

文章编号:1006-9941(2021)04-0278-07

3,4-双((4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呋咱的合成、表征与晶体结构

朱莹芝,杨峰,许元刚,周新利,陆明

(南京理工大学化工学院,江苏南京210014)

摘要:以4-氯吡唑为原料,设计并合成了一种新的含能化合物——3,4-双((4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呋咱,通过溶剂蒸发获得了晶体。通过核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热仪和热失重分析仪对该化合物及其中间产物的结构进行了表征,并通过X射线单晶衍射仪对产物晶体结构进行了测试。测试结果显示,该化合物属于正交晶空间群 $Pbca$,晶胞参数为 $a=10.1817(7)$ Å, $b=16.1917(11)$ Å, $c=21.7300(16)$ Å, $V=3582.4(4)$ Å³, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $Z=8$, $D_c=1.836$ g·cm⁻³。采用 Kamlet-Jacobs 半经验方程预测了化合物的爆速 8304 m·s⁻¹ 和爆压 30.5 GPa。采用 BAM 标准方法进行感度测定,测得撞击感度为 9 J,摩擦感度为 180 N。

关键词:高能量密度材料;吡唑化合物;合成;晶体结构;爆速;爆压

中图分类号:TJ55;O64;O741

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2020304

1 引言

含能材料是武器装备的重要能源,为了追求高爆轰性能,国内外学者开发了许多高能量密度材料(HEDM)^[1-5]。由于高生成焓和爆炸后产生有害气体少的优势,氮杂环结构作为HEDM前体的研究引起了广泛关注^[6-8]。近年来,吡唑化合物因其高的正生成焓和很大的环张力而在含能材料领域成为新的研究热点。为提高吡唑化合物的整体性能,可在吡唑环上引入其他含氮量高的氮杂环,增加含能基团,如硝基、氨基和叠氮基团等。硝基中的氮元素分解产生氮气,同时释放大量的能量,氧元素可以改善氧平衡,提高化合物的密度,使其具有更优异的爆轰性能。吡唑环上的三个碳原子上若连接有两个及以上的硝基时,会增大此化合物的能量密度并降低感度^[9-10]。高性能吡唑类含能化合物在武器系统中的成功应用显著提高了炸

药、推进剂及发射药的能量,提高了武器的安全性能,世界各国对多硝基吡唑及其衍生物的合成进行了全面研究^[11-13]。以吡唑为原料,通过硝化和胺基化等反应可以合成多种硝基吡唑类化合物及其他衍生物,其中,不敏感的含能材料4-氯-3,5-二硝基吡唑,是许多新炸药和推进剂的原材料^[14-16]。因此,在吡唑化合物上引入氨基、硝基和氮杂环等是合成新型含能化合物的最直接有效方式。

与四唑和三唑不同,氧化呋咱具有高氧平衡和正高形成焓的优点,自氧化呋咱环被合成以来,氧化呋咱类含能化合物的研究一直是热点^[17-19]。为此,本研究设计了一种亚甲基取代的多硝基吡唑类含能化合物,首次在硝基吡唑环中引入氧化呋咱环,来提高此类化合物的能量性能和降低敏感度。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、差示扫描量热、热重分析等手段对产物进行了结构表征和理化性质测试,并用Kamlet-Jacobs半经验方程计算了爆速爆压,对后期吡唑类含能化合物的合成具有借鉴意义。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:发烟硝酸、浓硫酸、4-氯吡唑、溴乙腈、氢氧

收稿日期:2020-11-23;修回日期:2020-12-13

网络出版日期:2021-03-02

基金项目:国家自然科学基金资助(U1530101)

作者简介:朱莹芝(1996-),女,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:1399394734@qq.com

通信联系人:陆明(1963-),男,教授,主要从事含能材料研究。

e-mail:luming302@126.com

引用本文:朱莹芝,杨峰,许元刚,等. 3,4-双((4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呋咱的合成、表征与晶体结构[J]. 含能材料,2021,29(4):278-284. ZHU Ying-zhi, YANG Feng, XU Yuan-gang, et al. Synthesis, Characterization and Crystal structure of 3,4-Bis((4-chloro-3,5-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)methyl)-furoxan[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(4):278-284.

