

# Синтез, кристаллическая структура и термостабильность 1-(1-амино-2,2-динитроэтил)-3,5-диметил- 4,5-дигидро-1*H*-пиразол-5-ола

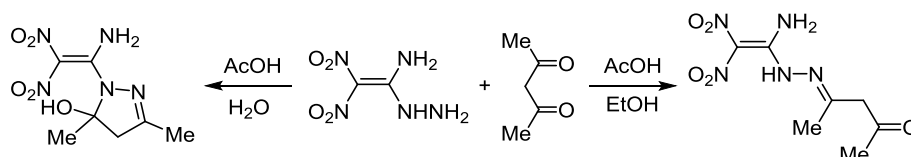
Тяньхун Джоу<sup>1</sup>, Сяогэ Гуань<sup>1</sup>, Канжень Сю<sup>1,2\*</sup>, Джирон Сон<sup>1</sup>, Фенци Джао<sup>3</sup>

<sup>1</sup> Факультет химической инженерии, Северо-Западный университет,  
Сиань 710069, КНР; e-mail: xukz@nwnu.edu.cn

<sup>2</sup> Факультет электроники и вычислительной техники, Миссурийский университет,  
Колумбия 65211, США

<sup>3</sup> Сианьский научно-исследовательский институт химии,  
Сиань 710065, КНР; e-mail: zhaofqi@163.com

Поступило 7.12.2016  
Принято 14.02.2017



Синтезировано новое производное 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена, 1-(1-амино-2,2-динитроэтил)-3,5-диметил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-5-ол, и изучены его температурные характеристики с применением методов дифференциальной сканирующей калориметрии и ТГ/ДТГ.

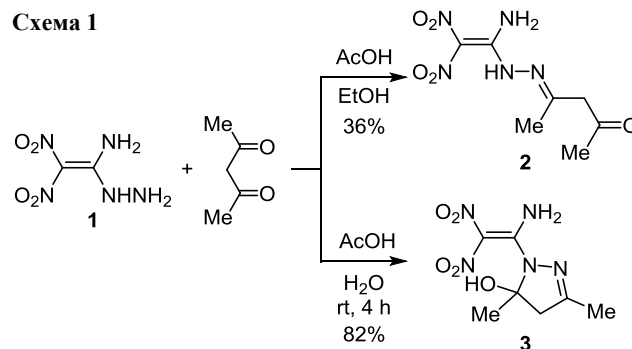
**Ключевые слова:** 1-(1-амино-2,2-динитроэтил)-3,5-диметил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-5-ол, 1-амино-1-гидразино-2,2-динитроэтилен, 1,1-диамино-2,2-динитроэтилен, кристаллическая структура, синтез.

1,1-Диамино-2,2-динитроэтилен как новое малочувствительное энергоёмкое соединение считается перспективным для применения в качестве компонента малочувствительных боеприпасов и твердых ракетных топлив.<sup>1,2</sup> 1-Амино-1-гидразино-2,2-динитроэтилен (**1**) как продукт нуклеофильного замещения 1,1-диамино-2,2-динитроэтилена<sup>3</sup> был предметом повышенного внимания благодаря особому строению,<sup>4</sup> где в нитроенаминную структуру включен амингидразиновый фрагмент. Для соединения **1** были описаны реакции образования солей, координирования, нуклеофильного замещения, ацилирования и электрофильного присоединения.<sup>5,6</sup> В результате из соединения **1** как из исходного материала были синтезированы 3-динитрометил-1,2,4-триазол, 3-динитрометил-1,2,4-триазин, 5-(динитрометилен)-4,5-дигидро-1*H*-тетразол, 1-амино-1-карбамино-2,2-динитроэтилен и 2-амино-1,1-динитро-7-оксо-3,4-диазоокта-2,4-диен.<sup>7,8</sup>

Астратьев и др. описали получение 2-амино-1,1-динитро-7-оксо-3,4-диазоокта-2,4-диена (**2**) с выходом 36% по реакции соединения **1** и ацетилацетона в этанольном растворе в присутствии уксусной кислоты в качестве катализатора (схема 1).<sup>8</sup> Однако мы провели эту реакцию в воде и неожиданно получили новый

