

文章编号:1006-9941(2024)06-0631-10

基于乌洛托品笼状结构阳离子的五唑盐合成

江天宇,刘天林,王康才,夏宏蕾,张文全

(中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要: 基于两种乌洛托品笼状阳离子结构,合成了两种新的五唑盐——乌洛托品五唑盐($C_6H_{13}N_9$, **1**)和甲基化乌洛托品五唑盐($C_7H_{15}N_9$, **2**)。通过X-射线单晶衍射、红外光谱(IR)、质谱(MS)和核磁共振(NMR)对合成的五唑盐进行了结构表征,并采用热重分析(TG)和差示扫描量热分析(DSC)测试其热分解行为。使用原子化法计算了化合物**1**和**2**的生成焓,使用EXPLO5预测了爆轰性能,并采用BAM方法测试其撞击感和摩擦感度。测试结果显示,化合物**1**属于单斜晶系($P2_1/c$),晶胞参数为 $a=13.6795(2)$ Å, $b=11.6892(1)$ Å, $c=12.5941(2)$ Å, $V=1937.53(5)$ Å³, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=105.822(1)^\circ$, $Z=8$, $D_c=1.448$ g·cm⁻³,化合物**2**属于单斜晶系($P2_1/m$),晶胞参数为 $a=6.9025(5)$ Å, $b=7.6042(5)$ Å, $c=10.6808(9)$ Å, $V=538.50(7)$ Å³, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=106.148(8)^\circ$, $Z=2$, $D_c=1.389$ g·cm⁻³。化合物**1**和**2**的热分解温度分别为90.0 °C和82.8 °C,理论爆速爆压分别为8291 m·s⁻¹,20.33 GPa和7862 m·s⁻¹,17.41 GPa。测得化合物**1**和**2**的撞击感和摩擦感度分别为5 J,288 N和3 J,86 N。

关键词: 五唑;乌洛托品;笼状阳离子;非金属盐;合成

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024091

0 引言

多氮化合物作为极具应用潜力的高能量密度材料(HEDMs),受到了人们的广泛关注^[1-3],其中五唑阴离子($cyclo-N_5^-$)作为多氮化合物的代表,研究者们对其进行了广泛研究^[4]。1956年,Huisgen和Ugi等^[5]合成了芳基五唑化合物,直到2017年,南京理工大学陆明和胡炳成等^[6]成功通过间氯过氧苯甲酸和甘氨酸亚铁切断芳基五唑的C—N键,获得了在室温条件下稳定存在的五唑非金属盐。

随后,五唑化学得到蓬勃发展。首先,大量金属五唑盐被相继报道,这些金属阳离子有Li⁺,Na⁺,K⁺,Fe²⁺,Co²⁺,Mg²⁺,Mn²⁺,Zn²⁺,Ag⁺,Cu²⁺,Ba²⁺等^[7-11],但是金属五唑盐中存在的不能组分(金属阳离子和结晶水)限

制了其能量水平的进一步提高^[12]。之后,人们开始使用复分解反应,即通过非金属组分与Ag⁺或Ba²⁺等进行离子交换^[13],成功合成了一系列非金属五唑盐^[14-15],主要包括具有链状和环状阳离子的五唑盐。此外,研究人员也开始探索笼状阳离子作为 $cyclo-N_5^-$ 的抗衡离子的可能性。2024年,本课题组^[16]将金刚烷胺和三乙烯二胺作为 $cyclo-N_5^-$ 的抗衡离子,合成了两种笼状阳离子五唑盐($C_{10}H_{18}N_6$ 和 $C_6H_{14}N_{12}$)。研究结果表明,笼状阳离子可以作为 $cyclo-N_5^-$ 的抗衡离子,且 $cyclo-N_5^-$ 均匀分布在笼状阳离子形成的限域空间之内,相邻 $cyclo-N_5^-$ 之间的距离较远。但是之前的工作存在两个问题:其一是先前制备的笼状阳离子五唑盐的晶体中存在结晶水,而结晶水对于五唑盐的堆积模式产生了一定的影响;其二是之前工作中所使用的笼状阳离子几乎不含能,致使所合成的五唑盐的能量水平较低。

为深入探索笼状阳离子对于五唑盐结构和性质的影响,本研究采用氮含量更高的乌洛托品笼状结构作为阳离子,合成了两种新型五唑盐——乌洛托品五唑盐($C_6H_{13}N_9$, **1**)和甲基化乌洛托品五唑盐($C_7H_{15}N_9$, **2**)。对合成的五唑盐进行结构表征与晶体数据分析,分析其晶体参数、空间群和密度等,并深入研究了晶体的堆

收稿日期:2024-03-22;修回日期:2024-04-28

网络出版日期:2024-05-24

基金项目:国家自然科学基金(22022512)

作者简介:江天宇(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:jiangtianyue21@gscap.ac.cn

通信联系人:夏宏蕾(1993-),女,副研究员,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:xia_honglei_mail@163.com

引用本文:江天宇,刘天林,王康才,等.基于乌洛托品笼状结构阳离子的五唑盐合成[J].含能材料,2024,32(6):631-640.

JIANG Tian-yu, LIU Tian-lin, WANG Kang-cai, et al. Synthesis of Pentazolate Salts Based on Methenamine Cage-like Cations[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6):631-640.

积模式与弱相互作用。通过差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)表征化合物 **1** 和 **2** 的热稳定性,并预测其爆轰性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

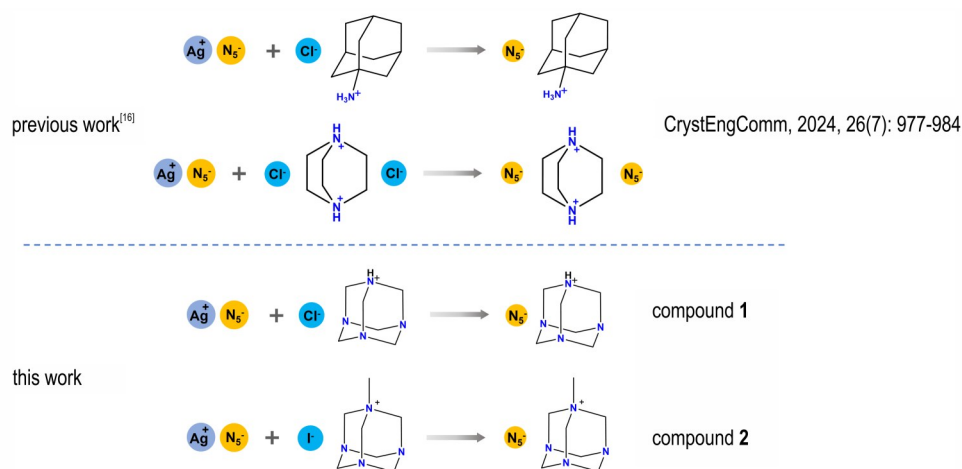
试剂:根据参考文献[17]所报道的合成路线获得五唑银,其他所需原料包括乌洛托品(上海阿拉丁生化

