

文章编号: 1006-9941(2020)07-0644-06

6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮(AMNP)的合成、晶体结构及性能

胡勇, 杨俊清, 张建国

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了获得性能优良的含能材料,以5-氨基四唑和丙酮酸乙酯为原料,经过环化、硝化两步反应合成了一种新型含能化合物6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮(AMNP),总产率为60%,并采用元素分析、红外分析、核磁共振对其结构进行了表征。在异丙醇中培养得到了AMNP单晶,利用X-射线单晶衍射分析仪确证了其分子结构和晶体结构,晶体属于斜方晶系,空间群 $Pna2_1$,相对分子质量 $M_r=196.14$,晶胞参数 $a=19.800(4)$ Å, $b=5.6660(10)$ Å, $c=14.300(3)$ Å, $V=1604.3(5)$ Å³, $Z=8$,晶胞密度 $D_c=1.624$ g·cm⁻³;采用差示扫描量热法(DSC)和热失重法(TG/DTG)研究了其热分解性能,结果显示其第一热分解峰温为227.39 °C,第二热分解峰温为298.75 °C,表明其具有良好的热稳定性;采用BAM标准方法测试了其机械感度,结果表明,撞击感度10 J,摩擦感度大于360 N。

关键词: 6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮(AMNP);表征;分子结构;热分解

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020006

1 引言

随着军事科学技术的发展,现代武器系统追求的更高目标是要实现精确打击、高效毁伤,而含能材料作为武器系统的能量载体就必须具有高能量密度、低易损和良好的环境适应性等特性。因此,设计合成新型含能化合物是含能材料领域主要研究的前沿课题之一。叠氮衍生物在染料、医药、农药等领域中应用十分广泛^[1-4]。此外,叠氮有机化合物在含能材料领域的应用研究也十分成熟。研究表明^[5-7],在发射药、推进剂及高能炸药等含能材料中引入叠氮官能团具有提高能量水平(每个叠氮基能提供365 kJ·mol⁻¹的生成焓)、提升体系的含氮量而不影响其碳氢比、增加体系燃烧时的产气量等优点。此外,在分子内引入叠氮官能团

可以提高化合物的机械感度,特别的含能分子有望作为新型绿色起爆药的候选化合物,从而避免使用对环境污染较严重的叠氮化铅类重金属起爆药^[8-9]。

传统合成路线中引入叠氮基团一般采用叠氮根取代的方式,该过程中一般需要使用叠氮化钠^[10-12]。如2016年,Shreeve课题组^[13]报道了用稠合杂环和叠氮化钠反应的方式制备N-官能化的叠氮稠环唑类含能化合物;2018年,Cheng等^[14]同样以叠氮化钠为原料和四嗪类衍生物合成了具有高生成热环保型起爆药。虽然以上方法均可以直接高效地合成叠氮官能化目标产物,但是叠氮化钠是一种剧毒品且受热或者撞击容易引起爆炸,因此存在潜在危险^[15],极大地限制了其发展,所以如何高效安全地在分子内引入叠氮基团是亟待解决的问题。

5-氨基四唑是一种具有高氮含能的氮杂环结构,国内外许多科研工作者以其为基本结构单元设计出了多种性能优良的含能化合物^[16-17]。2009年,Joo等^[18]用伯胺和叠氮化氰反应合成了多种取代氨基四唑,并硝化合成了多种高能量密度硝氨基四唑类化合物;2018年,He等^[19]首次采用W,Mo共掺杂BiVO₄薄膜光电阳极的光电化学方法,在室温条件下驱动5-氨基

收稿日期: 2020-01-13; 修回日期: 2020-03-05

网络出版日期: 2020-03-25

基金项目: 国家自然科学基金资助(U1830134)

作者简介: 胡勇(1991-),男,博士研究生,主要从事特能材料的合成研究。e-mail: 930157831@qq.com

通信联系人: 张建国(1974-),男,教授,主要从事特能材料研究。e-mail: zjgbit@bit.edu.cn

引用本文: 胡勇, 杨俊清, 张建国. 6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮(AMNP)的合成、晶体结构及性能[J]. 含能材料, 2020, 28(7):644-649.

