

文章编号:1006-9941(2021)08-0726-06

## 4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐的合成、晶体结构及性能

董文帅,曹文丽,毕玉帆,胡勇,王霆威,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4-氯吡唑为原料,经硝化、水解、酸化及成盐反应合成了一种新型含能离子盐4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐(DNPOG),采用红外光谱、核磁共振分析及元素分析对其结构进行了表征,培养得到了DNPOG单晶,晶体结构为三斜晶系,空间群为 $P-1$ ,相对分子质量 $M_r=233.17\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,晶胞参数 $a=4.8958(5)\text{ \AA}$ , $b=8.1933(8)\text{ \AA}$ , $c=11.9669(11)\text{ \AA}$ , $Z=2$ ,晶体密度 $D_c=1.750\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;计算研究了DNPOG晶体中的氢键及 $\pi-\pi$ 共轭作用对其分子间相互作用力的贡献,其氢键占比为47%;采用差式扫描量热仪(DSC)和热失重仪(TG)研究了其热分解特性,其第一分解峰温为 $212.5\text{ }^\circ\text{C}$ ;研究了DNPOG爆轰与安全性能,爆速 $7871\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压 $23.8\text{ GPa}$ 、生成焓为 $-160.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、撞击感度 $20\text{ J}$ 、摩擦感度 $240\text{ N}$ 。研究结果表明,DNPOG为层状堆积,热稳定性较好、感度较低,是一种性能优良的低感炸药。

**关键词:** 4-羟基-3,5-二硝基吡唑;含能离子盐;晶体结构;热分析

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2021119

### 1 引言

含能材料是一种重要的能源,以炸药、推进剂和烟火药等形式被广泛应用于军事及民用领域,发展具有能量性能高、稳定性好、环境友好、低易损性等优良性能的含能材料,成为含能材料领域的研究热点之一<sup>[1-2]</sup>。氮杂环含能离子盐具有比同类非离子型多氮化合物更佳的性能,如:更低的蒸汽压,较好的热稳定性,更高的密度及生成焓<sup>[3-4]</sup>。因此,在当前含能材料领域中备受关注。另外,离子型化合物可以通过对阴阳离子的修饰及组合对其性能进行综合调节和优化,使其能够满足各种条件下的不同需求,同时能大幅度增加含能离子盐的种类<sup>[5]</sup>。

硝基吡唑类含能化合物分子结构中含有 $\pi$ 电子稳定结构<sup>[6]</sup>。该类化合物易于进行官能团修饰,形成丰

富多样的衍生物,具有良好的热稳定性及较低的感度。硝基吡唑类衍生物因硝基的存在而拥有较大的环张力,且其密度和含氮量随着环上硝基的存在而增加,氧平衡更接近理想值,可以提高目标化合物的爆轰性能<sup>[7-9]</sup>。

2010年以来,世界各国研究者对硝基吡唑类含能化合物4-羟基-3,5-二硝基吡唑(DNPO)合成方法、工艺条件及其潜在应用价值进行了探索<sup>[10-14]</sup>。DNPO具有较高的氧平衡9.20%(以CO为标准),易失去质子形成阴离子,可与富氮阳离子形成丰富多样的含能离子盐<sup>[15]</sup>。胍的含氮量较高,与多硝基阴离子化合物成盐可提高含氮量,与DNPO分子上的硝基氧原子可形成丰富的 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 键,有利于构建复杂多样的氢键结构,增加化合物的稳定性、降低感度<sup>[16-18]</sup>。

本研究以4-氯吡唑为原料经硝化、水解、酸化及中和反应合成了一种新型含能离子盐4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐(DNPOG),采用溶剂挥发法得到了单晶,利用X-射线单晶衍射仪对DNPOG的单晶结构进行了分析;采用Hirshfeld表面、2D指纹图及弱相互非共价键分析(NCI)分析了DNPOG晶体中的弱相互作用力;采用通过DSC-TG测试技术,研究了的热稳定性;利用感度仪进行了摩擦和撞击感度测试;利用

