shreeve<sup>[13]</sup>课题组对4,4',5,5'-四硝基-1*H*,1'*H*-2,2'-联咪唑进行修饰得到了4,4'-二硝基-5,5'-二氨基-1*H*,1'*H*-2,2'-联咪唑等咪唑类含能化合物。这表明咪唑类含能化合物的研究已经渐渐受到重视,其在能量与稳定性的平衡方面具有潜在的研究价值。

本研究以咪唑为骨架,经过脞化,氯代,重氮化,硝化三步反应生成了一种新型的具有内盐结构的化合物4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑,采用X-射线单晶衍射分析、傅里叶变换红外光谱、核磁共振谱、元素分析、高分辨质谱、差示扫描量热、热重分析等手段对其进行了结构表征和理化性质测试,并用Gaussian09和EXPLO5 v6.01计算了其爆轰性能,以期后续咪唑类含能材料的研究提供参考。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

试剂:2-氨基-4,5-二氨基咪唑,上海源叶生物科

收稿日期:2020-10-28;修回日期:2020-12-21

网络出版日期:2021-02-08

基金项目:国家自然科学基金资助(U1530101)

作者简介:张盼(1995-),男,硕士,主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail:499616444@qq.com

通信联系人:陆明(1963-),男,教授,主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail:luming@njust.edu.cn

引用本文:张盼,杨峰,陆明.4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的合成与性能[J].含能材料,2021,29(8):700-704.

ZHANG Pan, YANG Feng, LU Ming. Synthesis and Properties of 4,5-Bis(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(8):700-704.

技术有限公司;盐酸羟胺,亚硝酸钠,萨恩化学技术(上海)有限公司;甲醇,氢氧化钠,盐酸,发烟硝酸,国药集团化学试剂有限公司;三氟乙酸酐,南京化学试剂有限公司,以上试剂均为分析纯。

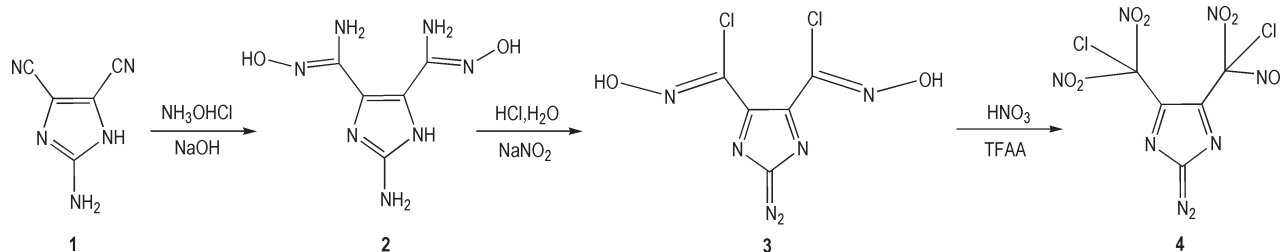
仪器:Avance III 500MH 核磁共振仪(德国Bruker公司);Nicolet IS-10型傅里叶变换红外光谱仪(德国赛默飞世尔公司);Vario EL III元素分析仪(德国Elementar公司);SMART APEX II X-射线单晶衍射仪(德国Bruker

公司);823e差热差示量热仪(瑞士Mettler Toledo公司);SolanX 70 FT-MS高分辨质谱(德国Bruker公司)。

## 2.2 实验部分

### 2.2.1 合成路线

以2-氨基-4,5-二氰基咪唑为原料,经过肟化,氯代,重氮化,硝化三步反应<sup>[12]</sup>得到含有偕二硝基的内盐化合物4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑,合成路线见scheme1。



Scheme 1 Synthetic route of 4,5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

### 2.2.2 合成过程

#### 2.2.2.1 2-氨基咪唑-4,5-氨基肟的合成

室温下,将2-氨基-4,5-二氰基咪唑(10 mmol, 1.33 g)加入到30 mL水中,然后加入盐酸羟胺(30 mmol, 2.1 g),搅拌5 min后加入氢氧化钠(30 mmol, 1.2 g),搅拌10 min后,反应液变澄清,接着升温至40 °C,反应3 h后过滤,洗涤干燥,得白色固体(化合物2)1.59 g,收率为80%。

