

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-09

6-氨基-4-(三硝基甲基)-2-羰基-1H-1,3,5-三嗪的制备及性能

张桐伟,许元刚,陆明

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京 210014)

摘要:以4-氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-醇为原料,通过直接硝化并合成了一种新的含能化合物6-氨基-4-(三硝基甲基)-2-羰基-1H-1,3,5-三嗪。采用X射线单晶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,所得目标化合物的晶体1属于单斜晶空间群C 2/c,晶胞参数 $a=10.183(4)$ Å, $b=9.388(3)$ Å, $c=21.324(8)$ Å, $V=2005.9(13)$ Å³, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.246(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $Z=8$;其理论爆速爆压分别为 $8167\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 27.6 GPa ,撞击感度=6 J,摩擦感度=210 N。

关键词:高能量密度材料;三嗪类衍生物;合成;晶体结构;爆轰性能

中图分类号:TJ55;O62

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2024239

0 引言

含能材料是广泛的军事和民用技术中的重要组成部分^[1-6]。在过去的几十年里,人们对新型高能量密度材料(HEDM)的发展给予了相当大的关注^[7-11]。虽然已经设计和制备了大量的新型高能化合物,但其中大多数还远未达到应用阶段。这是由于平衡含能材料的能量和安全性能的挑战,而低成本、高产率、合成工艺简单、环境友好等其他要求也促成了这一局面^[12-16]。

近年来,富氮杂环骨架与各种含能基团的结合已成为开发新型HEDM的重要策略之一。富氮杂环化合物一般具有高含氮量和高生成焓。它们往往通过形成强氢键和 π - π 相互作用而获得高密度和良好的热稳定性^[17-21]。杂环骨架选择后,合理引入爆炸基团(如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{ONO}_2$ 、 $-\text{N}_3$ 和 $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$)是设计高能量HEDM的另一个重要方法。三硝基甲基是构建HEDM最有效的基团之一^[22-26]。由于其高含氧量和

高密度,三硝基功能化化合物通常表现出高密度和显著的爆轰性能。

三嗪类等富氮化合物具有高密度、高生成焓、热稳定性好等优点,是近年来含能材料合成研究的重点关注方向。三嗪环张力较小,氮含量极高(51.83%),且分子中含有高能的C—N、N—N键,具有较高的生成焓。三嗪分子有三种同分异构体(1,3,5-均三嗪、1,2,3-三嗪、1,2,4-三嗪),其中,根据离域能判据显示,在芳香性方面,1,3,5-均三嗪 $>$ 1,2,4-三嗪 $>$ 1,2,3-三嗪,这说明1,3,5-均三嗪稳定性最高^[27]。研究者将硝基、硝胺基、配位氧、三唑、四唑等结构引入三嗪环,从而得到了多种新型富氮含能化合物^[28-29]。已有报道,使用混合酸对含有乙酸基的三嗪环化合物进行硝化,可合成得到2,4,6-三(三硝基甲基)-1,3,5-三嗪,但其在空气中易分解的特点限制了三硝基甲基取代三嗪环衍生物的进一步发展^[30]。近日,有报道提出通过一种温和高效的一步反应(即“浓硫酸\硝酸钾”体系硝化甲基),制备合成了第一个三硝基甲基取代嘧啶衍生物,并对其密度、热稳定性、机械灵敏度和爆轰参数进行了评估和讨论^[31]。

为此,本研究设计了一种三硝基甲基取代的三嗪类含能化合物。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

收稿日期:2024-09-05;修回日期:2024-10-28

网络出版日期:2024-12-10

基金项目:国家自然科学基金(22475102)

作者简介:张桐伟(1997-),男,职称博士生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:1932203923@qq.com

通信联系人:陆明(1963-),男,职称教授,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:luming@njjust.edu.cn

引用本文:张桐伟,许元刚,陆明. 6-氨基-4-(三硝基甲基)-2-羰基-1H-1,3,5-三嗪的制备及性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024239.

ZHANG Tong-wei, XU Yuan-gang, LU Ming. Synthesis and Properties of 6-Amino-4-(trinitromethyl)-2-carbonyl-1H-1,3,5-triazine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2024239.