циклический продукт, 1-(1-амино-2,2-динитроэтил)-3,5-диметил-4,5-дигидро-1*H*-пиразол-5-ол (**3**), с выходом 82%. Изменение молярного соотношения реагентов и температуры реакции не повлияло на направление реакции. Это показывает, что растворитель является решающим фактором, и, возможно, соединение **2** является интермедиатом в синтезе пиразола **3**. Поскольку вода более полярная, чем этанол, она сильнее активирует нуклеофильный атом азота группы NH для атаки атома углерода карбонильной группы,<sup>9</sup> то есть в среде этанола реакция останавливается на стадии образования линейного соединения **2**, а в воде происходит циклизация, приводящая к соединению **3**.

Схема 1



Перевод с английского.

Соединение **3** кристаллизуется в триклинную кристаллическую систему с пространственной группой P-1. Каждая элементарная ячейка включает две молекулы. Соединение имеет асимметричную структуру, как показано на рис. 1. Пятичленный гетероцикл и прилегающая аминогруппа практически копланарны, а наибольшее отклонение от плоскости представлено торсионным углом N(5)–N(4)–C(5)–C(4) (8.13°). Однако амино(гетерил)метиленовые и динитрометиленовые фрагменты лежат в практически взаимоперпендикулярных плоскостях (неводородные атомы) с торсионными углами N(1)–C(1)–C(2)–N(3) (–93.70°), N(2)–C(1)–C(2)–N(3) (95.17°), N(1)–C(1)–C(2)–N(4) (87.36°), N(2)–C(1)–C(2)–N(4) (–83.78°). А пересечение двух близких ортогональных плоскостей является связью C(1)–C(2). Аналогично молекула соединения **1** в кристалле имеет две полностью перпендикулярные плоскости (содержащие группы H<sub>2</sub>NCNHNH<sub>2</sub> и C(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>), а пересечение двух плоскостей также совпадает со связью C=C.<sup>3c</sup> Однако в молекуле 5-(динитрометиленден)-4,5-дигидро-1H-тетразола, производном соединения **1**, содержащей гетероциклический заместитель, все неводородные атомы находятся почти в одной плоскости, а четыре атома азота тетразольного цикла и две нитрогруппы полностью симметричны.<sup>7b</sup> Являясь типичным нитроенамином, соединение **3** должно иметь резонансную структуру **3'** (рис. 2), обеспечивающую сокращение связей C(1)–C(2) (1.477 Å) и C(2)–N(4) (1.324 Å), в сравнении со стандартными длинами связей C–C (1.54 Å), C=C (1.34 Å), C–N (1.48 Å) и C=N (1.29 Å). Более того, длина связи C(1)–C(2) (1.477 Å) меньше, чем длина стандартной одинарной связи C–C (1.530 Å), но больше, чем длина двойной связи C=C. Длины связей C(2)–N(3) и C(2)–N(4) составляют 1.299 и 1.3274 Å, что несомненно короче одинарной связи C–N. Это обстоятельство указывает на влияние эффекта сопряжения на связях C(1)–C(2), C(2)–N(3) и C(2)–N(4). Эффект сопряжения также проявляется в соединении **1**.<sup>3c</sup> В соединении **3** также имеется сопряжение в пятичленном гетероцикле; длины связей составляют C(3)–N(5) (1.283 Å) и N(4)–N(5) (1.407 Å) (стандартная длина связи N=N 1.25 Å).

