

文章编号:1006-9941(2024)06-0591-10

含四唑多环自组装含能化合物的合成、晶体结构及性能

杨雅麟¹,秦逸枫¹,夏江璐¹,杜慧英¹,李馨宇²,伍波¹,马丛明³

(1. 西南科技大学 环境友好能源材料国家重点实验室, 四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学生命科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 3. 南京工业大学安全科学与工程学院, 江苏 南京 211800)

摘要: 多环富氮含能化合物因其在构建低机械感度、良好热稳定性和高密度新型含能分子方面的独特优势,而备受国内外研究人员关注。研究将四唑环接入稠环中构建新型多环富氮骨架,利用其作为高能有机燃料和氢键供体,进一步与富有氢键受体的氧化性结构单元 HClO_4 通过非共价键自组装,合成了3种不含结晶水的新型多环自组装含能化合物——7-氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-吡唑并[1,5-*a*]嘧啶高氯酸盐(1),7-氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶高氯酸盐(2)和2,7-二氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶高氯酸盐(3)。采用核磁共振谱(^1H NMR)、X-射线单晶衍射(XRD)分析对其结构进行表征,利用差示扫描量热仪-热重联用(DSC-TG)和BAM法测试其热稳定性和机械感度,并运用 Gaussian 09 程序和 EXPLO5 V6.05.02 预测其爆轰性能。结果表明,3种化合物均有较高的晶体密度(密度 ρ : 1.75~1.86 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、良好的热稳定性(热分解起始温度 T_d : 184~260 $^\circ\text{C}$)和爆轰性能(爆速 v : 7343~7570 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$; 爆压 p : 21.1~22.8 GPa),优于传统炸药三硝基甲苯(TNT)。其中化合物1(撞击感度 $IS>40$ J,摩擦感度 $FS=216$ N)和化合物3($IS=25$ J, $FS=240$ N)展现出低的机械感度。

关键词: 自组装含能化合物;多环结构;四唑;高氯酸根;热稳定性

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024006

0 引言

能量和安全性是含能材料的两个关键特性。现代含能材料对安全性的更高要求,推动了具有不同结构和性能的新型含能分子不断发展,以满足不同实际应用需求。大量研究表明,多环富氮含能化合物在构建具有低机械感度、良好热稳定性和高密度的新型含能分子方面具有独特优势,而备受国内外研究人员关注^[1-2]。相较于传统含能材料,基于唑类和嗟类等富氮杂环的含能化合物普遍具有高的正生成焓、良好稳定性等优点,展现出良好的应用潜力,已经成为新型含能

分子领域的研究重点^[3-4]。

多环含能化合物主要包含稠环和联环形式,稠环结构具有共平面特性,可展现出强的 π - π 相互作用,使得这类化合物表现出较低的机械感度和较高的热稳定性^[5-7]。联环化合物的连接方式包括碳碳连接、碳氮连接以及氮氮偶联等,其衍生位点多,含能基团排列紧密^[8-10]。2017年, Tang 等^[11]合成了一种优质无氢的5/6/5稠环含能化合物1,2,9,10-四硝基二吡唑并[1,5-*d*:5',1'-*f*][1,2,3,4]四嗟。同年, Yin 等^[12]合成了多硝基官能化的双吡唑并[1,3,5]三嗟含能化合物4-硝胺-2,3,4,5-四硝基-4*H*,9*H*-双吡唑并[1,5-*a*:5',1'-*d*][1,3,5]三嗟。这些化合物虽然表现出优异的爆轰性能(爆速 $v\geq 9631$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 $p\geq 38.8$ GPa),但分子稳定性却不尽人意(热分解起始温度 $T_d\leq 138$ $^\circ\text{C}$, 撞击感度 $IS\leq 10$ J)。为了在保持良好爆轰性能的同时提高分子稳定性,一种有效策略是加强分子间氢键相互作用。四唑具有高的正生成焓和良好的稳定性,是一种优良的结构单元,将四唑基团引入到稠环骨架中可以通过氢键相互作用提高含能化合物稳定性和密

收稿日期: 2024-01-03; 修回日期: 2024-01-15

网络出版日期: 2024-01-30

基金项目: 四川省自然科学基金(2024NSFSC2029)

作者简介: 杨雅麟(1999-),女,硕士研究生,主要从事富氮稠杂环含能化合物研究。e-mail: 1730302664@qq.com

通信联系人: 伍波(1988-),男,副教授,主要从事富氮含能化合物和活性金属燃料研究。e-mail: wubo@swust.edu.cn

马丛明(1988-),男,讲师,主要从事新型含能化合物合成与理论模拟研究。e-mail: 6390@njtech.edu.cn

引用本文: 杨雅麟,秦逸枫,夏江璐,等. 含四唑多环自组装含能化合物的合成、晶体结构及性能[J]. 含能材料, 2024, 32(6):591-600.

YANG Ya-lin, QIN Yi-feng, XIA Jiang-lu, et al. Synthesis, Crystal Structures and Properties of Tetrazole Based Polycyclic Self-assembled Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6):591-600.

度^[13-15]。此外,作为经典的富氧致爆基团,硝基可通过共价键被引入含能化合物,但硝化反应常涉及强酸、高温等严苛反应条件,存在放热量大、高风险和环境不友好等缺点^[16]。因此,开发一种反应条件温和、高效的含能化新方法势在必行。

非共价键自组装策略通过高能有机燃料和氧化性(含能)结构单元在分子间的堆积/连接,调控含能化合物的能量性能。因其合成工艺简单、性能调控空间大被广泛应用于含能共晶、含能离子盐以及配位聚合物或金属-有机框架化合物等方面^[17-20]。2022年,Zhang等^[21]开发了一种以4,4',5,5'-四硝基-2,2'-双-1*H*-咪唑二水合物(TNBI·2H₂O)和2,4,6-三氨基-5-硝基嘧啶-1,3-二氧水合物(TANPDO·2H₂O)为原料的高能低感含能共晶(TNBI-TANPDO),通过自组装使TNBI和TANPDO之间形成强氢键合成子,去除结晶水,为其它含能化合物去除水分子提供了有效策略。2023年,Jiang等^[22]将4种富氮稠环骨架与高氯酸通过自组装制备了4种含能化合物,发现高氯酸根离子的引入可以提高含能化合物的氧平衡,从而提高其能量性能,其中4,7-二氨基三唑并[4,5-*d*]哒嗪高氯酸盐是首个具有近红外激光点火性能的无金属含能化合物。

基于富氮多环结构和高氯酸根离子的能量特性,同时利用非共价键自组装策略在构建不含结晶水的新型含能化合物方面的独特优势,本研究将具有高氮量的四唑环接入稠环骨架中,利用稠环和联环的结合,构建新型多环富氮骨架,将其进一步与强氧化性结构单元HClO₄通过非共价键自组装,合成了3种不含结晶水的新型多环自组装含能化合物。利用X-射线单晶衍射分析、红外光谱、核磁共振谱、元素分析对合成的含能化合物进行结构表征,通过差示扫描量热-热重联用(DSC-TG)技术研究其热稳定性,并利用Gaussian 09程序和EXPLO5 V6.05.02预测其爆轰性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