EXPLO5 (V6.05.04)软件计算了爆速爆压,对后期三嗪类含能化合物的合成具有借鉴意义。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

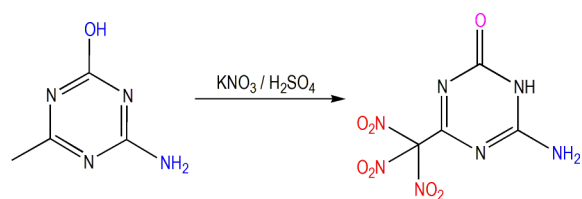
试剂:去离子水、浓硫酸、硝酸钾、4-氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-醇均采购自国药集团化学试剂有限公司,分析纯。

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;Bruker APEX-II CCD单晶衍射仪,德国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。

1.2 实验

1.2.1 合成

化合物的设计合成路线如Scheme 1所示。



Scheme 1 Synthesis of compound 1

在25 mL两口瓶中加入6 mL浓硫酸(98%),将温度降至0℃,再向浓硫酸中加入KNO₃(804.3 mg, 8.0 mmol),然后将原料(252.2 mg, 2.0 mmol)分批加入反应液中。将反应混合物在5℃以下搅拌1 h,后水浴加热至30℃并反应24小时。反应完成后,将混合物倒入30 g碎冰中淬灭。产物从溶液中沉淀出来并通过过滤收集。用去离子水洗涤后,室温静置晾干得到白色粉末状的1(336.7 mg, 64.5%)。¹H NMR

(500 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃) δ: 9.01 (s, H, NH), 7.73 (s, 2H, NH₂); ¹³C NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆, 25℃) δ: 191.32 (C—(NO₂)₃), 163.53 (C—C), 161.14 (C=O), 156.28 (C—NH₂); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3437.40, 3091.10, 2915.90, 2772.84, 1709.53, 1690.13, 1658.44, 1610.86, 1558.90, 1511.54, 1416.78, 1385.21, 1328.80, 1280.24, 1192.48, 1145.57, 1108.84, 1085.71, 1063.40, 980.72, 878.15, 833.25, 805.38, 785.93, 768.12, 742.18, 696.51, 642.72, 598.60, 581.48。

1.2.2 结构与性能测试

将化合物1溶于丙酮中,过滤后溶液置于干净的烧杯中,于室温(20~25℃)下静置缓慢挥发溶剂,3天后得到白色透明块状单晶(化合物1在空气中非常稳定)。选取尺寸为0.160 mm×0.030 mm×0.020 mm的单晶,使用Bruker APEX-II CCD单晶衍射仪进行结构分析(数据采集过程中,晶体温度*T*稳定在296.0 K)。

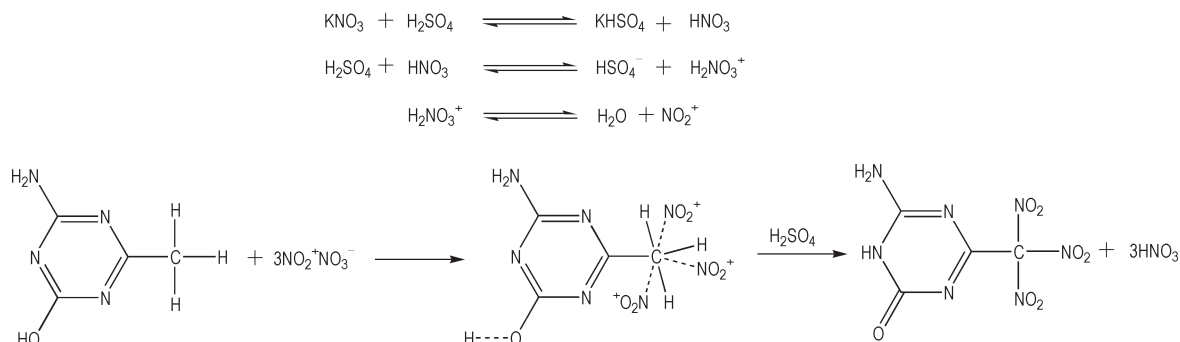
热性能测试:在氮气气氛(流速30 mL·min⁻¹)下,利用差示扫描量热仪(DSC)测定化合物1的热分解行为,加热速率为10℃·min⁻¹,温度范围为50~400℃。

性能计算:运用密度泛函理论中的B3LYP基组^[32]对化合物1的生成焓进行理论计算;运用EXPLO5 (V6.05.04)软件^[33]对化合物1的爆速和爆压进行理论计算。按照BAM测试标准^[32],在相应测试条件:药量(30±1) mg,落锤质量4 kg,环境温度10~35℃,相对湿度不大于80%,测试化合物1的撞击感度和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 合成机理分析

反应过程机理如Scheme 2所示,首先反应原料中



Scheme 2 Synthetic mechanism of compound 1

的氨基(—NH₂)和羟基(—OH)基团都是电子供体,增强了三嗪环的电子云密度,使得硝基容易在三嗪环上发生亲电芳香取代反应。在硝酸钾(KNO₃)和硫酸(H₂SO₄)混酸中,硝酸质子化生成硝酰阳离子(NO₂⁺),这是反应中的亲电试剂。硝酰阳离子进攻三嗪环的活性位置,在甲基位进行硝基化,生成三硝基甲基。同时,当羟基碳受到氧化剂的攻击时,羟基上的氢原子会和氧化剂中的氧结合成小分子水,羟基氧原子则与羰基碳成第二条键从而生成羰基。

