

文章编号: 1006-9941(2012)06-0812-02

3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪的晶体结构

孙谋¹, 张建国¹, 冯金玲¹, 吴金婷¹, 张同来¹, 舒远杰²

(1. 北京理工大学爆炸科学与技术国家实验室, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 采用 NO₂ 氧化 3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(BDT) 制备了 3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪(BT), 在无水乙醇中用缓慢蒸发法培养了其单晶, 用 X 射线衍射分析确定了其晶体结构。结果表明, 分子属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, 晶体学参数为 $a=1.096$ nm, $b=1.651$ nm, $c=0.714$ nm, $\beta=103.895(4)^\circ$, $Z=4$ 。

关键词: 物理化学; 3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪; 合成; 晶体结构**中图分类号:** TJ55; O64**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.032

1 引言

高氮杂环含能化合物是近年来发展起来的一类具有良好应用前景的新型含能材料^[1-2]。研究的热点主要包括五元氮杂环(四唑、三唑、咪唑)和六元氮杂环(四嗪、三嗪)系列化合物。3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪(BT)是合成四嗪类含能化合物的重要中间体^[1], 同时也可以作为关键前驱体或配体制备一系列四嗪类含能离子盐或含能配合物。因此, 深入分析其晶体结构就显得尤为重要。本实验主要培养了 BT 的单晶, 根据 X 射线单晶衍射仪对其结构进行了分析, 为后续均四嗪类物质的研究奠定了良好的实验基础。

2 实验部分

3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(BDT)按照文献报道^[3]自制, 浓盐酸、亚硝酸钠、*N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为分析纯。

BT 的合成制备: 称取 BDT (27.2 g, 0.1 mol) 溶于 150 mL NMP 中, 不断通入盐酸与 NaNO₂ 反应所产生的 NO₂ 气体, 充分搅拌 4 h 后结束反应。抽滤, 洗涤, 干燥, 得红色固体 20.3 g, 产率为 75%。

收稿日期: 2012-06-08; **修回日期:** 2012-06-15**基金项目:** 国家自然科学基金资助(No. 10776002), 爆炸科学与技术国家重点实验室(No. ZDKT12-03, No. QNKT11-06), 新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-09-0051)**作者简介:** 孙谋(1987-), 男, 硕士生, 主要从事高氮含能化合物研究。e-mail: sunmou_bit@163.com**通讯联系人:** 张建国(1974-), 男, 教授, 主要从事含能材料理论与试验研究。e-mail: zhangjianguobit@yahoo.com.cn

3 结果与讨论

3.1 BT 晶体结构确定

取适量 BT 固体溶解于无水乙醇中, 于室温下置于培养箱中, 缓慢挥发 7 d, 得到可用于结构测定的红色片状单晶。使用 Rigaku-AFC10/Saturn 724⁺ CCD 面探 X 射线单晶衍射仪, 晶体结构的解析使用 SHELXS-97^[4] 程序完成, 结构优化由 SHELXL97^[5] 程序完成。BT 晶体的晶体学参数和结构优化参数见表 1。

表 1 BT 的晶体学参数和结构优化参数**Table 1** Crystal parameters and refinement of BT

crystal parameters	
C ₁₂ H ₁₄ N ₈	$a=1.096$ nm
$M_r=270.31$ g·mol ⁻¹	$b=1.651$ nm
$T=93(2)$ K	$c=0.714$ nm
monoclinic	$\beta=103.895(4)^\circ$
$P2_1/c$	$V=1.253$ nm ³
$Z=4$	$D_c=1.433$ g·cm ⁻³
data collection and refinement	
2200 independent reflections	$R_1=0.1363$, $wR_2=0.3708$
$-16 \leq h \leq 16$, $-14 \leq k \leq 10$, $-11 \leq l \leq 10$	$\Delta\rho_{\max}=1.126$ e·Å ⁻³
$\theta=3.19^\circ \sim 27.50^\circ$	$\Delta\rho_{\min}=-0.525$ e·Å ⁻³
$S=0.999$	$\mu(\text{MoK}\alpha)=0.097$ mm ⁻¹

3.2 BT 晶体结构分析与讨论

BT 分子属单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=1.096$ nm, $b=1.651$ nm, $c=0.714$ nm, $\beta=103.895(4)^\circ$, $Z=4$ 。其分子结构如图 1 所示, BT 分子中两个吡唑分子分居四嗪环的两侧, 空间位阻影响较小, 因此四嗪环和吡唑分子基本保持原来的特点。受四嗪环中 $\pi-\pi$ 共轭影响, 分子中键长键角均有不同程度的变化。四嗪环中