科技股份有限公司,≥99%)、甲醇(成都市科隆化学品有限公司,分析纯)、乙腈(成都市科隆化学品有限公司,分析纯)等。

仪器:PerkinElmer Spectrum II 型傅里叶变换红外光谱仪; Rigaku XtaLab X 射线四圆衍射仪; NETZSCH STA 449 C 热分析仪; FSKM 10 BAM 摩擦感度仪; BFH 12 BAM 撞击感度仪。

1.2 实验过程

化合物 **1** 和 **2** 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of compounds **1** and **2**

乌洛托品五唑盐(**1**)的合成:将乌洛托品(5 mmol, 701 mg)溶解在 250 mL 无水乙醇中,冰水浴环境下,不断搅拌滴加 5 mL 1 M 盐酸溶液,反应 30 min,白色固体析出,过滤,并用无水乙醇冲洗,抽干,最终获得乌洛托品盐酸盐($C_6H_{13}ClN_4$, 530 mg),产率约为 60%。按照文献方法获得五唑银(AgN_5)^[17],将 AgN_5 (178.0 mg, 1 mmol) 加入到去离子水(15 mL)中搅拌形成悬浮液,加入乌洛托品盐酸盐的水溶液(0.9 mmol, 159 mg),室温下避光反应 4 h,过滤,减压旋蒸获得化合物 **1** ($C_6H_{13}N_9$, 161 mg),产率约为 85%。将产物溶于去离子水中,自然挥发后可以得到化合物 **1** 的单晶。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3086(s), 1462(s), 1304(s), 1260(s), 1217(s), 1203(s), 1068(s), 1023(s), 1009(s), 979(s), 849(s), 815(s), 797(s), 654(s); 1H NMR (400 MHz, D_2O , 25 °C) δ : 4.95(s, 12H, CH_2); ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O , 25 °C) δ : 71.25. m/z (ESI+): 141.11328 [$C_6H_{13}N_4^+$], m/z (ESI-): 70.01454 [N_5^-].

甲基化乌洛托品五唑盐(**2**)的合成:参考文献[18]合成方法得到甲基化乌洛托品的碘盐。将 AgN_5 (178.0 mg, 1 mmol) 加入到去离子水(15 mL)中搅拌形成悬浮液,加入甲基化乌洛托品碘盐的水溶液

(0.9 mmol, 254 mg),室温下避光反应 8 h,过滤,减压旋蒸获得化合物 **2** ($C_7H_{15}N_9$, 162 mg),产率约为 80%。将产物溶于去离子水中,自然挥发后可以得到化合物 **2** 的单晶。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3449(m), 3014(m), 2995(m), 2961(m), 2894(m), 2036(s), 1468(s), 1439(m), 1316(m), 1251(s), 1204(m), 1150(s), 1045(s), 1021(s), 992(s); 1H NMR (400 MHz, D_2O , 25 °C) δ : 2.66(s, 3H, CH_3), 4.59(d, 3H, CH_2), 4.70(d, 3H, CH_2), 5.10(s, 6H, CH_2); ^{13}C NMR (100 MHz, D_2O , 25 °C) δ : 43.22, 69.95, 79.98. m/z (ESI+): 155.12911 [$C_7H_{15}N_4^+$], m/z (ESI-): 70.01459 [N_5^-].

注意:虽然在合成过程中并没有发生爆炸或者其他危险,但是由于五唑盐具有潜在爆炸性质,因而实验时必须避免使用金属药匙或器皿,操作须在安全防护罩下进行,并正确穿戴头盔等防护用具。

1.3 结构与性能表征

以水为溶剂,将化合物 **1** 和 **2** 配置成饱和溶液,放置室温下缓慢挥发,得到符合测试标准的晶体。选取化合物 **1** 和 **2** 的单晶进行 X 射线衍射实验。

利用 TG-DSC 同步热分析仪测定化合物 **1** 和 **2** 的

热稳定性,在50~450 °C温度范围内,Ar气氛,升温速率为5 °C·min⁻¹。

利用CrystalExplorer 21.5软件^[19]计算 Hirshfeld 表面和 2D 指纹图,Multiwfn 3.8(dev)软件^[20]计算相互作用区域指示函数(IRI)^[21],VMD 1.9.3软件^[22]绘制并分析化合物 1 和 2 中的弱相互作用;使用 Gaussian 09 (Revision D.01)软件^[23],采用 G4(MP2)-6X^[24]结合原子化法计算生成焓,EXPLO5软件^[25]计算爆轰性能。

按照 BAM 测试法则^[26],在相应测试条件:药量(30±1) mg,落锤质量 1 kg,环境温度下,相对湿度不大于 80%,测试化合物 1 和 2 的撞击感和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构

对化合物 1 和 2 的晶体结构进行表征,得到结果如表 1~表 6 和图 1 所示。表 1 为化合物 1 和 2 的晶体

结构数据,表 2~表 6 为化合物 1 晶体的键长、键角参数。由表 1 可知,化合物 1 晶体的 CCDC 号为 2332562。晶体解析结构表明,C₆H₁₃N₄⁺N₅⁻晶体属于单斜晶系,空间群为 P2₁/c(No.14),在温度 292.23(10) K 下密度为 1.448 g·cm⁻³,晶胞参数为 a=13.6795(2) Å, b=11.6892(1) Å, c=12.5941(2) Å, α = γ = 90°, β = 105.822(1)°,晶胞体积为 1937.53(5) Å³。晶体的不对称单元包含两个 cyclo-N₅⁻和两个质子化乌洛托品阳离子。从表 2~4 中可知,不对称单元中,第一个 cyclo-N₅⁻的 N—N 键键长范围为 1.2978(17)~1.3145(18) Å,计算可得平均键长约为 1.3046 Å,其键角在 107.84(12)°~108.29(13)°范围内,最大扭转角为 0.8(2)°(N(1)—N(2)—N(3)—N(4));第二个 cyclo-N₅⁻的 N—N 键键长范围在 1.3016(18)~1.311(2) Å 之间,计算可得平均键长约为 1.3067 Å,其键角在 107.70(14)°~108.32(13)°范围内,最大扭转角为