2.2 晶体结构与分析

化合物1的分子结构和分子结构的侧视图分别示于图1a和图1b。化合物1的CCDC号为2338772。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1属于单斜晶空间群C2/c,在晶胞中有8个分子, $a=10.183(4)$ Å, $b=9.388(3)$ Å, $c=21.324(8)$ Å, $V=2005.9(13)$ Å³, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.246(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$ 在296 K时具有1.729 g·cm⁻³的晶体密度。化合物1具有近共面分子结构(图1b)。这主要归因于其共轭环骨架。此外,N(1)—C(1)—N(4)—H(4A)、N(2)—C(1)—N(4)—H(4B)的二面角分别为:0.298°、0.047°,可看出氨基与三嗪

环也在同一平面内。N(5)位硝基中的氮原子与三嗪环的扭角呈-0.2°(N(1)—C(3)—C(4)—N(5)),接近于0°,说明该原子与三嗪环在同一平面内。

在化合物1的晶体中,原料羟基的氢原子转移到三嗪环上邻近的氮原子(N(2))上,所得羰基的键长为1.221(3) Å,在典型的C=O双键的键长(1.187~1.256 Å)范围内。化合物1的氢键列于表3,由图1c和表3可以看出,化合物1的晶胞中存在3种分子间氢键:一是三嗪环上的N(2)与相邻三嗪环上的N(3)形成的N(2)—H(2)⋯N(3),其键长为2.14 Å;另外两种为氨基中的H(4A)、H(4B)分别与硝基上的O(2)、羰基上的O(1)形成的N(4)—H(4A)⋯O(2)、N(4)—H(4B)⋯O(1),键长分别为2.41 Å、1.93 Å。分子通过这些分子间氢键紧密结合,相互连接形成面对面堆积结构(图1d)。

运用Crystal Explorer软件绘制化合物1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1的Hirshfeld表面的贡献占比,如图2b所示。Hirshfeld表面显示了电子密度的分布,表面上的红色和蓝色区域分别代表高和低电子云密度。在图2a中,O⋯H相互作用主要集中在在

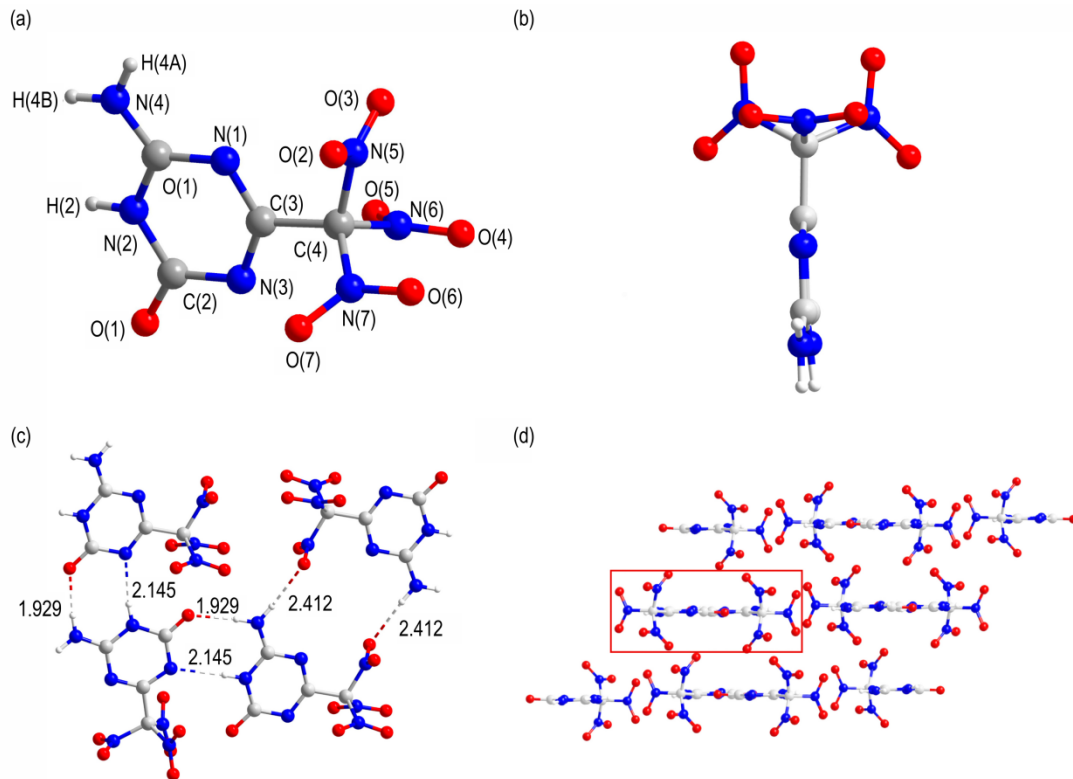


图1 (a)化合物1的分子结构;(b)化合物1的分子结构侧视图;(c)化合物1的氢键网络;(d)化合物1的晶体堆积方式

Fig.1 (a) Single-crystal X-ray structure of compound 1; (b) Side view of compound 1; (c) Hydrogen bond network in compound 1; (d) Crystal packing of compound 1