HU Yong, YANG Jun-qing, ZHANG Jian-guo. Synthesis, Crystal Structure and Properties of 2-Azido-6-methyl-5-nitro-pyrimidin-4(3H)-one(AMNP)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):644-649.

四唑的偶合反应,绿色清洁地合成了5,5'-偶氮四唑钠。本研究以5-氨基四唑为原料和乙酰乙酸乙酯缩合反应构筑了四唑并嘧啶骨架,然后对其进行硝化,采用一步法得到了具有叠氮和硝基两种含能官能团的嘧啶衍生物6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮(AMNP),通过元素分析、红外谱图、核磁共振及X-射线单晶衍射分析对其进行了表征,采用差示扫描量热法(DSC)和热重法(TG)分析了其热分解性能,采用BAM标准方法测试了其机械感度,为其进一步应用研究提供了参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:

5-氨基四唑、吡啶、乙酰乙酸乙酯、氯化钙(安耐化学萨恩化学技术(上海)有限公司)、冰乙酸、浓硝酸、浓硫酸(国药集团化学试剂有限公司),均为分析纯试剂,其中,吡啶使用前利用氯化钙除去水分。

仪器及测试条件:

X-射线单晶衍射分析采用Bruker SMART APEX II CCD面探单晶衍射仪完成;热分析采用瑞士METTLER TOLEO公司生产的差示扫描量热-热重联用仪(TGA/DSC2, STAR[®]),测试条件:Al₂O₃坩埚,N₂气氛,流速80 mL·min⁻¹,升温速率10 K·min⁻¹。感度测试:采用捷克OZM公司的落锤撞击感度测试仪和摩擦感度仪。

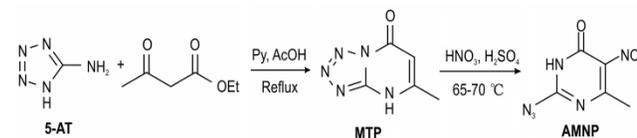
2.2 6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮(AMNP)的合成

在室温条件下,将5-氨基四唑(5-AT)(4.25 g, 50 mmol)分批次加入到装乙酰乙酸乙酯(6.5 g, 50 mmol)无水吡啶(10 mL)和冰乙酸(7.5 mL)的100 mL圆底烧瓶中(该过程为放热反应),待放热反应结束,将烧瓶移至油浴缓慢加热至回流状态,并反应3 h。反应结束后,移除热源降至室温并将析出的白色固体过滤分离,用少量异丙醇洗涤固体。用水和乙醇重结晶得到白色针状晶体5-甲基四唑并[1,5-a]嘧啶-7(4H)-酮(MTP)6.1 g,产率79.4%。熔点267.2 °C(分解),¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C), δ : 2.61(s, 3H, CH₃); 6.29(s, 1H, CH); 13.34(s, 1H, NH)。 ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 16.0, 108.7, 144.5, 150.3, 160.7。

将MTP(5.0 g, 33 mmol)缓慢分批次加到30 mL

浓硫酸中,硝酸(68%, 2.6 mL)滴加到体系中并保持反应温度不超过35 °C(加料时间约30 min)。滴加完毕,体系移至油浴缓慢加热到65~70 °C,反应3.5 h。反应结束后,待体系温度降至室温,将反应液小心倾倒至150 mL冰水中并伴随大量淡黄色固体析出。将析出固体过滤分离,并用少量冷水洗涤、最后空气干燥得到4.9 g淡黄色固体,产率75.0%(Scheme 1)。 ¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 2.53(s, 3H, CH₃); 9.70(s, 1H, NH)。 ¹³C NMR(100 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 13.4, 126.7, 148.2, 151.6, 156.8。 Anal. calcd for C₅H₄N₆O₃: C 30.62, H 2.06, N 42.85; Found C 30.81, H 2.03, N 42.55。 IR(KBr, ν /cm⁻¹): 1176, 1333(NO₂), 1391(N₃), 1530(NO₂), 2162(N₃), 3167(NH)。