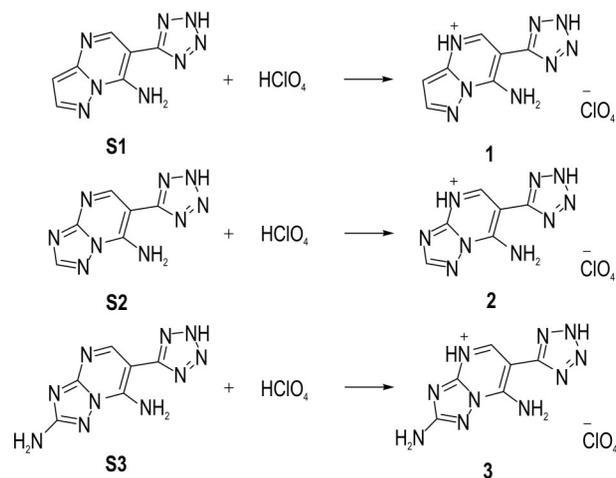
试剂:7-氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-吡唑并[1,5-*a*]咪唑,7-氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]咪唑,2,7-二氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]咪唑,实验室自制;高氯酸,分析纯,成都科隆化工试剂公司。

仪器:差示扫描量热-热重联用仪,STA449F5,德国耐驰仪器制造有限公司;傅里叶变换红外光谱仪,

SENSOR II,德国Bruker公司;超导核磁共振波谱仪,AVANCE 600 MHz,德国Bruker公司;元素分析仪,Vario EL CUBE,德国元素分析系统公司;BFH 12撞击感度仪、FSKM 10摩擦感度仪,美国爱迪赛恩(北京)科技有限公司。

1.2 合成路线

如Scheme 1所示,通过简单的自组装方法制备化合物1~3。



Scheme 1 Synthesis of compounds 1-3

1.3 合成过程

1.3.1 多环骨架S1~S3的合成

7-氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-吡唑并[1,5-*a*]咪唑(S1),7-氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]咪唑(S2)和2,7-二氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]咪唑(S3)的合成依据参考文献[23-24]。

1.3.2 7-氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-吡唑并[1,5-*a*]咪唑高氯酸盐(1)的合成

在25 mL烧杯中将化合物S1(1 g, 4.94 mmol)溶于20 mL配置好的55%左右的高氯酸中,逐渐升温至60 °C,搅拌1 h后过滤,滤液自然冷却至室温,静置一段时间,有晶体析出,过滤,冷水洗涤,干燥得到淡黄色晶体0.92 g,收率61.20%。

DSC(10 °C·min⁻¹):184 °C(dec.);IR(ATR,ν/cm⁻¹):3350(m),3281(m),3175(m),3063(m),2936(w),1631(vs),1505(m),1417(m),1284(m),1223(m),1191(m),1057(vs),1022(vs),913(m),833(s),742(s),668(s),622(vs);¹H NMR(600 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:10.2(br,1H,NH),9.4(br,1H,NH),8.9(s,1H,CH),8.42(d,*J*=2.2 Hz,1H,CH),8.0(br,2H,NH₂),6.73(d,*J*=2.2 Hz,1H,CH);

^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 153.0, 148.8, 147.3, 144.0, 141.8, 94.5, 88.4; Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_7\text{ClO}_4$: C 24.67; H 2.18; N 40.89; O 20.76; found: C 24.41, H 2.23, N 40.74, O 20.79.

1.3.3 7-氨基-6-(2H-四唑-5-基)-[1, 2, 4]三唑并[1, 5-a]嘧啶高氯酸盐(2)的合成

在 25 mL 烧杯中将化合物 S2 (1 g, 4.92 mmol) 溶于 20 mL 配置好的 55% 左右的高氯酸中, 逐渐升温至 60 °C, 搅拌 1 h 后过滤, 滤液自然冷却至室温, 静置一段时间, 有晶体析出, 过滤, 冷水洗涤, 干燥得到淡黄色晶体 0.84 g, 收率 56.42%。

DSC (10 °C·min $^{-1}$): 223 °C(dec.); IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3347(m), 3208(m), 1674(s), 1625(s), 1517(m), 1435(w), 1342(m), 1293(m), 1054(vs), 1020(vs), 924(w), 860(m), 748(m), 686(s), 619(vs); ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 13.8(br, 1H, NH), 9.7(br, 1H, NH), 9.0(s, 1H, CH), 8.9(s, 1H, CH); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 153.5, 153.4, 153.2, 152.6, 147.8, 91.7; Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_7\text{ClO}_4$: C 23.74; H 1.99; N 41.52; O 21.08; found: C 23.43, H 2.10, N 41.07, O 21.48.

1.3.4 2, 7-二氨基-6-(2H-四唑-5-基)-[1, 2, 4]三唑并[1, 5-a]嘧啶高氯酸盐(3)的合成

在 25 mL 烧杯中将化合物 S3 (1 g, 4.58 mmol) 溶于 20 mL 配置好的 55% 左右的高氯酸中, 逐渐升温至 60 °C, 搅拌 1 h 后过滤, 滤液自然冷却至室温, 静置一段时间, 有晶体析出, 过滤, 冷水洗涤, 干燥得到淡黄色晶体 0.77 g, 收率 52.84%。

DSC (10 °C·min $^{-1}$): 260 °C(dec.); IR (ATR, ν/cm^{-1}): 3458(m), 3358(m), 3118(m), 1621(vs), 1519(s), 1405(s), 1347(m), 1297(m), 1054(vs), 1020(vs), 812(m), 758(m), 703(m), 685(m), 609(vs); ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 8.8 (s, 1H, CH); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 160.5, 152.5, 150.5, 150.2, 146.0, 93.6; Anal. calcd for $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_7\text{ClO}_4$: C 22.62; H 2.21; N 43.96; O 20.08; found: C 21.86, H 2.85, N 43.08, O 21.14.

1.4 单晶结构测定

对于化合物 1~3, 均选取尺寸 0.22 mm × 0.20 mm × 0.18 mm 单晶进行 X 射线衍射实验。晶体结构由程序 SHELXS97 和 SHELXL97 直接法解出^[25-26], 经多轮 Fourier 合成获得全部非氢原子。全部非氢原子的坐标及各向异性热参数经全矩阵最小二乘法修正及收敛。

1.5 性能测试

使用铝坩埚装载质量约为 0.6 mg 的样品, 在氮气气氛, 升温速率为 10 °C·min $^{-1}$, 温度区间为 35~500 °C 的条件下利用 DSC-TG 对化合物 1~3 的热分解行为进行测试。

按照 BAM 测试^[27]规定, 在环境温度 25 °C, 药量约为 30 mg, 落锤质量 2 kg、5 kg, 相对湿度 $\varphi \leq 80\%$ RH 的测试条件下, 研究化合物 1~3 的撞击感和摩擦感度。

利用 Gaussian 09 程序^[28]和等键方程, 基于 Born-Haber 能量循环机理^[29]计算化合物 1~3 的生成焓, 根据化合物 1~3 的生成焓和密度, 运用 EXPLO5 V6.05.02^[30]软件计算化合物 1~3 的爆轰性能。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构解析

所得 3 个晶体的 CCDC 号分别为: 2322043, 2322045, 2322044。表 1 为化合物 1~3 的部分晶体学数据, 表 2 为化合物的主要扭转角数据。

化合物 1 的分子结构和晶胞堆积如图 1 所示, 部分扭转角、氢键数据见表 2、表 3。该晶体属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶胞参数 $a=8.0440(16)$ Å, $b=8.186(2)$ Å, $c=9.154(2)$ Å, $\alpha=105.216(9)^\circ$, $\beta=94.845(9)^\circ$, $\gamma=$

