

文章编号:1006-9941(2024)06-0601-07

## 3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪五唑盐的合成与性能

蒋帅杰,秦雅琪,许元刚,陆明,王鹏程

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

**摘要:**以五唑银为原料与3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪盐酸盐通过复分解反应合成了一种新型非金属五唑盐——3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪五唑盐(4)。通过X-射线单晶衍射、红外光谱(IR)、元素分析(EA)、核磁共振(NMR)对合成的新型五唑盐进行了结构表征,并采用热重分析(TG)和差示扫描量热分析(DSC)测试其热分解行为。使用原子化法计算了化合物4的生成焓,使用EXPLO5预测了爆轰性能,并采用BAM方法测试其撞击感度和摩擦感度。测试结果显示,化合物4的晶体密度为 $1.644\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,氮含量77%,热分解温度 $113.8\text{ }^\circ\text{C}$ ,生成焓 $491.5\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,爆速 $7913\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压 $19.6\text{ GPa}$ ,撞击感度 $>40\text{ J}$ ,摩擦感度 $>360\text{ N}$ 。

**关键词:**五唑;富氮多环;含能离子盐;合成;性能

中图分类号: Tj55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024028

## 0 引言

多氮化合物具有能量密度高、爆轰产物清洁等优势,有望作为新型含能材料得到应用<sup>[1-2]</sup>。近年来,全氮化合物五唑( $\text{cyclo-N}_5^-$ )的研究取得了重大突破,引起了含能材料领域的广泛关注。2017年,南京理工大学研究人员在室温下成功制备了稳定的五唑盐<sup>[3-4]</sup>,并随后合成了一系列五唑金属水合物及其拓扑结构<sup>[5-7]</sup>。金属五唑盐包括五唑钠( $\text{NaN}_5$ )、五唑银( $\text{AgN}_5$ )、五唑钡( $\text{Ba}(\text{N}_5)_2$ ),可作为前驱体通过离子交换法制备非金属五唑盐<sup>[8-11]</sup>。金属五唑盐中的结晶水可以形成氢键作用,使其在室温下稳定存在,但也降低了爆轰性能。无水重金属五唑盐存在感度高,污染大等问题,难以在实际生产中应用。

已报道的非金属五唑盐,如 $\text{NH}_4\text{N}_5$ 、 $\text{NH}_3\text{OHN}_5$ 和 $\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_5$ ,这些化合物中存在大量的氢键网络,使其可

在室温下稳定存在<sup>[12-15]</sup>。与此同时,富氮多环骨架的平面共轭结构和丰富的可修饰化学位点,使其具有热稳定性高和感度低的优点<sup>[16]</sup>。向富氮多环骨架中合理引入致爆基团和稳定化基团,有助于共同提升分子能量密度和稳定性<sup>[17]</sup>。如已报道的含富氮并环的3,6,7-三氨基-7H-[1,2,4]三唑并[4,3-b][1,2,4]三唑五唑盐,得益于该阳离子与阴离子之间形成的分子间氢键网络和三唑环与五唑环之间形成的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用,表现出了较高的分解温度( $120.9\text{ }^\circ\text{C}$ )和较低的机械感度( $IS > 40\text{ J}$ ,  $FS > 360\text{ N}$ )<sup>[15]</sup>。综上所述,引入含有大量氢键的多环骨架阳离子可以提升五唑化合物的热稳定性和能量水平,爆轰产物主要为氮气,避免了金属五唑盐存在的安全和环保问题,提升了五唑盐的实际生产和应用潜力。

基于此,本研究选择含多个氨基的富氮多环化合物3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪作为阳离子,设计并合成了3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪五唑盐(4)。对该新型五唑盐进行结构表征与晶体数据分析,分析其晶体参数、空间群和密度等,并进一步研究了氨基和五唑环的红外特征峰,阳离子的氢谱和碳谱数据。通过热重分析-差示扫描量热分析(TG-DSC)同步热分析表征化合物4的热稳定性,并预测其爆轰性能。

收稿日期:2024-01-19;修回日期:2024-02-07

网络出版日期:2024-03-27

基金项目:国家自然科学基金(22275090)

作者简介:蒋帅杰(1997-),男,博士研究生,主要从事多氮和全氮含能材料的合成研究。e-mail:jsj2020@njjust.edu.cn

通信联系人:王鹏程(1985-),男,教授,主要从事多氮和全氮含能材料的合成研究。e-mail:alexwpch@njjust.edu.cn

引用本文:蒋帅杰,秦雅琪,许元刚,等.3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪五唑盐的合成与性能[J].含能材料,2024,32(6):601-607.