<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 10.26 (s, 1H), 9.45(s, 1H), 9.14(s, 1H), 6.69(3, 2H), 6.36 (s, 2H); <sup>13</sup>C NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 130.08, 127.67, 116.22; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3472, 3362, 2749, 1618, 1565, 1504, 1451, 1400, 1359, 1224, 1123, 1072, 930, 701, 607; Anal. calcd for C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>: C 30.15, H 4.55, N 49.23; found: C 30.32, H 4.52, N 49.25; ESI-HRMS calcd for C<sub>5</sub>H<sub>9</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub>: 199.17; found: 200.09[C<sub>5</sub>H<sub>10</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub><sup>+</sup>].

#### 2.2.2.2 2-重氮咪唑-4,5-二氯肟的合成

将2-氨基咪唑-4,5-氨基肟(10 mmol, 1.99 g)加入到浓盐酸(25 mL)与去离子水(25 mL)的混合溶液中,接着将反应液冷却至-10 °C,然后在-10 °C下滴加亚硝酸钠(3.45 g,溶于15 mL去离子水)溶液,10 min内滴加完毕,然后室温搅拌过夜,反应结束后过滤,去离子水洗涤,干燥后得黄色固体(化合物3)1.89 g,收率为76%。

<sup>1</sup>H NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 12.64 (s, 1H); <sup>13</sup>C NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ:

140.70, 129.01, 121.54; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3417, 3127, 2785, 1693, 1608, 1505, 1432, 1413, 1294, 1231, 1009, 875, 790, 641, 562; Anal. calcd for C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> (%): C 24.12, H 0.81, N 33.75, O 12.85; found: C 24.10, H 0.80, N 33.73, O 12.91; ESI-HRMS calcd for C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>: 249.01; found: 250.97[C<sub>5</sub>H<sub>3</sub>N<sub>6</sub>O<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub><sup>+</sup>].

#### 2.2.2.3 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的合成

在0 °C以下将2-重氮咪唑-4,5-二氯肟(2 mmol, 0.5 g)缓慢加入到发烟硝酸(5 mL)和三氟乙酸酐(9 mL)的混酸体系中,加入完毕后将反应液缓慢升至室温,并在室温下搅拌8 h,然后将反应液倒入冰水中,搅拌,析出白色固体,过滤,洗涤,干燥,得到米白色固体(化合物4)0.21 g,收率为56%。

<sup>13</sup>C NMR(500 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>) δ: 134.39, 125.34, 119.49; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3151, 2230, 1751, 1591, 1434, 1345, 1299, 1148, 1047, 994, 792, 578; Anal. calcd for C<sub>5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>: C 16.19, N 30.20, O 34.50; found: C 16.17, N 30.19, O 34.61; ESI-HRMS calcd for C<sub>5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>2</sub>: 371.01; found: 406.89[C<sub>5</sub>N<sub>8</sub>O<sub>8</sub>Cl<sub>3</sub><sup>-</sup>].

由于所有含有偕二硝基和重氮基团的咪唑衍生物都是具有潜在爆炸性的含能化合物,必须尽量避免这些含能化合物受到摩擦和撞击等机械作用。化合物合成须在小药量范围,操作须在安全防护罩中进行,须穿戴凯夫拉手套、面罩、防护眼镜和实验服。

### 2.2.3 单晶的培养与结构测定

将化合物4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑溶

于乙酸乙酯和石油醚的混合溶液中(体积比1:1), 过滤, 滤液在室温下缓慢挥发, 5天后得到淡黄色晶体(CCDC:1937997)。选取尺寸为0.30 mm×0.15 mm×0.15 mm的单晶, 并将其置于Bruker SMART APEX II CCD的X-射线单晶衍射仪上进行结构检测, 测试温度为296 K, 晶体结构的解析和优化由程序SHELXS-97完成。整个计算工作由SHELXL程序计算求解, 全部数据经全矩阵最小二乘法校正。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 晶体结构分析