表 1 化合物 1 和化合物 2 的晶体结构数据

Table 1 Crystal data of compounds 1 and 2

parameters	1	2
formula	C ₆ H ₁₃ N ₉	C ₇ H ₁₅ N ₉
molecular weight	211.129	225.145
temperature / K	292.23(10)	296.64(16)
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	P2 ₁ /c (14)	P2 ₁ /m (11)
CCDC no.	2332562	2332563
a / Å	13.6795(2)	6.9025(5)
b / Å	11.6892(1)	7.6042(5)
c / Å	12.5941(2)	10.6808(9)
α / (°)	90	90
β / (°)	105.822(1)	106.148(8)
γ / (°)	90	90
V / Å ³	1937.53(5)	538.50(7)
Z	8	2
D _{calc} / g·cm ⁻³	1.448	1.389
F(000)	898.835	240.745
2θ range / (°)	6.72 to 155.30(0.79 Å)	8.62 to 155.28 (0.79 Å)
index range	-17 ≤ h ≤ 17; -12 ≤ k ≤ 14; -14 ≤ l ≤ 15	-8 ≤ h ≤ 8; -9 ≤ k ≤ 9; -10 ≤ l ≤ 13
reflections collected	15845	6813
independent reflections (R _{int})	0.0389	0.0437
data / restraints / parameters	4062 / 0 / 271	1207 / 0 / 115
GOF on F ²	1.0250	1.0865
R ₁ [I > 2σ(I)]	0.0449	0.0657
wR ₂ [I > 2σ(I)]	0.1195	0.1995
R ₁ [all data]	0.0532	0.0763
wR ₂ [all data]	0.1286	0.2177

表2 化合物1晶体中 $cyclo-N_5^-$ 键长参数Table 2 Bond length parameters of $cyclo-N_5^-$ in compound 1

bond	bond length / Å	bond	bond length / Å
N(1)—N(2)	1.299(2)	N(6)—N(7)	1.305(2)
N(2)—N(3)	1.305(2)	N(7)—N(8)	1.309(2)
N(3)—N(4)	1.3066(19)	N(8)—N(10)	1.307(2)
N(4)—N(5)	1.2978(17)	N(10)—N(9)	1.311(2)
N(5)—N(1)	1.3145(18)	N(9)—N(6)	1.3016(18)

表3 化合物1晶体中 $cyclo-N_5^-$ 键角参数Table 3 Bond angle parameters of $cyclo-N_5^-$ in compound 1

bond	bond angle / (°)	bond	bond angle / (°)
N(1)—N(2)—N(3)	107.87(13)	N(6)—N(7)—N(8)	108.32(13)
N(2)—N(3)—N(4)	108.29(13)	N(7)—N(8)—N(10)	107.70(14)
N(3)—N(4)—N(5)	107.84(12)	N(8)—N(10)—N(9)	107.88(14)
N(4)—N(5)—N(1)	108.02(12)	N(10)—N(9)—N(6)	108.21(13)
N(5)—N(1)—N(2)	107.97(12)	N(9)—N(6)—N(7)	107.89(13)

表4 化合物1晶体中 $cyclo-N_5^-$ 扭转角参数Table 4 Torsion angles of $cyclo-N_5^-$ in compound 1

bond	torsion angle / (°)
N(1)—N(2)—N(3)—N(4)	-0.8(2)
N(2)—N(3)—N(4)—N(5)	0.7(2)
N(3)—N(4)—N(5)—N(1)	-0.4(2)
N(4)—N(5)—N(1)—N(2)	-0.1(2)
N(5)—N(1)—N(2)—N(3)	0.5(2)
N(6)—N(7)—N(8)—N(10)	0.3(2)
N(7)—N(8)—N(10)—N(9)	-0.2(2)
N(8)—N(10)—N(9)—N(6)	-0.0(2)
N(10)—N(9)—N(6)—N(7)	0.2(2)
N(9)—N(6)—N(7)—N(8)	-0.3(2)

0.3(2)°(N(6)—N(7)—N(8)—N(10)和N(9)—N(6)—N(7)—N(8))。计算两个 $cyclo-N_5^-$ 的芳香性谐振子测度值(HOMA)^[27]分别为0.9828和0.9980,表明 $cyclo-N_5^-$ 的芳香性较好,稳定性较高。同时,两个 $cyclo-N_5^-$ 的平面之间存在11.65°的夹角(图1),相邻的 $cyclo-N_5^-$ 之间质心相距3.780 Å。

图1展示了化合物1晶体中所有氢键,包括N(11)—H...N(4):3.026(2) Å, N(11)—H...N(9):2.934(2) Å, N(16)—H...N(5):3.017(2) Å和N(16)—H...N(6):3.025(2) Å。从化合物晶体堆积上看,6个笼状的阳离子形成了限域空间, $cyclo-N_5^-$ 均匀穿插在限域空间内。为了说明 $cyclo-N_5^-$ 的穿插行为,绘制了6个笼状阳离子形成的范德华表面(图1),

表5 化合物1晶体中氢键键长参数

Table 5 Bond length parameters of hydrogen bond in compound 1

bond	D—H bond lengths / Å	H...A bond lengths / Å	D...A bond lengths / Å
N(11)—H...N(4)	0.9100	2.475(2)	3.026(2)
N(11)—H...N(9)	0.9100	2.239(2)	2.934(2)
N(16)—H...N(5)	0.9100	2.389(2)	3.017(2)
N(16)—H...N(6)	0.9100	2.336(2)	3.025(2)

表6 化合物1晶体中氢键键角参数

Table 6 Bond angles parameters of hydrogen bond in compound 1

bond	bond angle / (°)	bond	bond angle / (°)
N(11)—H...N(4)	119.3(1)	N(16)—H...N(5)	126.2(1)
N(11)—H...N(9)	132.8(1)	N(16)—H...N(6)	132.4(1)