表 1 化合物 1~3 的部分晶体学数据

Table 1 Selected crystal parameters of compounds 1~3

parameters	1	2	3
formula	$\text{C}_7\text{H}_7\text{N}_8\text{ClO}_4$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_9\text{ClO}_4$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_{10}\text{ClO}_4$
CCDC number	2322043	2322045	2322044
formula weight	302.66	303.65	318.67
temperature / K	298	298	200
crystal system	triclinic	monoclinic	monoclinic
Z	2	4	4
$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.863	1.753	1.829
space group	$P\bar{1}$	$P2_1/n$	Cc
$a / \text{Å}$	8.0440(16)	9.0976(1)	12.2971(5)
$b / \text{Å}$	8.186(2)	10.9541(1)	9.0178(4)
$c / \text{Å}$	9.154(2)	11.5557(1)	10.955(4)
$\alpha / (^\circ)$	105.216(9)	90	90
$\beta / (^\circ)$	94.845(9)	92.226(1)	107.748(1)
$\gamma / (^\circ)$	109.242(8)	90	90
$F(000)$	308	616	648
GOF on F^2	1.060	1.067	1.090
R_1 (all date)	0.0441	0.0379	0.0389
wR_2 (all date)	0.1187	0.1100	0.1022
packing coefficient / %	76.0	69.3	72.6

表2 化合物1~3的部分扭转角数据

Table 2 Selected dihedral angle data of compounds 1–3

compound 1		compound 2		compound 3	
dihedral angle	angle / °	dihedral angle	angle / °	dihedral angle	angle / °
C(2)—N(1)—N(2)—C(7)	-0.1(3)	N(2)—N(1)—C(1)—N(4)	-0.3(2)	C(2)—N(3)—C(1)—N(1)	179.2(5)
N(1)—N(2)—C(3)—C(4)	-177.9(2)	N(2)—N(3)—N(4)—C(1)	0.0(2)	C(1)—N(3)—C(2)—N(5)	177.1(5)
N(5)—N(4)—C(5)—C(4)	-178.8(2)	C(5)—N(5)—C(4)—C(2)	0.2(3)	C(5)—N(4)—C(2)—N(3)	176.2(4)
N(6)—N(7)—C(5)—N(4)	0.1(3)	C(11)—N(6)—C(5)—N(5)	-177.4(2)	N(2)—N(4)—C(5)—C(4)	177.0(4)
N(2)—N(1)—C(2)—C(1)	0.1(3)	C(11)—N(7)—N(8)—C(3)	177.6(17)	C(2)—N(3)—C(1)—N(2)	-0.4(6)
C(7)—N(2)—C(3)—N(3)	179.9(3)	N(7)—N(8)—C(3)—N(9)	3.5(3)	N(2)—N(4)—C(2)—N(3)	0.8(5)
N(1)—N(2)—C(7)—C(1)	0.1(3)	N(2)—N(1)—C(1)—N(4)	-0.8(2)	C(2)—N(4)—C(5)—N(6)	-177.7(4)
N(6)—N(7)—C(5)—C(4)	178.6(2)	N(7)—N(8)—C(5)—N(6)	-1.5(2)	C(3)—N(5)—C(2)—N(4)	0.3(7)
C(7)—N(8)—C(6)—C(4)	0.7(4)	N(1)—C(1)—C(2)—C(3)	-12.1(3)	C(2)—N(5)—C(3)—C(4)	-0.1(7)
C(7)—C(1)—C(2)—N(1)	0.0(4)	N(4)—C(1)—C(2)—C(4)	-12.5(3)	N(9)—N(10)—C(6)—N(7)	0.1(6)
N(2)—C(3)—C(4)—C(5)	177.3(2)	C(4)—C(2)—C(3)—N(8)	0.6(2)	N(5)—C(3)—C(4)—C(6)	-178.4(5)
C(5)—C(4)—C(6)—N(8)	-178.3(3)	C(3)—C(2)—C(4)—N(5)	-0.4(3)	N(9)—N(10)—C(6)—C(4)	179.4(5)

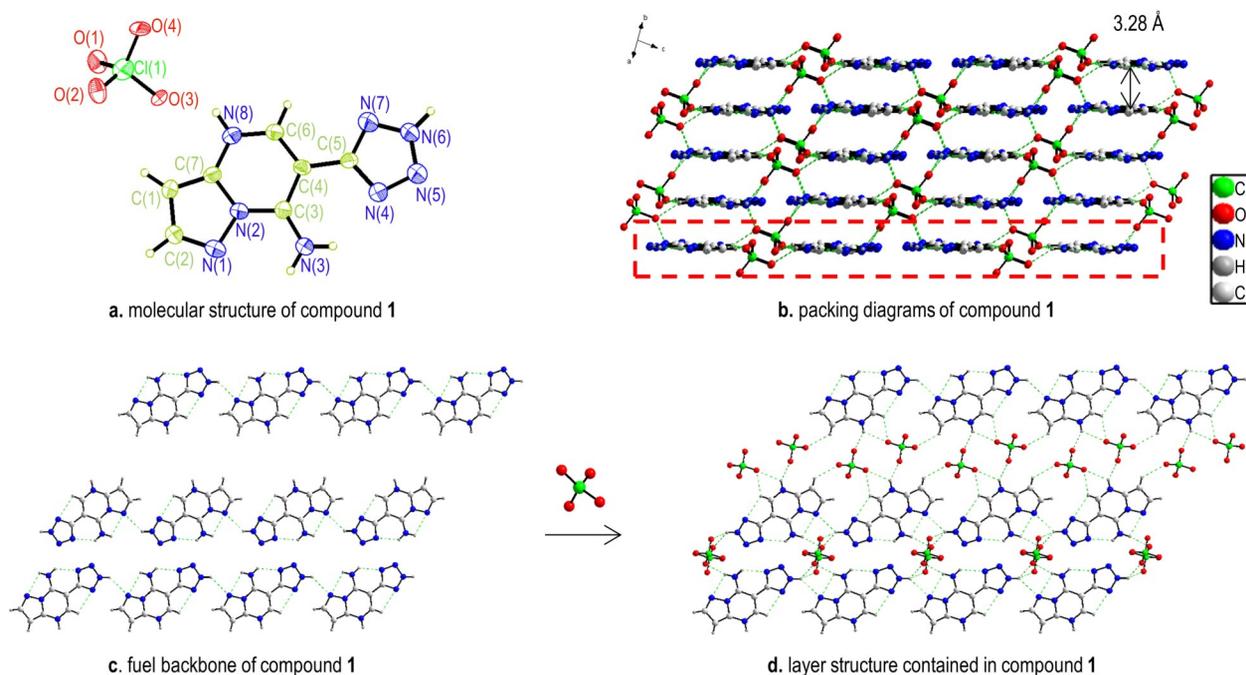


图1 化合物1的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of compound 1

109.242(8)°, $V=539.4(2) \text{ nm}^3$ 。单个晶胞中含有2个化合物分子,不含结晶水。在298 K时,晶体密度为 $1.863 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。如图1a所示,不对称单元包含一个质子化的S1和一个高氯酸根离子。吡唑并嘧啶稠环与四唑环几乎处于同一平面, $N(6)—N(7)—C(5)—C(4)$, $N(2)—N(1)—C(2)—C(1)$, $C(7)—N(8)—C(6)—C(4)$ 和 $C(5)—C(4)—C(6)—N(8)$ 的扭转角分别为 $0.1(3)^\circ$, $0.1(3)^\circ$, $0.7(4)^\circ$ 和 $-178.3(3)^\circ$ 。由图1b的堆积图可知,化合物1分子为面对面的层状堆积,且各层之间存在