Каждый минимально несимметричный элемент соединения **3** соединен с другими элементами шестью водородными связями (рис. 3, табл. 1). Эти водородные связи приводят к образованию двумерной бесконечной цепочки. Между тем, каждая цепочка независима. Взаимодействия по водородным связям между цепочками отсутствуют, к устойчивой трех-

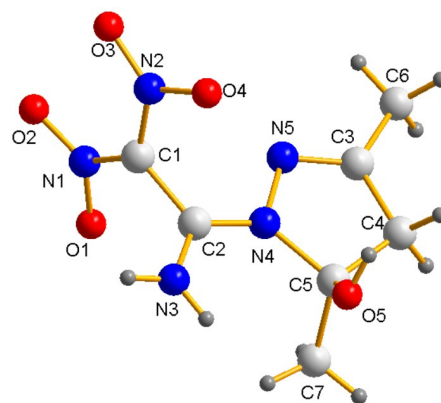


Рисунок 1. Молекулярная структура соединения **3**, согласно рентгеноструктурному анализу.

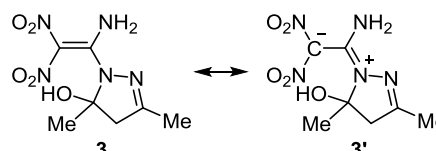


Рисунок 2. Резонансные структуры соединения **3**.

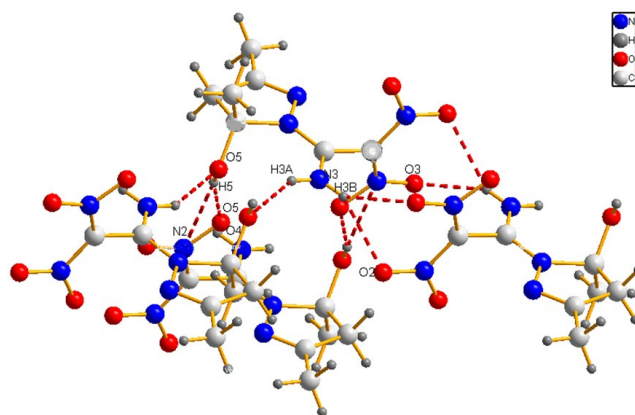


Рисунок 3. 2D цепочка молекул соединения **3**.

мерной упаковке кристалла приводят именно ван-дер-ваальсовы силы.

Стандартные кривые дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и ТГ/ДТГ показывают, что для соединения **3** имеется только один очевидный участок экзотермического разложения. Экстраполированная начальная температура ( $T_c$ ), максимальная температура ( $T_p$ ) и энтальпия разложения ( $\Delta H$ ) составляют соответственно 168.6°C, 167.0°C и –1161 Дж/г при скорости нагрева 10.0 °C/мин. ТГ/ДТГ при 145–235 °C

Таблица 1. Характеристики водородных связей в кристалле соединения **3**

D–H...A	$d(D-H)$ , Å	$d(H...A)$ , Å	$d(D...A)$ , Å	$\angle(DHA)$ , град.	Преобразования симметрии
N(3)–H(3A)...O(5)#1	0.86	2.081	2.844	147.50	–x, –y + 1, –z + 2
N(3)–H(3A)...O(5)	0.86	2.385	2.896	118.56	-
N(3)–H(3B)...O(3)#2	0.86	2.192	2.974	151.15	–x + 1, –y + 2, –z + 2
N(3)–H(3B)...O(2)#2	0.86	2.444	3.115	135.37	–x + 1, –y + 2, –z + 2
O(5)–H(5)...O(4)#3	0.82	1.874	2.675	165.20	–x + 1, –y + 1, –z + 2
O(5)–H(5)...N(2)#3	0.82	2.656	3.433	158.68	–x + 1, –y + 1, –z + 2

