

文章编号: 1006-9941(2024)06-0584-07

3-(1*H*-四唑)-7-(三氟甲基)-1,2,4-三唑[5,1-*c*]-1,2,4-三嗪-4-氨基的制备及性能

张荣政, 陆明, 许元刚

(南京理工大学 化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以5-(三氟甲基)-1,2,4-三唑-3-胺为原料, 两步合成了一种含氟稠环含能化合物3-(1*H*-四唑)-7-(三氟甲基)-1,2,4-三唑[5,1-*c*]-1,2,4-三嗪-4-氨基(2)。采用X射线单晶体衍射仪确定了目标化合物的晶体结构, 通过核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热仪对其进行了结构测试与性能表征, 通过EXPLO5预测了爆轰性能, 采用BAM标准方法进行了感度测定。结果表明, 合成过程高效、无毒、简单, 所得目标化合物的晶体2·DMF属于三斜晶系, *P*₁空间群, 晶胞参数 $a=4.9035(10)$ Å, $b=10.219(2)$ Å, $c=15.194(3)$ Å, $V=720.4(3)$ Å³, $\alpha=107.163(6)^\circ$, $\beta=92.486(7)^\circ$, $\gamma=96.4438(7)^\circ$, $Z=2$; 其理论爆速爆压分别为 $6933\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 17.1 GPa , 撞击感度 $>40\text{ J}$, 摩擦感度 $>360\text{ N}$ 。

关键词: 性能计算; 有机合成; 热分解温度; 晶体结构; 三氟甲基

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2024053

0 引言

高能材料对人类的进步和繁荣作出了巨大的贡献。除了高性能和低感度外, 增加热稳定性似乎是下一代高能材料发展的重要方向之一^[1]。传统的耐热炸药如2,4,6-三氨基-1,3,5-三硝基苯(TATB)^[2]和2,2',4,4',6,6'-六硝基均二苯基乙烯(HNS)^[3]主要通过氢键和 π - π 相互作用, 表现出高热稳定性。但是, 它们在使用过程中往往会产生一些环境问题, 例如产生大量的温室气体。然而, 高氮稠环含能化合物可以缓和这一环境问题且仍具有较高的热稳定性。为了同时兼顾太空探索、深海任务的发展和环保需求, 急需研发一批新的耐热多氮稠环含能材料。

近年来, 在兼具高性能和分子稳定性的新型含能骨架中, 稠环因其平面结构和 π - π 相互作用而多被用

作构建含能材料的基本骨架^[4-7]。含能稠环一般具有2个或2个以上的共用原子和较大的共轭结构, 从而形成多环共面结构和较大的共轭体系。这些结构特点不仅使含能稠环表现出良好的稳定性, 同时多环共面结构和大量高能键(如N—N键和C—N键)还使其具有较高的生成热, 从而表现出较高的能量水平, 可以在高性能和稳定性之间取得平衡。因此, 各国含能材料合成研究人员制备出了一系列的稠环含能材料, 如4-氨基-3,7-二硝基-1,2,4-三唑[5,1-*c*]-1,2,4-三嗪(TTX)^[8]和7-硝基-3-(1*H*-四唑)-[1,2,4]三唑[5,1-*c*][1,2,4]三嗪-4-氨基(NTTA)^[9]。然而, TTX和NTTA的分解温度较低, 分别为232 °C和181 °C。因此, 提升低分解温度的稠环含能材料的热稳定性成为一个重要的研究方向。

研究发现, 三氟甲基(—CF₃)可以为有机化合物带来高热稳定性、高耐化学性、低表面能和高电负性等特性^[10-12]。研究结果表明, 引入—CF₃基团的化合物3-硝基-7-(三氟甲基)-1,2,4-三唑[5,1-*c*]-1,2,4-三嗪-4-氨基(TFX)其热分解温度为281 °C^[13], 比具有相似骨架结构的TTX高。因此, 在高能分子中引入—CF₃是制备耐热含能材料的一种有效途径。在过去的几十年里, 一些含—CF₃的高能材料被广泛用于合成氧化

收稿日期: 2024-02-06; 修回日期: 2024-03-18

网络出版日期: 2024-05-16

基金项目: 国家自然科学基金(22105102, 22135003)

作者简介: 张荣政(1994-), 男, 博士研究生, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 2992934975@qq.com

通信联系人: 陆明(1963-), 男, 教授, 主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail: luming@njust.edu.cn

引用本文: 张荣政, 陆明, 许元刚. 3-(1*H*-四唑)-7-(三氟甲基)-1,2,4-三唑[5,1-*c*]-1,2,4-三嗪-4-氨基的制备及性能[J]. 含能材料, 2024, 32(6):584-590.

