文章编号:1006-9941(2025)05-0448-07

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 210094)

摘 要: 以 4-氨基-6-甲基-1,3,5-三嗪-2-醇为原料,通过直接硝化合成了一种新的含能化合物 6-氨基-4-(三硝基甲基)-2-羰 基-1*H*-1,3,5-三嗪。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,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, *α*=90°, *β*=100.246(10)°, *γ*=90°, *Z*=8; 其理论爆速爆压分别为 8167 m·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 -NO₂、-ONO₂、-N₃和-C(NO₂)₃)是设计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

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,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,教授,主要从事含能材料的合成研
究研究。 e-mail:luming@njust.edu.cn
引用本文 ·张桐伟,许元刚,陆明,6-氛基-4-(三硝基甲基)-2-羰基-1H-1,3,5-

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

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,2025,33(5):448-454. 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),2025,33(5):448-454.

Chinese Journal of Energetic Materials, Vol.33, No.5, 2025 (448-454)

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1h,后 水浴加热至30℃并反应24h。反应完成后,将混合 物倒入30g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 到白色粉末状的化合物1(336.7 mg,64.5%)。 ¹H NMR(500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 9.01(s, H, NH), 7.73 (s, 2H, NH₂); ¹³C NMR (500 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C) 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_o

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,3d 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-ⅡCCD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4kg,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,首先反应原料中的氨基(-NH₂)和羟基(-OH)基团都是电子供体,增



Scheme 2 Synthetic mechanism of compound 1

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

含能材料

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,羟基氧原子则与羟 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, α =90°, β =100.246(10)°, γ =90°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~ 1.256Å)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2.14Å; 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2.41Å、1.93Å。 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 2D 指纹图的左下部分,呈现为成对的尖峰状。结合相



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 1The 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)
<i>b</i> / Å	9.388(3)
<i>c</i> / Å	21.324(8)
α / (°)	90
β/(°)	100.246(10)
γ/(°)	90
volume / Å	2005.9(13)
Ζ	8
$D_c / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.729
<i>F</i> (000)	1056
two theta range for data collection / (°)	2.973 to 24.991
index ranges	-11≤ <i>h</i> ≤11, -11≤ <i>k</i> ≤11, -25≤ <i>l</i> ≤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>2sigma(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 / $e\boldsymbol{\cdot} \mathring{A}^{\text{-3}}$	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)

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,为36.2%,其次是N···H/H···N,为5.7%。由此可知,

表	3	化合物1	氢键的键长和键角	
---	---	------	----------	--

Table 3 Hydrogen bonds len	gths and angles of compound 1
----------------------------	--------------------------------------

	d(D-H)	$d(H \cdots A)$	d(D-A)	<(DHA)
D—H…A	/ Å	/ Å	/ Å	/(°)
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
$N(2) - H(2) \cdots N(3)$	0.86	2.14	2.991(4)	168.1

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]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 直观的表现为绿色的椭圆形状),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的机械感度,对化合物1静 电势表面(ESP)进行分析以研究其静电势分布,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感度。与环三 亚甲基三硝胺(RDX)(ESP_{ΔV}为71.47 kcal·mol⁻¹;图2e) 相比,化合物1具有更高的ESP_{ΔV}(115.97 kcal·mol⁻¹), 说明化合物1对外部机械感度高于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 ℃,分解峰温度为179.4 ℃,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 ℃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 ℃,质量损失约为 92%,第二阶段为190.6~213.2 ℃,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 RDX、三硝基



图2 (a)化合物1的2D指纹图和Hirschfeld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 of compound 1; (e)Electrostatic potential (ESP) of RDX



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

甲苯(TNT)比较,具体数据见表4。化合物1比RDX 具有更高的冲击感度和更低的摩擦感度。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 g·cm⁻³), 略低于 RDX 的密度(1.80 g·cm⁻³)。 化合物1的生成热(ΔH_{f})计算为-27.5 kJ·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 m·s⁻¹和 27.6 GPa(表4)。

compound	$T_{\rm d}$ / °C	ho / g·cm ⁻³	$\Delta H_{\rm f} / {\rm kJ} \cdot {\rm mol}^{-1}$	$D / \mathbf{m} \cdot \mathbf{s}^{-1}$	p / GPa	<i>IS /</i> J	<i>FS</i> / 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_a is decomposition temperature. ρ is crystal density. ΔH_i 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 CO₃. For a compound with the molecular formula of CaHbOcNd, CO₂(%)=1600[(c-2a-b/2)/Mw], Mw=molecular weight of compound.

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)Å, b=9.388(3)Å, c=21.324(8)Å, V=2005.9(13)Å³,α=90°,β=100.246(10)°,γ=90°,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 ℃)和可 接受的机械敏感性(IS: 6 J, FS: 210 N),计算得到其 理论爆速为8167 m·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-nitropyri-midone 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-4H-tetrazo-lium 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)-1H-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 perfor-

CHINESE JOURNAL OF ENERGETIC MATERIALS

mance 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]. *Mendeleev 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 (3*H*)-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 Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: A novel high-energy compound, 6-Amino-4-(trinitromethyl)-2-carbonyl-1*H*-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 ¹³C 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 C 2/c, 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. The calculated detonation velocity and pressure for compound **1** are 8167 m·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 performanceCLC number: TJ55; O62Document code: ADOI: 10.11943/CJEM2024239Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22475102)DOI: 10.11943/CJEM2024239

(责编:姜梅)