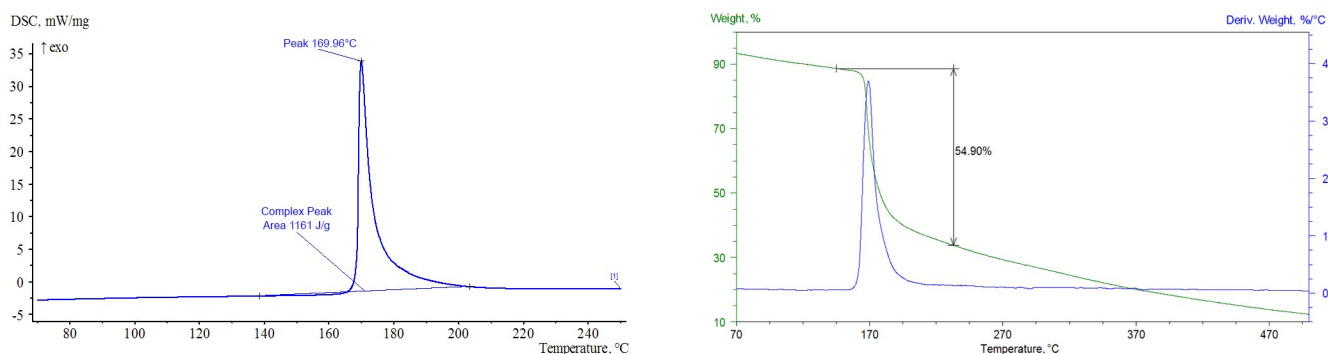


Рисунок 4. Кривые ДСК и ТГ/ДТГ соединения **3** при скорости нагрева 10.0 °С/мин.

происходит с потерей 54.9% массы. Графики разложения соединений **3** и **1** заметно отличаются; у последнего имеется два участка экзотермического разложения, а максимальные температуры для двух стадий составляют соответственно 117.9 и 137.6 °С при скорости нагрева 10.0 °С/мин.<sup>10</sup> Это показывает, что термическая стабильность соединения **3** выше, чем соединения **1**. Хотя пиразолиновый цикл в соединении **3** не является ароматически стабилизированным, оно более стабильно, чем его предшественник с аминогидразиновым фрагментом, соединение **2**.<sup>3a</sup> Тем не менее видно, что 1-амино-2,2-динитроэтиленовая часть все еще играет важную роль в качестве эксплозифорной группы соединения **3**. На это указывает большой экзотермический пик на кривой ДСК, несмотря на введение "балластного" диметилпиразолильного фрагмента.

Кажущаяся энергия активации ( $E$ ) и экспоненциальная константа ( $A$ ) экзотермической реакции разложения соединения **3** были определены с применением метода множественного нагрева. Экстраполированная начальная температура, максимальная температура и кинетические параметры, установленные по кривым ДСК при различных скоростях нагрева ( $\beta$ ), приведены в табл. 2. Значение кажущейся энергии активации, определенное по методу Киссинджера ( $E_K$ ),<sup>11a</sup> хорошо согласуется со значением, полученным по методу Озавы ( $E_O$ ),<sup>11b</sup> и соответствующие коэффициенты линейной корреляции ( $r_K$  и  $r_O$ ) очень близки к 1. Это показывает, что результат достоверный. Кроме того, кажущаяся энергия активации реакции экзотермического разложения является низкой, значит соединение **3** легко разлагается при температуре выше 150 °С.

Самоускоряющаяся температура разложения ( $T_{SADT}$ ) и критическая температура термического взрыва ( $T_b$ )

Таблица 2. Величины  $T_c$ ,  $T_p$  и кинетические параметры соединения **3**, определенные по кривым ДСК при различных скоростях нагрева ( $\beta$ )

$\beta$ , °С/мин	$T_c$ , °С	$T_p$ , °С	$E_K$ , кДж/моль	$\log A$ , с <sup>-1</sup>	$r_K$	$E_O$ , кДж/моль	$r_O$
5.0	163.26	164.58					
7.5	166.39	167.79					
10.0	168.62	169.95	187.7 ± 6.4	20.40	0.9982	185.5 ± 6.3	0.9984
12.5	170.36	171.89					
15.0	172.11	173.88					