JIANG Shuai-jie, QIN Ya-qi, XU Yuan-gang, et al. Synthesis and Characterization of 3,5,7-Triamino[1,2,4]triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine Pentazole Salt[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6):601-607.

## 1 实验部分

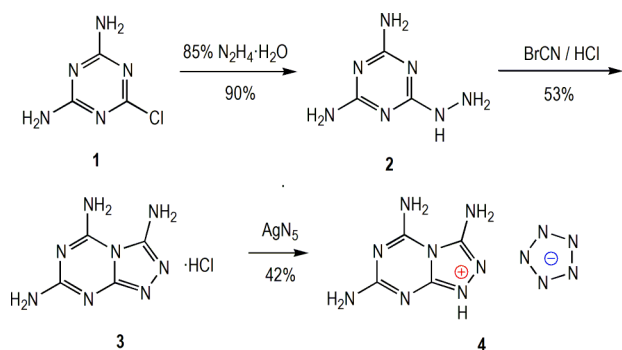
### 1.1 试剂与仪器

试剂:2-氯-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪(1),毕得医药;85%水合肼,36%盐酸,国药集团化学试剂有限公司;溴化氰,Adamas。以上试剂均为分析纯。2,4-二氨基-6-胍基-1,3,5-三嗪(2)和3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪盐酸盐(3)根据文献[18]合成,五唑银根据文献[8]合成。

仪器:NETZSCH DSC204 F1 Phoenix 差示扫描量热仪,TGA/SDTA851E 同步热分析仪,Bruker AVANCE III 500 MHz 液体核磁共振仪,ThermoFisher NICOLETIS10 红外光谱,Bruker SMART APEX II X-射线单晶衍射仪,ThermoFisher FLASHSMART 元素分析。

### 1.2 合成路线

化合物4的合成过程见Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of compound 4

### 1.3 实验过程

#### 1.3.1 2,4-二氨基-6-胍基-1,3,5-三嗪(2)的合成

向100 mL圆底烧瓶中加入化合物1(3 g,18.6 mmol),85%水合肼(2.4 g,40.8 mmol)和37.5 mL去离子水。首先在常温下反应30 min,随后回流1 h。冷却至室温后,将沉淀抽滤,用冷水洗涤并干燥,得到化合物2(白色固体2.37 g,16.8 mmol,90%)。

#### 1.3.2 3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪盐酸盐(3)的合成

向50 mL圆底烧瓶中加入化合物2(2 g,14.2 mmol),溴化氰(2.3 g,20.8 mmol),23 mL去离子水和2.16 g 36%盐酸,室温下反应3 h,静置过夜。将沉淀抽滤,用冷水洗涤并干燥,得到化合物3(白色固体1.67 g,7.6 mmol,53%)。

#### 1.3.3 3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪五唑盐(4)的合成

向50 mL圆底烧瓶中加入化合物3(0.203 g,1 mmol),五唑银(0.214 g,1.2 mmol)和25 mL甲醇,室温下避光反应4 h,抽滤,将滤液通过减压旋蒸得到化合物4(白色固体0.1 g,0.42 mmol,42%)。分解温度113.8 °C,IR(KBr, $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):3390(s),3325(w),3140(s),2747(w),2362(w),1689(w),1673(w),1626(vs),1526(w),1486(w),1424(m),1324(m),1216(s),1176(w),1124(w),1073(m),986(s),839(s),773(m),720(w),640(w),578(m); $^1\text{H}$  NMR(500 MHz,DMSO- $d_6$ ,25 °C) $\delta$ :6.65(s,2H,NH<sub>2</sub>),7.78(d,2H,NH<sub>2</sub>),8.44(br.s,2H,NH<sub>2</sub>); $^{13}\text{C}$  NMR(125 MHz,DMSO- $d_6$ ,25 °C) $\delta$ :145.1,150.2,151.8,163.6。Anal. calcd for C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>13</sub>:C 20.26,H 2.97,N 76.77;found C 20.34,H 2.89,N 76.75。