表1 化合物1的晶体数据和结构优化参数

Table 1 The crystal data and structure refinement for compound 1

parameter	1
empirical formula	C ₄ H ₃ N ₇ O ₇
formula weight	261.13
temperature / K	296(2)
wavelength / Å	0.71073
crystal system	Monoclinic
space group	C2/c
a / Å	10.183(4)
b / Å	9.388(3)
c / Å	21.324(8)
α / (°)	90
β / (°)	100.246(10)
γ / (°)	90
volume / Å ³	2005.9(13)
Z	8
D _c / g·cm ⁻³	1.729
F(000)	1056
two theta range for data collection / (°)	2.973 to 24.991
index ranges	-11 ≤ h ≤ 11, -11 ≤ k ≤ 11, -25 ≤ l ≤ 25
reflections collected	1729
independent reflections	1729 [R(int) = ?]
data / restraints / parameters	1729 / 0 / 164
Goodness-of-fit on F ²	1.002
final R indices [I > 2σ(I)]	R ₁ = 0.0570, wR ₂ = 0.1377
R indices (all data)	R ₁ = 0.1201, wR ₂ = 0.1634
largest diff. peak and hole / e·Å ⁻³	0.340 and -0.251
CCDC	2338772

表2 化合物1的部分化学键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and angles of compound 1

atom	bond lengths / Å	atom	bond angles / (°)
C(2)—O(1)	1.221(3)	C(1)—N(4)—H(4A)	120.0
C(4)—N(6)	1.518(4)	C(1)—N(4)—H(4B)	120.0
C(4)—N(7)	1.523(4)	H(4A)—N(4)—H(4B)	120.0
C(4)—N(5)	1.544(4)	N(1)—C(1)—N(2)	119.1(3)
C(1)—N(4)	1.287(4)	C(3)—N(1)—C(1)	114.7(3)
C(3)—C(4)	1.520(4)	N(1)—C(3)—N(3)	130.2(3)
C(1)—N(1)	1.350(4)	C(3)—N(3)—C(2)	115.1(3)
C(3)—N(3)	1.321(4)	N(3)—C(2)—N(2)	117.7(2)
C(2)—N(2)	1.364(4)	C(1)—N(2)—C(2)	122.9(3)

2D 指纹图的左下部分, 呈现为成对的尖峰状。结合相互作用百分比贡献分析, 氢键的含量占总弱相互作用的 41.9%, 其中 O···H/H···O 对弱相互作用贡献最大,

表3 化合物1氢键的键长和键角

Table 3 Hydrogen bonds lengths and angles of compound 1

D—H···A	d(D—H) / Å	d(H···A) / Å	d(D—A) / Å	<(DHA) / (°)
N(4)—H(4B)···O(1)	0.86	1.93	2.787(4)	174.9
N(4)—H(4A)···O(2)	0.86	2.41	3.220(4)	156.7
N(2)—H(2)···N(3)	0.86	2.14	2.991(4)	168.1

为 36.2%, 其次是 N···H/H···N, 为 5.7%。由此可知, O···H 相互作用是这四个分子中决定性的相互作用。

为了进一步研究分子中的相互作用, 使用 Multiwfn^[34] 对进行了非共价相互作用分析 (NCI), 结果如图 2c 所示。从晶体解析结果中可知, 所有氢键的长度都短于 3.0 Å, 这在强氢键的范围内 (在图 2c 中可以很直观的表现绿色的椭圆形状), 尤其羰基 (C=O) 参与形成的氢键 (N(4)—H(4B)···O(1)) 的键长为 1.93 Å, 这对提高化合物的密度起到重要作用。同时, 平面间存在明显的 π-π 相互作用 (O···O 相互作用, 含量占总弱相互作用的 33.0%, 仅次于 O···H 相互作用)。这使得化合物 1 具有良好的热稳定性。

为了深入了解化合物 1 的机械敏感性, 对化合物 1 静电势表面 (ESP) 进行分析以研究它们的静电势分布, 如图 2d 所示。化合物 1 静电势的极大值点 (+79.12 kcal·mol⁻¹) 位于三嗪环上氨基的 H 原子, 极小值点 (-36.85 kcal·mol⁻¹) 出现在三嗪环的羰基上。一般来说, 正负电势之间的最大差距 (ESP_{ΔV}) 越大会导致更高的机械灵敏度。与 RDX (ESP_{ΔV} 为 61.47 kcal·mol⁻¹; 图 2e) 相比, 化合物 1 具有更高的 ESP_{ΔV} (15.97 kcal·mol⁻¹), 说明化合物 1 对外部机械刺激的敏感性高于 RDX。