N(2)—N(3)和N(4)—N(12)的键长分别为0.133 nm和0.134 nm,接近于N=N键长;四嗪环中C—N键长在0.131~0.135 nm范围,介于N=C和N—C键长之间。吡唑环与四嗪环间的双键存在 $\rho-\pi$ 共轭作用,导致四嗪环中被取代位置的键角N(2)—C(7)—N(12)和C(3)—C(12)—N(4)增大为126.9°和126.4°,四嗪环中其它的键角均略低于120°。同样,吡唑环中键角N(1)—C(1)—C(18)、N(1)—C(15)—C(11)、C(5)—C(9)—N(5)和N(5)—C(2)—C(19)的值比正五元环的内角108°增大3.7°~4.6°,吡唑环中其它键角则有1.2°~4.0°的减幅。

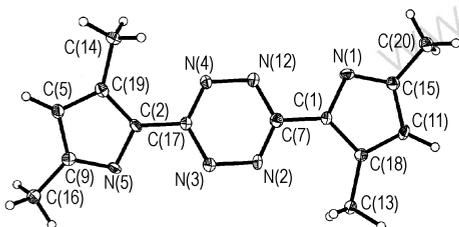


图1 BT的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of BT

BT分子中四嗪环上各原子和C(1)、C(2)基本处于同一平面,N(1)稍偏离四嗪环平面,N(5)所在的吡唑环扭曲程度相对较大。四嗪环和两个吡唑环所构成的平面P1、P2和P3的方程分别为:

$$0.1722x + 0.0518y - 0.9837z = -5.9946,$$

$$0.0971x + 0.0149y + 0.9952z = 5.9218,$$

$$0.2789x - 0.2549y - 0.9259z = -4.2689.$$

平面P1P2、P1P3和P2P3之间的夹角分别为5.79°、31.84°和26.09°。从分子的晶胞堆积图(图2)可以看出,BT分子中存在两类氢键。第一类为吡唑环上的甲基C(14)—H(14)与同侧的四嗪环上的N(4)形成的分子内氢键C(14)—H(14)B...N(4),其键长为0.295 nm,它与分子中相邻的化学键连接成了相对稳定的六元环结构。这类氢键连接相邻的分子构成2D层状结构;相邻两层的分子呈反向排列,第二类氢键分

子间氢键C(5)—H(5)...N(1)的存在,连接分子中的2D层构成3D超分子网络拓扑结构,在空间无限延伸。

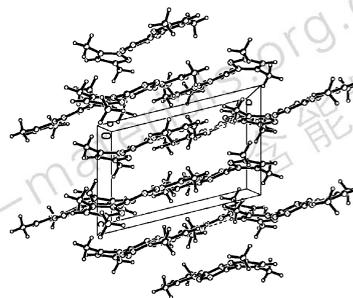


图2 BT沿a轴方向的晶胞堆积图

Fig.2 Packing view of BT along a axis direction

4 结论

通过氧化3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2-二氢-1,2,4,5-四嗪(BDT)合成出3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪(BT),并培养了单晶,确定了其晶体结构。分子属于单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群, $a=1.096$ nm, $b=1.651$ nm, $c=0.714$ nm, $\beta=103.895(4)^\circ$, $Z=4$ 。BT分子内氢键形成多个六元环,增强了分子的稳定性;分子间氢键连接相邻的分子构成二维层状结构,进而二维结构相互连接形成三维超分子拓扑结构。

参考文献:

- [1] 冯金玲,张建国,王昆. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的晶体结构及理论研究[J]. 高等学校化学学报, 2011(7): 1519-1925. Feng J L, Zhang J G, Wang K, Zhang T L. Crystal structure and theoretical studies of 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2011(7): 1519-1925.
- [2] Shreeve J M, Gao H X, Wang R H. 3-Amino-6-nitroamino-tetrazine (ANAT)-based energetic salts[J]. *Chem Commun*, 2006, 38: 4007-4009.
- [3] Tutak M, Disli A, Alicilar A. Monochlorotetrazinyl reactive dyes: Synthesis and characterization[J]. *Asian Journal of Chemistry*, 2009, 21: 6513-6524.
- [4] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for the Solution of Crystal Structure[M]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [5] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for the Refining of Crystal Structure[M]. University of Göttingen, Germany, 1997.

Crystal Structure of 3,6-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine

SUN Mou¹, ZHANG Jian-guo¹, FENG Jin-ling¹, WU Jin-ting¹, ZHANG Tong-lai¹, SHU Yuan-jie²

(1. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: 3,6-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine (BT) was prepared by oxidation of 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine (BDT) with NO_2 . The single crystal was cultured in anhydrous alcohol using slow evaporation method, and was determined by X-ray diffraction analysis. The molecule belongs to monoclinic system, space group $P_2(1)/c$, with crystal parameters of $a=1.096$ nm, $b=1.651$ nm, $c=0.714$ nm, $\beta=103.895(4)^\circ$, $Z=4$.

Key words: physical chemistry; 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine; synthesis; crystal structure

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.032