### 1.4 结构与性能表征

以甲醇或水作为溶剂,将化合物4配置成饱和溶液,放置在冰箱中缓慢蒸发溶剂,3~5 d后,无色透明晶体析出,通过X-射线单晶衍射仪获得晶体数据。利用TG-DSC同步热分析仪测定化合物4的热稳定性,在氮气气氛下,设定升温速率为5 °C·min<sup>-1</sup>、温度范围为50~400 °C。利用CrystalExplorer 21软件计算 Hirshfeld 表面和指纹图<sup>[19]</sup>,Multiwfn 3.8(dev)软件计算约化密度梯度(RDG)<sup>[20]</sup>,VMD 1.9.3软件绘制并分析化合物4中的弱相互作用<sup>[21]</sup>;利用原子化法计算生成焓,EXPLO5软件计算其爆轰性能<sup>[22]</sup>。按照BAM测试方法<sup>[23]</sup>,在相应测试条件:药量(30±1)mg,落锤质量2 kg,环境温度20 °C,相对湿度小于80%,测定化合物4的机械感度。

注意:虽然在实验和测试过程中未引起爆炸或者其他事故,但是由于五唑含能离子盐具有潜在爆炸性,特别是五唑银盐,因此实验时不得使用金属勺和金属反应装置。同时化合物的制备应当控制在小剂量范围内,不得随意放大实验,实验全程应在通风橱内进行,防范强酸或强碱喷溅以及挥发性气体跑出。穿戴防护眼镜防护手套、防毒口罩及实验服等。

## 2 结果与讨论

### 2.1 反应条件对化合物4产率的影响

化合物3难溶于水、甲醇等常用溶剂,这使得化合

物4的产率受到了反应时间的影响。已合成的五唑盐中,大部分的反应时间都为0.5~1 h,而本研究在反应0.5 h后产率仅为8%。因此为了进一步提高产率,本研究对化合物4的反应时间进行了进一步探索。由于五唑银在高于室温条件下易分解,因此探索反应时间对化合物4的产率实验中,保持反应温度25 °C不变,在此温度下分别研究了反应0.5,1,2,3,4,6 h后化合物4的产率,结果如表1所示。从表1中可知,反应时间从0.5 h延长到3 h时,产率得到了极大的提高;继续延长至4 h时,反应产率增长明显减慢;再延长至6 h时,产率不再提升。因此,延长反应时间可以提高化合物4的产率,反应4 h左右最佳,此时产率可达到最高42%,再延长反应时间对产率几乎没有提高。

表1 化合物4在不同反应时间下的产率

Table 1 Yields of compound 4 under different reaction time

entries	time / h	yield / %
1	0.5	8
2	1	17
3	2	30
4	3	38
5	4	42
6	6	42

## 2.2 晶体结构

为解析化合物4的晶体结构,对其进行X-射线单晶衍射,具体晶体数据见表2,其晶体密度为 $1.680 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  (150 K),不含溶剂分子。化合物4属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,每个晶胞中含有4个分子( $Z=4$ ),晶胞参数为 $a=6.868 \text{ \AA}$ , $b=11.484 \text{ \AA}$ , $c=12.092 \text{ \AA}$ , $\alpha=\gamma=90^\circ$ , $\beta=100.508^\circ$ 。

图1展示了化合物4的晶体、堆积结构和氢键网络。如图1a所示,化合物4的五唑环中,N(9)—N(10),N(10)—N(11),N(11)—N(12),N(12)—N(13),N(13)—N(9)的键长分别为1.310,1.319,1.324,1.309 Å和1.324 Å,N—N键平均键长为1.317 Å,在已合成的五唑化合物中较短,计算的芳香性谐振子测度值(HOMA)为0.9852,表明五唑环芳香性较好,稳定性较高。

化合物4的晶体结构堆积方式为波形堆积,层间距为3.48 Å(图1b),与已报道的阳离子的硝酸盐和高氯酸盐的堆积方式类似<sup>[18]</sup>。化合物4构成三维结构的 $\pi$ - $\pi$ 堆积和三维氢键网络结构,共同构建了一种稳定的结构堆积方式,这种结构在提高热稳定性和密度的