4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的各项单晶数据见表1, 部分键长, 键角和二面角见表2和表3, 分子结构以及分子在晶胞中的堆积方式见图1。从键长的分析结果可知, C(1)—N(1)、C(1)—N(2)、C(1)—N(3)、C(2)—N(1)和C(3)—N(2)的键长分别为1.327(5), 1.329(5), 1.383(5), 1.342(5) Å和1.341(4) Å, 介于正常C—N双键(键长为1.27 Å)和C—N单键(键长为1.47 Å)之间, C(2)—C(3)的键长为1.405(5) Å, 也介于正常的C—C单键(键长为

1.54 Å)和C—C双键(键长为1.34 Å)之间, 这表明咪唑环与重氮片段形成了共轭离域结构。从二面角的数据可知, 二面角C(1)—N(1)—C(2)—C(3)和C(1)—N(2)—C(2)—C(3)分别为0.385°和0.373°, 这也说明了结构4中的咪唑环呈平面构型。C(2)—C(4)和C(3)—C(5)的键长分别为1.490(5) Å和1.483(5) Å, 低于C—C单键(键长为1.54 Å)的键长, 这也说明了其电子离域结构。O(2)—N(5)—O(1), O(4)—N(6)—O(3), O(5)—N(7)—O(6)和O(8)—N(8)—O(7)四个平面与N(1)—C(2)—C(3)所形成的平面形成的二面角分别为85.641°, 83.158°, 81.726°和86.033°, 可见四个硝基与咪唑环平面近乎垂直。

表2 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的部分键长和键角  
Table 2 Selected bond lengths and angles of 4,5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

bond	length/Å	bond	Angle/(°)
C(1)—N(1)	1.327(5)	N(1)—C(1)—N(2)	120.5(3)
C(1)—N(2)	1.329(5)	N(1)—C(1)—N(3)	119.9(3)
C(1)—N(3)	1.383(5)	C(1)—N(1)—C(2)	100.0(3)
C(2)—N(1)	1.342(5)	N(4)—N(3)—C(1)	178.7(4)
C(2)—C(3)	1.405(5)	C(2)—C(4)—N(5)	108.9(3)
C(3)—N(2)	1.341(4)	N(6)—C(4)—N(5)	103.0(3)
C(4)—Cl(1)	1.729(4)	C(2)—C(4)—Cl(1)	113.6(3)
N(3)—N(4)	1.088(4)	N(6)—C(4)—Cl(1)	110.1(3)
C(2)—C(4)	1.490(5)	N(5)—C(4)—Cl(1)	109.0(3)
C(3)—C(5)	1.206(5)	O(2)—N(5)—O(1)	126.9(4)
N(5)—O(2)	1.187(5)	O(4)—N(6)—O(3)	125.5(4)

表1 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for 4,5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

Crystal	4,5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole	
CCDC	1937997	
Empirical formula	C <sub>5</sub> Cl <sub>2</sub> N <sub>8</sub> O <sub>8</sub>	
T / K	296	
V / Å <sup>3</sup>	666.96(18)	
Space group	P 1	
a / Å	6.6196(10)	
b / Å	8.1685(13)	
c / Å	13.0272(19)	
α / (°)	100.166(4)	
β / (°)	102.560(4)	
γ / (°)	97.153(5)	
Crystal system	Triclinic	
μ / mm <sup>-1</sup>	0.549	
Index ranges	-7 ≤ h ≤ 7, -9 ≤ k ≤ 9, 0 ≤ l ≤ 15	
D <sub>c</sub> / g·cm <sup>-3</sup>	1.848	
Z	2	
F(000)	368	
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> [I > 2σ(I)]	R <sub>1</sub> = 0.0611, wR <sub>2</sub> = 0.1415	
R <sub>1</sub> , wR <sub>2</sub> (all data)	R <sub>1</sub> = 0.0802, wR <sub>2</sub> = 0.1488	