称取50 mg干燥的AMNP样品,加入适量异丙醇,充分溶解后滤去不溶物得到淡黄色溶液。将其置于干净的烧杯中,25 °C下自然缓慢挥发7 d,得到淡黄色棒状晶体,进行结构测定与解析。



Scheme 1 Synthetic route of AMNP

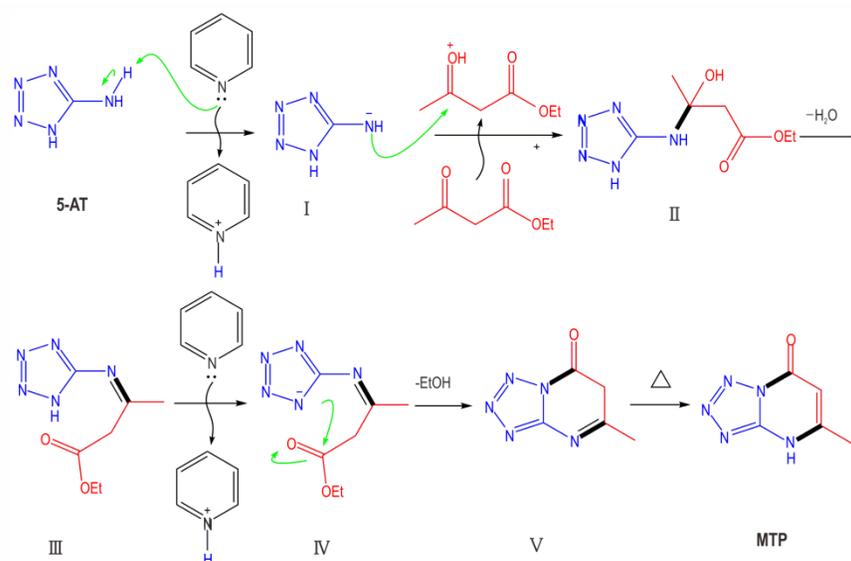
3 结果与讨论

3.1 MTP的成环机理

首先5-氨基四唑(5-AT)在有机碱吡啶的作用下生成中间体I,与此同时乙酰乙酸乙酯在酸的作用下质子化形成相应的氧鎓盐并与中间体I发生亲核加成反应得到中间体II,随后II经过分子内消除反应脱去一分子H₂O最终形成中间体III;中间体III再在吡啶作用下失去质子再经过分子内的亲核取代反应得到内酰胺产物V,然后中间体V在加热的条件下经过互变异构得到更加稳定的产物MTP(Scheme 2)。

3.2 AMNP的单晶结构

选取尺寸为0.12 mm×0.10 mm×0.08 mm的AMNP单晶,置于Bruker SMART APEX II CCD面探单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的Mo K α 射线(λ =0.071073 nm)作为X射线源,以 ω 扫描方式在一定的 θ 范围内收集单晶衍射数据,其中 $I > 2\sigma(I)$ 的可观察点用于结构修正。全部衍射强度数据均经 L_p 因子校正,并进行了经验吸收校正,晶体结构由直接法



Scheme 2 Predicted reaction mechanism for the ring formation of MTP

解出,对全部非氢原子坐标及其各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法修正,氢原子坐标由理论计算确定。晶体学数据详见表1。主要键长和键角列于表2、表3和表4。

AMNP的分子结构和晶胞堆积分别如图1和图2所示。其晶体结构分析表明,AMNP属于正交晶系, $Pna2_1$ 空间群,晶体密度 $1.624\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。从表2可以看

表1 AMNP的晶体结构数据及精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for AMNP

item	parameters
empirical formula	$\text{C}_5\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_3$
M_r	196.14
T/K	296(2)
λ/nm	0.071073
crystal system	Orthorhombic
space group	$Pna2_1$
$a/\text{\AA}$	19.800(4)
$b/\text{\AA}$	5.6660(10)
$c/\text{\AA}$	14.300(3)
$V/\text{\AA}^3$	1604.3(5)
Z	8
$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.624
μ/mm^{-1}	0.137
$F(000)$	800.0
goodness-of-fit on F^2	1.053
final R indices ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1 = 0.0344$, $wR_2 = 0.0846$
R indices (all data)	$R_1 = 0.0423$, $wR_2 = 0.0890$
largest diff. peak and hole/ $\text{e}\cdot\text{\AA}^{-3}$	0.15/-0.20