являются двумя важными параметрами, необходимыми для обеспечения безопасного хранения и технологических операций для энергоемких материалов и для оценки их термической стабильности.  $T_{SADT}$  и  $T_b$  могут быть получены из уравнений (1) и (2).<sup>12</sup>  $T_{e0}$  определяется по уравнению (1) при  $\beta \rightarrow 0$ .<sup>12</sup>  $T_{SADT}$  и  $T_b$  для соединения **3** составляют 152.4 и 162.4 °С соответственно, что намного превышает соответствующие значения для соединения **1** (90.8 и 98.2 °С).<sup>10</sup>

$$T_{SADT} = T_{e0} = T_{ci} - n\beta_i - m\beta_i^2 \quad i=1-5, \quad (1)$$

$$T_b = \frac{E_O - \sqrt{E_O^2 - 4E_O R T_{e0}}}{2R}, \quad (2)$$

где  $n$  и  $m$  – коэффициенты,  $T_{e0}$  – это  $T_c$  при  $\beta \rightarrow 0$ ,  $E_O$  – кажущаяся энергия активации, определенная по методу Озавы,  $R$  – газовая постоянная

Чувствительность к удару соединения **3** составила >13.5 Дж, то есть соединение **3** намного менее чувствительно, чем соединение **1** (чувствительность к удару >2.5 Дж<sup>13</sup>), которое может самопроизвольно воспламениться и взрываться при температуре окружающей среды. Последнее очень чувствительно из-за гидразиновой группы, но чувствительность значительно уменьшается путем превращения этой группы в пятичленный цикл. Чувствительность к удару соединения **3** близка TNT (>15 Дж), но значительно меньше, чем у RDX и HMX (>7.4 Дж для обоих веществ).<sup>1b</sup>

Таким образом, нами осуществлен синтез нового энергоемкого соединения, 1-(1-амино-2,2-динитроэтил)-3,5-диметил-4,5-дигидро-1H-пиразол-5-ола, с использованием воды в качестве растворителя. Полярность растворителя, по-видимому, является решающим фактором для успеха реакции. Как и в менее стабильном 1-амино-1-гидразино-2,2-динитроэтилене, 1-амино-2,2-динитроэтиленовый фрагмент играет роль эксплозифорного фрагмента. Настоящая работа будет способствовать исследованию 1,1-диамино-2,2-динитроэтиленовых производных.

### Экспериментальная часть

ИК спектры записаны на спектрометре Thermo Nicolet NEXUS870 в КВр. Спектр ЯМР <sup>1</sup>H зарегистрирован на спектрометре Bruker Avance 400 (400 МГц) в ДМСО-*d*<sub>6</sub> с внутренним стандартом ТМС, а спектр ЯМР <sup>13</sup>C – на спектрометре Jeol Ecsz600R (600 МГц) в

ДМСО- $d_6$  с сигналом растворителя ( $\delta$  39.6 м. д.) в качестве эталона. Элементный анализ проведен на элементном анализаторе Vario EL III. ДСК проведена на аппаратуре Netzsch DSC200F3. Используемые скорости нагрева: 5.0, 7.5, 10.0, 12.5 и 15.0 °C/мин от температуры окружающей среды до 380 °C. ТГ/ДТГ исследования проведены с применением прибора TA Instruments SDT-Q600. Скорость нагрева 10.0 °C/мин от температуры окружающей среды до 400 °C. Чувствительность к удару определена с использованием инструмента измерения чувствительности к ударным воздействиям ZBL-B (Начен, Пекин, КНР). Вес падающего молота – 1.5 кг. Угол поворота и манометрическое давление – 50° и 0.6 МПа. Масса образца, используемого в каждом испытании, около 30 мг. Соединение **1** получено в соответствии с опубликованной процедурой.<sup>3c</sup>

**Внимание!** Соединение **1** является опасным и может самовоспламениться или взрываться при хранении при комнатной температуре.<sup>13</sup>

**1-(1-Амино-2,2-динитроэтил)-3,5-диметил-4,5-дигидро-1H-пирозол-5-ол (3).** К раствору 0.69 г (4.2 моль) соединения **1** в 10 мл воды по каплям добавляют 0.43 мл (4.2 ммоль) ацетилацетона и 0.2 мл (3.5 ммоль) уксусной кислоты, реакцию смесь перемешивают при комнатной температуре в течение 4 ч, полученный желтый осадок отфильтровывают, тщательно промывают водой, этанолом и диэтиловым эфиром, затем сушат при 60 °C. Выход 0.56 г (82%). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3332, 3197, 1674, 1605, 1531, 1438, 1266, 1144, 731. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д. ( $J$ , Гц): 9.55 (1H, с, OH); 9.20 (2H, с, NH<sub>2</sub>); 3.32 (3H, с, CH<sub>3</sub>); 2.16–2.14 (2H, м, CH<sub>2</sub>); 1.43 (3H, с, CH<sub>3</sub>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 167.3; 151.8; 124.7; 95.7; 52.6; 26.1; 17.2. Найдено, %: C 34.42; H 4.26; N 28.37. C<sub>7</sub>H<sub>11</sub>N<sub>5</sub>O<sub>5</sub>. Вычислено, %: C 34.29; H 4.49; N 28.57.