氢键相互作用,层间距为 3.28 \AA 。此外,由于质子化的S1可以同时提供氢键供体和受体,因此在晶体中形成了大量的分子内和分子间氢键,其中分子内氢键包括 $N(3)—H(3A)\cdots N(1)$ (2.42 \AA), $N(3)—H(3B)\cdots N(4)$ (2.15 \AA)和 $C(6)—H(6A)\cdots N(7)$ (2.54 \AA)。如图1d所示,同一层S1与高氯酸根离子之间通过强氢键连接,氢键的键长范围在 $2.18\sim 2.47 \text{ \AA}$ 之间。当去除高氯酸根离子后,质子化的S1层内自组装相对松散,存在一些空腔,没有明显的氢键(图1c)。因此,高氯酸

表3 化合物1中的氢键作用

Table 3 Hydrogen bonds of compound 1

D—H...A	$d(D-H)$ / Å	$d(H...A)$ / Å	$d(D...A)$ / Å	$\angle(DHA)$ / (°)
(intra)N(3)—H(3A)...N(1)	0.86	2.42	2.756(3)	104
(intra)N(3)—H(3B)...N(4)	0.86	2.15	2.792(4)	131
(intra)C(6)—H(6A)...N(7)	0.93	2.54	2.879(4)	102
N(3)—H(3A)...O(1)	0.86	2.29	3.047(3)	146
N(6)—H(6)...O(1)	0.91(4)	2.43(4)	3.009(4)	122(3)
N(6)—H(6)...N(1)	0.91(4)	2.47(4)	3.180(3)	135(3)
N(6)—H(6)...O(3)	0.91(4)	2.29(4)	2.894(3)	123(3)
N(8)—H(8)...O(3)	0.86	2.18	2.855(3)	135
N(8)—H(8)...O(4)	0.86	2.35	2.925(3)	125
C(1)—H(1)...O(2)	0.93	2.47	3.154(3)	130
C(6)—H(6A)...O(4)	0.93	2.41	2.981(4)	120

根离子对于分子的紧密堆积起着至关重要的作用,晶体堆积系数为76.0%。

化合物2的分子结构和晶胞堆积如图2所示,部分扭转角、氢键数据见表2、表4。该晶体属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数为 $a=9.0976(1)$ Å, $b=10.9541(1)$ Å, $c=11.5557(1)$ Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=92.226(1)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1150.726(19)$ nm³。单个晶胞中含有4个化合物分子,不含结晶水。化合物2的晶体堆积系数比化合物1小,为69.3%,导致其晶体密度小于化合物1,为1.753 g·cm⁻³。化合物2的分子结构如图2a所示,其中

表4 化合物2中的氢键作用

Table 4 Hydrogen bonds of compound 2

D—H...A	$d(D-H)$ / Å	$d(H...A)$ / Å	$d(D...A)$ / Å	$\angle(DHA)$ / (°)
N(2)—H(2)...O(1)	0.94(3)	2.45(3)	3.081(2)	125(2)
N(2)—H(2)...O(4)	0.94(3)	1.99(3)	2.918(2)	173(3)
N(5)—H(5)...O(3)	0.86	2.60	3.104(2)	119
N(5)—H(5)...N(6)	0.86	2.12	2.939(2)	160
N(9)—H(9A)...O(1)	0.85(2)	2.05(2)	2.855(2)	158(2)
(intra)N(9)—H(9A)...N(7)	0.85(2)	2.48(3)	2.769(2)	101(19)
(intra)N(9)—H(9B)...N(1)	0.84(3)	2.18(2)	2.801(2)	131(2)
N(9)—H(9B)...N(3)	0.84(3)	2.62(2)	3.239(2)	132(19)
C(4)—H(4)...O(3)	0.93	2.45	3.064(2)	124
C(4)—H(4)...O(4)	0.93	2.52	3.437(2)	170
(intra)C(4)—H(4)...N(4)	0.93	2.58	2.909(2)	101
C(11)—H(11)...O(3)	0.93	2.47	3.027(3)	119

三唑并嘧啶稠环的所有原子几乎处于同一平面, $C(11)—N(7)—N(8)—C(3)$, $C(5)—N(5)—C(4)—C(2)$, $N(7)—N(8)—C(5)—N(6)$ 的扭转角分别为 $177.6(17)^\circ$, $0.2(3)^\circ$ 和 $-1.5(2)^\circ$;而与稠环相连的四唑有一定的扭转,扭转角为 $-12.5(3)^\circ$ 。多环骨架之间通过分子间氢键连接形成具有空腔的2D网络层(图2c)。含有丰富HB受体的高氯酸根离子被嵌入到空腔中,与燃料骨架形成强HB网络(图2d), $N—H...O$ 的距离在1.99~2.62 Å之间(表4)。广泛的氢键网络和 $\pi-\pi$ 相