出,嘧啶酮环与叠氮基团相连的 $\text{C}(1)-\text{N}(3)$ 键为 $1.389(3)\text{ \AA}$,短于 $\text{C}-\text{N}$ 单键(1.450 \AA)键长^[20-21],说明嘧啶环与叠氮基存在较强的共轭;由表3可以看出,嘧啶酮环中所有化学键键角均接近 120° 。嘧啶酮环与环上官能团的共面性形成了一个完整的共轭体系,从而大大提高了AMNP分子结构的稳定性。

对晶体中存在的氢键进行了分析,AMNP的分子间氢键数据列于表4。根据经典氢键理论^[22-23],氢键键长 $d(\text{H}-\text{A})$ 应小于 3.200 \AA ,键角应大于 110° ,其中键长小于 2.200 \AA 时属于强氢键,反之则为弱氢键。从表4中可看出,相邻的AMNP分子之间存在强氢键 $\text{N}(4)-\text{H}(4)\cdots\text{O}(4)$ 和 $\text{N}(10)-\text{H}(10)\cdots\text{O}(1)$,其键

表2 AMNP的键长

Table 2 The bond lengths for AMNP

bond	length/ \AA	bond	length/ \AA
$\text{C}(1)-\text{N}(5)$	1.304(3)	$\text{C}(7)-\text{N}(11)$	1.369(3)
$\text{C}(1)-\text{N}(4)$	1.349(3)	$\text{C}(7)-\text{C}(10)$	1.485(4)
$\text{C}(1)-\text{N}(3)$	1.389(3)	$\text{C}(8)-\text{C}(9)$	1.428(3)
$\text{C}(2)-\text{C}(3)$	1.364(3)	$\text{C}(8)-\text{N}(12)$	1.454(3)
$\text{C}(2)-\text{N}(5)$	1.370(3)	$\text{C}(9)-\text{O}(4)$	1.233(3)
$\text{C}(2)-\text{C}(5)$	1.496(4)	$\text{C}(9)-\text{N}(10)$	1.384(3)
$\text{C}(3)-\text{C}(4)$	1.431(3)	$\text{N}(1)-\text{N}(2)$	1.103(4)
$\text{C}(3)-\text{N}(6)$	1.457(3)	$\text{N}(2)-\text{N}(3)$	1.264(3)
$\text{C}(4)-\text{O}(1)$	1.234(3)	$\text{N}(6)-\text{O}(2)$	1.208(3)
$\text{C}(4)-\text{N}(4)$	1.383(3)	$\text{N}(6)-\text{O}(3)$	1.218(3)
$\text{C}(6)-\text{N}(11)$	1.308(3)	$\text{N}(7)-\text{N}(8)$	1.109(3)
$\text{C}(6)-\text{N}(10)$	1.345(3)	$\text{N}(8)-\text{N}(9)$	1.264(3)
$\text{C}(6)-\text{N}(9)$	1.391(3)	$\text{N}(12)-\text{O}(5)$	1.216(3)
$\text{C}(7)-\text{N}(8)$	1.366(4)	$\text{N}(6)-\text{O}(6)$	1.226(3)