表2 化合物4的晶体结构数据

Table 2 Crystal data details for compound 4

parameter	4
empirical formula	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_{13}$
formula mass	237.23
temperature / K	150
wavelength / Å	1.54178
crystal system	monoclinic
space group	$P2_1/n$
$a / \text{Å}$	6.8676(4)
$b / \text{Å}$	11.4843(7)
$c / \text{Å}$	12.0921(7)
$\alpha / (^\circ)$	90
$\beta / (^\circ)$	100.508(4)
$\gamma / (^\circ)$	90
volume / Å <sup>3</sup>	937.70(10)
$Z$	4
$D_c / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.680
$F(000)$	488.0
two theta range for data collection / (°)	10.71 to 127.408
index ranges	$-6 \leq h \leq 7, -13 \leq k \leq 12, -14 \leq l \leq 14$
reflections collected	4474
independent reflections	1526 [ $R_{\text{int}}=0.0736, R_{\text{sigma}}=0.0685$ ]
data / restraints / parameters	1526 / 0 / 166
Goodness-of-fit on $F^2$	1.021
final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1 = 0.0605, wR_2 = 0.1556$
$R$ indices (all data)	$R_1 = 0.0830, wR_2 = 0.1731$
largest diff. peak / hole / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.36 / -0.30
CCDC	2325420

同时,可以进一步降低机械感度。图1c展示了a轴方向化合物4中分子间氢键相互作用。其中五唑环的每一个N原子都成为氢键受体,分别与5个阳离子形成5个较强的氢键,三唑-三嗪并环上的氨基和N原子分别作为氢键给体与受体,形成分子间氢键,单个阳离子的氨基之间还形成了分子内氢键。此外,化合物4中阳离子的三唑-三嗪环共面,所在的平面形成的夹角仅为 $4.87^\circ$ ,其中五唑环与阳离子形成了两种类型的平面,较小的平面夹角为 $6.89^\circ$ ,较大的为 $41.21^\circ$ (图1d)。上述对晶体结构的综合分析表明化合物4分子间存在大量的氢键相互作用,有利于提升化合物的热稳定性,使其具有较高的初始分解温度。另外,并环与五唑环之间形成的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用也促使整个化合物具有优异的机械感度。