ZHANG Rong-zheng, LU Ming, XU Yuan-gang. Synthesis and Properties of 3-(1*H*-Tetrazol-5-yl)-7-(trifluoromethyl)-1,2,4-triazolo[5,1-*c*]-1,2,4-triazin-4-amine [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6):584-590.

剂、炸药和推进剂(例如:TFX,TFNH-4)^[13],但是含—CF₃含能材料的应用发展受制于合成步骤多、产率低、原材料毒性高等问题。

基于此,本研究采用新方法设计并合成了一种新的、含—CF₃稠环分子的化合物3-(1*H*-四唑)-7-(三氟甲基)-1,2,4-三唑[5,1-*c*]-1,2,4-三嗪-4-氨基(**2**)。研究以5-(三氟甲基)-1,2,4-三唑-3-氨基为原料与丙二腈进行环化反应,接着再与叠氮化钠反应得到化合物**2**。采用核磁共振、傅里叶红外光谱、差示扫描量热和X射线单晶体衍射等手段对化合物**2**进行结构表征和理化性能测试,并用EXPLO5对化合物**2**的爆轰性能进行预测。研究为含氟多氮稠环含能化合物的制备与应用提供了参考。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:5-(三氟甲基)-1,2,4-三唑-3-氨基,*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),丙二腈,醋酸钠,浓盐酸,氯化锌,叠氮化钠(实验室自制)^[14],除了叠氮化钠外其余试剂均采购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

仪器:Avance III 500MHz核磁共振仪(德国Bruker公司);Nicolet IS-10型傅里叶变换红外光谱仪(德国赛默飞世尔公司);VarioEL III元素分析仪(德国Elementar公司);DSC 823e差示扫描量热仪。

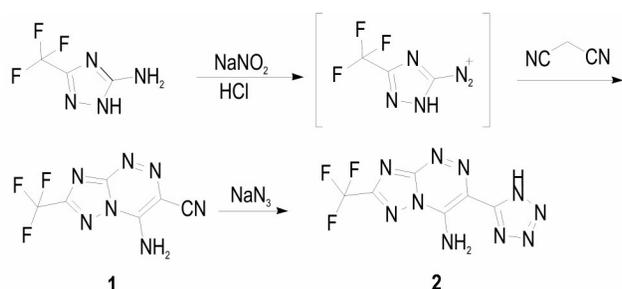
1.2 合成路线

3-(1*H*-四唑)-7-(三氟甲基)-1,2,4-三唑[5,1-*c*]-1,2,4-三嗪-4-氨基(**2**)的设计合成路线如Scheme 1所示。以5-(三氟甲基)-1,2,4-三唑-3-氨基为原料,在酸性条件下通过氧化和关环反应生成中间体**1**,再与NaN₃反应制备得到目标化合物**2**。

1.3 实验过程

1.3.1 3-腈基-7-(三氟甲基)-[1,2,4]三唑[5,1-*c*][1,2,4]三嗪-4-氨基(**1**)

将化合物5-(三氟甲基)-1,2,4-三唑-3-胺(0.357 g,



Scheme 1 Synthetic route of compound **2**

2.35 mmol)溶于10 mL水和0.5 mL 37%盐酸的混合溶液中。接着,加入3 mL亚硝酸钠(0.162 g, 2.35 mmol)的水溶液,并在-2 °C下搅拌0.5 h。然后,向该反应体系中滴加5 mL丙二腈(0.155 g, 2.35 mmol)和乙酸钠(0.964 g, 11.75 mmol)的水溶液,并继续反应1 h。最后,再升温至30 °C搅拌2 h。反应结束后过滤沉淀,水洗、风干,得到化合物**1**(0.394 g, 1.72 mmol),产率为73.1%。

1.3.2 3-(1*H*-四唑)-7-(三氟甲基)-1,2,4-三唑[5,1-*c*]-1,2,4-三嗪-4-氨基(**2**)