表3 AMNP的主要键角

Table 3 Selected bond angles for AMNP

bond	angle/(°)
N(5)—C(1)—N(4)	125.2(2)
N(5)—C(1)—N(3)	122.8(2)
N(4)—C(1)—N(3)	112.0(2)
C(3)—C(2)—N(5)	120.7(2)
C(3)—C(2)—C(5)	123.8(2)
N(5)—C(2)—C(5)	115.5(2)
C(2)—C(3)—C(4)	122.6(2)
C(2)—C(3)—N(6)	121.5(2)
C(4)—C(3)—N(6)	115.9(2)
O(1)—C(4)—N(4)	120.7(2)
O(1)—C(4)—C(3)	126.6(2)
N(4)—C(4)—C(3)	112.7(2)
N(11)—C(6)—N(10)	125.2(2)
N(11)—C(6)—N(9)	122.4(2)
N(10)—C(6)—N(9)	112.4(2)
C(8)—C(7)—N(11)	120.6(2)
C(8)—C(7)—C(10)	123.7(2)
N(11)—C(7)—C(10)	115.7(2)
C(7)—C(8)—C(9)	122.7(2)
C(7)—C(8)—N(12)	121.9(2)
C(9)—C(8)—N(12)	115.4(2)
O(4)—C(9)—N(10)	121.1(2)
O(4)—C(9)—C(8)	126.2(2)
N(10)—C(9)—C(8)	112.7(2)
N(1)—N(2)—N(3)	172.1(3)
N(2)—N(3)—C(1)	113.1(2)
C(1)—N(4)—C(4)	121.9(2)
C(1)—N(5)—C(2)	116.8(2)
O(2)—N(6)—O(3)	124.1(2)
O(2)—N(6)—C(3)	118.8(2)
O(3)—N(6)—C(3)	117.1(2)
N(7)—N(8)—N(9)	172.3(3)
N(8)—N(9)—C(6)	112.6(2)
C(6)—N(10)—C(9)	122.0(2)
C(6)—N(11)—C(7)	116.8(2)
O(5)—N(12)—O(6)	124.3(2)
O(5)—N(12)—C(8)	117.4(2)
O(6)—N(12)—C(8)	118.3(2)

表4 AMNP的氢键键长和键角

Table 4 The bond lengths and bond angles of hydrogen bond for AMNP

D—H	$d(\text{D—H})$ /Å	$d(\text{H—A})$ /Å	$\angle\text{DHA}$ /(°)	$d(\text{D—A})$ /Å
N(4)—H(4)⋯O(4)	0.86	1.87	2.726(3)	170.5
N(10)—H(10)⋯O(1)	0.86	1.93	2.777(3)	168.7

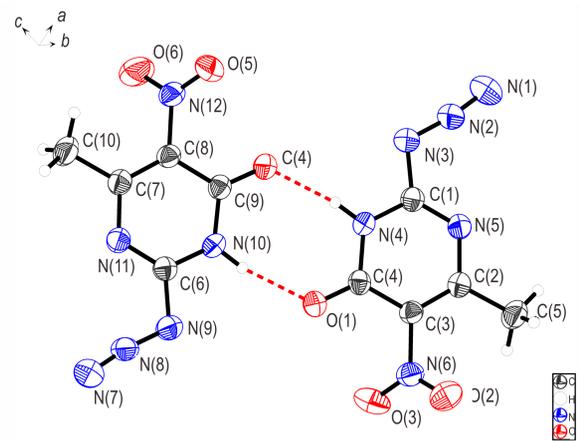


图1 AMNP的晶体结构图

Fig.1 Crystal Structure of AMNP

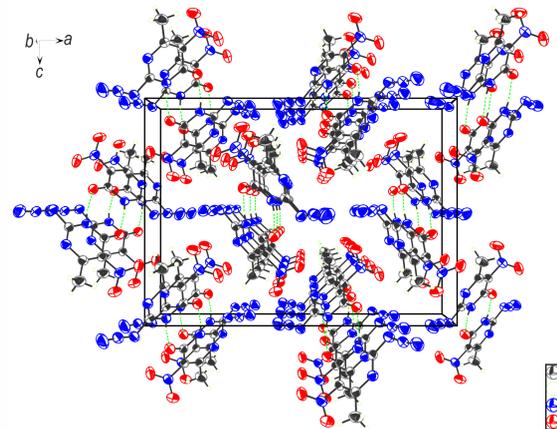


图2 AMNP的晶胞堆积图(虚线表示分子间氢键作用)

Fig.2 Molecular packing diagram of AMNP(Dash lines indicated intermolecular hydrogen-bond interactions)