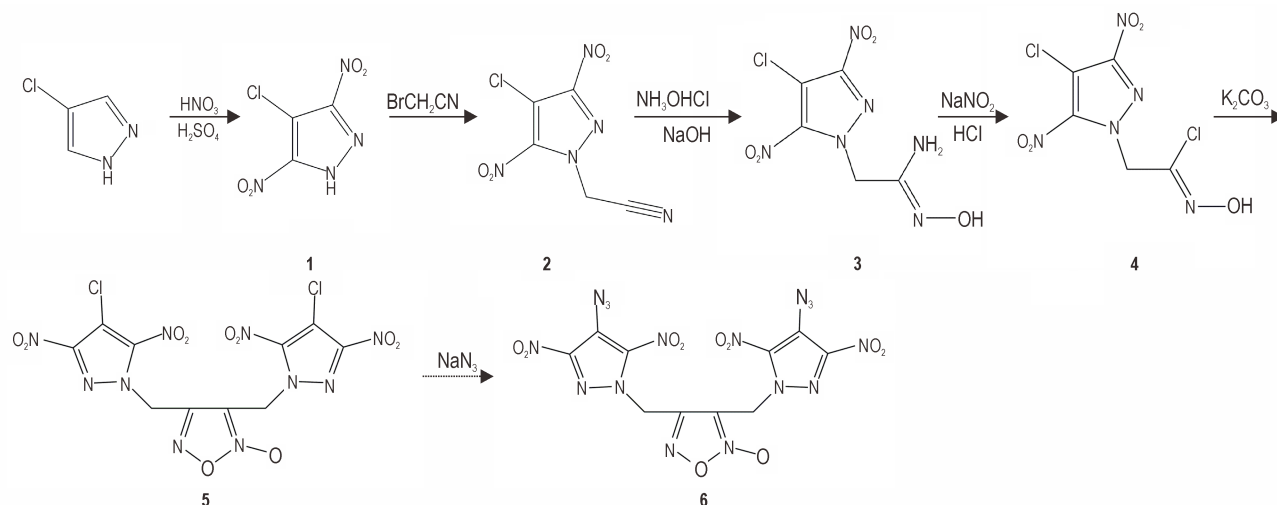
化钾、盐酸羟胺、无水硫酸镁、氯化钠、浓盐酸、氢氧化钠、亚硝酸钠、碳酸钾、乙醇、甲醇、乙酸乙酯、乙腈、乙醚均采购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

仪器:DSC823e 差示扫描量热仪,梅特勒-托利多国际贸易有限公司;AVANCE III 500M 核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司;Nicolet IS-10 傅里叶红外变换光谱

仪,赛默飞世尔;NanoSTAR X 射线小角散射仪,德国 Bruker -AXS;TGA/SDTA851E 热失重分析仪,梅特勒-托利多国际贸易有限公司。

2.2 实验过程

3,4-双((4-叠氮基-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呋咱的设计合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of 3,4-bis((4-azido-3,5-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)methyl)-furoxan

2.3.1 4-氯-3,5-二硝基吡唑(1)的合成

在 0 °C 下,在 250 mL 三口烧瓶中加入浓硫酸 60 mL,再滴加发烟硝酸 8 mL,然后分批加入原料 4-氯吡唑 6.15 g (60 mmol),升至室温,上接冷凝管,缓慢升温至 35 °C,搅拌反应 20 min,升温至 100 °C,搅拌反应 4 h,然后降温至室温,将反应体系倒入约 400 mL 冰水中搅拌 6 h,使硝烟充分挥发。用乙酸乙酯(3×100 mL)萃取,再用饱和食盐水(6×50 mL)洗涤,然后用无水硫酸镁除水,减压蒸馏得到白色固体 8.1 g,收率 70.1%。¹H NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:10.30(s,1H,NH);¹³C NMR(125 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:147.44(C—NO₂),102.88(C—Cl);IR(KBr,ν/cm⁻¹):3254.83(m),2977.25(w),2504.68(w),1855.28(w),1564.37(s),1530.99(s),1499.61(s),1424.50(s),1322.58(s),1232.06(m),1115.73(s),1051.65(m),992.56(s),834.34(s),820.16(s),761.27(s),651.67(s),622.12(s),591.71(s)。

2.3.2 2-(4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)乙腈(2)的合成

室温下,在 50 mL 两口烧瓶中加入 4-氯-3,5-二硝基吡唑(1)(3.85 g,20 mmol),然后加入乙腈 25 mL,搅拌溶解,再加入氢氧化钾(1.18 g,21 mmol),搅拌反应 2 h,然后加入溴乙腈(2.40 g,20 mmol),加热至 60 °C,搅拌

反应 48 h,降温至室温,将反应液倒入 400 mL 冰水中搅拌 1 h,过滤,水洗,得到棕色固体 3.9 g,收率 84.8%。¹H NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:6.00(s,2H,CH₂);¹³C NMR(125 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:148.27(C₅—NO₂),142.17(C₃—NO₂),112.85(C≡N),106.18(C—Cl),42.68(CH₂);IR(KBr,ν/cm⁻¹):3384.13(m),2976.11(m),1567.46(s),1546.26(s),1515.16(s),1443.26(s),1402.77(s),1327.49(s),1204.88(s),1143.36(s),1113.80(m),1091.52(m),1064.93(s),992.89(m),958.08(s),935.61(s),883.16(s),836.03(s),778.98(s),762.55(s),749.16(s),663.76(s),624.29(s),575.46(s)。

2.3.3 (Z)-2-(4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)-N'-羟基乙酰胺(3)的合成