## 2.3 热稳定性

采用TG-DSC联用技术对化合物4的热稳定性进

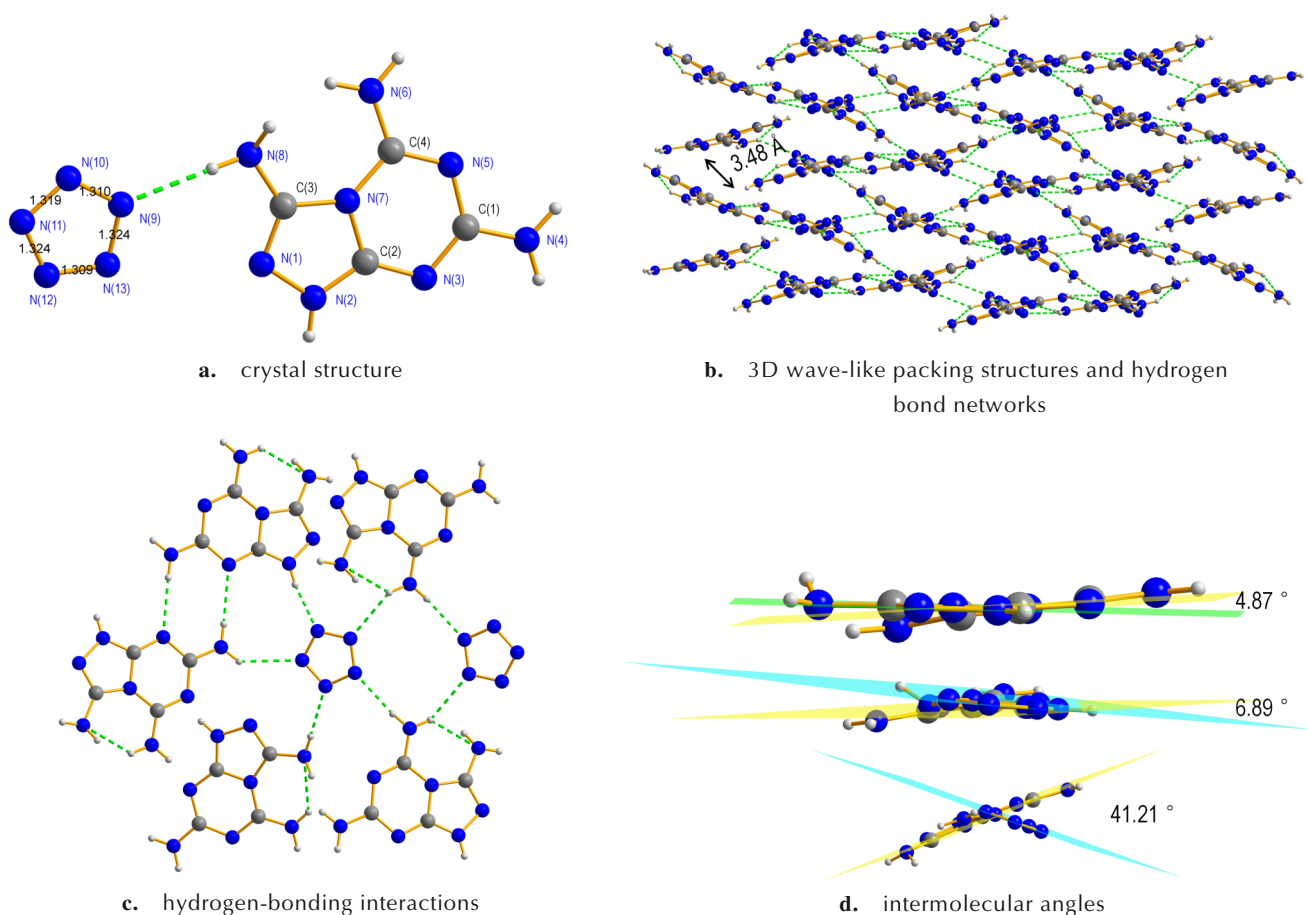


图1 化合物4的晶体结构、三维波形堆积结构和氢键网络

Fig.1 Crystal structure, 3D wave-like packing structures and hydrogen bond networks of compound 4

行了测定,结果如图2所示。由图2的TG曲线可以看出,化合物4在113.8 °C出现失重现象,失重比例为24%,此为化合物4的起始分解过程,分解温度为113.8 °C,略高于大部分已报道的五唑非稠环含能离子盐,推测为五唑环分解为叠氮,并释放N<sub>2</sub>的过程。第二个分解过程位于338 °C至393 °C之间,失重比例为48%,主要为五唑分解后新形成叠氮化合物的彻底分解。DSC曲线表明化合物4存在一个放热峰和一个吸热峰,放热峰峰值温度为118.7 °C,同时在120 °C至150 °C之间并未出现吸热峰,因此,未形成叠氮酸<sup>[15]</sup>,说明五唑阴离子分解为氮气和叠氮阴离子,叠氮阴离子和阳离子重新形成了叠氮化合物;吸热峰的峰值温度为378.9 °C,对应后形成的叠氮化合物的熔化和分解。五唑环分解为N<sub>2</sub>和叠氮阴离子而非叠氮酸,是由于阳离子是稠环结构,在113.8 °C时可以稳定存在,未发生结构变化;同时阳离子自身存在较强的分子内氢键,使得氢原子在分子内较为稳定,不容易发生氢转移形成叠氮酸<sup>[18]</sup>。

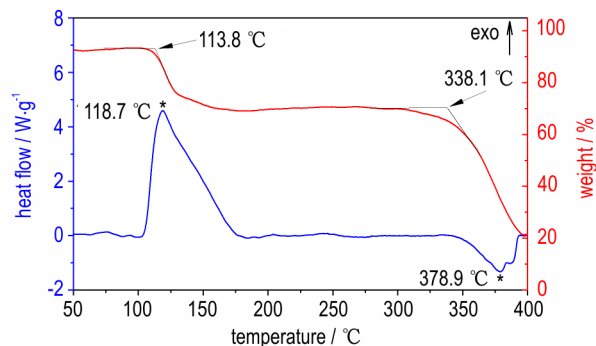


图2 5 °C·min<sup>-1</sup>下化合物4的TG-DSC曲线

Fig.2 TG-DSC curves of compound 4 at a heating rate of 5 °C·min<sup>-1</sup>

## 2.4 弱相互作用和机械感度

化合物4的Hirshfeld表面图和二维指纹图分析结果分别如图3a和3b所示。化合物4的Hirshfeld表面呈现平板状,这种平面共轭的分子结构表明其具有机械钝感特性<sup>[24]</sup>。此外,红色区域(主要的分子间相互作用)均在表面边缘。Hirshfeld表面的这两个特征与2.2节中关于晶体堆积的讨论一致,其中层内分子