长分别为 1.870 Å 和 1.930 Å。AMNP 分子间靠氢键和分子间相互作用相结合,形成对称的叠层堆积结构,进一步提高了晶体结构的稳定性。

3.3 AMNP的热性能

在 10 °C·min⁻¹ 升温速率下,AMNP 的 DSC 和 TG 曲线分别如图 3 和图 4 所示。由图 3 可以看出,AMNP 存在一个快速的放热分解过程,起始分解温度 221.78 °C,放热峰温 227.39 °C,分解峰面积为 1461.20 J·g⁻¹。图 3 中未观察到明显吸热峰,说明 AMNP 受热即直接分解。由图 4 可以看出,在程序升温过程中(40~450 °C),当温度低于 210 °C 时样品几乎不存在质量损失情况;继续升高温度则出现第一个快速质量损失过程,其最大质量损失峰为 228.6 °C,质量损失 52.0%;随着温度进一步升高,又出现第二个平缓的质量损失过程,其最大质量损失峰为 298.1 °C,该过程质量损失 11%,两段加热分解过程累积质量损失

63%。对比 DSC 和 TG 结果可知, AMNP 的热质量损失与 DSC 热分解温度几乎一致, 说明 AMNP 的放热过程为固相分解过程。

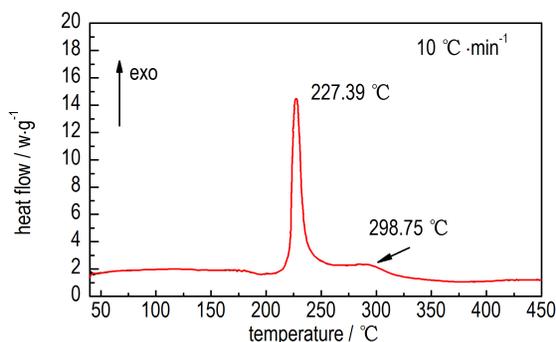


图3 AMNP的DSC曲线

Fig.3 DSC curve of AMNP

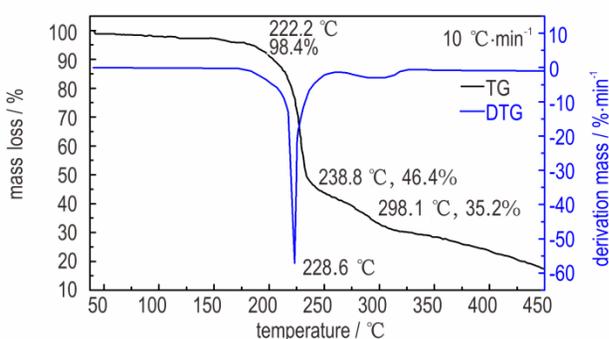


图4 AMNP的TG-DTG曲线

Fig.4 TG-DTG curves of AMNP

3.4 AMNP 的感度性能

在 298 K 下采用氧弹量热仪测定 AMNP 的恒容燃烧热 (Q_V), 其充分燃烧产物为气态 CO_2 、 N_2 和液态 H_2O 。根据盖斯定律可以推算出 AMNP 的燃烧焓并结合 $\text{CO}_2(\text{g})$ 、 $\text{H}_2\text{O}(\text{l})$ 的标准摩尔生成焓计算出 AMNP 的标准摩尔生成焓 (298 K, 100 kPa)。AMNP 的撞击感度和摩擦感度依据 BAM 标准测试法^[24]测定: 样品量 20~25 mg, 落锤 5 kg。AMNP 与传统炸药 TNT 和 RDX 的性能对比结果见表 5。可以看出, AMNP 的固相

表5 AMNP 与传统钝感炸药 TNT 和 RDX 的性能对比

Table 5 Comparison of properties of AMNP and conventional insensitive explosives TNT and RDX

compound	T_m / °C	T_d / °C	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	ΔH_f / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	IS / J	FS / N
AMNP	—	227.4	1.624	79.0	10	>360
TNT ^[10]	85	295	1.65	-67.0	15	353
RDX ^[13]	—	204	1.86	80.0	7.4	120

Note: ΔH_f is heat of formation, a negative value of ΔH_f indicates an exothermic reaction, a positive value of ΔH_f indicates an endothermic reaction.