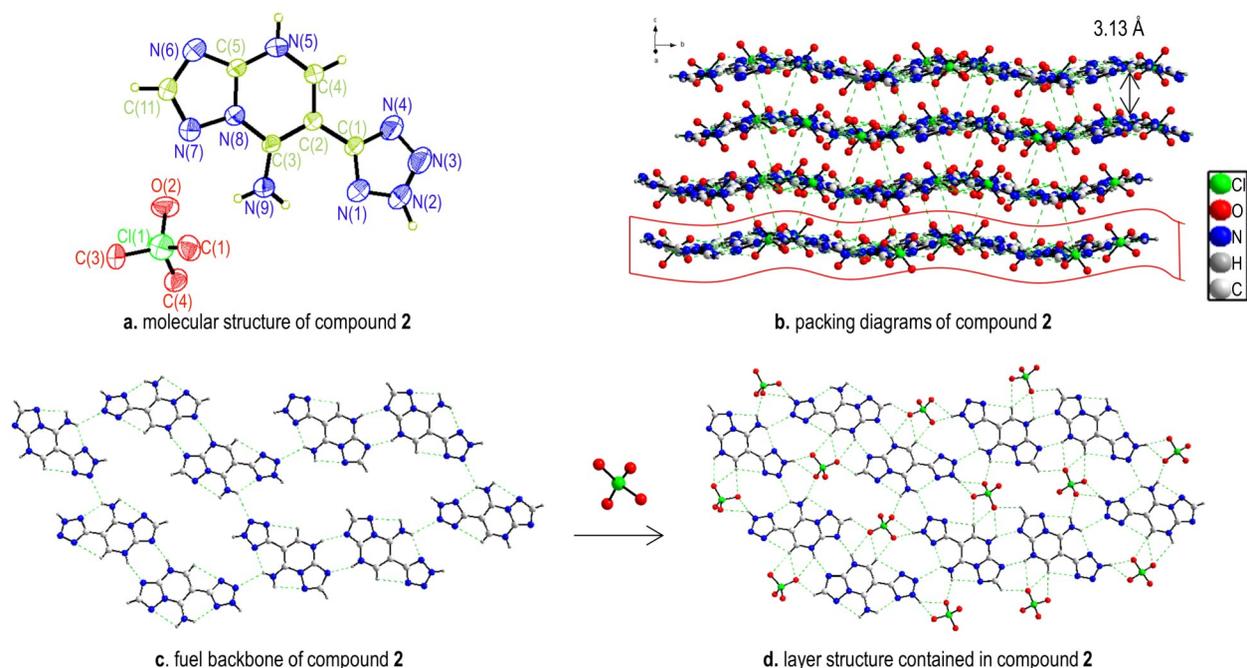


图2 化合物2的晶体结构图

Fig.2 Crystal structure of compound 2

互作用使得化合物 **2** 形成“波浪形”晶体堆积, 层间距为 3.13 Å (图 2b)。

化合物 **3** 的分子结构和晶胞堆积如图 3 所示, 部分扭转角、氢键数据见表 2、表 5。该晶体属于单斜晶系, Cc 空间群。单个晶胞中含有 4 个化合物分子。晶体堆积系数为 72.6%, 200 K 下晶体密度为 $1.829 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。不对称单元包含一个质子化的 **S3** 分子和一个高氯酸根离子, 不含结晶水 (图 3a)。化合物 **3** 中除了四唑环有一定的扭转, 扭转角为 $8.2(8)^\circ$, 其余原子几乎都停

表 5 化合物 **3** 中的氢键作用

Table 5 Hydrogen bonds of compound **3**

D—H...A	$d(\text{D—H})$ / Å	$d(\text{H...A})$ / Å	$d(\text{D...A})$ / Å	$\angle(\text{DHA})$ / ($^\circ$)
N(1)—H(1A)...O(3)	0.88	2.22	3.095(6)	172
N(1)—H(1B)...O(1)	0.88	2.26	3.122(6)	166
N(5)—H(5)...O(4)	0.81(7)	2.33(7)	3.019(6)	145(7)
N(5)—H(5)...N(2)	0.81(7)	2.45(7)	3.058(6)	133(7)
(intra)N(6)—H(6A)...N(2)	0.88	2.46	2.785(5)	103
N(6)—H(6A)...N(3)	0.88	2.26	3.081(6)	155
(intra)N(6)—H(6B)...N(7)	0.88	2.21	2.854(7)	130
N(6)—H(6B)...O(1)	0.88	2.54	2.944(6)	109
N(9)—H(9)...O(2)	0.87(6)	1.99(6)	2.851(6)	176(8)
(intra)C(3)—H(3)...N(10)	0.95	2.50	2.842(6)	101
C(3)—H(3)...N(7)	0.95	2.41	3.279(7)	151
C(3)—H(3)...N(8)	0.95	2.35	3.140(8)	141

留在一个平面内, $\text{C}(2) - \text{N}(4) - \text{C}(5) - \text{N}(6)$, $\text{C}(2) - \text{N}(3) - \text{C}(1) - \text{N}(1)$, $\text{C}(1) - \text{N}(3) - \text{C}(2) - \text{N}(5)$ 和 $\text{C}(5) - \text{C}(4) - \text{C}(6) - \text{N}(8)$ 的扭转角分别为 $-177.7(4)^\circ$, $179.2(5)^\circ$, $177.1(5)^\circ$ 和 $-178.3(3)^\circ$ 。化合物 **3** 的晶体堆积为“交叉形”, 可分为 2 个层状结构 (层间距均为 2.96 Å) (图 3c); 其分子层如图 3b 所示, 多环骨架与高氯酸根离子通过强氢键 ($\text{N}(1) - \text{H}(1\text{A}) \cdots \text{O}(3)$, $\text{N}(1) - \text{H}(1\text{B}) \cdots \text{O}(1)$, $\text{N}(9) - \text{H}(9) \cdots \text{O}(2)$) 连接在一起形成分子链。这些分子链在氢键作用下相互交织, 形成“交叉形”晶体堆积。

为了更深入研究化合物 **1~3** 的分子间相互作用力, 通过 CrystalExplorer 17.5 软件^[31] 计算, 得到化合物 **1~3** 的 Hirshfeld 表面分析图, 二维指纹图谱和原子间相互作用的比例如图 4 所示。Hirshfeld 表面上的红点表示分子间强相互作用力, 主要代表分子间氢键作用, 蓝色区域表示分子间弱相互作用力, 主要代表 $\pi - \pi$ 堆积。化合物 **1, 3** 的红点主要分布在面的侧边, 蓝区部分分布在 Hirshfeld 表面, 代表着分子间氢键作用沿分子平面方向更强。其中化合物 **1** 的块状 Hirshfeld 表面更平整, 红点和蓝区分布更加规则, 这些特征意味着化合物 **1** 有更低的剪切滑移能垒和撞击感度。对于化合物 **2**, 其 Hirshfeld 面上红点更为分散, 且红点和蓝色区域分布不规则, 表明化合物 **2** 层间分子间相互作用强于层内分子间相互作用, 使其难以进行层间滑移而