室温下,在 50 mL 三口烧瓶中加入 2-(4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)乙腈(2)(4.6 g,20 mmol),加入 30 mL 水,然后加入盐酸羟胺(2.1 g,30 mmol),搅拌均匀,再滴加氢氧化钠(1.2 g,30 mmol)的水溶液 5 mL,然后加热至 60 °C,搅拌反应 3 h,降温至室温,过滤,水洗,得到黄色固体 4.7 g,收率 88.8%。¹H NMR(500 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:9.35(s,1H,OH),5.82(s,2H,NH₂),5.30(s,2H,CH₂);¹³C NMR(125 MHz,DMSO-*d*₆,25 °C)δ:148.61(C₃—NO₂),147.00(NH₂),143.32

(C₅—NO₂), 106.22 (C—Cl), 54.67 (CH₂); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3600.57 (s), 3463.46 (s), 3365.05 (s), 3195.23 (s), 2967.44 (s), 2873.71 (m), 1678.56 (s), 1607.29 (s), 1561.80 (s), 1549.09 (s), 1449.45 (s), 1435.14 (s), 1360.06 (s), 1209.30 (s), 1142.11 (s), 1090.71 (s), 1065.47 (s), 963.19 (s), 921.9 (s), 879.72 (s), 794.14 (s), 753.35 (s), 679.91 (s), 630.04 (s), 567.09 (s), 550.21 (s)。

2.3.4 (Z)-2-(4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)-N-羟基乙酰亚胺氯(4)的合成

在 0 °C 下,在 100 mL 三口烧瓶中加入 (Z)-2-(4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)-N'-羟基乙酰胺(3) (2.6 g, 10 mmol), 加入 30 mL 水, 搅拌均匀, 滴加 10 mL 盐酸 (12 mol·L⁻¹), 然后滴加 10 mL NaNO₂ (1.0 g, 15 mmol) 的水溶, 搅拌 30 min, 然后升温至室温, 反应 12 h, 过滤水洗, 得到淡黄色固体 2.6 g, 收率 91.5%。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 12.38 (s, 1H, OH), 5.75 (s, 2H, CH₂); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 148.19 (C₃—NO₂), 142.03 (C₅—NO₂), 129.65 (C=N—OH), 106.05 (C—Cl), 57.00 (CH₂); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3408.89 (m), 2976.34 (m), 2894.69 (w), 1671.03 (w), 1642.31 (w), 1565.14 (s), 1543.88 (s), 1508.31 (s), 1443.99 (s), 1424.95 (s), 1289.33 (s), 1204.61 (m), 1146.65 (s), 1134.36 (s), 1092.79 (m), 1067.50 (s), 1024.39 (s), 940.35 (s), 883.19 (s), 823.00 (m), 762.08, 771.65 (s), 703.96 (s), 669.79 (s), 632.40 (s), 575.07 (s), 540.30 (s)。

2.3.5 3,4-双((4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呔咱(5)的合成

在 0 °C 下,在 50 mL 三口烧瓶中加入 (Z)-2-(4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)-N-羟基乙酰亚胺氯(4) (1.1 g, 4 mmol), 然后加入乙醚 10 mL, 搅拌均匀, 滴加 K₂CO₃ (0.3 g, 2 mmol) 的水溶液 10 mL, 保持 0~10 °C, 搅拌反应 4 h, 过滤, 水洗, 得到淡黄色固体 1.7 g, 收率 85.9%。¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 6.15 (s, 2H, CH₂—N—O₂), 5.99 (s, 2H, CH₂—N—O); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 153.01 (C=N—O₂), 149.17 (C₃—NO₂), 148.93 (C₃—NO₂), 143.38 (C₅—NO₂), 143.14 (C₅—NO₂), 110.68 (C=N—O), 107.06 (C—Cl), 106.89 (C—Cl), 50.05 (CH₂), 47.49 (CH₂); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3379.19 (m), 2976.11 (m), 1610.61 (m), 1567.98 (s), 1508.69 (s), 1444.07 (s), 1197.75 (m), 1145.26 (s), 1092.84 (s), 1054.36 (s),

962.05 (m), 885.00 (s), 774.10 (s), 761.64 (s), 747.42 (s), 668.43 (m), 617.83 (s), 590.98 (m), 560.40 (m), 550.60 (m)。

2.3.6 3,4-双((4-叠氮基-3,5-二硝基吡唑-基)甲基)-氧化呔咱的合成

室温下,在 1000 mL 单口烧瓶中加入 3,4-双((4-氯-3,5-二硝基吡唑基)甲基)-氧化呔咱(5) (0.50 g, 1 mmol), 再加入甲醇 500 mL, 搅拌溶解, 然后加入 NaN₃ (0.26 g, 4 mmol), 反应 36 h, 减压蒸馏, 水洗除去过量 NaN₃, 晾干, 为褐色粘稠状固体, 采用柱层析色谱法分离产物, 产物复杂, 提纯困难, 无法获得纯净产物, 原因可能是该反应无法进行到底, 叠氮基未完全取代, 获得的产物存在化合物 5 单侧取代或未反应的副产物等。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构及分析