表3 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的部分二面角

Table 3 Selected dihedral angles of 4,5-bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

dihedral	angle/(°)
C(1)—N(1)—C(2)—C(3)	0.385(298)
C(1)—N(2)—C(2)—C(3)	0.373(315)
C(2)—N(1)—C(3)—N(3)	3.204(298)
C(3)—N(2)—C(1)—N(3)	3.495(269)
C(2)—N(1)—C(1)—N(3)	3.204(269)
C(1)—N(1)—C(2)—C(4)	0.349(871)
C(1)—N(2)—C(3)—C(5)	2.423(368)

通过图2可以看出, 硝基上方的最大正静电势为+103.35 kJ·mol<sup>-1</sup>, 而重氮结构正上方的最大正静电势(也是整个分子中最大的, 即较为敏感的地方)为+176.73 kJ·mol<sup>-1</sup>, 分子的最小负静电势在硝基氧原子附近为-73.17 kJ·mol<sup>-1</sup>。

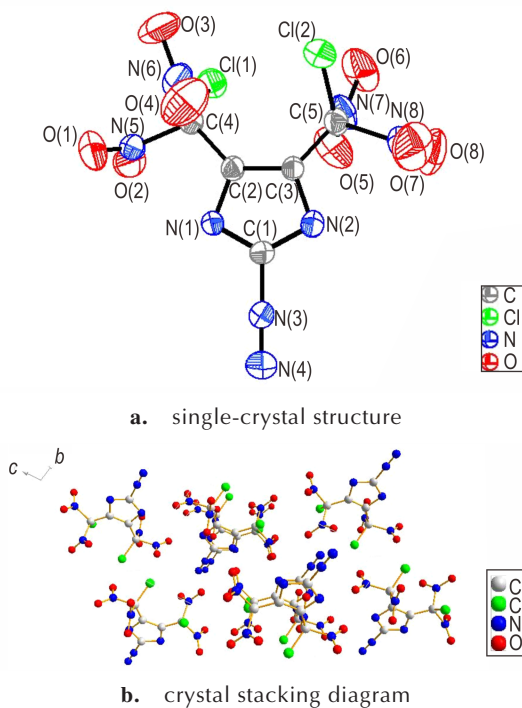


图1 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的单晶分子结构和晶胞堆积图

Fig.1 Crystal structure and crystal stacking diagram of 4,5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

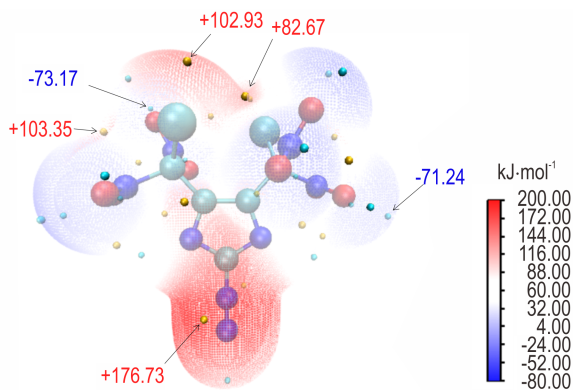


图2 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的静电势能

Fig.2 Electrostatic potentials of 4,5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

## 3.2 热稳定性、爆轰性能计算及感度测定

### 3.2.1 热分解性能

采用TG-DSC测试,开展了4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的热稳定研究(升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),实验结果如图3所示。由图3可见,4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑 $97.24\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始分解,且只有一个放热峰 $122.14\text{ }^{\circ}\text{C}$ ,没有吸热过程,说明其直接分解,且放热量较大,放热量为 $1617.67\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过热分解曲线可以看出它在 $100\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 之间持续失重,质量损失达到 $60.76\%$ 。