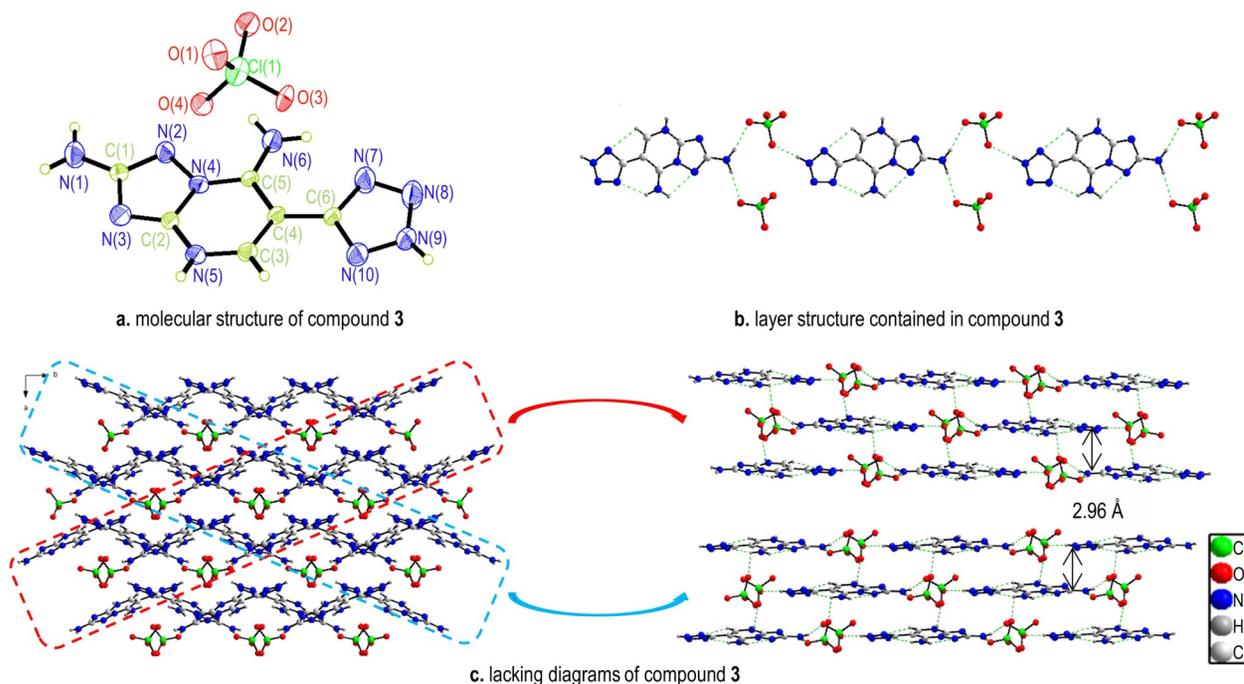


图 3 化合物 **3** 的晶体结构图

Fig.3 Crystal structure of compound **3**

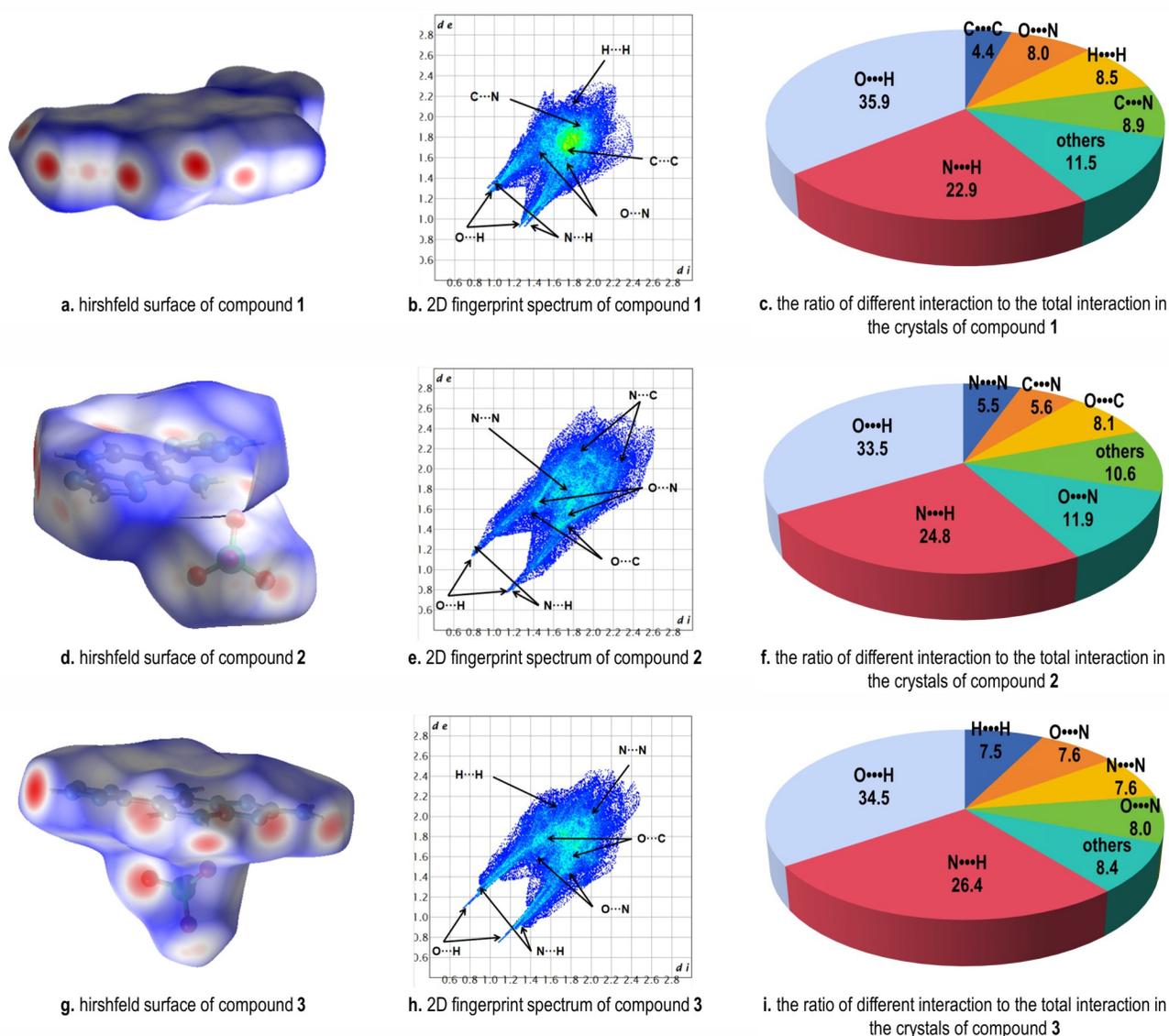


图4 化合物1~3的Hirshfeld表面,二维指纹图以及原子间相互作用的比例

Fig.4 Hirshfeld surfaces, 2D fingerprint plot in crystal stacking and individual atomic contact percentage of compounds 1-3

导致有更高的撞击感度。在化合物1~3的二维指纹图中(图4b, 4e, 4h),左下角尖峰亮度更高,则表示氢键更强^[32]。据此可以发现,化合物1、3中的分子间氢键较强,而化合物2中的氢键较弱。在原子间相互作用的比例图中(图4c, 4f, 4i),化合物1~3中高氯酸根上的氧原子和阳离子之间的氢键作用(H...O&O...H和H...N&N...H)分别占总弱相互作用的58.8%, 58.3%, 60.9%。其中化合物2的占比相对较少。根据上述所有结果预测,化合物2的机械感度极可能高于另外2个化合物。

2.2 性能表征

2.2.1 热分解性能

利用DSC-TG对化合物1~3的热分解行为进行测

试,如图5所示。所有化合物均表现出良好的热稳定性,起始分解温度均高于184.0℃,其中化合物3的起始分解温度为259.5℃。由图5a可知,化合物1从184.0℃开始分解,DSC曲线上观察到3个放热峰并伴随有失重,放热峰峰值分别为195.0℃, 237.1℃和339.2℃,分析是由于多环骨架S1的分解以及与高氯酸的反应导致放热。由图5b可知,化合物2从222.5℃开始分解,分别在238.4℃, 309.8℃和401.0℃左右观察到3个吸热峰,表明多环骨架S2在受热过程中与高氯酸发生氧化还原反应。由图5c可知,化合物3在259.5℃开始分解,在270.0℃和379.4℃左右分别有2个放热峰均伴随失重,这是由于多环骨架S3被高氯酸氧化以及残留组分的分解。