将化合物 5 溶于甲醇中, 过滤后取约 2 mL 溶液置于干净的小玻璃瓶中, 于室温下静置缓慢挥发溶剂, 3 天后得到淡黄色透明针状晶体。选取尺寸为 0.22 mm×0.18 mm×0.05 mm 的晶体, 用单晶衍射仪进行结构分析。化合物 5 的晶体结构和分子在晶胞中的堆积分别示于图 1a 和图 1b。从图 1c-e 为吡唑环与呔咱环之间的二面角, 呔咱环与 4-氯-3,5-二硝基吡唑的两侧角不同, 二面角分别为 85.450° 和 70.309°, 同时, 两个吡唑环平面之间的角度为 70.032°。

化合物 5 的 CCDC deposition number 为 2013877。其晶体数据和结构优化参数以及部分键长键角数据分别列于表 1、2 中。从表 1 可以看出, 化合物 5 属于正交晶空间群 *Pbca*, 在晶胞中有 8 个分子, $a=10.1817(7)$ Å, $b=16.1917(11)$ Å, $c=21.7300(16)$ Å, $V=3582.4(4)$ Å³, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$ 在 296 K 时具有 1.836 g·cm⁻³ 的晶体密度。从表 2 可以看出吡唑环上的 C(5)—C(6)、C(6)—C(7) 的键长分别为 1.385, 1.393 Å, 呔咱环上的 C(2)—C(3) 的键长为 1.396 Å, 介于 C—C 单、双键键长 (1.5400, 1.1340 Å) 之间, 吡唑环上的 C(5)—N(3)、N(4)—C(7) 的键长分别为 1.348, 1.320 Å, 呔咱环上的 C(2)—N(1)、N(2)—C(3) 的键长分别为 1.315, 1.302 Å, 介于 C—N 单、双键键长 (1.4700, 1.2700 Å) 之间, 吡唑环上的 N(3)—N(4) 的键长为 1.347 Å, 介于 N—N 单、双键键长 (1.4500, 1.2500 Å) 之间, 表明吡唑环与呔咱环均产生了共轭效应。呔咱环上的