生成热为 $79.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 晶体密度 $1.624 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。机械感度测试结果显示 AMNP 的撞击感度与 TNT 相当, 稍优于 RDX。

4 结论

(1) 以 5-氨基四唑和乙酰乙酸乙酯为原料, 经环化、硝化两步反应合成了新型含能化合物 6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮 (AMNP), 两步总产率为 60%。培养得到了 AMNP 的单晶, 并利用 X-射线单晶衍射仪测定了其晶体参数。AMNP 属斜方晶系, $Pna2_1$ 空间群, 晶体密度 $1.624 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(2) DSC-TG 结果表明, 6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮 (AMNP) 有一个明显的放热分解峰, 其分解峰温为 $228.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 该过程质量损失为 52%, 另一个平缓放热分解峰温为 $298.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 该过程质量损失为 11%, 两段分解过程总质量损失 63%。

(3) 6-甲基-2-叠氮基-5-硝基-嘧啶-4(3H)-酮 (AMNP) 的固相生成热为 $79.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 撞击感度 10 J, 摩擦感度大于 360 N。

参考文献:

- [1] 王艳飞, 欧育湘, 刘进全, 等. 7-氨基-6-硝基苯并二氮杂呋喃的合成研究[J]. 化学世界, 2006, 47(8): 484-487. WANG Yan-fei, OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, et al. Synthesis of 7-amino-6-nitrobenzodifuroxan [J]. *Chemical World*, 2006, 47(8): 484-487.
- [2] 颜范勇, 陈立功, 闫喜龙. 罗丹明类荧光染料的合成及应用[J]. 化学进展, 2006, 18(3): 252-254. YAN Fan-yong, CHEN Li-gong, YAN Xi-long. Synthesis and applications of rhodamine fluorescent dyes [J]. *Progress in Chemistry*, 2006, 18(3): 252-254.
- [3] Zheng Z, Tran H A, Manivannan S, et al. Novel nucleoside-based antimalarial compounds [J]. *Bioorganic & Medicinal Chemistry Letters*, 2016, 26(12): 2861-2865.
- [4] Lioux T, Gosselin G, Mathé C. Azido/tetrazole tautomerism in 2-azidoadenine β -D-pentofuranonucleoside Derivatives [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2003, 24(20): 3997-4005.
- [5] 刘进全, 陈树森, 欧育湘. 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪 (LLM-105) 的合成 [J]. 化学通报, 2006, 6(2): 151-158. LIU Jin-quan, CHEN Shu-sen, OU Yu-xiang. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazing-1-oxide (LLM-105) [J]. *Chemistry*, 2006, 6(2): 151-158.
- [6] 吕连营, 王建龙, 常永芳, 等. 7-氨基-6-硝基苯并二氮杂呋喃合成新方法 [J]. 含能材料, 2006, 14(6): 436-442. Lǚ Lian-ying, WANG Jian-long, CHANG Yong-fang, et al. New method for synthesis of 7-amino-6-nitro-benzodifuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 436-438.
- [7] Kettner M A, Klapöke T M. New energetic polynitro-tetrazoles