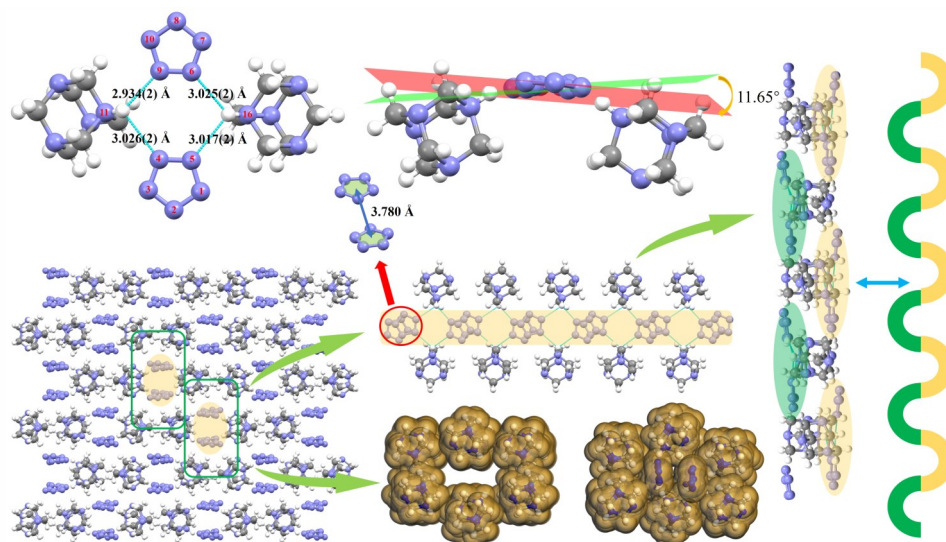


图1 化合物1的晶体堆积形式

Fig 1 Crystal stacking form of compound 1

可以看到的是,六个笼状阳离子形成的限域空间非常狭小,只能允许 *cyclo-N₅⁻* 垂直于纸面进行堆积,同时由于笼状阳离子与 *cyclo-N₅⁻* 的氢键作用,导致 *cyclo-N₅⁻* 均匀穿插在笼状阳离子形成的限域空间。进一步分析限域空间内的相互作用,两个笼状阳离子通过氢键稳定两个 *cyclo-N₅⁻* (不对称单元),相邻不对称单元通过 *cyclo-N₅⁻* 之间的 π - π 相互作用连接,形成如图 1 右侧所示的类链条式连接。

表 7~表 9 为化合物 2 的键长、键角参数,图 2 展示了化合物 2 的晶体堆积形式。由表 1 可知,化合物 2 的 CCDC 号为 2332563。晶体解析结构表明, $C_7H_{15}N_4^+N_5^-$ 晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/m$ (No.11),在温度 296.64 (16) K 下密度为 $1.389 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,晶胞参数为 $a=6.9025(5) \text{ \AA}$, $b=7.6042(5) \text{ \AA}$, $c=10.6808(9) \text{ \AA}$,

表 7 化合物 2 晶体中 *cyclo-N₅⁻* 键长参数

Table 7 Bond length parameters of *cyclo-N₅⁻* in compound 2

bond	bond length / \AA
N(9)—N(10)	1.259(3)
N(10)—N(11)	1.293(4)
N(11)—N(11) ^{#2}	1.244(6)
N(10)—N(11)	1.293(4)

Note: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #2: +X, 1.5-Y, +Z.

表 8 化合物 2 晶体中 *cyclo-N₅⁻* 键角参数

Table 8 Bond angle parameters of *cyclo-N₅⁻* in compound 2

bond	bond angle / ($^\circ$)
N(9)—N(10) ^{#2} —N(11) ^{#2}	108.1(3)
N(11) ^{#2} —N(11)—N(10)	107.84(19)
N(10)—N(9)—N(10) ^{#2}	108.0(4)

Note: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #2: +X, 1.5-Y, +Z.

$\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=106.148(8)^\circ$,晶胞体积为 $538.50(7) \text{ \AA}^3$ 。晶体的不对称单元包含半个 *cyclo-N₅⁻* 和半个甲基化乌洛托品阳离子。从表 7~表 9 中可知,化合物 2 的晶体中, *cyclo-N₅⁻* 的 N—N 键键长范围在 $1.244(6)\sim 1.293(4) \text{ \AA}$,平均键长约为 1.270 \AA ,比化合物 1 中的 *cyclo-N₅⁻* 的平均键长短,其键角在 $107.84(19)^\circ\sim 108.1(3)^\circ$ 范围内,最大扭转角为 2.9° (N(11)^{#2}—N(10)^{#2}—N(9)—N(10) 和 N(10)^{#2}—N(9)—N(10)—N(11))。 *Cyclo-N₅⁻* 的 HOMA 计算值为 0.7449, *cyclo-N₅⁻* 的芳香性较差,意味着五唑盐的稳定性可能较差。

此外,从图 2 所示的化合物晶体堆积上看,4 个笼状的阳离子形成了限域空间, *cyclo-N₅⁻* 均匀穿插在限域空间内,相邻的 *cyclo-N₅⁻* 之间质心相距 5.093 \AA , *cyclo-N₅⁻* 的平面之间相距 3.340 \AA ,质心偏移角约为 49° ,这表明相邻的 *cyclo-N₅⁻* 之间的 π - π 相互作用极弱。为了说明 *cyclo-N₅⁻* 的穿插行为,绘制了 4 个笼状阳离子形成的范德华表面(图 2),可以看出,4 个笼状阳离子形成的限域空间非常狭小,只能允许 *cyclo-N₅⁻* 垂直于纸面进行堆积。为了进一步解释堆积行为,在图 2 中绘制了笼状阳离子的静电势(ESP)图和化合物静电势穿透图,可以清楚看到,笼状阳离子静电势最大

表 9 化合物 2 晶体中 *cyclo-N₅⁻* 扭转角参数

Table 9 Torsion angles of *cyclo-N₅⁻* in compound 2

bond	torsion angle / ($^\circ$)
N(9)—N(10)—N(11)—N(11) ^{#2}	-1.8
N(11)—N(11) ^{#2} —N(10) ^{#2} —N(9)	1.8
N(10) ^{#2} —N(9)—N(10)—N(11)	2.9
N(10)—N(11)—N(11) ^{#2} —N(10) ^{#2}	0.0(4)
N(11) ^{#2} —N(10) ^{#2} —N(9)—N(10)	-2.9

Note: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #2: +X, 1.5-Y, +Z.

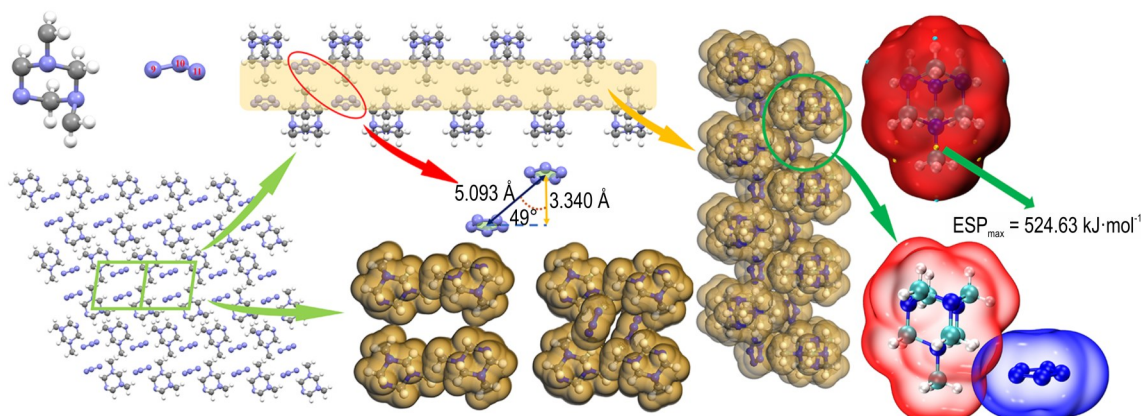


图 2 化合物 2 的晶体堆积形式

Fig.2 Crystal stacking form of compound 2

点出现在甲基化基团附近,与静电势穿透位点相吻合,表明依靠电力主导可以稳定 $cyclo-N_5^-$ 。

2.2 弱相互作用

为研究分子间相互作用的影响,使用 CrystalExplorer 21.5 研究了化合物 **1** 和 **2** 的 Hirshfeld 表面和 2D 指纹图。同时为深入了解分子间的相互作用,使用 Multiwfn 进行了 IRI 分析,结果如图 3 所示。从 Hirshfeld 表面进行分析,化合物 **1** 和 **2** 的 $N\cdots H$ 相互作用分别占 61.8% 和 58.7%,这表明在分子间相互作用