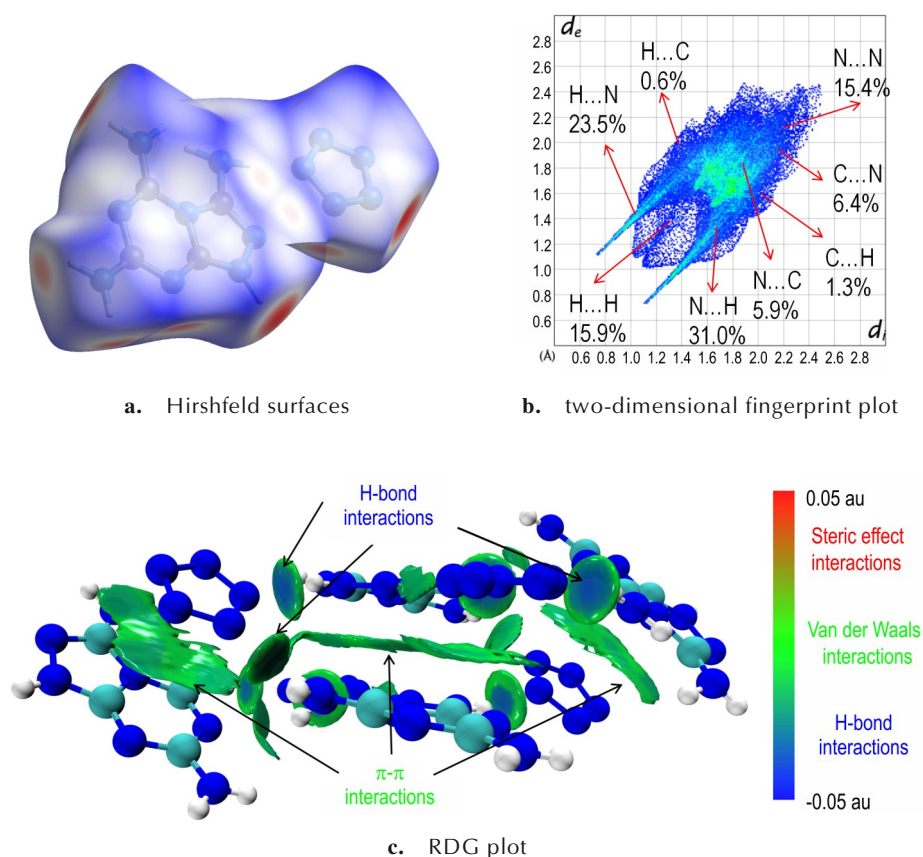


图3 化合物4的Hirshfeld表面、二维指纹图和RDG填色图

Fig.3 Hirshfeld surfaces, two-dimensional fingerprint plot and RDG plot of compound 4

间形成的 $\pi$ - $\pi$ 堆积,也为化合物4的机械钝感特性提供了合理的依据。二维指纹图(图3b)计算结果显示,N—H和H—N相互作用占比极高,达到了54.5%,表明氢键作用对化合物4的稳定性起着主导作用。同时,N—N相互作用为15.4%,表示存在较强的范德华作用。对于化合物4, $\pi$ - $\pi$ 堆积主要表现为N—C(5.9%)和C—N(6.4%)相互作用。总之,Hirshfeld表面很好地解释了该化合物的钝感特性。RDG填色图(图3c)也可以进一步证实以上结论,其中蓝色表示分子间氢键作用,绿色表示层与层之间的 $\pi$ - $\pi$ 堆积和范德华作用,这些大量的分子间相互作用对提高热分解

温度和降低机械感度起到了重要作用。

### 2.5 爆轰性能

化合物4的理化性质及爆轰性能如表3所示。使用原子化法计算化合物4的生成焓为 $491.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,并根据298 K的晶体密度和生成焓,通过EXPLO5 V6.05.02程序计算化合物4的爆速和爆压分别为 $7913 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和19.6 GPa,其爆速高于TNT<sup>[22]</sup>和3,6,7-三氨基-7H-[1,2,4]三唑并[4,3,*b*][1,2,4]三唑五唑盐( $\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_8\text{N}_5$ )<sup>[15]</sup>。化合物4的 $IS > 40 \text{ J}$ , $FS > 360 \text{ N}$ ,优于RDX( $IS = 7.5 \text{ J}$ , $FS = 120 \text{ N}$ )<sup>[22]</sup>。以上分析表明,化合物4是一种潜在的高能钝感含能材料。