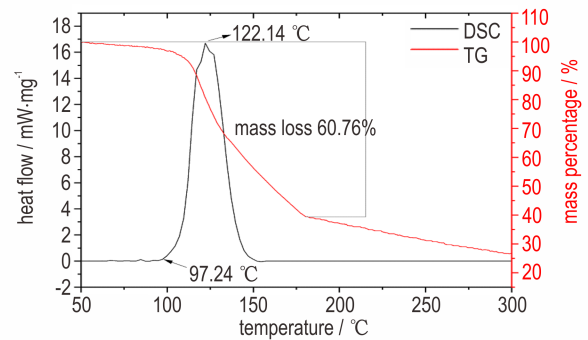


图3 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的TG-DSC曲线

Fig.3 DSC and TG curve of 4,5-bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

### 3.2.2 爆轰性能计算

为了研究其爆轰性能,利用Gaussian09程序以密度泛函理论的B3LYP方法在6-311+G\*\*基组水平上对4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的结构进行了全优化,并基于等键反应计算得到生成热数据。采用EXPLO5 v6.01程序对其爆轰性能进行预估,计算4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的爆速为 $8574\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $32.8\text{ GPa}$ 。

### 3.2.3 感度性质测定

采用BAM标准方法测得其撞击感度为 $4\text{ J}$ ,摩擦感度为 $100\text{ N}$ ,具体数据见表4。对比表4中其他两种含有硝仿基和重氮片段的化合物,这两种化合物的撞击感度分别为 $9\text{ J}$ 和 $3\text{ J}$ ,摩擦感度分别为 $145\text{ N}$ 和 $144\text{ N}$ 。4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑共轭结构的存在提高了其稳定性,使其感度有所降低。

表4 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的理化性质和爆轰性能  
Table 4 Physiochemical properties and detonation properties of 4,5-bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

compound	$\rho^{1)}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H^{2)}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$P^3)$ / $\text{GPa}$	$D^4)$ / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$IS^5)$ / $\text{J}$	$FS^6)$ / $\text{N}$
	1.85	75.3	32.8	8574	4	100
	[13] 1.94	206	36.6	8733	9	145
	[14] 1.93	-	-	-	3	144

Note: 1) Single crystal density (296 K). 2) Enthalpy of formation. 3) Detonation pressure. 4) Detonation velocity. 5) Impact Sensitivity. 6) Friction sensitivity.

## 4 结论

(1) 以 2-氨基-4,5-二氰基咪唑为原料, 合成了 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑并用核磁、红外、元素分析、质谱等对目标化合物及其中间体进行了表征。

(2) 用溶剂挥发法培养了 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的单晶, 其晶体属于三斜晶系, 为  $P1$  空间群, 计算得到其晶体密度为  $1.848 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(3) 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的 DSC 放热峰峰温为  $122.14 \text{ }^\circ\text{C}$ , 放热量为  $1617.67 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ; 4,5-双(氯二硝基甲基)-2-重氮咪唑的计算爆速为  $8574 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 计算爆压为  $32.8 \text{ GPa}$ , 撞击感度为  $4 \text{ J}$ , 摩擦感度为  $100 \text{ N}$ , 是一种密度大、爆轰性能较好且具有内盐结构的新型含能材料。