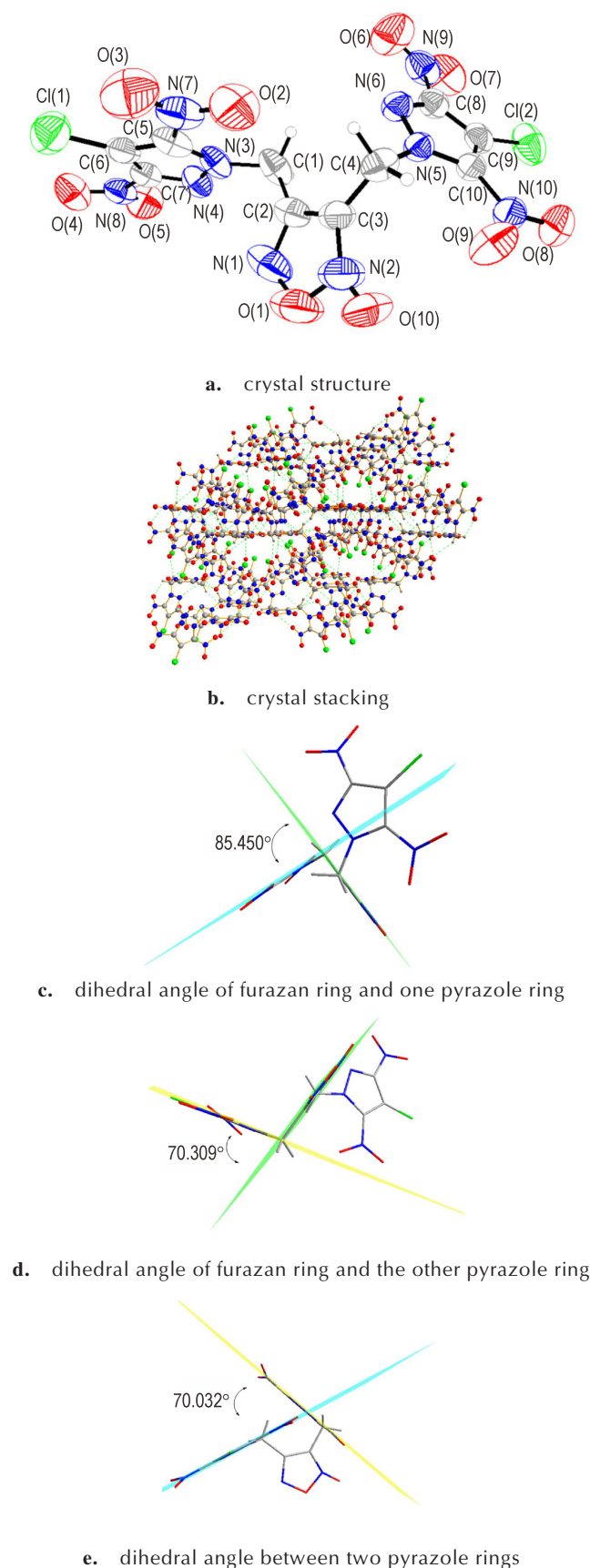


图1 化合物5的晶体结构图

Fig.1 The crystal structure of compound 5

表1 化合物5的晶体数据和结构优化参数

Table 1 The crystal data and structure optimization parameters of compound 5

parameter	value
empirical formula	$C_{10}H_4Cl_2N_{10}O_{10}$
formula mass	495.13
temperature / K	296(2)
wave length / Å	0.71073
crystal system	Orthorhombic
space group	<i>Pbca</i>
<i>a</i> / Å	10.1817(7)
<i>b</i> / Å	16.1917(11)
<i>c</i> / Å	21.7300(16)
α / (°)	90
β / (°)	90
γ / (°)	90
volume / Å ³	3582.4(4)
<i>Z</i>	8
density / g·cm ⁻³	1.836
absorption coefficient / mm ⁻¹	0.445
<i>F</i> (000)	1984
crystal size / mm ³	0.220 × 0.180 × 0.050
theta range for data collection / Å	1.874 -27.537
index ranges	-13 ≤ <i>h</i> ≤ 11, -21 ≤ <i>k</i> ≤ 20, -28 ≤ <i>l</i> ≤ 24
reflections collected	37268
independent reflections	4127 [<i>R</i> _{int} = 0.0743]
completeness to theta = 25.242°	100.0%
max. and min. transmission	0.7456 and 0.5920
refinement method	full-matrix least-squares on <i>F</i> ²
data / restraints / parameters	4127 / 37 / 299
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.082
final <i>R</i> indices [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ = 0.0748, ω <i>R</i> ₂ = 0.1581
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ = 0.1570, ω <i>R</i> ₂ = 0.1862
extinction coefficient	<i>n/a</i>
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	0.407 and -0.310

N(2)—O(10)配位键的键长为 1.093 Å, 小于NO₂中大π键的键长(1.197 Å), 可见该配位键相当稳定。C(5)—N(7)、N(3)—C(1)的键长分别为 1.432, 1.474 Å, 介于C—N单、双键键长之间, 说明吡唑环与环外硝基的N原子和亚甲基的C形成了共轭, C(1)—C(2)的键长为 1.493 Å, 介于C—C单、双键键长之间, 说明咪唑环与环外亚甲基的C形成了共轭, 使得化合物5的稳定性增强。从键角来看, C(6)—C(7)—N(4)、N(6)—C(7)—N(8)、C(6)—C(7)—N(8)的键角分别为: 114.1°、129.0°、116.8°, 三者之和接近360°, 可看出硝基上的N原子与吡唑环在一个平面内; C(1)—N(3)—C(5)、

N(4)—N(3)—C(1)、N(4)—N(3)—C(5)的键角分别为: 132.4°、116.9°、110.6°, 三者之和接近 360°, 可看出亚甲基上的 C 原子与吡唑环在一个平面内; O(10)—N(2)—O(1)、O(10)—N(2)—C(3)、O(1)—N(2)—C(3)的键角分别为: 105.9°、146.8°、107.3°, 三者之和为 360°, 可看出配位氧原子与咪唑环在一个平面内。

表 2 化合物 5 的部分化学键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and angles of compound 5

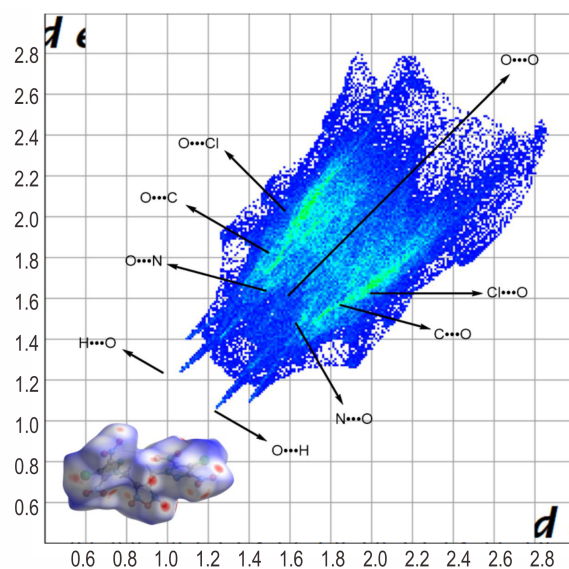
atom	bond lengths / Å	atom	bond angles / (°)
O(10A)—N(2)	1.093(8)	N(3)—C(1)—C(2)	111.5(4)
C(2)—N(1)	1.315(6)	N(5)—C(4)—C(3)	112.0(3)
C(2)—C(3)	1.396(6)	N(3)—C(5)—C(6)	109.2(4)
C(3)—N(2)	1.302(6)	N(3)—C(5)—N(7)	122.1(4)
C(5)—N(3)	1.348(6)	C(6)—C(5)—N(7)	128.7(5)
C(5)—C(6)	1.385(6)	N(4)—C(7)—C(6)	114.1(4)
C(6)—C(7)	1.393(6)	N(4)—C(7)—N(8)	116.8(4)
C(7)—N(4)	1.320(5)	C(6)—C(7)—N(8)	129.0(4)
N(1)—O(1)	1.408(6)	O(10B)—N(2)—C(3)	146.8(7)
N(2)—O(1)	1.385(6)	O(10B)—N(2)—O(1)	105.9(6)
N(3)—N(4)	1.347(5)	C(3)—N(2)—O(1)	107.3(5)
C(5)—N(7)	1.432(6)	N(4)—N(3)—C(5)	110.6(4)
N(3)—C(1)	1.474(6)	N(4)—N(3)—C(1)	116.9(4)
C(2)—C(1)	1.493(6)	C(5)—N(3)—C(1)	132.4(4)