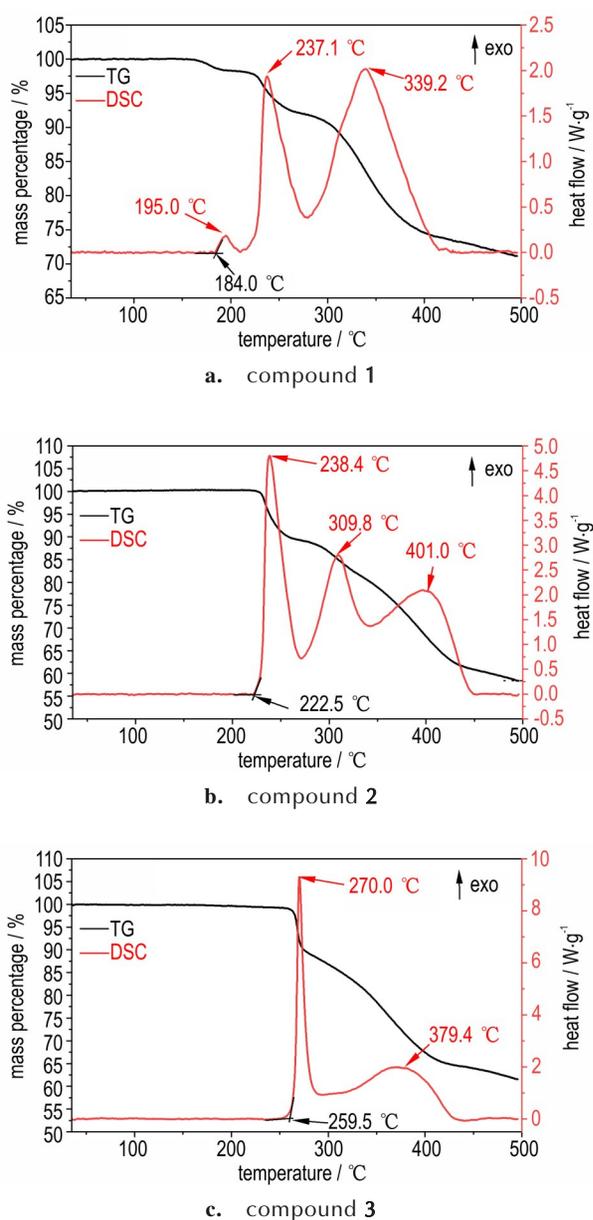
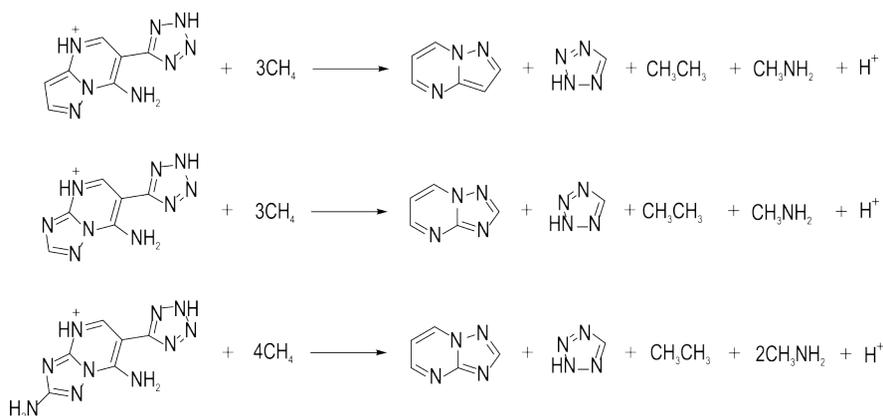


图5 化合物1~3的DSC和TG曲线

Fig.5 DSC and TG curves of compounds 1~3



Scheme 2 Isodemic reactions for computing the HOF of compounds 1~3

值得注意的是,化合物2和3的热稳定性优于传统炸药黑索今(RDX)($T_d=204.0\text{ }^\circ\text{C}$)^[33],并且3种化合物在分解之前没有发生吸热和失重,表明没有结晶水,与晶体结构的结果保持一致。

2.2.2 感度及爆轰性能

对化合物1~3开展了BAM测试,研究其撞击感度与摩擦感度。1~3的撞击感度(IS)和摩擦感度(FS)分别为: $>40\text{ J}$, 216 N (1); 4 J , 144 N (2); 25 J , 216 N (3)。其中化合物1和3感度均低于传统高能炸药RDX($IS=7.4\text{ J}$, $FS=120\text{ N}$);而化合物2相对敏感,这可能是由于化合物2的多环骨架平面性较其他2种化合物差,同时从Hirshfeld表面(图4d)分析可知,化合物2的层间分子间相互作用强于层内分子间相互作用,使其难以进行层间滑移而导致具有更高的感度。利用Gaussian 09程序和等键方程(Scheme 2),并基于Born-Haber能量循环机理计算了化合物1~3的生成焓,分别为 $359.6\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (1), $392.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2), $341.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ (3)。同时基于化合物的生成焓和常温(298 K)晶体密度,利用EXPLO5 V6.05.02预测了其爆轰性能,结果见表6,可知化合物1~3表现出良好的爆轰性能($v:7343\sim 7670\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p:21.1\sim 23.1\text{ GPa}$),明显优于传统炸药TNT($v=6881\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=19.5\text{ GPa}$)^[33]。

3 结论

(1) 将3种含有四唑环的多环化合物作为氢键供体,与富有氢键受体的氧化性结构单元 HClO_4 通过自组装合成了3种不含结晶水的自组装含能化合物1~3。298 K时化合物1~3的晶体密度为 $1.75\sim 1.86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,其中化合物1($\rho=1.86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)具有高密度特征。

(2) 化合物1~3表现出良好的热稳定性($T_d\geq 184\text{ }^\circ\text{C}$),其中1、3具有低的机械感度($IS\geq 25\text{ J}$,

表6 化合物1~3、TNT与RDX的物理化学参数

Table 6 Physiochemical properties of compounds 1-3, TNT and RDX

compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Omega_{\text{CO}_2} / \%$	$\Delta_f H_m^\theta / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	IS / J	FS / N	$v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa
1	184.0	1.86	-74.01	359.6	>40.0	216	7570	22.8
2	222.5	1.75	-57.96	392.3	4.0	144	7343	21.1
3	259.5	1.79	-57.74	341.8	25.0	240	7519	22.0
TNT ^[33]	295.0	1.65	-73.97	-67.0	15.0	353	6881	19.5
RDX ^[33]	204.0	1.81	-21.61	70.3	7.4	120	8795	34.9

Note: T_d is decomposition temperature (onset); ρ is single crystal density (298 K); Ω_{CO_2} is oxygen balance assuming the formation of CO_2 ; $\Delta_f H_m^\theta$ is the calculated heat of formation; v is the calculated detonation velocity; p is the calculated detonation pressure; IS is impact sensitivity; FS is friction sensitivity.

$FS \geq 216 \text{ N}$), 明显优于RDX。

(3) 化合物1~3均显示出较高的正生成焓(341.8~392.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和良好的爆轰性能(v : 7343~7570 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, p : 21.1~22.8 GPa), 优于传统炸药TNT。