收稿日期:2021-05-11;修回日期:2021-06-07

网络出版日期:2021-06-10

基金项目:国家自然科学基金资助(U1830134)

作者简介:董文帅(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能化合物合成研究。e-mail:872278134@qq.com

通信联系人:张建国(1974-),男,教授,主要从事含能化合物设计与合成研究。e-mail:zjgbit@bit.edu.cn

引用本文:董文帅,曹文丽,毕玉帆,等.4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐的合成、晶体结构及性能[J].含能材料,2021,29(8):726-731.

DONG Wen-shuai, CAO Wen-li, BI Yu-fan, et al. Synthesis, Crystal Structure and Properties of 4-Hydroxy-3,5-dinitropyrazologanidine Salt (DNPOG)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(8):726-731.

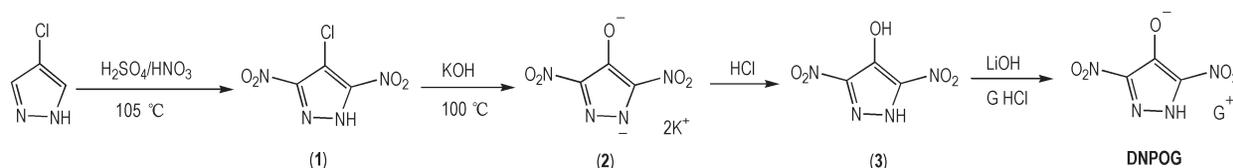
EXPLO5软件预估了爆轰性能。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

4-氯吡唑、氢氧化钾、乙酸乙酯、盐酸胍(安耐吉化学萨恩化学技术(上海)有限公司)、盐酸、浓硫酸、发烟硝酸(国药集团化学试剂有限公司),以上均为分析纯。实验用水为去离子水。

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(DSC)及差示扫描



Scheme 1 Synthesis of DNPOG

#### 2.2.1 4-氯-3,5-二硝基吡唑的合成

依据参考文献[18],向装有搅拌器和温度计的三口瓶中加入30 mL浓硫酸,维持温度0~5 °C,缓慢加入3 g 4-氯吡唑,搅拌使其完全溶解后,缓慢滴入3.6 mL发烟硝酸。滴加完毕后,在油浴中缓慢升温至105 °C,恒温反应4 h;反应完毕后自然冷却至室温。将反应液边搅拌边倾入碎冰中,乙酸乙酯萃取(3×40 mL),合并有机相,饱和食盐水洗涤除酸,无水硫酸镁干燥,旋蒸除去乙酸乙酯得到白色固体4.6 g,得率81.6%,熔点159.26 °C(DSC)。

$^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :149.41, 103.29。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):3423.58, 3269.99, 2919.30, 2850.13, 1637.06, 1572.33, 1532.26, 1485.67, 1421.52, 1336.83, 1210.38, 1188.73, 1116.65, 1003.32, 839.88, 819.32, 762.46, 683.35, 647.08, 617.53。Anal. calcd for  $\text{C}_3\text{N}_4\text{O}_5\text{HCl}$ : C 18.72, N 29.10, H 0.52; found: C 18.9, N 29.19, H 0.62。

#### 2.2.2 4-羟基-3,5-二硝基吡唑的合成

依据参考文献[15],将1.92 g 4-氯-3,5-二硝基吡唑溶于30 mL去离子水中,加入1.68 g氢氧化钾,升温至100 °C,回流反应6 h,冷却至室温,有深红色晶体析出,过滤并用乙醇洗涤,得到晶状固体(2)。将其溶于20 mL水中,滴加5 mL盐酸酸化,常温反应2 h,乙酸乙酯萃取(3×20 mL),合并有机相,饱和食盐水洗涤除酸,无水硫酸镁干燥,旋蒸除去乙酸乙酯得到淡黄色