将化合物**1**(1.145 g, 5.00 mmol)、NaN₃(0.332 g, 5.10 mmol)和ZnCl₂(0.82 g, 6.00 mmol)加入到12 mL水中,加热回流0.5 h,然后冷却至室温,用20%盐酸酸化至pH 1~2,过滤得到固体**2**(1.274 g, 4.68 mmol),产率为93.6%,纯度97.6%。¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 10.57(s, 1H, —NH₂), 9.08(s, 1H, —NH₂); ¹³C NMR(125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 156.4, 152.5, 141.5, 121.9, 121.0, 118.3; ¹⁹F NMR(470 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: -64.6; IR(ATR, ν/cm^{-1}): 3381.9(s), 3122.7(m), 2414.5(m), 1888.8(m), 1625.7(s), 1595.8(s), 1502.7(s), 1439.3(s), 1394.5(s), 1355.5(s), 1255.4(s), 1194.9(s), 1156.4(s), 1070.5(s), 1016.1(s), 980.7(s), 790.7(s), 779.6(s), 733.8(s), 702.5(s), 635.7(s), 582.6(s), 546.1(s); Anal. calcd for C₆H₃F₃N₁₀: C 26.48, H 1.11, N 51.47; found C 26.46, H 1.17, N 51.56; DSC(10 °C·min⁻¹): 280.8 °C(dec.)。

1.4 结构与性能测试

单晶结构测试:将化合物**2**溶于DMF中,过滤后取大约2 mL溶液置于干净的小玻璃瓶中,于室温下缓慢挥发溶剂,约一周后得到淡黄色透明晶体**2**·DMF。选取尺寸为0.15 mm×0.12 mm×0.10 mm的晶体,用单晶衍射仪进行结构分析。

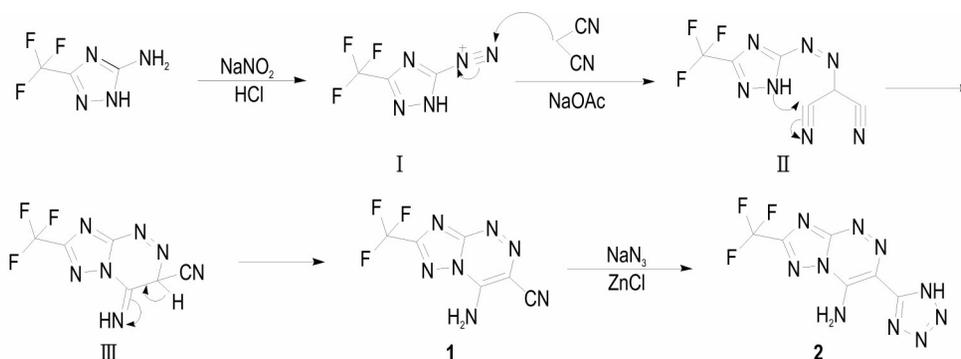
热性能测试:在氮气气氛(流速30 mL·min⁻¹)下,利用差示扫描量热仪(DSC)测定化合物**2**的热分解行为,加热速率为10 °C·min⁻¹,温度范围为50~400 °C。

性能计算:运用密度泛函理论中的B3LYP基组^[15]对化合物**2**的生成焓进行理论计算;运用EXPLO5(V6.05.04)软件^[1]对化合物**2**的爆速和爆压进行理论计算。按照BAM测试标准^[15],在相应测试条件:药量(30±1) mg,落锤质量4 kg,环境温度10~35 °C,相对湿度不大于80%,测试化合物**2**的撞击感度和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 合成机理分析

基于相关文献报道^[1], 反应过程机理如 Scheme 2 所示, 首先是 5-(三氟甲基)-1,2,4-三唑-3-胺结构中的—NH₂与亚硝酸盐, 在酸性作用下发生重氮化反



Scheme 2 Synthetic mechanism of compound 2

2.2 晶体结构分析

化合物 2·DMF 的晶体结构数据见表 1, 部分键长、二面角数据见表 2, 氢键的键长和键角数据见表 3, 晶体结构、三维晶胞结构及分子氢键作用见图 1。

从表 1 可以看出, 化合物 2·DMF 属三斜晶系, *P*₁ 空间群, 在晶胞中有 2 个分子, 在 296 K 时具有 1.592 g·cm⁻³ 的晶体密度。从表 2 可以看出, 三唑上的 C(3)—C(4) 的键长为 1.422 Å, 介于 C—C 单键 (1.540 Å) 和 C=C 双键 (1.340 Å) 之间; 三唑、三嗪和四唑上的 N—N 的键长为 1.289~1.361 Å, 介于 N—N 单键 (1.450 Å) 和 N=N 双键 (1.250 Å) 之间, 表明稠环和四唑上均产生了共轭效应, 使得化合物 2 具有较高的稳定性。从表 2 的二面角数据来看, N(1)—C(2)—N(3)—C(3) 的二面角为 1.932°, 表明稠环部分具有较好的平面性; 此外, N(3)—C(3)—N(6)—H(6A)、C(6)—C(1)—N(2)—N(3) 和 N(5)—C(4)—C(5)—N(7) 的二面角分别为 0.112°, 2.384° 和 0.827°, 可以看出—CF₃ 中的 C 原子、氨基和四唑均与稠环共平面, 使得化合物 2·DMF 具有较高的稳定性。