化合物 5 的氢键列于表 3, 可以看出, 在化合物 5 的晶胞中, 存在六种分子间氢键, 亚甲基是唯一的氢供体, 氢键的受体原子是吡唑上的氮原子和四个硝基, 以及咪唑环上的配位氧原子, 氢键增加了化合物 5 的分子稳定性。用 Crystal Explorer 软件绘制化合物 5 的 Hirshfeld 表面和 2D 指纹图, 如图 2a 所示, 根据不同元素计算得到单个原子接触对化合物 5 的 Hirshfeld 表面的贡献占比, 如图 2b 所示, 其中 O—O 键对弱相互作用贡献最大, 为 19.5%。

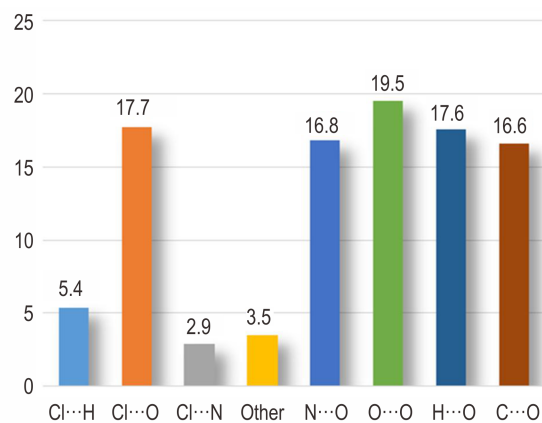
表 3 化合物 5 氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bonds lengths and angles of compound 5

D—H...A	d(D—H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<(DHA) / (°)
C(1)—H(1A)...N(6)	0.97	2.64	3.327(5)	128.4
C(1)—H(1A)...O(6)	0.97	2.63	3.096(6)	110
C(1)—H(1B)...O(10Aa)	0.97	2.41	3.331(9)	158.7
C(4)—H(4A)...O(2)	0.97	2.58	3.299(6)	131.2
C(4)—H(4A)...O(4)3	0.97	2.6	3.476(5)	151.1
C(4)—H(4B)...O(9)	0.97	2.29	2.817(5)	113



a. hydrogen bond fingerprint and distribution map



b. hydrogen bond distribution histogram

图 2 化合物 5 的氢键指纹和分布图

Fig. 2 Hydrogen bond fingerprint and distribution map of compound 5

3.2 热分解性能

采用 TG 和 DSC 对化合物 5 的热分解性能进行了测试, 结果如图 3 所示, (其中测量样品量为 0.3 mg, 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 温度为 50~400 °C, 氮气流速为 30 mL · min⁻¹)。由 TG 曲线可知, 化合物 5 的热分解可分为两个阶段, 第一阶段为 210.5~270.4 °C, 质量损失约为 83%, 第二阶段为 270.4~376 °C, 质量损失约为 16%, 整个过程质量损失约为 100%, 化合物完全分解。由 DSC 曲线可知化合物 5 的起始分解温度为 206.9 °C, 分解峰温度为 249.3 °C, 通过曲线积分计算得到化合物 5 的放热量为 580.5 J · g⁻¹。

3.3 爆速、爆压和感度

采用 Kamlet-Jacobs^[20]半经验方程计算了化合物

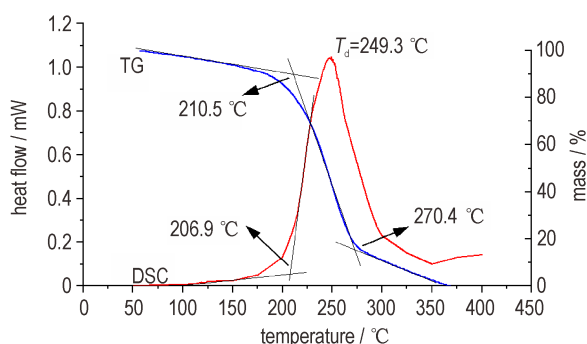


图3 化合物5的TG和DSC曲线

Fig.3 TG and DSC curves of compound 5

的爆速 D 和爆压 P :

$$D = 1.01(N\bar{M}^{1/2}Q^{1/2})^{1/2} (1 + 0.30\rho) \quad (1)$$

$$\rho = 1.558\rho^2 N\bar{M}^{1/2}Q^{1/2} \quad (2)$$

式中, D 为爆速, $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$; ρ 为爆压, GPa ; N 为每克含能化合物爆炸时所释放的气体摩尔量, $\text{mol}\cdot\text{g}^{-1}$; Q 为每克含能化合物的爆轰化学能, $\text{J}\cdot\text{g}^{-1}$; \bar{M} 为气体产物的平均摩尔质量, $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$; ρ 为其理论密度, $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