中,分子间氢键占主导作用。需要说明的是,在化合物 **2** 中,笼状阳离子亚甲基上的氢与 $cyclo-N_5^-$ 上的氮相距达 2.595 Å,同时碳与氮之间相距 3.540 Å(范德华半径 $r_w(C)+r_w(N)=3.3$ Å)^[28],几乎可以认为不存在氢键相互作用,但由于分子间整体的相互作用较小(化合物 **2** 的 IRI 分析图中等值面面积较小),进而体现出氢键作用占比较高。对比化合物 **1** 和 **2** 的 IRI 图,可以明显看出,化合物 **1** 的分子间相互作用明显大于化合物 **2**。

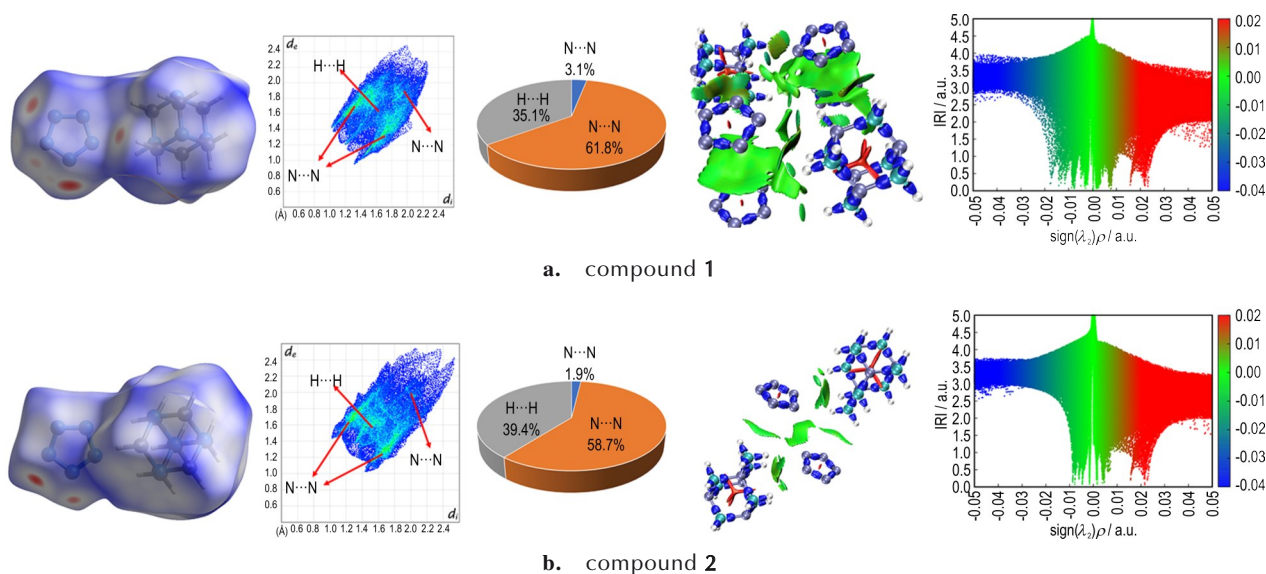


图 3 化合物 **1** 和 **2** 的 Hirshfeld 表面、2D 指纹图和 IRI 图

Fig.3 Hirshfeld surface, 2D fingerprint and IRI diagrams of compounds **1** and **2**

结合能 (E_{bind}) 可以反映组分彼此混合的程度,其特征具有与分子间相互作用能一样的负值,而平均结合能 (\bar{E}_{bind}) 表示一个阴离子与一个阳离子之间的平均相互作用^[29]。通过从整个体系的总能量中减去单个组分的能量,可以计算出各个组分之间相互作用的能量。使用 Materials studio 8.0^[30] 和 Dmol3 程序^[31-32],在 PBE/GGA^[33] 理论水平结合 DNP 基组^[34],同时考虑 Grimme(DFT-D2)校正^[35] 计算化合物 **1** 和 **2** 的结合能,计算表明化合物 **1** 的平均结合能 (\bar{E}_{bind}) 大于化合物 **2** 的 \bar{E}_{bind} (**1**: 154.82 kJ·mol⁻¹, **2**: 140.25 kJ·mol⁻¹)。这表明化合物 **1** 中 $cyclo-N_5^-$ 与阳离子之间的相互作用大于化合物 **2** 的相互作用,这与前面的 IRI 分析是一致的。

2.3 热稳定性

采用 TG-DSC 对化合物 **1** 和 **2** 的热稳定性进行了测定,结果如图 4 所示。由图 4a 可知,化合物 **1** 存在一个放热峰和一个吸热峰,放热峰峰值温度为 95.9 °C,

推测是 $cyclo-N_5^-$ 的分解;之后伴随一个吸热峰,峰值温度为 188.4 °C,推测可能是第一段分解生成的叠氮化物发生化学反应。从 TG 曲线上看,存在两段质量下降,第一段质量下降约 40%,归因于 $cyclo-N_5^-$ 的开环分解和质子化乌洛托品阳离子的分解,第二段质量下降约 57%,推测可能是第一段分解生成的叠氮化物的分解。由图 4b 可知,化合物 **2** 存在一个放热峰和两个吸热峰,放热峰峰值温度为 98.7 °C,对应 $cyclo-N_5^-$ 的分解;第一个吸热峰峰值温度为 165.0 °C,对应于甲基化乌洛托品叠氮化物的融化,这可能与其分子间相互作用较弱,导致其熔点较低有关;第二个吸热峰峰值温度为 190.8 °C,推测可能是 $cyclo-N_5^-$ 分解生成的叠氮阴离子与甲基化的乌洛托品发生化学反应。从 TG 曲线上看,存在两段质量下降,第一段质量下降约 12%,归因于 $cyclo-N_5^-$ 的开环分解,第二段质量下降约 75%,推测可能是叠氮阴离子与甲基化的乌洛托品阳离子分解。总而言之,化合物 **1** 的热分解温度高于