化合物 2·DMF 的氢键数据列于表 3, 由图 1 和表 3 可以看出, 化合物 2·DMF 的晶胞中存在 5 种分子间和分子内氢键: 一是氨基上的 H(6A) 与 DMF 中的 O 形成的 N(6)—H(6A)⋯O(1), 其键长为 2.761(2) Å; 另外两种分别为氨基中的 H(6B) 与四唑环上的 N(9)、N(10) 形成的 N(6)—H(6B)⋯N(9)、N(6)—H(6B)⋯N(10), 键长分别为 3.111(3) Å、2.831(3) Å; 同时化合物 2·DMF 中存在 1 种分子内氢键, 是四唑中的

应, 生成 R—N₂⁺, 然后再在弱碱性条件下, 丙二腈中的亚甲基与重氮基团反应生成化合物 II, 接着在室温条件下化合物 II 发生分子内关环得到化合物 III, 随后化合物 III 发生异构化反应得到化合物 1。最后, 化合物 1 中的腈基与叠氮化钠发生环化反应得到化合物 2。

表 1 化合物 2·DMF 的晶体数据和结构优化参数

Table 1 Crystal data and structure optimization parameters of compound 2·DMF

parameter	2·DMF
empirical formula	C ₉ H ₁₀ F ₃ N ₁₁ O
formula weight	345.28
temperature / K	296(2)
crystal system	triclinic
space group	<i>P</i> ₁
<i>a</i> / Å	4.903(10)
<i>b</i> / Å	10.219(2)
<i>c</i> / Å	15.194(3)
α / (°)	107.163(6)
β / (°)	92.486(7)
γ / (°)	96.438(7)
volume / Å ³	720.4(3)
<i>Z</i>	2
ρ (calc) / g·cm ⁻³	1.592
μ / mm ⁻¹	0.142
<i>F</i> (000)	352
crystal size / mm ³	0.150×0.120×0.100
radiation	MoK α (λ =0.71073)
theta range for data collection / (°)	2.104 to 27.568
index ranges	-6≤ <i>h</i> ≤6, -13≤ <i>k</i> ≤13, -19≤ <i>l</i> ≤19
reflections collected	11178
independent reflections	3307 [<i>R</i> _{int} =0.0382]
data/restraints/parameters	3307/36/247
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.027
final <i>R</i> indexes [<i>I</i> >=2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0517, <i>wR</i> ₂ =0.1425
final <i>R</i> indexes [all data]	<i>R</i> ₁ =0.0549, <i>wR</i> ₂ =0.1307
largest diff. peak / hole / e·Å ⁻³	0.168 / -0.192

表2 化合物 2·DMF 的部分化学键长和二面角

Table 2 Selected bond lengths and dihedrals of compound 2·DMF

bond	bond lengths / Å	dihedral	bond angles / (°)
C(3)—C(4)	1.422(3)	N(3)—C(3)—N(6)—H(6A)	0.112(164)
N(2)—N(3)	1.361(2)	C(6)—C(1)—N(2)—N(3)	2.384(180)
N(4)—N(5)	1.323(2)	N(5)—C(4)—C(5)—N(7)	0.827(184)
N(7)—N(8)	1.334(2)	N(1)—C(2)—N(3)—C(3)	1.923(188)
N(8)—N(9)	1.289(3)		
N(9)—N(10)	1.359(3)		

表3 化合物 2·DMF 氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bonds lengths and angles of compound 2·DMF

D—H...A	<i>d</i> (D—H) / Å	<i>d</i> (H...A) / Å	<i>d</i> (D—A) / Å	∠(DHA) / (°)
N(6)—H(6A)...O(1)	0.86	1.92	2.761(2)	166.2
N(6)—H(6B)...N(9)	0.86	2.40	3.111(3)	141.0
N(6)—H(6B)...N(10)	0.86	2.21	2.831(3)	128.5
N(7)—H(7)...N(4)	0.86	2.04	2.892(2)	173.0
C(9)—H(9)...N(8)	0.93	2.49	3.386(3)	163.0