2.3 热性能分析

热稳定性是含能材料的重要物理因素。采用 TG 和 DSC 对化合物 1 的热分解性能进行了测试, 结果如图 3 所示。化合物 1 直接分解, 不熔化。由 DSC 曲线可知化合物 1 的起始分解温度为 150.4 °C, 分解峰温度为 179.4 °C, 通过曲线积分计算得到化合物 1 的放热量为 1834 J·g⁻¹。由 TG 曲线可知, 化合物 1 在 151 °C 附近开始失重, 这与 DSC 曲线中的放热峰一致。化合物 1 的热分解可分为两个阶段, 第一阶段为 150.8~190.6 °C, 质量损失约为 92%, 第二阶段为 190.6~213.2 °C, 质量损失约为 8%, 整个过程质量损失约为 100%, 化合物完全分解。

2.4 爆速、爆压和感度

采用 BAM 标准方法对其进行感度测定, 测得撞击感度为 6 J, 摩擦感度为 210 N, 并与环三亚甲基三硝

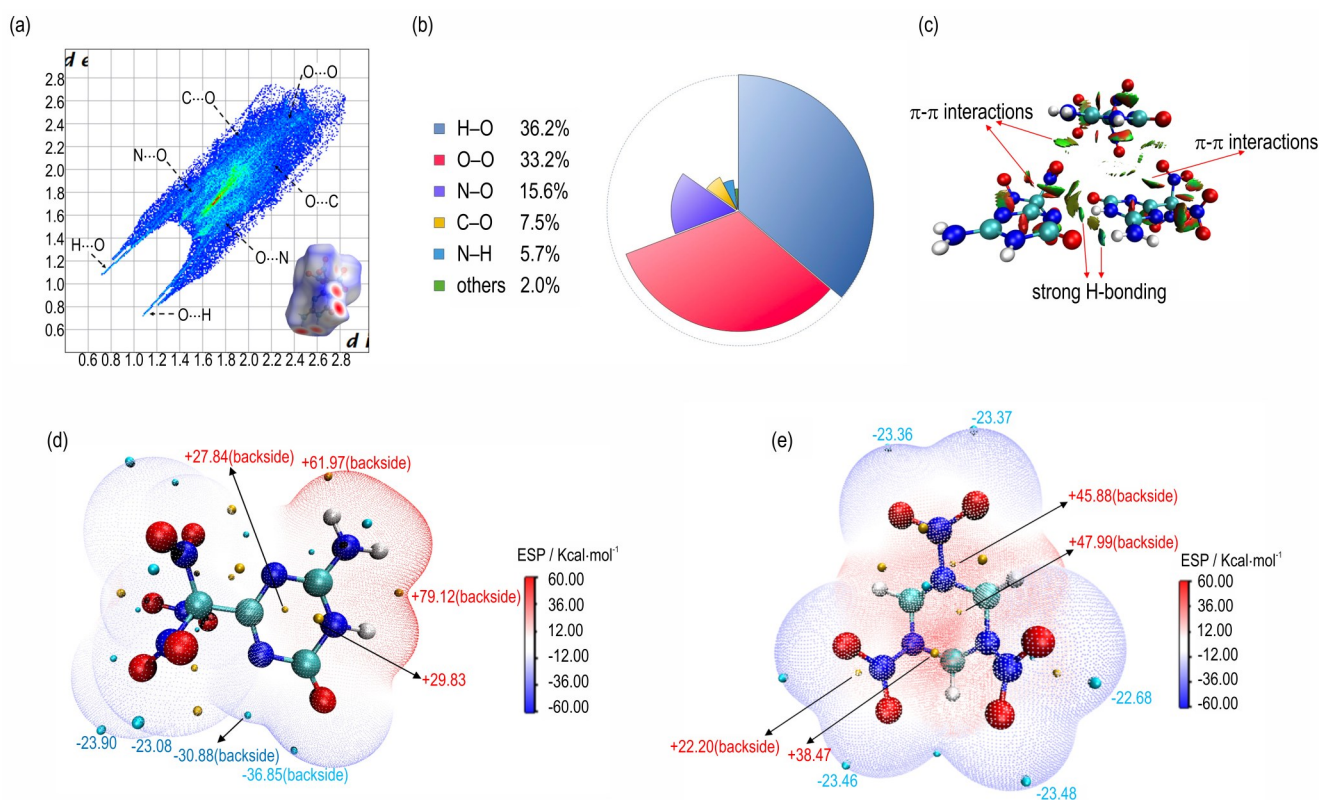


图2 (a) 化合物 1 的 2D 指纹图和 Hirshfeld 表面; (b) 化合物 1 的单个原子接触百分比; (c) 化合物 1 的非共价相互作用分析 (NCI); (d) 化合物 1 的分子和静电势 (ESP); (e) RDX 的静电势 (ESP)