量热-热重联用仪(TGA/DSC),测试条件: $\text{Al}_2\text{O}_3$ 坩埚, $\text{N}_2$ 气氛,流速 $80\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ,升温速率 $10\text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。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 实验过程

以4-氯吡唑为原料,高温硝化制得4-氯-3,5-二硝基吡唑(1),与氢氧化钾在高温条件下制得4-羟基-3,5-二硝基吡唑的钾盐(2),经盐酸酸化制得4-羟基-3,5-二硝基吡唑(3),与氢氧化锂溶液作用制得锂盐,然后与盐酸胍( $\text{G}\cdot\text{HCl}$ )发生复分解反应得4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐(DNPOG)。具体合成路线如Scheme 1所示。

固体(3)1.3 g,收率74.7%。

$^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :143.74, 153.65。 $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :8.89, 13.5。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2362.39, 2344.43, 1653.67, 1599.43, 1559.61, 1374.13, 1246.13, 939.06, 838.02, 762.82, 723.39, 694.71。Anal. calcd for  $\text{C}_3\text{N}_4\text{O}_5\text{H}_2$ : C 20.70, N 32.19, H 1.16; found: C 20.65, N 32.15, H 1.20。

#### 2.2.3 4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐的合成

将15 mL去离子水加入到50 mL茄形瓶中,反应升温至60 °C,加入0.174 g化合物(3),加入0.05 g氢氧化锂,反应0.5 h。称取0.19 g盐酸胍加入到反应液中,反应1 h后,降至室温,得澄清液,过滤静置,3天后析出橘红色晶体(DNPOG),收率70.2%。

$^{13}\text{C}$  NMR(100 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :170.96, 158.75, 100.88。 $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ ) $\delta$ :7.08。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1663.08, 1620.81, 1558.36, 1505.57, 1403.82, 1384.97, 1338.82, 1283.77, 1234.59, 1217.91, 1091.27, 988.33, 968.76, 848.41, 826.78, 760.81, 730.85, 516.13。Anal. calcd for  $\text{C}_4\text{N}_7\text{O}_5\text{H}_7$ : C 20.60, N 42.06, H 3.00; found: C 20.56, N 42.02, H 3.03。

## 3 结果与讨论

### 3.1 DNPOG的单晶结构表征和分析

选取尺寸为 $0.20\text{ mm}\times 0.13\text{ mm}\times 0.08\text{ mm}$ 的

DNPOG单晶,置于Bruker SMART APEX II CCD面探单晶衍射仪上,采用经石墨单色器单色化的 $\text{MoK}_\alpha$ 射线( $\lambda=0.71073 \text{ \AA}$ )作为X射线源,以 $\omega$ 扫描方式在一定的 $\theta$ 范围收集单晶衍射数据。所有强度数据进行 $L_p$ 因子及经验吸收校正。晶体结构通过直接法由SHELXS-97解析得到,全矩阵最小二乘法精修由SHELXL-97程序完成。非氢原子由直接法获得,氢原子通过理论加氢获得。晶体学数据详见表1。主要键长、键角及氢键数据列于表2、3和表4。

DNPOG的分子结构和晶胞堆积图分别如图1a和图1c所示。其晶体为橘红色块状晶体,属于三斜晶系, $P-1$ 空间群,一个不对称单元由一个DNPO阴离子及一个胍阳离子组成,一个晶胞中含有两个DNPOG分子,晶体密度 $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。从表2可以看出吡唑环

表1 DNPOG的晶体结构数据及精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters for DNPOG