采用BAM标准方法对其进行感度测定,测得撞击感度为9 J,摩擦感度为180 N,并与环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)比较,具体数据见表4。

由表4可知,化合物5的密度为 $1.836 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 大于RDX,分解温度为 $249 \text{ }^\circ\text{C}$ 高于RDX,爆速 $8304 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 爆压 30.5 GPa 略低于RDX,撞击感度9 J摩擦感度180 N均低于HMX。可见,亚甲基的引入可降低感度;硝基的引入可以进一步提升化合物的能量密度、生成焓、爆速与爆压;氧化呋咱环的引入,可提高化合物的标准生成焓及热稳定性,改善其氧平衡。分子中的Cl可用叠氨基、氟、硝基和氨基等取代,进一步提升化合物的能量密度、爆速与爆压。

表4 化合物5的爆轰参数

Table 4 Explosion parameters of compound 5

Compound	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	T_D / $^\circ\text{C}$	D / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	IS/J	FS/N
5	1.836	249	8304	30.5	9	180
RDX ^[21]	1.816	204	8661	32.6	7.5	120
HMX ^[21]	1.905	287	9010	39.0	7.4	120

Note: ρ , Single crystal density(296 K). T_D , Thermal decomposition temperature. D , Detonation velocity. P , Detonation pressure. IS , Impact Sensitivity. FS , Friction sensitivity.

4 结论

(1) 以4-氯吡唑为原料,合成了3,4-双((4-氯-3,

5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呋咱,并通过核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热仪、热失重分析仪和单晶衍射仪对该化合物及其反应中间体的结构进行了表征。结果显示3,4-双((4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呋咱的分解温度为 $249.3 \text{ }^\circ\text{C}$,属于正交晶空间群 $Pbca$, $a=10.1817(7) \text{ \AA}$, $b=16.1917(11) \text{ \AA}$, $c=21.7300(16) \text{ \AA}$, $V=3582.4(4) \text{ \AA}^3$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$,在晶胞中有8个分子,在296 K时具有 $1.836 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的晶体密度,分子间存在六种氢键,O—O键对弱相互作用贡献最大。

(2) 3,4-双((4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呋咱的计算爆速为 $8304 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,计算爆压 30.5 GPa ,测得撞击感度为9 J,摩擦感度为180 N。可以用叠氨基、氟、硝基和氨基等取代分子中的氯,进一步提升化合物的能量密度、生成焓、爆速与爆压,在含能材料领域具有良好的应用潜力。

致谢:感谢南京理工大学陆明教授给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] ZHAO Gang, HE Chun-lin, YIN Ping, et al. Efficient construction of energetic materials via nonmetallic catalytic carbon-carbon cleavage/oxime-release-coupling reactions [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(10): 3560-3563.
- [2] ZHANG Jia-heng, Dharavath Srinivas, Mitchell Lauren A, et al. Energetic salts based on 3,5-bis(dinitromethyl)-1,2,4-triazole monoanion and dianion: controllable preparation, characterization and high Performance [J]. *J Am Chem Soc*, 2016, 138(24):7500-7503.
- [3] CAO Yu-peng, HUANG Hai-feng, LIN Xiang-yang, et al. Synthesis and properties of 5,5'-dinitramino-3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole) and its energetic salts[J]. *New J Chem*, 2018, 42(14): 11390-11395.
- [4] Qian Wang, Yanli Shao, Ming Lu. Azo1,3,4-oxadiazole as a novel building block to design high-performance energetic materials[J]. *Cryst Growth Des*, 2019, 19(2): 839-844.
- [5] 王彬,周彦水,吴敏杰,等. 3-氨基-4-偕氮胍基呋咱及其含能衍生物合成研究进展[J]. *火炸药学报*, 2018, 41(3): 213-221. WANG Bing, ZHOU Yan-shui, WU Min-jie, et al. Research progress on synthesis of 3-amino-4-aminoximiofurazan and its energetic derivatives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(3): 213-221.
- [6] TANG Yong-xing, HE Chun-lin, Mitchell Lauren A, et al. Energetic compounds consisting of 1,2,5- and 1,3,4-oxadiazole rings[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(46): 23143-23148.
- [7] 范艳洁,王伯周,周彦水,等. 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF)合成及晶体结构[J]. *含能材料*, 2009, 17(4): 385-388. FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and crystal structure of 3,3'-dicyano-4,4'-azofurazan (DCAF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 385-388.
- [8] 张俊林,肖川,翟连杰,等. 多硝基氮杂稠环化合物合成及性能