Fig.2 (a) 2D fingerprint plots and Hirshfeld surfaces and of compound 1; (b) Individual atomic contacts percentage of compound 1; (c) Noncovalent interaction analysis (NCI) of compound 1; (d) Electrostatic potential (ESP) of RDX

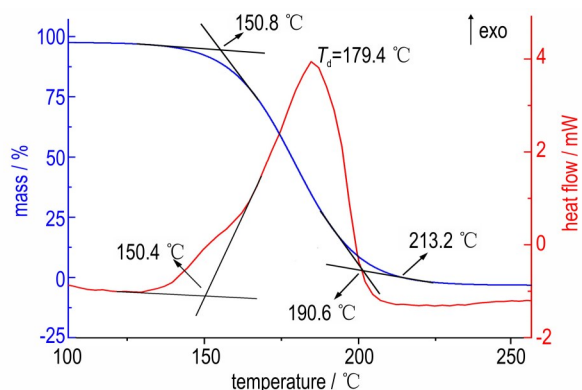


图3 化合物 1 的 TG 和 DSC 曲线

Fig.3 TG and DSC curves of compound 1

表 4 化合物 1 的爆轰参数

Table 4 Physical and detonation properties of compound 1

compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N	$OB / \%$
1	150.4	1.73	-27.5	8167	27.6	6	210	-15.3
RDX ^[35]	204	1.80	70.3	8795	34.9	7.4	120	-21.6
TNT ^[36]	295	1.65	-59.4	6881	19.5	15	353	-74

Note: T_d is decomposition temperature. ρ is crystal density. ΔH_f is calculated heat of formation in solid state. D is calculated detonation velocity. p is calculated detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. OB is oxygen balance based on CO_2 . For a compound with the molecular formula of CaHbOcNd , $\text{CO}_2(\%) = 1600[(c-2a-b/2)/Mw]$, Mw = molecular weight of compound.

胺 (RDX)、三硝基甲苯 (TNT) 比较, 具体数据见表 4。化合物 1 比 RDX 具有更高的冲击敏感性和更低的摩擦敏感性。氧平衡 (OB) 是炸药的一个重要参数。通常情况下, 当氧平衡接近于零时, 炸药往往会达到其最大爆轰性能。与 RDX (-21.6%) 相比, 化合物 1 (-15.3%) 的氧平衡更有利。化合物 1 的密度 (ρ) 明显高于 TNT 的密度 ($1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 略低于 RDX 的密度 ($1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。化合物 1 的生成热 (ΔH_f) 计算为 $-27.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。利用 EXPLO5 (V6.05.04) 软件计算了化合物 1 的爆轰参数。计算得到的爆速 (D) 和爆压 (p) 分别为 $8167 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 27.6 GPa (表 4)。

3 结论

研究以4-氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-醇为原料,一步合成了一种新的含三硝基甲基取代的三嗪类含能材料**1**,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)以4-氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-醇为原料,合成了6-氨基-4-(三硝基甲基)-1,3,5-三嗪-2(1*H*)-酮**1**,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进行了表征。结果显示化合物**1**属于单斜晶空间群C 2/c,晶胞参数为 $a=10.183(4) \text{ \AA}$, $b=9.388(3) \text{ \AA}$, $c=21.324(8) \text{ \AA}$, $V=2005.9(13) \text{ \AA}^3$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.246(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$,晶格中分子以面对面堆积的方式排列;分子间存在三种氢键,其中O...H对弱相互作用贡献最大。

(2)该化合物具有中等分解温度(155.4 °C)和可接受的机械敏感性(IS: 6 J,FS: 210 N),其计算得到其理论爆速为 $8167 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,计算爆压27.6 GPa。此外,扩展本方法来合成更多的三硝基甲基取代的杂环化合物预计将成为含能材料领域的一个有吸引力的课题。

参考文献:

- [1] ZHANG J C, FENG Y G, BO Y Y, et al. One step closer to an ideal insensitive energetic molecule: 3, 5-diamino-6-hydroxy-2-oxide-4-nitropyrimidone and its derivatives[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2021, 143: 12665-12674.
- [2] TANG Y X, HE C L, MITCHELL L A, et al. C-N bonded energetic biheterocyclic compounds with good detonation performance and high thermal stability[J]. *J. Mater. Chem., A*, 2016, 4: 3879-3885.
- [3] WANG R H, XU H Y, GUO Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: Synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 11904-11905.
- [4] WANG R H, GUO Y, SA R J, et al. Nitroguanidine-fused bicyclic guanidinium salts: A family of high-density energetic materials[J]. *Chem. - A Eur. J.*, 2010, 16: 8522-8529.
- [5] KLAPOETKE T M, STEEMANN F. Dinitromethyltetrazole and its salts - a comprehensive study[J]. *Propellants, Explos. Pyrotech.*, 2010, 35: 114-119.
- [6] TAO G H, GUO Y, PARRISH D A, et al. Energetic 1,5-diamino-4*H*-tetrazolium nitro-substituted azolates[J]. *J. Mater. Chem.*, 2010, 20: 2999-3005.
- [7] YIN P, SHREEVE J M. Nitrogen-rich azoles as high density energy materials, in: *Adv. Heterocycl. Chem.*, Elsevier Ltd, 2017: pp. 89-131.
- [8] WANG Y, SONG S W, HUANG C, et al. Hunting for advanced high-energy-density materials with well-balanced energy and safety through an energetic host-guest inclusion strategy[J]. *J. Mater. Chem., A*, 2019, 7: 19248-19257.
- [9] SUN Q, DING N, ZHAO C F, et al. Full-nitro-nitroamino cooperative action: Climbing the energy peak of benzenes with enhanced chemical stability[J]. *Sci. Adv.*, 2022, 8: eabn3176.
- [10] WANG X Y, ZHANG X T, SONG Y F, et al. Theoretical exploration about nitro-substituted derivatives of pyrimidine as high-energy-density materials[J]. *J. Mol. Model.*, 2020, 26: 5.
- [11] LARIN A A, ANANYEV I V, DUBASOVA E V, et al. Simple and energetic: Novel combination of furoxan and 1,2,4-triazole rings in the synthesis of energetic materials[J]. *Energ. Mater. Front.*, 2022, 3: 146-153.
- [12] BAXTER A F, MARTIN I, CHRISTE K O, et al. Formamidinium nitroformate: an insensitive RDX alternative[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2018, 140: 15089-15098.
- [13] BELLAS M K, MATZGER A J. Achieving Balanced energetics through cocrystallization[J]. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2019, 58: 17185-17188.
- [14] MA Q, ZHANG G J, LI J, et al. Pyrazol-triazole energetic hybrid with high thermal stability and decreased sensitivity: Facile synthesis, characterization and promising performance[J]. *Chem. Eng. J.*, 2020, 379: 122331.
- [15] YAN Q L, YANG Z J, ZHANG X X, et al. High density assembly of energetic molecules under the constraint of defected 2D materials[J]. *J. Mater. Chem., A*, 2019, 7: 17806-17814.
- [16] CREEGAN S E, LEE J K, ZELLER M, et al. Energetic triazinium salts from N-amination of 3,5-diamino-6-nitro-1,2,4-triazine[J]. *Energ. Mater. Front.*, 2022, 3: 128-136.
- [17] SCHMIDT R D, LEE G S, PAGORIA P R, et al. Synthesis of 4-amino-3,5-dinitro-1*H*-pyrazole using vicarious nucleophilic substitution of hydrogen[J]. *J. Heterocycl. Chem.*, 2001, 38: 1227-1230.
- [18] PIERCEY D G, CHAVEZ D E, SCOTT B L, et al. An energetic triazolo-1,2,4-triazine and its N-oxide[J]. *Angew. Chemie Int. Ed.*, 2016, 55: 15315-15318.
- [19] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. Nitropyrazoles[J]. *Russ. Chem. Bull.*, 2010, 59: 1631-1638.
- [20] SCHULZE M C, SCOTT B L, CHAVEZ D E. A high density pyrazolo-triazine explosive (PTX)[J]. *J. Mater. Chem., A*, 2015, 3: 17963-17965.
- [21] ZHANG Q H, FERSHTAT L L. Nitrogen heterocycle-based energetic materials: New opportunities and state-of-the-art[J]. *Energ. Mater. Front.*, 2022, 3: 109-110.
- [22] MA Q, GU H, HUANG J L, et al. Formation of trinitromethyl functionalized 1,2,4-triazole-based energetic ionic salts and a zwitterionic salt directed by an intermolecular and intramolecular metathesis strategy[J]. *New J. Chem.*, 2018, 42: 2376-2380.
- [23] ZHANG J Y, CAI J X, CHEN N H, et al. Enhancement of energetic performance through the construction of trinitromethyl substituted β -Bis(1,2,4-oxadiazole)[J]. *J. Phys. Chem. Lett.*, 2022, 13: 7824-7830.
- [24] CHINNAM A K, SINGH J, STAPLES R J, et al. Bis(3-(trinitromethyl)-1*H*-1,2,4-triazol-5-yl) methanone: A mildly acidic high-performing energetic material[J]. *Chem. Eng. J.*, 2022, 433: 133520.
- [25] 燕超,孙瑞,朱金利,等.高能氧化剂ONPP的合成工艺优化[J].