表3 化合物4的理化性质及爆轰性能

Table 3 Physiochemical properties and detonation performances of compound 4

compounds	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	$IS / \text{J}$	$FS / \text{N}$	N content / %
4	1.64	113.8	491.5	7913	19.6	>40.0	>360	76.8
$\text{C}_3\text{H}_7\text{N}_8\text{N}_5$ <sup>[15]</sup>	1.62	120.9	853.8	7791	24.6	>40.0	>360	80.9
TNT <sup>[22]</sup>	1.65	295.0	-59.3	7303	21.3	15.0	353	18.5
RDX <sup>[22]</sup>	1.80	210.0	70.7	8795	34.9	7.5	120	37.8

Note:  $\rho$  is crystal density at 298 K.  $T_d$  is decomposition temperature.  $\Delta_f H$  is enthalpy of formation.  $D$  is detonation velocity.  $p$  is detonation pressure.  $IS$  is impact sensitivity.  $FS$  is friction sensitivity.

### 3 结论

以五唑银和2-氯-4,6-二氨基-1,3,5-三嗪为原料,合成了3,5,7-三氨基-[1,2,4]三唑并[4,3-a][1,3,5]三嗪五唑盐(4),并用X-射线单晶衍射、红外、核磁和元素分析等表征手段对其结构进行测定,得到结论如下:

(1)通过低温挥发溶剂获得了化合物4的单晶,298 K其晶体密度为 $1.644 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,属单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群。分子呈波形堆积,阴阳离子之间的氢键构成了三维氢键网络,且五唑环和三唑-三嗪环之间形成了 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用,这些分子间相互作用共同提高了五唑盐的稳定性。

(2)运用TG-DSC同步热分析测得五唑盐的起始热分解温度为 $113.8 \text{ }^\circ\text{C}$ ;计算生成焓为 $491.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;理论爆速为 $7913 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $19.6 \text{ GPa}$ ;撞击感度 $>40 \text{ J}$ ,摩擦感度 $>360 \text{ N}$ ,综合性能优异,是一种潜在的新型含能材料。