**Рентгеноструктурное исследование соединения 3.** Монокристаллы соединения **3** получены в воде методом выпаривания растворителя при температуре окружающей среды. Рентгеноструктурное исследование монокристаллы соединения **3** проведено на рентгеновском дифрактометре Bruker Smart Apex CCD с графитовым монохроматором; излучение MoK $\alpha$  ( $\lambda$  0.071073 нм). Структура расшифрована прямым методом (программное обеспечение SHELXTL-97) и уточнена МНК на основе блоковой матрицы на  $F^2$  с анизотропными тепловыми параметрами для всех неводородных атомов.<sup>14</sup> Положения атомов водорода определены в соответствии с теоретическими моделями. Кристаллографические данные для соединения **3** депонированы в Кембриджском банке структурных данных (депонент CCDC 1516109).

*Настоящая работа поддерживается Национальным фондом естественных наук Китая (21673178) и Стипендиальным советом Китая (201606975010).*

#### Список литературы

- (a) Latypov, N. V.; Bergman, J.; Langlet, A.; Wellmar, U.; Bemm, U. *Tetrahedron* **1998**, *54*, 11525. (b) Tian, Y. D.; Zhao, F. Q.; Liu, J. H. *Handbook of Energetic Materials and the Related Compounds* [In Chinese]; National Defense Industry Press: Beijing, 2011, p. 135.
- (a) Bemm, U.; Östmark, H. *Acta Crystallogr., Sect. C: Cryst. Struct. Commun.* **1998**, *54*, 1997. (b) Cai, H. Q.; Shu, Y. J.; Huang, H.; Cheng, B. B.; Li, J. S. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 4369. (c) Cai, H. Q.; Shu, Y. J.; Yu, W. F.; Li, J. S.; Cheng, B. B. *Acta Chim. Sin.* **2004**, *62*, 295. (d) Trzciński, W. A.; Cudzilo, S.; Chyłek, Z.; Szymańczyk, L. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *157*, 605. (e) Anniyappan, M.; Talawar, M. B.; Gore, G. M.; Venugopalan, S.; Gandhe, B. R. *J. Hazard. Mater.* **2006**, *137*, 812. (f) Hervé, G.; Jacob, G.; Latypov, N. *Tetrahedron* **2005**, *61*, 6743. (g) Hervé, G.; Jacob, G.; Latypov, N. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 953. (h) Evers, J.; Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Oehlinger, G.; Welch, J. *Inorg. Chem.* **2006**, *45*, 4996. (i) Zerilli, F. J.; Kuklja, M. M. *J. Phys. Chem. A* **2006**, *110*, 5173. (j) Fan, X. Z.; Li, J. Z.; Liu, Z. R. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 13291. (k) Xu, K. Z.; Zuo, X. G.; Zhang, H.; Wang, M.; Song, J. R.; Zhao, F. Q. *Chin. J. Inorg. Chem.* **2011**, 2257. (l) Majano, G.; Mintova, S.; Bein, T.; Klapötke, T. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, *111*, 6694. (m) Crawford, M.-J.; Evers, J.; Göbel, M.; Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Oehlinger, G.; Welch, J. M. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2007**, *32*, 478. (n) Kimmel, A. V.; Sushko, P. V.; Shluger, A. L.; Kuklja, M. M. *J. Phys. Chem. A* **2008**, *112*, 4496. (o) Zerilli, F. J.; Kuklja, M. M. *J. Phys. Chem. A* **2007**, *111*, 1721. (p) Xu, K. Z.; Song, J. R.; Zhao, F. Q.; Cao, Z.; Ma, H. X.; Hu, R. Z.; Gao, H. X.; Huang, J. *Acta Chim. Sin.