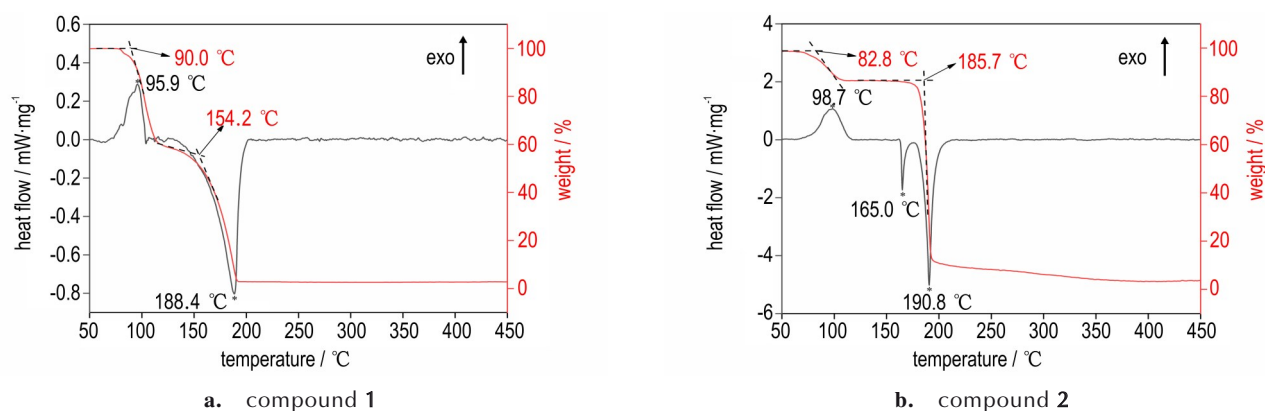


图4 化合物1和2的TG-DSC曲线(Ar气氛, 5 °C·min⁻¹)

Fig.4 TG-DSC curves of compounds 1 and 2 under Ar at a heating rate of 5 °C·min⁻¹

化合物2的热分解温度,表明化合物1的热稳定性高于化合物2,这与之前 *cyclo-N₅⁻* 的芳香性分析结果是一致的。

2.4 物化性能

为了评估具有乌洛托品笼状阳离子结构五唑盐的能量性质,对其物化性质进行了计算与测定,结果如表10所示。由表10可知,化合物1的爆轰性能优于化合物2(1, $D_v=8291 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=20.33 \text{ GPa}$; 2, $D_v=7862 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=17.41 \text{ GPa}$);相较于课题组之前

合成的五唑盐3和4^[16],由于笼状阳离子更换为氮含量更高的乌洛托品阳离子,化合物1和2的爆轰性能有所提升。

此外,从表10还可发现,化合物1的密度高于化合物2。为了解释其原因,首先计算了两者的晶体堆积系数(PC),计算结果如图5所示,化合物1的PC值(70.11%)高于化合物2的PC值(69.13%),这一点也体现在化合物1的弱相互作用高于化合物2上;其次,计算了笼状阳离子的密度(表11)^[36],化

表10 化合物1和2的物化性能

Table 10 Physicochemical properties of compounds 1 and 2

compounds	$D / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$T_d / \text{°C}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D_v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
1	1.447	90.0	539.10	8291	20.33	5	288
2	1.389	82.8	461.48	7862	17.41	3	86
$\text{C}_{10}\text{H}_{18}\text{N}_6(\mathbf{3})^{[16]}$	1.229(3·H ₂ O)	79.48	287.86	6751	11.44	>40	>360
$\text{C}_6\text{H}_{14}\text{N}_{12}(\mathbf{4})^{[16]}$	1.482(4·H ₂ O)	92.55	473.83	7816	18.90	>40	>360

Note: D is density, recalculated from low-temperature X-ray densities $\{D_{298\text{K}}=D_v/[1+1.5\times 10^{-4}\times(298-T)]\}$. T_d is decomposition temperature (onset temperature). ΔH_f is calculated heat of formation. D_v is detonation velocity calculated by EXPLO5/6.02. p is detonation pressure calculated by EXPLO5/6.02. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

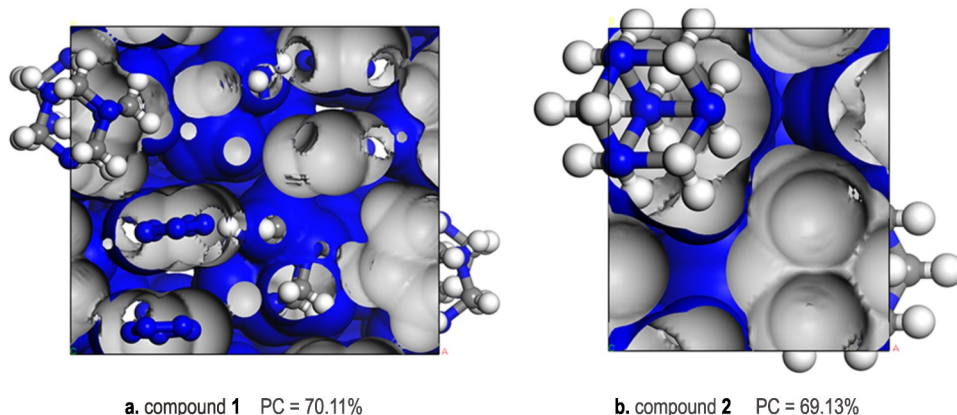


图5 化合物1和2的晶体堆积比较

Fig.5 Comparison of crystal stacking of compounds 1 and 2

表 11 化合物 1 和 2 的笼状阳离子密度

Table 11 Calculation table for density of cation in compounds 1 and 2

formula	molecular weight / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	volume / \AA^3	density / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$
$\text{C}_6\text{H}_{13}\text{N}_4$	141.20	158.70	1.478
$\text{C}_7\text{H}_{15}\text{N}_4$	155.23	180.85	1.426

合物 1 的笼状阳离子密度 ($1.478 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 高于化合物 2 ($1.426 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。由此可知, 由于晶体的堆积效应和笼状阳离子性质共同导致了化合物 1 的密度高于化合物 2。

为深入理解化合物之间的感度差异, 绘制了化合物的 ESP 图^[37-38]和最高占据轨域与最低未占据轨域能隙差图 (HOMO-LUMO gap), 结果如图 6 所示。较高

的最大 ESP 值通常表明含能化合物对外部刺激的敏感性较低, 而 HOMO-LUMO gap 常用于评价反应性和稳定性^[39]。一般来说, 低的 HOMO-LUMO gap 数值表明化合物反应性高、稳定性低, 而高的 HOMO-LUMO gap 数值则相反。电荷平衡值 (BOC) 越高表明分子越可能与其他分子相互作用的时候静电势正值部分与负值部分相等的参与, 有利于降低感度。图 6 所示的计算结果表明, 化合物 2 的最大 ESP ($262.67 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 大于化合物 1 ($260.79 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 化合物 2 的 BOC 低于化合物 1 (1:0.241, 2:0.237), 同时化合物 1 的 HOMO-LUMO gap 数值 (5.64 eV) 大于化合物 2 (4.79 eV)。上述计算结果表明, 化合物 1 的感度优于化合物 2。实测结果显示, 化合物 1 的感度优于化合物 2 (1:5 J, 288 N; 2:3 J, 86 N), 与计算结果一致。