- [J]. 有机化学, 2016, 36(6): 1197-1207.
- ZHANG Jun-lin, XIAO Chuan, ZHAI Lian-jie, et al. Synthesis and properties of the fused aza-polynitrocyclic compounds [J]. *Chin J Org Chem*, 2016, 36(6): 1197-1207.
- [9] ZHANG Ji-chuan, ZHANG Jia-heng, Imler Gregory H, et al. Sodium and potassium 3, 5-dinitro-4-hydroxypyrazolate: three dimensional metal-organic frameworks as promising super-heatresistant explosives[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(10): 7628-7634.
- [10] TANG Yong-xing, Dheeraj Kumar, Shreeve Jean'ne M, Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitropyrazole fused 1, 2, 3, 4-tetrazine [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(39): 13684-13687.
- [11] Kumar Dheeraj, Imler Gregory H, Parrish Damon A, et al. N-acetonitrile functionalized nitropyrazoles: precursors to insensitive asymmetric N-methylene-C linked azoles [J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(33): 7876-7881.
- [12] ZHANG Mao-xi, Pagoria Philip F, Imler Gregory H, et al. Trimerization of 4-amino-3, 5-dinitropyrazole: formation, preparation, and characterization of 4-diazo-3, 5-bis(4-amino-3, 5-dinitropyrazol-1-yl) pyrazole (LLM-226) [J]. *J Heterocyclic Chem*, 2019, 56(3): 781-787.
- [13] DU Yao, ZHANG Ji-chuan, PENG Pan-pan, et al. Synthesis and characterization of three pyrazolate inner diazium salts: green, powerful and stable primary explosives [J]. *New J Chem*, 2017, 41(17): 9244-9249.
- [14] 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]. *Cryst Growth Des*, 2020, 20(6): 3737-3746.
- [15] Fischer Dennis, Gottfried Jennifer L, Klapotke Thomas M, et al. Synthesis and investigation of advanced energetic materials based on bispyrazolymethanes [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(52): 16132-16135.
- [16] ZHANG Man, GAO Hui-qi, LI Chuan, et al. Towards improved explosives with a high performance: N-(3, 5-dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-tetrazol-5-amine and its salts[J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(4): 1769-1777.
- [17] 张兴高, 朱慧, 张炜, 等. 呋咱类含能化合物及其在推进剂中的应用[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2006, 4(3): 1-5.
- ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, ZHANG Wei, et al. Furoxan energetic compounds and their application in propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(3): 1-5.
- [18] 李战雄, 唐松青, 欧育湘, 等. 呋咱含能衍生物合成研究进展 [J]. *含能材料*, 2002, 10(2): 59-65.
- LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, OU Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.
- [19] Aleksandrova N S, Semyakin S.S.A A, Anisimov, et al. Synthesis and some transformations of 2-[(4-aminofurazan-3-yl)-1H-1, 2, 4-triazol-5-yl] acetic acid derivatives [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2018, 67(11): 2035-2043.
- [20] Lee Chengteh, Yang Wei-tao, Parr Robert G. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B Condensed Matter*, 1988, 37(2): 785-789.
- [21] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展 [J]. *火炸药学报*, 2005, 28(4): 9-13.
- HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.

Synthesis, Characterization and Crystal structure of 3,4-Bis((4-chloro-3,5-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)methyl)-furoxan

ZHU Ying-zhi, YANG Feng, XU Yuan-gang, ZHOU Xin-li, LU Ming

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210014, China)

Abstract: A new high-energy compound 3,4-bis((4-chloro-3,5-dinitro-1H-pyrazol-1-yl)methyl)-furoxan was synthesized by using 4-chloropyrazole as raw material, and its single crystal was obtained by solvent evaporation. The structures of this compound and its intermediates were characterized by ^1H and ^{13}C NMR, FT-IR, DSC and TG, and the crystal structure of the product was characterized by X-ray single crystal diffraction. Results show that the compound belongs to the orthorhombic space group $Pbca$, $a=10.1817(7)$ Å, $b=16.1917(11)$ Å, $c=21.7300(16)$ Å, $V=3582.4(4)$ Å³, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $Z=8$, $D_c=1.836$ g·cm⁻³. The Kamlet-Jacobs semi-empirical equation was used to predict the explosion velocity of 8304 m·s⁻¹ and the explosion pressure of 30.5 GPa. The sensitivities of this compound were measured by the BAM standard method, and the measured impact sensitivity is 9 J and the friction sensitivity is 180 N.

Key words: high energy density material; pyrazole compound; synthesis; crystal structure; detonation velocity; detonation pressure

CLC number: TJ55; O64; O741

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020304

(责编: 姜梅)