- [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(9): 3755–3763.
- [8] Wang Y, Liu Y, Song S. Accelerating the discovery of insensitive high energy-density materials by a materials genome approach[J]. *Nature Communications*, 2018, 9:2444–2452.
- [9] Deng M C, Feng Y A, Zhang W Q, et al. A green metal-free fused-ring initiating substance [J]. *Nature Communications*, 2019, 10:1339–1347.
- [10] Dippold A A, Klapötke T M, Oswald M. Asymmetrically substituted 5, 5'-bistriazoles-nitrogen-rich materials with various energetic functionalities [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(31): 11136–11145.
- [11] Huang W, Tang Y Y, Imler G H. Nitrogen-Rich Tetrazolo[1, 5-b]pyridazine: Promising Building Block for Advanced Energetic Materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(7): 3652–3657.
- [12] Chen S T, Liu Y J, Feng Y A. 5,6-Fused bicyclic tetrazolo-pyridazine energetic materials [J]. *Chemical Communication*, 2020, 56(10): 1493–1496.
- [13] Zhang J H, Yin P, Mitchell L A. N-Functionalized nitroxy/azido fused-ring azoles as high-performance energetic materials [J]. *Journal of Materials of Chemistry A*, 2016, 4(19): 7430–7436.
- [14] Chen D, Yang H W, Yi Z, et al. $C_8N_{26}H_4$: An environmentally friendly primary explosive with high heat of formation [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(8): 2081.
- [15] Girardin M, Dolman S J, Lauzon S, et al. Development of a practical synthesis of stearyl-CoA desaturase(SCD1) inhibitor MK-8245 [J]. *Organic Process Research Development*, 2011, 15(5): 1073.
- [16] Zhao G, He C L, Yin P, et al. Efficient construction of energetic materials via nonmetallic catalytic carbon-carbon cleavage/oxime-release-coupling reactions [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2018, 140(10): 3560–3568.
- [17] Zhao X X, Li S H, Wang Y, et al. Design and synthesis of energetic materials towards high density and positive oxygen balance by *N*-dinitromethyl functionalization of nitroazoles [J]. *Journal of Material. Chemistry A*, 2016, 4(15): 5495–4552.
- [18] Joo Y H, Shreeve J M. Energetic mono-, di-, and trisubstituted nitroiminotetrazoles[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(3): 564–572.
- [19] He, H C, Du, J Y, Wu, B et al. Photo-electrochemical driving and clean synthesis of energetic salts of 5,5'-azotetrazolate at room temperature [J]. *Green Chemistry*, 2018, 20(16): 3722–3726.
- [20] Xu W W, Smith M D, Krause, J A, et al. Single crystal to single crystal polymerization of a self-assembled diacetylene macrocycle affords columnar polydiacetylenes [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(3): 993–1002.
- [21] Singh R, Mrozinski J, Bharadwaj P. Solvent-induced carboxylate shift and movement of an anthryl side-group in single-crystal to single-crystal structural dynamics in a gadolinium coordination polymer [J]. *Crystal Growth Design*. 2014, 14(7): 3623–3633.
- [22] Steiner T. The hydrogen bond in the solid state [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(1): 48–76.
- [23] Desiraju G R. The C—H...O hydrogen bond: structural implications and supramolecular design [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1996, 29(9): 441–449.
- [24] United nations. The UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 5th ed., United Nations Publication, New York, 2009: 75–97.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of 2-Azido-6-methyl-5-nitro-pyrimidin-4(3H)-one(AMNP)

HU Yong, YANG Jun-qing, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To satisfy the growing demand for military and civilian applications, a new energetic compound, 2-azido-6-methyl-5-nitropyrimidin-4(3H)-one(AMNP), was prepared from 5-aminotetrazole and ethyl acetoacetate through a two-step synthesis of cyclization and nitration with a total yield of 60%. Its structure was characterized by element analysis (EA), infrared spectroscopy (IR) and nuclear magnetic resonance (NMR). The single crystal of AMNP was cultured from isopropanol. Its molecular structure and crystal structure were determined by X-ray single crystal diffraction analyzer. The crystal belongs to orthorhombic crystal system, space group $Pna2_1$, with $M_r=196.14$, $a=19.800(4)$ Å, $b=5.6660(10)$ Å, $c=14.300(3)$ Å, $V=1604.3(5)$ Å³, $Z=8$, $D_c=1.624$ g·cm⁻³. The thermal behavior of AMNP was studied by using the differential scanning calorimetry (DSC) and thermo-gravimetric analysis (TG/DTG) method. Its first decomposition peak is 227.39 °C and the second one is 298.75 °C, which indicate that it has a good thermal stability. According to standard BAM method, the impact sensitivity is 10 J, and the friction sensitivity is above 360 N.

Key words: 2-azido-6-methyl-5-nitropyrimidin-4(3H)-one(AMNP); characterization; molecular structure; thermal decomposition

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020006

(责编:王艳秀)