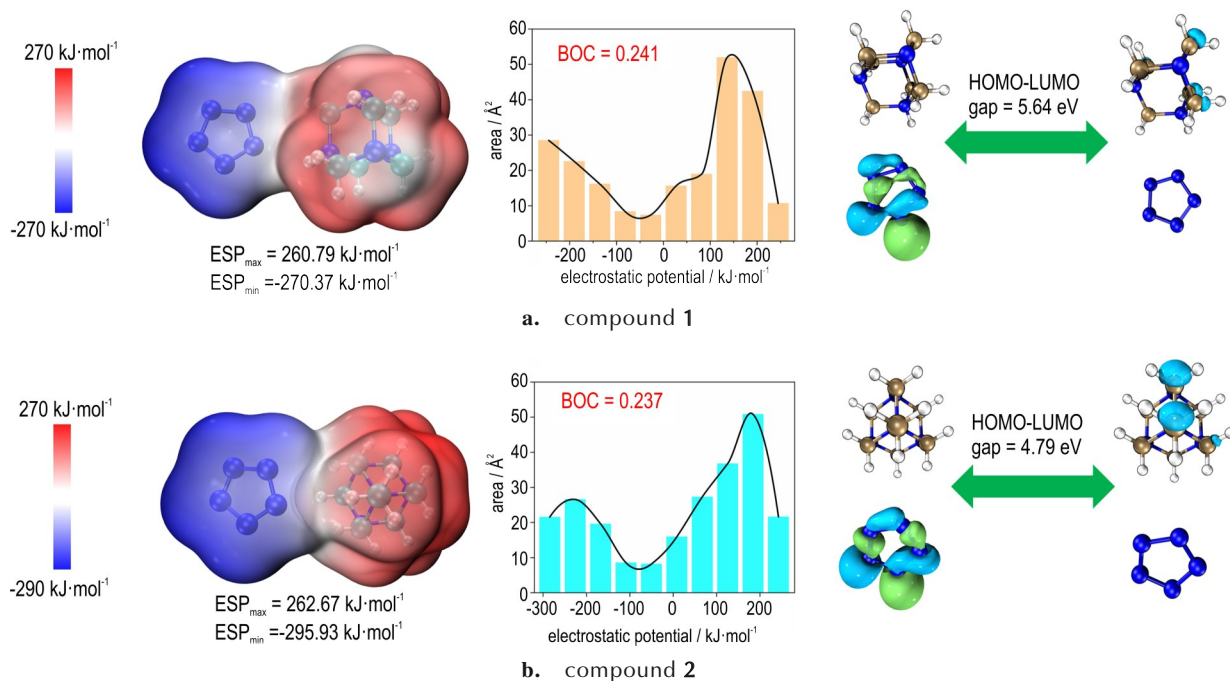


图 6 化合物 1 和 2 的 ESP 图和 HOMO-LUMO gap 图

Fig.6 ESP plots and HOMO-LUMO gap plots of compounds 1 and 2

3 结论

研究合成了两种含乌洛托品笼状阳离子五唑盐, 并采用红外、单晶衍射、质谱等手段进行结构表征, 同时对其热稳定性、爆轰性能和感度进行研究, 得到结论如下:

(1) 晶体结构分析表明, 相较于之前报道的笼状阳离子五唑盐, 研究合成的笼状阳离子五唑盐晶体中不含有结晶水, 符合笼状阳离子五唑盐的堆积特点, 即

cyclo-N_5^- 穿插在笼状阳离子形成的限域空间内。

(2) 弱相互作用分析表明, 化合物 1 的弱相互作用大于化合物 2, 值得注意的是, 化合物 2 的分子间相互作用主要为静电相互作用, 从这一点证明了依靠静电力主导可以稳定 cyclo-N_5^- 。

(3) 对化合物 1 和 2 的物化性能进行了评估。由于晶体的堆积效应以及笼状阳离子的影响, 化合物 1 的密度高于化合物 2。相较于之前的工作, 由于笼状阳离子更换为氮含量的笼状阳离子, 其爆轰性能有所

提高(化合物 1: $D_v=8291 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=20.33 \text{ GPa}$; 化合物 2: $D_v=7862 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=17.41 \text{ GPa}$)。

参考文献:

- [1] ZARKO V E. Searching for ways to create energetic materials based on polynitrogen compounds (review)[J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2010, 46(2): 121–131.
- [2] JIANG S, LANG Q, XU Y, et al. Theoretical exploration of polynitrogen compounds N_6 , N_8 , N_{10} , and N_6 ions based on N_5^- and *cyclo- N_5^-* [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2023: 1–19. <https://doi.org/10.1080/07370652.2023.2175394>.
- [3] BYSTROV D M, PIVKINA A N, FERSHTAT L L. An alliance of polynitrogen heterocycles: Novel energetic tetrazinedioxide-hydroxytetrazole-based materials [J]. *Molecules*, 2022, 27(18): 5891.
- [4] 李珏成, 靳云鹤, 邓沐聪, 等. 全氮五唑化合物研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 991–998.
LI Jue-cheng, JING Yun-he, DENG Mu-cong, et al. Recent advances in full-nitrogen pentazole compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 991–998.
- [5] UGI I, HUISGEN R, CLUSIUS K, et al. Zur reaktion des benzol-diazonium-ions mit azid nachweis des phenyl-pentazols als zwischenstufe [J]. *Angewandte Chemie*, 1956, 68(23): 753–754.
- [6] ZHANG C, SUN C, HU B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo- N_5^-* in $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$ [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374–376.
- [7] XU Y, WANG Q, SHEN C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78–81.
- [8] XU Y, DING L, YANG F, et al. LiN_5 : A novel pentazolate salt with high nitrogen content [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132399.
- [9] XU Y, TIAN L, LI D, et al. A series of energetic *cyclo-pentazolate* salts: Rapid synthesis, characterization, and promising performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(20): 12468–12479.
- [10] XU Y, WANG P, LIN Q, et al. A carbon-free inorganic-metal complex consisting of an all-nitrogen pentazole anion, a Zn (II) cation and H_2O [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(41): 14088–14093.
- [11] XU Y, LIN Q, WANG P, et al. Syntheses, crystal structures and properties of a series of 3D metal-inorganic frameworks containing pentazolate anion [J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2018, 13(13): 1669–1673.
- [12] 陆明. 对全氮阴离子 N_5^- 金属盐的密度和能量水平的思考 [J]. 含能材料, 2018, 26(5): 373–376.
LU Ming. Consideration of the density and energetic level of the all nitrogen N_5^- metallic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(5): 373–376.
- [13] XIA H, ZHANG W, CAO Y, et al. Recent advances in synthesis and crystal structures of metal pentazolate salts [J]. *CrystEngComm*, 2021, 23(33): 5551–5559.
- [14] LIAO S, ZHOU Z, WANG K, et al. Synthesis of 5/6/5-fused tricyclic-cation-based *cyclo- N_5^-* salt with high density and heat of formation [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3): 172–177.
- [15] TIAN L, XU Y, LIN Q, et al. Syntheses of energetic *cyclo-pentazolate* salts [J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2019, 14(16): 2877–2882.
- [16] JIANG T, XIA H, ZHANG W, et al. Can cage-like cations function as antagonistic ions towards pentazolate anions? [J]. *Cryst Eng Comm*, 2024, 26(7): 977–984.
- [17] LUO J, XIA H, ZHANG W, et al. A promising hydrogen peroxide adduct of ammonium cyclopentazolate as a green propellant component [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(25): 12334–12338.
- [18] XUE H, GAO H, TWAMLEY B, et al. Energetic nitrate, perchlorate, azide and azolate salts of hexamethylenetetramine [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2006, 15: 2959–2965.
- [19] MCKINNON J J, SPACKMAN M A, MITCHELL A S. Novel tools for visualizing and exploring intermolecular interactions in molecular crystals [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2004, 60(6): 627–668.
- [20] LU T, CHEN F. Multiwfn: a multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 58–592.
- [21] LU T, CHEN Q. Interaction region indicator: A simple real space function clearly revealing both chemical bonds and weak interactions [J]. *Chemistry-Methods*, 2021, 1(5): 231–239.
- [22] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics [J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33–38.
- [23] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian09, Revision D.01, Gaussian[CP/DK].Inc., Wallingford CT, 2009.
- [24] CHAN B, DENG J, RADOM L. G4(MP2)-6X: A cost-effective improvement to G4(MP2) [J]. *Journal of Chemical Theory and Computation*, 2011, 7(1): 112–120.
- [25] SUĆESKA M. EXPLO5 (Revision 6.02) [CP]. Brodarski Institute: Zagreb, Croatia. 2013.
- [26] Recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [27] KRUSZEWSKI J, KRYGOWSKI T M. Definition of aromaticity basing on the harmonic oscillator model [J]. *Tetrahedron Letters*, 1972, 13(36): 3839–3842.
- [28] BONDI A. Van der Waals volumes and radii [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1964, 68(3): 441–451.
- [29] LI Q, LI S, XIAO J. Effects of temperature on novel molecular perovskite energetic material $(C_6H_{14}N_2)[NH_4(ClO_4)_3]$: A molecular dynamics simulation [J]. *ACS Omega*, 2024, 9(3): 4013–4018.
- [30] Materials Studio Release Notes, Release 8.0 [CP]. San Diego: Accelrys Software Inc, 2014.
- [31] DELLEY B. An all-electron numerical method for solving the local density functional for polyatomic molecules [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1990, 92(1): 508–517.
- [32] DELLEY B. From molecules to solids with the DMol³ approach [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(18): 7756–7764.
- [33] PERDEW J P, BURKE K, ERNZERHOF M. Generalized gradient approximation made simple [J]. *Physical Review Letters*, 1996, 77(18): 3865–3868.
- [34] HAMANN D R, SCHLÜTER M, CHIANG C. Norm-conserving

- pseudopotentials[J]. *Physical Review Letters*, 1979, 43(20): 1494–1497.
- [35] GRIMME S. Semiempirical GGA-type density functional constructed with a long-range dispersion correction[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2006, 27(15): 1787–1799.
- [36] BADER R F W. Atoms in molecules[J]. *Accounts of Chemical Research*, 1985, 18(1): 9–15.
- [37] MANZETTI S, LU T. The geometry and electronic structure of aristolochic acid: Possible implications for a frozen resonance [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2013, 26(6): 473–483.
- [38] LU T, MANZETTI S. Wavefunction and reactivity study of benzo[a]pyrene diol epoxide and its enantiomeric forms[J]. *Structural Chemistry*, 2014, 25(5): 1521–1533.
- [39] MANAA M R, FRIED L E, REED E J. Explosive chemistry: simulating the chemistry of energetic materials at extreme conditions[J]. *Journal of Computer-Aided Materials Design*, 2003, 10(2): 75–97.

Synthesis of Pentazolate Salts Based on Methenamine Cage-like Cations

JIANG Tian-yu, LIU Tian-lin, WANG Kang-cai, XIA Hong-lei, ZHANG Wen-quan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Based on two urotropine cage-like cationic structures, two new pentazolate salts, urotropine pentazolate salt ($C_6H_{13}N_9$, **1**) and methylated urotropine pentazolate salt ($C_7H_{15}N_9$, **2**), were synthesized. The synthesized pentazolate salts were structurally characterized by X-ray single crystal diffraction, infrared spectroscopy (IR), mass spectrometry (MS) and nuclear magnetic resonance (NMR), and were analyzed by thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC) to evaluate their thermal decomposition behaviors. The formation enthalpy of compound **1** and **2** was calculated using the atomization method, the detonation performance was predicted using EXPLO5, and the impact sensitivity and friction sensitivity were tested using the BAM method. The results show that compound **1** belongs to the monoclinic crystal system ($P2_1/c$), and the crystal cell parameters are $a=13.6795(2)$ Å, $b=11.6892(1)$ Å, $c=12.5941(2)$ Å, $V=1937.53(5)$ Å³, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=105.822(1)^\circ$, $Z=8$, $D_c=1.448$ g·cm⁻³; compound **2** belongs to the monoclinic crystal system ($P2_1/m$), and the crystal cell parameters are $a=6.9025(5)$ Å, $b=7.6042(5)$ Å, $c=10.6808(9)$ Å, $V=538.50(7)$ Å³, $\alpha=\gamma=90^\circ$, $\beta=106.148(8)^\circ$, $Z=2$, $D_c=1.389$ g·cm⁻³. The thermal decomposition temperature of compound **1** is 90.0 °C, and 82.8 °C for compound **2**. The detonation velocity and pressure of compound **1** and **2** are 8291 m·s⁻¹ and 20.33 GPa, 7862 m·s⁻¹ and 17.41 GPa, respectively. While the measured impact sensitivity and friction sensitivity of compound **1** and **2** are 5 J and 288 N, 3 J and 86 N, respectively.

Key words: cyclo-N₅⁻; urotropine; cage-like cation; non-metallic salts; synthesis

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024091

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22022512)

(责编: 卢学敏)