* **2007**, *65*, 2827. (q) Buszewski, B.; Michel, M.; Cudzilo, S.; Chyłek, Z. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 1051. (r) Zhou, T. H.; Wang, X. H.; Xu, K. Z.; Song, J. R.; Zhao, F. Q. *Inorg. Chim. Acta* **2016**, *453*, 149.
- (a) Qiu, Q. Q.; Yang, X.; Xu, K. Z.; Gao, Z.; Song, J. R.; Yang, S. H.; Zhao, F. Q. *Inorg. Chim. Acta* **2013**, *405*, 356. (b) Bellamy, A. J.; Latypov, N. V.; Goede, P. *J. Chem. Res.* **2002**, 257. (c) Chang, C. R.; Xu, K. Z.; Song, J. R.; Yan, B.; Ma, H. X.; Gao, H. X.; Zhao, F. Q. *Acta Chim. Sin.* **2008**, *66*, 1399.
- (a) Xu, K. Z.; Zhao, F. Q.; Song, J. R.; Ren, X. L.; Gao, H. X.; Xu, S. Y.; Hu, R. Z. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2009**, *30*, 2259. (b) Gao, B.; Wu, P.; Huang, B.; Wang, J.; Qiao, Z. Y.; Yang, G. C.; Nie, F. D. *New J. Chem.* **2014**, *38*, 2334. (c) Averkiev, B. B.; Dreger, Z. A.; Chaudhuri, S. *J. Phys. Chem. A* **2014**, *118*, 10002.
- Garg, S.; Gao, H. X.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 390.
- (a) Vo, T. T.; Zhang, J. H.; Parrish, D. A.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, *135*, 11787. (b) Bellamy, A. J. *Struct. Bond.* **2007**, *125*, 1.
- (a) Gao, H. X.; Shreeve, J. M. *RSC Adv.* **2016**, *6*, 56271. (b) She, J. N.; Xu, G. S.; Zhang, H.; Huang, J.; Diao, F. Q.; Song, J. R. *Acta Chim. Sinica* **2009**, *67*, 2645. (c) Zhang, Y.; Sun, Q.; Xu, K. Z.; Song, J. R.; Zhao, F. Q. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2016**, *41*, 35.
- Astrat'ev, A.; Dashko, D.; Stepanov, A. *Proceedings of the 14th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, April 13–15, 2011*; University of Pardubice: Pardubice, 2011, Part 2, p. 469.
- (a) He, F.; Xu, K. Z.; Zhang, H.; Qiu, Q. Q.; Song, J. R.; Zhao, F. Q. *J. Coord. Chem.* **2013**, *66*, 845. (b) Zhou, T. H.; Li, Y. F.; Xu, K. Z.; Song, J. R.; Zhao, F. Q. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 168. (c) Qiu, Q. Q.; Xu, K. Z.; Yang, S. H.; Gao, Z.; Zhang, H.; Song, J. R.; Zhao, F. Q. *J. Solid State Chem.* **2013**, *205*, 205.
- Xu, K. Z.; Zhao, F. Q.; Song, J. R.; Chang, C. R.; Li, M.; Wang, Y. Y.; Hu, R. Z. *Chin. J. Chem.* **2009**, *27*, 665.
- (a) Kissinger, H. E. *Anal. Chem.* **1957**, *29*, 1702. (b) Ozawa, T. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1965**, *38*, 1881.
- Zhang, T. L.; Hu, R. Z.; Xie, Y.; Li, F. P. *Thermochim. Acta* **1994**, *244*, 171.
- Bellamy, A. J.; Contini, A. E.; Latypov, N. V. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2008**, *33*, 87.
- Sheldrick, G. M. *Acta Crystallogr., Sect. A: Found. Crystallogr.* **2008**, *A64*, 112.