H(7)与三嗪中的N(4)形成的N(7)—H(7)⋯N(4),其键长为2.892(2) Å;最后为DMF中的H(9)与四唑中的N(8)形成的C(9)—H(9)⋯N(8),其键长为3.386(3) Å。以上氢键的存在使得化合物 2·DMF 紧密结合,形成面对面堆积结构。

此外,采用Crystal Explorer软件模拟得到化合物 2·DMF 的 Hirshfeld 表面和 2D 指纹图,并根据不同元素计算得到其 Hirshfeld 表面的氢键贡献占比,如图 2 所示。从图 2b 中可以看出,氢键的含量占总弱相互作用的 63.2%,其中 N⋯H/H⋯N 对弱相互作用贡献最大,为 32.5%,其次是 F⋯H/H⋯F,为 19.2%。基于以上氢键的作用,化合物 2·DMF 具有较高的热稳定性。此外,F 原子的存在也提供了大量的 F⋯H/H⋯F,因此含 F 含能材料比无 F 含能材料具有更高的热稳定性。

2.3 热性能分析

热稳定性是含能材料的重要物理因素。研究测试了化合物 2 的 DSC 曲线和 TG 曲线,结果如图 3 所示。从图 3 中可以看出,化合物 2 存在一个尖锐的放热峰,表现出一个快速的分解放热过程,其热分解起始温度为 280.8 °C,这与 TG 曲线中的初始分解温度相一致。这表明化合物 2 具有较高的热稳定性。

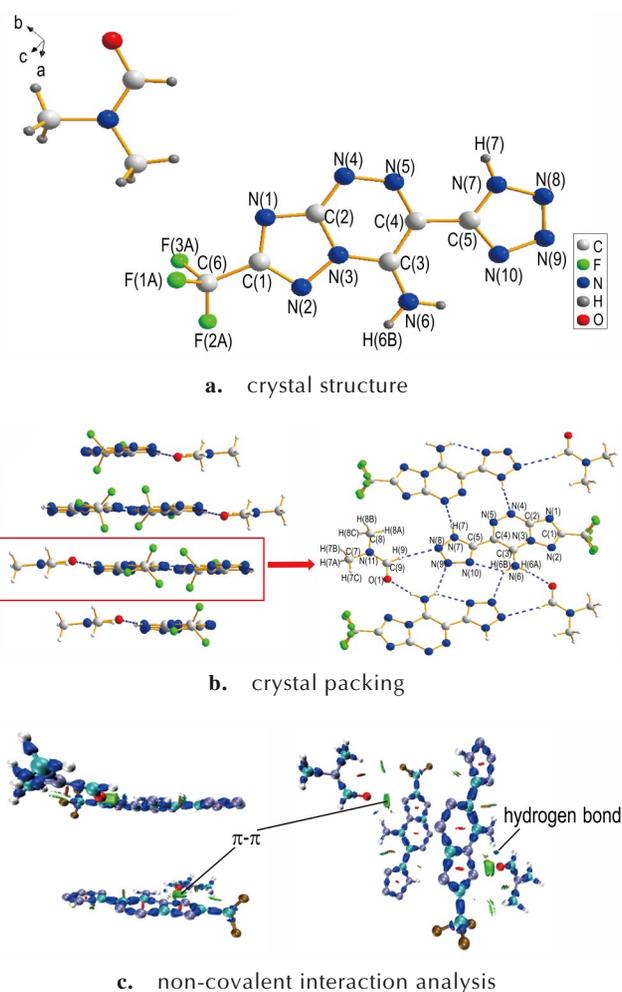


图1 化合物 2·DMF 的晶体结构图、晶体堆积方式和非共价相互作用分析

Fig.1 Crystal structure, crystal packing and non-covalent interaction analysis of 2·DMF

2.4 爆轰性能与感度分析

为进一步分析化合物 2 的爆轰性能,通过 Gaussian 软件在 b3lyp/6-31++g(d,p)^[16]水平下对化合物 2 进行分子优化,经理论计算得到化合物 2 的密度。同时利用等键方程(Scheme 3)计算得到生成焓,并根据密度和生成焓,采用 EXPLO5 软件^[17]计算得到了 2 的理论爆轰性能,所得结果列于表 4。