#### 参考文献:

- [1] 陆明. 对全氮阴离子 $\text{N}_5^-$ 非金属盐能量水平的认识[J]. 含能材料, 2017, 25(7): 530-532.  
LU Ming. Understanding of the energy performances of non-metallic salt based on pentazole  $\text{N}_5^-$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(7): 530-532.
- [2] 陆明. 对全氮阴离子 $\text{N}_5^-$ 金属盐的密度和能量水平的思考[J]. 含能材料, 2018, 26(5): 373-376.  
LU Ming. Consideration of the density and energetic level of the all-nitrogen  $\text{N}_5^-$  metallic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(5): 373-376.
- [3] ZHANG C, SUN C, HU B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion  $\text{cyclo-N}_5^-$  in  $(\text{N}_5)_6(\text{H}_3\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [4] XU Y, WANG Q, SHEN C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [5] WANG P, XU Y, LIN Q, et al. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion  $\text{cyclo-N}_5^-$  and its derivatives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(20): 7522-7538.
- [6] CAO Y, LIU Y, ZHANG W. Pentazolate anion: A rare and preferred five-membered ligand for constructing pentasil-zeolite topology architectures[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2024, in press.
- [7] JIANG S, ZHOU J, XU Y, et al. Regulation of structure and density of  $\text{KN}_5$  framework with  $\text{CH}_3\text{COOK}$  and  $\text{CF}_3\text{COOK}$ [J]. *Cryst Eng Comm*, 2024, in press.
- [8] SUN C, ZHANG C, JIANG C, et al. Synthesis of  $\text{AgN}_5$  and its extended 3D energetic framework[J]. *Nature Communication*, 2018, 9(1): 1269.
- [9] TIAN L, XU Y, LIN Q, et al. Syntheses of energetic  $\text{cyclo-pentazolate}$  salts[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2019, 14(16): 2877-2882.
- [10] XU Y, LIN Q, WANG P, et al. Stabilization of the pentazolate anion in three anhydrous and metal-free energetic salts[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(8): 924-928.
- [11] 喻儒靖, 刘雨季, 曾志伟, 等. 3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑新型含能离子盐合成和性能[J]. 含能材料, 2022, 30(3): 222-227.  
YU Ru-jing, LIU Yu-ji, ZENG Zhi-wei, et al. Synthesis and properties of a novel energetic salt 3, 5-diamino-4-nitro-1H-pyrazol-2-ium pentazolate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(3): 222-227.
- [12] YANG C, ZHANG C, ZHENG Z, et al. Synthesis and characterization of  $\text{cyclo-pentazolate}$  salts of  $\text{NH}_4^+$ ,  $\text{NH}_3\text{OH}^+$ ,  $\text{N}_2\text{H}_5^+$ ,  $\text{C}(\text{NH}_2)_3^+$ , and  $\text{N}(\text{CH}_3)_4^+$ [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(48): 16488-16494.
- [13] MENG L, LU Z, MA Y, et al. Enhanced intermolecular hydrogen bonds facilitating the highly dense packing of energetic hydroxylammonium salts[J]. *Crystal Growth & Design*, 2016, 16(12): 7231-7239.
- [14] JIANG S, DU Q, XU Y, et al. Effect of hydrogen bond interaction on the decomposition temperature, aromaticity, and bond order of nonmetallic pentazolate salts[J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(12): 7062-7073.
- [15] XU Y, TIAN L, LI D, et al. A series of energetic  $\text{cyclo-pentazolate}$  salts: rapid synthesis, characterization, and promising performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(20): 12468-12479.
- [16] CAO Y, SONG S, SHI J, et al. Synthesis and characterization of energetic molecules based on pyrimidine rings: Selection and verification of computational-assisted synthesis pathways[J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282: 119281.
- [17] 钱亚东, 尹平, 庞思平. 含氮桥头类含能稠环的合成和性能研究[J]. 含能材料, 2023, 31(11): 1158-1172.  
QIAN Ya-dong, YIN Ping, PANG Si-ping. Synthesis and properties of N-bridgehead energetic fused heterocycles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(11): 1158-1172.
- [18] LEE W, PARK Y, JOO Y. Synthesis and characterization of tetrazine derivatives as high energy propellants[J]. *Journal of the Korean Society of Propulsion Engineers*, 2013, 17(6): 38-47.
- [19] SPACKMAN P R, TURNER M J, MCKINNON J J, et al. CrystalExplorer: A program for Hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2021, 54(3): 1006-1011.
- [20] LU T, CHEN F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [21] HUMPHREY W, DALKE A, SCHULTEN K. VMD: Visual molecular dynamics[J]. *Journal of Molecular Graphics*, 1996, 14(1): 33-38.
- [22] SUĆESKA M. EXPLO5 V6.05.02[CP]. Brodarski institute, Zagreb, Croatia, 2019.
- [23] Recommendations on the transport of dangerous goods[M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79-127.
- [24] MA W, LI J, HE C, et al. Synthesis of two series of isomeric triazolo-triazine fused energetic salts: High thermal stability, insensitivity, and high performances[J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(5): 3463-3470.

## Synthesis and Characterization of 3,5,7-Triamino[1,2,4]triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine Pentazolate Salt

JIANG Shuai-jie, QIN Ya-qi, XU Yuan-gang, LU Ming, WANG Peng-cheng

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

**Abstract:** A novel nonmetallic salt, 3,5,7-triamino[1,2,4]triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine pentazolate (**4**), was synthesized through a metathesis reaction by employing  $\text{AgN}_3$  as precursor with 3,5,7-triamino[1,2,4]triazolo[4,3-a][1,3,5]triazine hydrochloride. The structural characterization were carried out by X-ray single crystal diffraction, infrared spectroscopy (IR), elemental analysis (EA), nuclear magnetic resonance (NMR), and thermal decomposition behavior were determined by thermogravimetric analysis (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). The enthalpy of formation of compound **4** was calculated using atomization method, the detonation performance was predicted using EXPLO5, and sensitivity was tested using BAM testing method. The results show that compound **4** exhibits a monoclinic crystal structure with a crystal density of  $1.644 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  and belongs to the  $P2_1/n$  space group. This compound has a nitrogen content of 77%, a thermal decomposition temperature of  $113.8 \text{ }^\circ\text{C}$ , and an enthalpy of formation of  $491.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . Furthermore, its detonation velocity was calculated at  $7913 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , detonation pressure at 19.6 GPa; The impact sensitivities measured were  $>40 \text{ J}$ , and friction sensitivity  $>360 \text{ N}$ .

**Key words:** pentazole; nitrogen-rich polycyclic compound; energetic ion salt; synthesis; performance

**CLC number:** TJ55;O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2024028

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China (No. 22275090)

(责编: 卢学敏)