- 含能材料, 2023, 31(4): 332–337.
- YAN Chao, SUN Rui, ZHU Jin-li, et al. Synthesis and performance of high-energy oxidizer ONPP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(4): 332–337.
- [26] 王显锋, 杨峰, 许元刚, 等. 5-硝基-3-(三硝基甲基)-1H-1,2,4-三唑富氮含能离子盐的合成与性能[J/OL]. 含能材料, 1–10.
- WANG Xian-feng, YANG Feng, XU Yuan-gang, et al. Synthesis and performance of 5-nitro-3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole nitrogen-rich energetic ionic salts[J/OL]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1–10.
- [27] 吕以仙. 有机化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- LV Yi-xian. Organic chemistry[M]. Beijing: People's Medical Publishing House, 2008.
- [28] HOARE J, DUDDU R, DAMAVARAPU R. A Safe Scalable Process for Synthesis of 4,6-Bis(nitroimino)-1,3,5-triazinan-2-one(DNAM) [J]. *Organic Process Research & Development*, 2016, 20(3): 683–686.
- [29] SONG S W, WANG Y, HE W, et al. Melamine N-oxide based self-assembled energetic materials with balanced energy & sensitivity and enhanced combustion behavior [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 395.
- [30] SHASTIN A V, GODOVIKOVA T I, GOLOVA S P, et al. Synthesis of 2,4,6-Tris(trinitromethyl)-1,3,5-triazine [J]. *Men-deleev Communications*, 1995, 5(1): 17–18.
- [31] LI Y, XIA H L, SONG S W, et al. One-step synthesis of 6-amino-5-nitro-2-(trinitromethyl)-pyrimidin-4(3H)-one as potential energetic material [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2023, 152.
- [32] United Nations. Recommendations on the transport of dangerous goods[M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [33] TANG Y X, HE C L, 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.
- [34] LU T, CHEN F W. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580–592.
- [35] YIN Z Y, HUANG W, 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.
- [36] LI Y, CHEN P, LIU Y, et al. Synthesis and characterization of fluorodinitrobenzenes with tunable melting point: Potential low sensitive energetic plasticizer and melt-cast carrier [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2020, 38(12): 1619–1624.

Synthesis and Properties of 6-Amino-4-(trinitromethyl)-2-carbonyl-1H-1,3,5-triazine

ZHANG Tong-wei, XU Yuan-gang, LU Ming

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

Abstract: A novel high-energy compound, 6-Amino-4-(trinitromethyl)-2-carbonyl-1H-1,3,5-triazine, was synthesized in one step. The crystal structure of this compound was characterized by X-ray single crystal diffraction. Its structure and properties were characterized by ^1H and ^{13}C NMR, FT-IR and DSC. The detonation performance was calculated by EXPLO5. The sensitivity testing was performed according to the BAM standard method. The compound crystallizes in orthorhombic space group $C2/c$, $a=10.183(4)\text{ \AA}$, $b=9.388(3)\text{ \AA}$, $c=21.324(8)\text{ \AA}$, $V=2005.9(13)\text{ \AA}^3$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.246(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $Z=8$. The calculated detonation velocity and pressure for compound **1** are $8167\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 27.6 GPa , respectively, with measured impact sensitivity of 6 J and friction sensitivity of 210 N.

Key words: high energy density material; triazine derivative; synthesis; crystal structures; detonation performance

CLC number: TJ55;O62

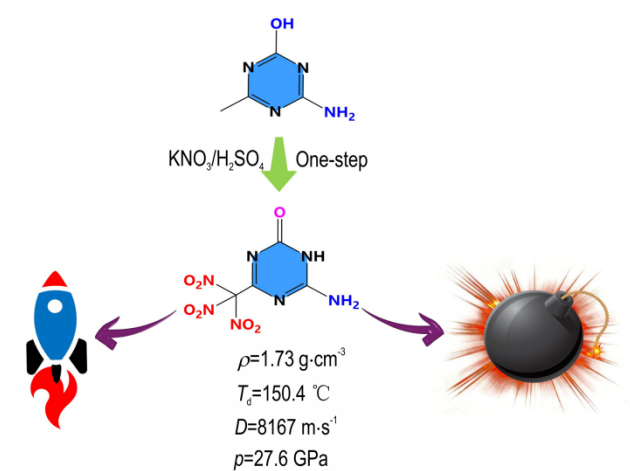
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024239

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22475102)

(责编:姜梅)

图文摘要:



A novel high-energy compound, 6-Amino-4-(trinitromethyl)-2-carbonyl-1H-1,3,5-triazine, was synthesized in one step from 4-amino-6-methyl-1,3,5-triazin-2-ol. It shows potential applications in the fields of solid propellant and high energy density materials.