由表 4 可知,化合物 2 的密度为 1.86 g·cm⁻³,并且由于—CF₃基团中 F 原子的存在,化合物 2 展现出较低的生成焓(16.9 kJ·mol⁻¹)。将化合物 2 与具有相同骨架结构的 TFX、TTX 和 NTTA(Scheme 4)进行性能对比,其结果列于表 4 中。由表 4 可以看出,化合物 2 和 TFX 的热分解温度明显高于 TTX 和 NTTA,说明三氟甲基的引入可有效改善稠环含能化合物的热稳定性。然而,三氟甲基的存在虽然有利于提高化合物的热稳定

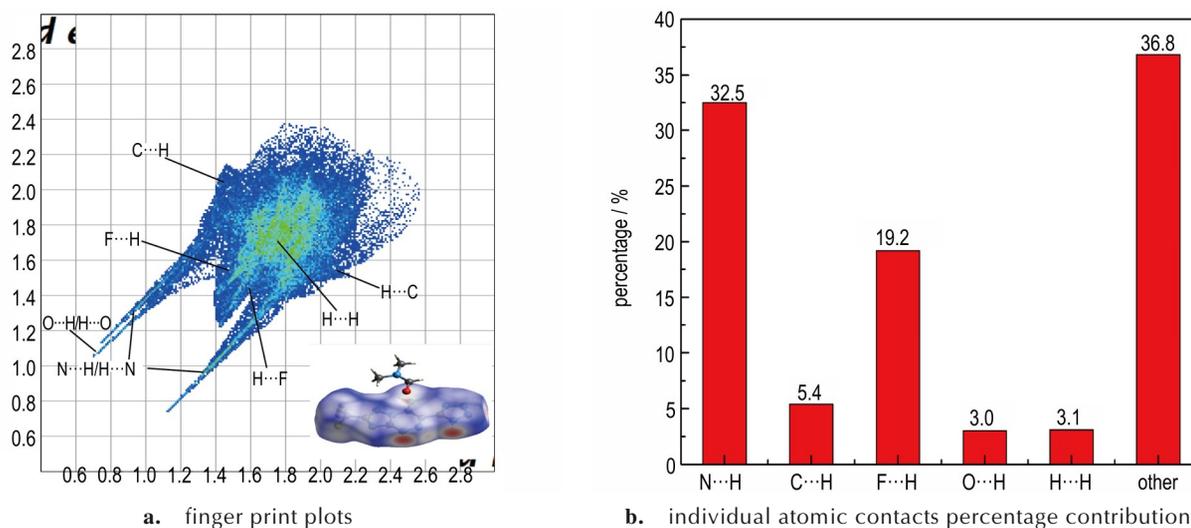


图2 化合物2·DMF的二维指纹图、Hirshfeld表面和原子间相互作用比例

Fig.2 Finger print plots, Hirshfeld surface and individual atomic contacts percentage contribution of 2·DMF

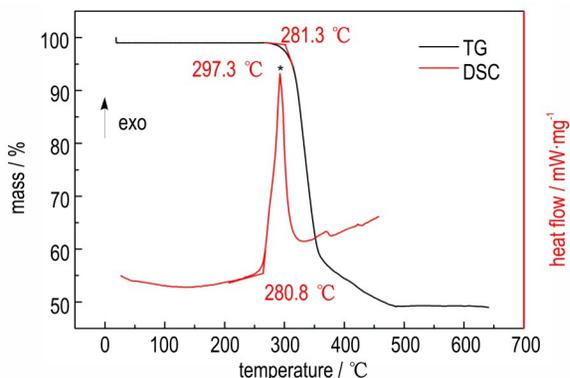
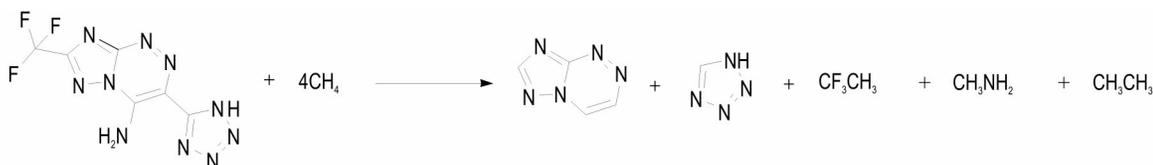