### 参考文献:

- [1] YANG Feng, ZHANG Pan, ZHOU Xin-li, et al. Combination of polynitropyrazole and 5-amino-1, 2, 4-oxadiazole derivatives: an approach to high performance energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(6): 3737-3746.
- [2] LANG Qing, SUN Qi, WANG Qian, et al. Embellishing bis-1, 2, 4-triazole with four nitroamino groups: advanced high-energy-density materials with remarkable performance and good stability[J]. *J Mater Chem A*, 2020, 23(8): 11752-11760.
- [3] XU Yuan-gang, WANG Qian, SHEN Cheng, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [4] Gao H, Shreeve J. M. Azole-Based energetic salts [J]. *Chem Rev*. 2011, 111(11): 7377-7436.
- [5] Chavez D E, Bottaro J C, Petrie M, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic 1, 2, 3, 4-tetrazine ring system[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 127, 54(44): 12973-12975.
- [6] 吴敏杰, 毕福强, 周彦水, 等. 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[J]. *含能材料*, 2017, 25(4): 315-320.
- [7] WU Min-ji, BI Fu-qiang, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and characterization of 5, 5'-(2-(trifluoromethyl)-1*H*-imidazole-4, 5-diyl)bis(1*H*-tetrazole) and its energetic ionic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 315-320.
- [7] Tang Y, Zhang J, Mitchell L, et al. Taming of 3, 4-dinitramino furazan[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(51): 15984-15987.
- [8] 赵坤, 刘祖亮, 赵坤, 等. 1-取代的 4-硝基咪唑含能衍生物的合成、表征及热分解性能[J]. *爆破器材*, 2016, 45(1): 12-15.
- [8] ZHAO Kun, LIU Zu-liang, ZHAO Kun et al. Synthesis, characterization and decomposition of 1-substitued 4-nitroimidazole energetic derivatives[J]. *Explosive Materials*, 2016, 45(1): 12-15.
- [9] Novikov S S. Synthesis of carbon- and heterocyclic compounds. *Russ Chem Bull*, 28(10): 2083-2099.
- [10] Reddy D, Keerti J, Vladimirorff T. et al. 2, 4-Dinitroimidazole: A less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1, 4-dinitroimidazole: US19930170654 [P], 1995.
- [11] HE Chun-lin, YIN Ping, Lauren A. M, et al. Energetic aminated-azole assemblies from intramolecular and intermolecular N—H...O and N—H...N hydrogen bonds [J]. *Chem Commun*, 2016, 52(52): 8123-8126.
- [12] Rafał L. Energetic materials derived from 4, 4', 5, 5'-tetranitro-1*H*, 1'*H*-2, 2'-biimidazole [J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2018, 43(5): 436-444.
- [13] TANG Yong-xing, Gregory H I, Damon A P, et al.  $\text{C}_6\text{N}_{10}\text{O}_4$ : Thermally stable nitrogen-rich inner bis(diazonium) Zwitterions [J]. *Org Lett*, 2019, 21(20): 8201-8204.
- [14] LEI Cai-jin, YANG Hong-wei, CHENG Guang-bin. New pyrazole energetic materials and their energetic salts: Combining the dinitromethyl group with nitropyrazole [J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(5): 1660-1667.

## Synthesis and Properties of 4,5-Bis(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole

ZHANG Pan, YANG Feng, LU Ming

(School of Chemical Engineer, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Using 4, 5-dicyano-2-aminoimidazole as raw material, 4, 5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole was prepared through three-step reactions of oximation, chlorination, diazotization. The structure was characterized by X-ray single crystal diffraction analysis, Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance spectroscopy ( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR) and high resolution mass spectrometry (HRMS). The thermal properties were studied by differential scanning calorimeter and thermogravimetric analyzer. Its structure was optimized using Gaussian09 and its performance was estimated using Explo5 v6.01.. The results show that the crystal of 4, 5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole belongs to the triclinic  $P1$  space group. The unit cell parameters are  $a=6.6196(10) \text{ \AA}$ ,  $b=8.1685(13) \text{ \AA}$ ,  $c=13.0272(19) \text{ \AA}$ ,  $V=666.96(18) \text{ \AA}^3$ ,  $\alpha=100.166(4)^\circ$ ,  $\beta=102.560(4)^\circ$ ,  $\gamma=97.153(5)^\circ$ ,  $Z=2$ ,  $F(000)=368$ ;  $D_c=1.848 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . Its thermal decomposition temperature is  $122.14 \text{ }^\circ\text{C}$ . The theoretical detonation velocity is  $8574 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  and the theoretical detonation pressure is  $32.8 \text{ GPa}$ . According to the BAM standard method, the impact sensitivity is  $4 \text{ J}$  and the friction sensitivity is  $100 \text{ N}$ .

**Key words:** energetic compound; 4, 5-Bis-(chloro-dinitro-methyl)-2-diazoimidazole; synthesis; crystal structure; detonation performance

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020289

(责编: 高毅)