Compound	DNPOG
Empirical formula	$\text{C}_4\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_5$
Formula weight	233.17
Temperature/K	293(2)
Crystal system	Triclinic
Space group	$P-1$
$a/\text{\AA}$	4.8958(5)
$b/\text{\AA}$	8.1933(8)
$c/\text{\AA}$	11.9669(11)
$\alpha/(\text{^\circ})$	106.504(4)
$\beta/(\text{^\circ})$	95.714(2)
$\gamma/(\text{^\circ})$	102.622(3)
Volume/ $\text{\AA}^3$	442.37(7)
$Z$	2
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.75
$\mu/\text{mm}^{-1}$	0.158
$F(000)$	240
Crystal size/ $\text{mm}^3$	0.20×0.13×0.08
Radiation	$\text{MoK}_\alpha$ ( $\lambda=0.71073$ )
$2\theta$ range for data collection/ $(\text{^\circ})$	5.36 to 50.02
Index ranges	$-5 \leq h \leq 5, -8 \leq k \leq 9, -13 \leq l \leq 14$
Reflections collected	2257
Independent reflections	1533 [ $R_{\text{int}}=0.0823, R_{\text{sigma}}=0.0791$ ]
Data/restraints/parameters	1533/0/145
Goodness-of-fit on $F^2$	1.079
Final R indexes [ $I \geq 2\sigma(I)$ ]	$R_1=0.1112, wR_2=0.2662$
Final R indexes [all data]	$R_1=0.1582, wR_2=0.2918$
Largest diff. peak/hole / $e \text{ \AA}^{-3}$	0.73/-0.57
CCDC	2079078

上C—N的键长为 $1.348 \text{ \AA}$ 和 $1.353 \text{ \AA}$ ,短于C—N单键( $1.450 \text{ \AA}$ )键长;N(1)—N(2)的键长为 $1.320 \text{ \AA}$ ,介于N—N( $1.47 \text{ \AA}$ )和N=N( $1.25 \text{ \AA}$ )之间,表明吡唑环存在共轭结构,有利于电子云密度的平均化。由表3分析可知,吡唑环上所有化学键的键角均接近 $120^\circ$ ,且分子中二面角O(2)—N(3)—C(1)—N(2)= $180.0^\circ$ ,O(3)—N(3)—C(1)—C(2)= $178.6^\circ$ ,O(4)—N(4)—C(3)—N(1)= $178.5^\circ$ ,O(5)—N(4)—C(3)—C(2)= $179.6^\circ$ ,

表2 DNPOG的键长

Table 2 The bond lengths for DNPOG

bond	Length/ $\text{\AA}$	bond	Length/ $\text{\AA}$
N(1)—N(2)	1.320(7)	N(4)—C(3)	1.415(8)
N(1)—C(3)	1.348(8)	N(5)—C(4)	1.308(8)
N(2)—C(1)	1.353(7)	N(6)—C(4)	1.322(8)
N(3)—O(2)	1.221(6)	N(7)—C(4)	1.314(8)
N(3)—O(3)	1.255(6)	O(1)—C(2)	1.241(7)
N(3)—C(1)	1.392(8)	C(1)—C(2)	1.431(9)
N(4)—O(5)	1.226(7)	C(2)—C(3)	1.453(9)
N(4)—O(4)	1.236(7)		

表3 DNPOG的键角

Table 3 Bond angles of DNPOG

bond	angle/ $(\text{^\circ})$	bond	angle/ $(\text{^\circ})$
N(2)—N(1)—C(3)	104.3(5)	N(3)—C(1)—C(2)	130.1(5)
N(1)—N(2)—C(1)	113.4(5)	O(1)—C(2)—C(1)	129.1(6)
O(2)—N(3)—O(3)	123.0(5)	O(1)—C(2)—C(3)	132.0(7)
O(2)—N(3)—C(1)	119.1(5)	C(1)—C(2)—C(3)	98.9(5)
O(3)—N(3)—C(1)	117.8(5)	N(1)—C(3)—N(4)	119.3(6)
O(5)—N(4)—O(4)	123.2(6)	N(1)—C(3)—C(2)	114.2(6)
O(5)—N(4)—C(3)	119.4(5)	N(4)—C(3)—C(2)	126.5(6)
O(4)—N(4)—C(3)	117.4(6)	N(5)—C(4)—N(7)	120.4(7)
N(2)—C(1)—N(3)	120.7(5)	N(5)—C(4)—N(6)	121.2(6)
N(2)—C(1)—C(2)	109.2(5)	N(7)—C(4)—N(6)	118.4(6)