图3 化合物2的DSC和TG曲线

Fig.3 DSC and TG curves of compound 2



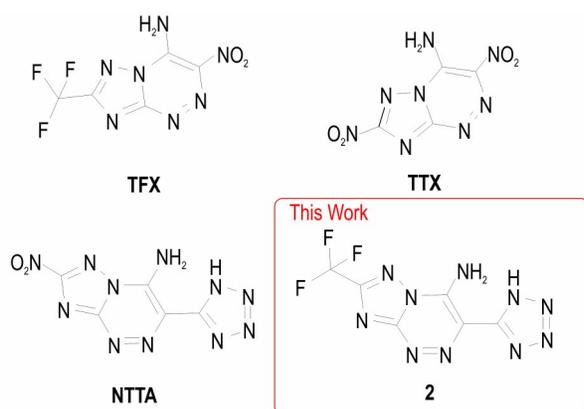
Scheme 3 Isodesmic reactions for calculating heat of formation for compound 2

表4 化合物2与其他含能材料的理化性能对比

Table 4 Comparison of physiochemical properties between compound 2 and other energetic materials

compound	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
2	1.86	16.9	280.8	6933	17.1	>40	>360
TFX ^[13]	1.88	-184.7	281.0	7492	26.4	>40	>360
TTX ^[8]	1.82	403.5	272.0	8580	31.2	>40	>360
NTTA ^[9]	1.87	721.6	181.0	9010	32.8	35	300
HNS ^[3]	1.75	78.2	318.0	7612	24.3	5	240
RDX ^[18]	1.91	70.3	204.0	9144	39.2	5	102

Note: ρ is density calculated by Multiwfn. ΔH_f is calculated heat of formation. T_p is thermal decomposition temperature determined by DSC exothermic peak at $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. D is calculated detonation velocity. p is calculated detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.



Scheme 4 Structure of TFX, TTX, NTTA and **2**

滑动来卸掉一部分冲击力,且分子间的相互作用,如氢键和 π - π 堆积,也可以解释其较低的感受度,这在图 1c 已有体现。此外,由表 4 还可以看出,化合物 **2** 的安全性明显优于 HNS 和 RDX,表明化合物 **2** 是一种安全性较好的钝感炸药。

3 结论

研究以 5-(三氟甲基)-1,2,4-三唑-3-胺为原料,两步合成了一种新的含三氟甲基、高稳定、不敏感的稠环三唑三嗪类含能材料 **2**,并对该化合物的晶体结构、热分解性能、机械感度与理论爆轰性能进行表征与计算。得到如下结论:

(1) 化合物 **2**·DMF 属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,在晶胞中有 2 个分子, $a=4.9035(10)$ Å, $b=10.219(2)$ Å, $c=15.194(3)$ Å, $V=720.4(3)$ Å³, $\alpha=107.163(6)^\circ$, $\beta=92.486(7)^\circ$, $\gamma=96.4438(7)^\circ$,晶格中分子以面对面堆积的方式排列;分子间存在五种氢键,其中 N...H 对弱相互作用贡献最大,基于氢键的作用,化合物 **2** 具有较高的热稳定性。

(2) 由于 $-\text{CF}_3$ 的存在,化合物 **2** 表现出高的密度 (1.86 g cm^{-3}) 和低的生成焓 (16.9 kJ mol^{-1}),计算得到其理论爆速为 $6933 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 17.1 GPa。化合物 **2** 的热分解温度为 280.8°C ,比具有相似骨架结构的 NTTA 高出 100°C 。同时测得 **2** 撞击感度和摩擦感度分别大于 40 J 和 360 N,表明化合物 **2** 有着较高的安全性。

参考文献:

[1] TANG Yong-xing, HE Chun-lin, IMLER G H, et al. Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolotriazine ring: A superior thermally stable and insensitive energetic material[J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2: 2263–2267.

[2] BODDU V M, VISWANATH D S, GHOSH T K, et al. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations—a review[J]. *J Hazard Mater*, 2010, 181: 1–8.

[3] WILLIAMS D L, KUKLENZ K D. A determination of the hansen solubility parameters of hexanitrostilbene (HNS) [J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2009, 34: 452–457.

[4] YIN P, SHREEVE J M. Advances in heterocyclic chemistry[M]. Amsterdam: Academic Press, 2017.

[5] HUYNH M H V, HISKEY M A, HARTLINE E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: Hydrazoand azo-1,3,5-triazine [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(37): 4924–4928.

[6] ZHANG J, PARRISH D A, SHREEVE J M. Thermally stable 3,6-dini-tropyrazolo [4,3-*c*] pyrazole-based energetic materials [J]. *Chem Asian J*, 2014, 9(10): 2953–2960.