致谢:感谢南京理工大学程广斌教授团队在EXPLO5计算方面给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] 石峻豪, 张文全, 张庆华. 基于呋喃结构的多环含能化合物合成研究进展[J]. 含能材料, 2023, 31(4): 374-410. SHI Jun-hao, ZHANG Wen-quan, ZHANG Qing-hua. Synthetic progress of furazan based polycyclic energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(4): 374-410.
- [2] SHI J H, XIA H L, SONG S W, et al. Structure-activity relationship analysis and molecular structure construction of fused tricyclic energetic molecules containing flexible ring[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2023, 4(3): 194-201.
- [3] HOU T Y, XU Z, ZHANG X P, et al. High-density and low-sensitivity energetic materials based on conjugated fused rings[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(3): 166-171.
- [4] MIAO X Y, YANG X B, LI Y C, et al. Thermal stability of azole-rich energetic compounds: their structure, density, enthalpy of formation and energetic properties [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2023, 25(28): 18523-18544.
- [5] GAO H X, ZHANG Q H, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(8): 4193-4216.
- [6] 刘赛, 石伟, 王毅, 等. 富氮稠环类氮氧化物的研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(6): 567-578. LIU Sai, SHI Wei, WANG Yi, et al. Research progress of nitrogen-rich fused-ring N-oxides [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 567-578.
- [7] 王润文, 杨春明, 刘建. 高通量计算与深度学习相结合的稠环含能化合物设计[J]. 含能材料, 2022, 30(12): 1226-1236. WANG Run-wen, YANG Chun-ming, LIU Jian. Exploring novel fused-ring energetic compounds via high-throughput computing and deep learning[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(12): 1226-1236.
- [8] YIN P, SHREEVE J M. From N-nitro to N-nitroamino: preparation of high-performance energetic materials by introducing nitrogen-containing ions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(48): 14513-14517.
- [9] JIANG X E, YANG Y L, DU H Y, et al. Triazene-bridged energetic materials based on nitrotriazole: Synthesis, characterization, and laser-ignited combustion performance [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(16): 5226-5233.
- [10] XU M X, CHENG G B, XIONG H L, et al. Synthesis of high-performance insensitive energetic materials based on nitrotriazole and 1,2,4-triazole[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(28): 11157-11163.
- [11] TANG Y X, KUMAR D, SHREEVE J M. Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitrotriazole fused 1,2,3,4-tetrazine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13684-13687.
- [12] YIN P, ZHANG J H, IMLER G H, et al. Polynitro-functionalized dipyrzolo-1,3,5-triazinanes: Energetic polycyclization toward high density and excellent molecular stability [J]. *Angewandte Chemie*, 2017, 129(30): 8960-8964.
- [13] BENZ M, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. 1-Nitramino-5-aminotetrazole—a simple accessible highly energetic building block[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2022, 3(3): 161-165.
- [14] WANG Q, SHAO Y L, LU M. Amino-tetrazole functionalized fused triazolo-triazine and tetrazolo-triazine energetic materials [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(43): 6062-6065.
- [15] SNYDER C J, MYERS T W, IMLER G H, et al. Tetrazolyl triazolotriazine: A new insensitive high explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(3): 238-242.
- [16] LUO Y M, ZHENG W W, WANG X J, et al. Nitrification progress of nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds: a review[J]. *Molecules*, 2022, 27(5): 1465.
- [17] LI Y, CAO Y T, SONG S W, et al. Self-assembly of iodine-containing oxidants with nitrogen-rich heterocyclic compounds for novel energetic biocidal agents [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 442: 136326.
- [18] WANG Y, SONG S W, HUANG C, et al. Hunting for advanced high-energy-density materials with well-balanced energy and safety through an energetic host-guest inclusion strategy [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(33): 19248-19257.
- [19] ZHENG Y, QI X J, CHEN S T, et al. Self-assembly of nitrogen-rich heterocyclic compounds with oxidants for the development of high-energy materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(24): 28390-28397.
- [20] JIANG X E, LI L, YANG Y L, et al. Boosting laser-ignited combustion performance of energetic materials with low sensitivi-

- ty: Integration of triazene-bridged triazole with oxygen-rich moieties via noncovalent self-assembly [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(1): 333–341.
- [21] ZANG J C, FENG Y A, BO Y Y, et al. Synthesis of a high-energy-density material through rapid replacement of crystal water of hydrates [J]. *Chem*, 2022, 8(10): 2678–2687.
- [22] JIANG L, LV R B, WANG J X, et al. Self-Assembly fabrication of energetic perchlorates with high density and near-infrared laser ignition capacity [J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(4): 2702–2709.
- [23] NAGAHARA K, KAWANO H, SASAOKA S, et al. Reaction of 5-aminopyrazole derivatives with ethoxymethylene-malononitrile and its analogues [J]. *Journal of heterocyclic chemistry*, 1994, 31(1): 239–243.
- [24] LIU Y, QI X, ZHANG W, et al. Construction of bicyclic 1,2,3-triazine N-oxides from aminocyanides [J]. *Organic Letters*, 2021, 23(3): 734–738.
- [25] SHELDRIK G M. SHELXS-97, program for crystal structure solution [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [26] SHELDRIK G M. SHELXL-97, program for crystal structure refinement [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [27] United Nations Economic Commission for Europe. Recommendations on the transport of dangerous goods [M]. *Manual of tests and criteria*, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [28] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian09, Gaussian, Inc [CP]. Wallingford: CT, 2009.
- [29] GAO H X, YE C F, PIEKARSKI C M, et al. Computational characterization of energetic salts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 10718–10731.
- [30] SUČESKA, M. EXPLO5, ver. 6.05.02 [CP]. Brodarski institute, Zagreb, Croatia, 2019.
- [31] SPACKMAN M A, JAYATILAKA D. Hirshfeld surface analysis [J]. *Crystengcomm*, 2009, 11: 19–32.
- [32] 张朝阳, 黄静, 布汝朋. 含能材料的本征结构与性能 [M]. 北京: 科学出版社, 2023: 70–82.
ZHANG Chao-yang, HUANG Jing, BU Ru-peng. Intrinsic structures and properties of energetic materials [M]. Beijing: Science Press, 2023: 70–82.
- [33] KLAPÖTKE T M. Chemistry of high-energy materials [M]. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2022.

Synthesis, Crystal Structures and Properties of Tetrazole Based Polycyclic Self-assembled Energetic Compounds

YANG Ya-lin¹, QIN Yi-feng¹, XIA Jiang-lu¹, DU Hui-ying¹, LI Xin-yu², WU Bo¹, MA Cong-ming³

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of life science and engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. College of Safety Science and Engineering, Nanjing Tech University, Nanjing 211800, China)

Abstract: Polycyclic energetic compounds with high nitrogen content have attracted much attention owing to their distinctive advantages in constructing novel energetic molecules with low mechanical sensitivity, good thermal stability and high density. The construction of polycyclic skeletons involves the incorporation of tetrazole into fused heterocycle, serving as high-energy organic fuel and hydrogen bond donors. Three self-assembled non-hydrated energetic compounds, namely 7-amino-6-(2*H*-tetrazol-5-yl)-pyrazolo[1,5-*a*]pyrimidine (**1**), 7-diamino-6-(2*H*-tetrazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine perchlorate (**2**), and 2,7-diamino-6-(2*H*-tetrazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-*a*]pyrimidine perchlorate (**3**), were synthesized through noncovalent self-assembly of polycyclic skeleton with the oxidizing structural unit HClO₄ rich in hydrogen bond acceptors. The structural characterization employed nuclear magnetic resonance (NMR) spectroscopy and single crystal X-ray diffraction, while thermal behaviors and mechanical sensitivities were determined by differential scanning calorimetry-thermogravimetry and BAM methods. Detonation performances were predicted utilizing the Gaussian 09 program and EXPLO5 V6.05.02. The results show that three compounds exhibit high crystal densities (ρ : 1.75–1.86 g·cm⁻³), good thermal stabilities (decomposition temperature (onset): 184–260 °C), and good detonation performances (detonation velocity: 7343–7570 m·s⁻¹; detonation pressure: 21.1–22.8 GPa), surpassing those of traditional explosives trinitrotoluene (TNT). Both compound **1** (impact sensitivity (*IS*) >40 J, friction sensitivity (*FS*)=216 N) and compound **3** (*IS*=25 J, *FS*=240 N) exhibit low mechanical sensitivity.

Key words: self-assembly energetic compounds; polycyclic structures; tetrazoles; perchlorate; thermal stability

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024006

Grant Support: Natural Science Foundation of Sichuan Province (No. 2024NSFSC2029)

(责编: 卢学敏)