[7] CHAVEZ D E. Energetic heterocyclic N-oxides [M]. Berlin: Springer, Cham, 2017.

[8] KUMAR D, IMKER G H, PARRISH D A, et al. A highly stable and insensitive fused triazolo-triazine explosive (TTX) [J]. *Chem Eur J*, 2017, 23: 1743–1747.

[9] WANG Qian, SHAO Yan-li, LU Ming. Amino-tetrazole functionalized fused triazolo-triazine and tetrazolo-triazine energetic materials [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(43): 6062–6065.

[10] GARG S, SHREEVE J M. Trifluoromethyl- or pentafluorosulfanyl-substituted poly-1,2,3-triazole compounds as dense stable energetic materials [J]. *J Mater Chem*, 2011, 21: 4787–4795.

[11] VALLURI S K, SCHOENITZ M, DREIZIN E L. Combustion of aluminum-metal fluoride reactive composites in different environments [J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2019, 44: 1327–1336.

[12] XU Ming-hui, GE Zhong-xue, LU Xian-ming, et al. Fluorinated glycidyl azide polymers as potential energetic binders [J]. *RSC Adv*, 2017, 7: 47271–47278.

[13] YAN Zheng-feng, LU Ting-ting, LIU Ya-jing, et al. High thermal stability and insensitive fused triazole-triazine trifluoromethyl-containing explosives (TFX) [J]. *ACS Omega*, 2021, 6: 18591–18597.

[14] 江成真. 刘顶. 刘文岑. 一种叠氮化钠的制备方法: 中国, CN 102718197A [P]. 2012-10-10.

JINAG Cheng-dian, LIU Ding, LIU Wen-can. A invention relates to a preparation method of sodium azide: CHINA, CN 102718197A [P]. 2012-10-10.

[15] United Nations. Recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.

[16] LEE C, YANG W T, PARR R G. Development of the Colle-Salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density [J]. *Physical Review B*, 1988, 37: 785–789.

[17] SINGH J, STAPLES R J, SHREEVE J M. Engineering bistetra-zoles: (E)-5,5'-(ethene-1,2-diyl)bis(1*H*-tetrazol-1-ol) as a new planar high-energy-density material [J]. *Materials Advances*, 2022, 3(14): 6062–6068.

[18] YIN Zhao-yang, HUANG Wei, CHINNAM A K, et al. Bilateral modification of FOX-7 towards an enhanced energetic compound with promising performances [J]. *Chem Eng J*, 2021, 415: 128990.

Synthesis and Properties of 3-(1*H*-Tetrazol-5-yl)-7-(trifluoromethyl)-1,2,4-triazolo[5,1-*c*]-1,2,4-triazin-4-amine

ZHANG Rong-zheng, LU Ming, XU Yuan-gang

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A trifluoromethyl-containing fused triazole-triazine energetic molecule, 3-(1*H*-tetrazol-5-yl)-7-(trifluoromethyl)-1,2,4-triazolo[5,1-*c*]-1,2,4-triazin-4-amine (**2**), was synthesized in two steps from 5-(trifluoromethyl)-1,2,4-triazol-3-amine. The crystal structure of this compound was characterized by X-ray single crystal diffraction. Its structure and properties were characterized by ¹H and ¹³C Nuclear Magnetic Resonance Spectroscopy (NMR), Fourier Transform infrared spectroscopy (FT-IR) and differential scanning calorimetry (DSC). The detonation performance of compound **2** was predicted by EXPLO5 and sensitivity testing was performed according to the BAM standard method. Results show that compound **2** belongs to the triclinic space group *P* $\bar{1}$, $a=4.9035(10)$ Å, $b=10.219(2)$ Å, $c=15.194(3)$ Å, $V=720.4(3)$ Å³, $\alpha=107.163(6)^\circ$, $\beta=92.486(7)^\circ$, $\gamma=96.4438(7)^\circ$, $Z=2$. The theoretical detonation velocity and pressure of compound **2** are 6933 m·s⁻¹ and 17.1 GPa, respectively. Its measured impact sensitivity is more than 40 J and the friction sensitivity is larger than 360 N.

Key words: property computation; organic synthesis; thermal decomposition temperature; crystal structure; trifluoromethyl

CLC number: TJ55;O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024053

Grant support: Natural Science Foundation of China (Nos. 22105102, 22135003)

(责编: 卢学敏)