表4 DNPOG的氢键键长和键角

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

D—H...A	$d(\text{D—H})$ / $\text{\AA}$	$d(\text{H—A})$ / $\text{\AA}$	$d(\text{D—A})$ / $\text{\AA}$	$\angle \text{DHA}$ / $(\text{^\circ})$
N(2)—H(2)...O(3)	0.86	2.02	2.823(8)	155
N(5)—H(5A)...O(5)	0.86	2.3	3.151(8)	173
N(5)—H(5B)...N(1)	0.86	2.29	3.126(8)	165
N(6)—H(6A)...O(3)	0.86	2.24	3.056(8)	160
N(6)—H(6B)...O(1)	0.86	2.08	2.823(8)	145
N(7)—H(7B)...O(4)	0.86	2.16	3.019(8)	176
N(7)—H(7B)...O(1)	0.86	2.00	2.769(8)	148
N(7)—H(7B)...O(4)	0.86	2.56	3.195(8)	132

说明吡啶环与环上的硝基及羟基氧原子均在同一个平面内,使整个阴离子形成一个大的共轭体系,从而提高了DNPOG分子结构的稳定性。

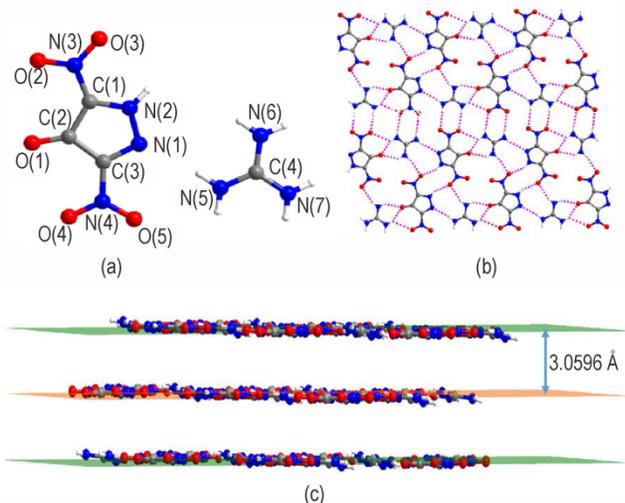


图1 (a) DNPOG的晶体结构图;(b) DNPOG分子间氢键作用图;(c) DNPOG的晶体堆积图

Fig.1 (a) Crystal structure of DNPOG. (b) Hydrogen-bond interaction of DNPOG. (c) Crystal packing map of DNPOG

由图1b和表4可知,该晶胞结构中存在丰富的氢键作用,母体环上的氧原子、氮原子及硝基上的氧原子与胍上的氢原子,以及母体环上的氢原子与其相邻DNPO环上的硝基氧原子之间均存在氢键作用,一个G阳离子与周围的4个DNPO阴离子通过氢键连接,一个DNPO阴离子与周围4个G阳离子及一个DNPO阴离子以氢键的方式连接,使得DNPOG晶体呈平面网状结构,但DNPOG晶体层与层之间无氢键作用,层间距为3.0596 Å,有利于提高化合物的稳定性,降低其感度。

### 3.2 DNPOG的理论分析

采用Hirshfeld表面分析、2D指纹图及弱相互非共价键分析(NCI)<sup>[19-21]</sup>分析了DNPOG分子间的相互作用力,探究了4-羟基-3,5-二硝基吡啶胍盐(DNPOG)晶体中的氢键及 $\pi$ - $\pi$ 共轭作用对其分子间相互作用力的贡献。如图2a所示,Hirshfeld表面红色区域表示较高的接触占比,蓝色区域表示较低的接触占比,分析可知DNPOG晶体结构中DNPO阳离子与其周围分子存在较强的氢键作用。2D指纹图(2b)两侧边缘位置

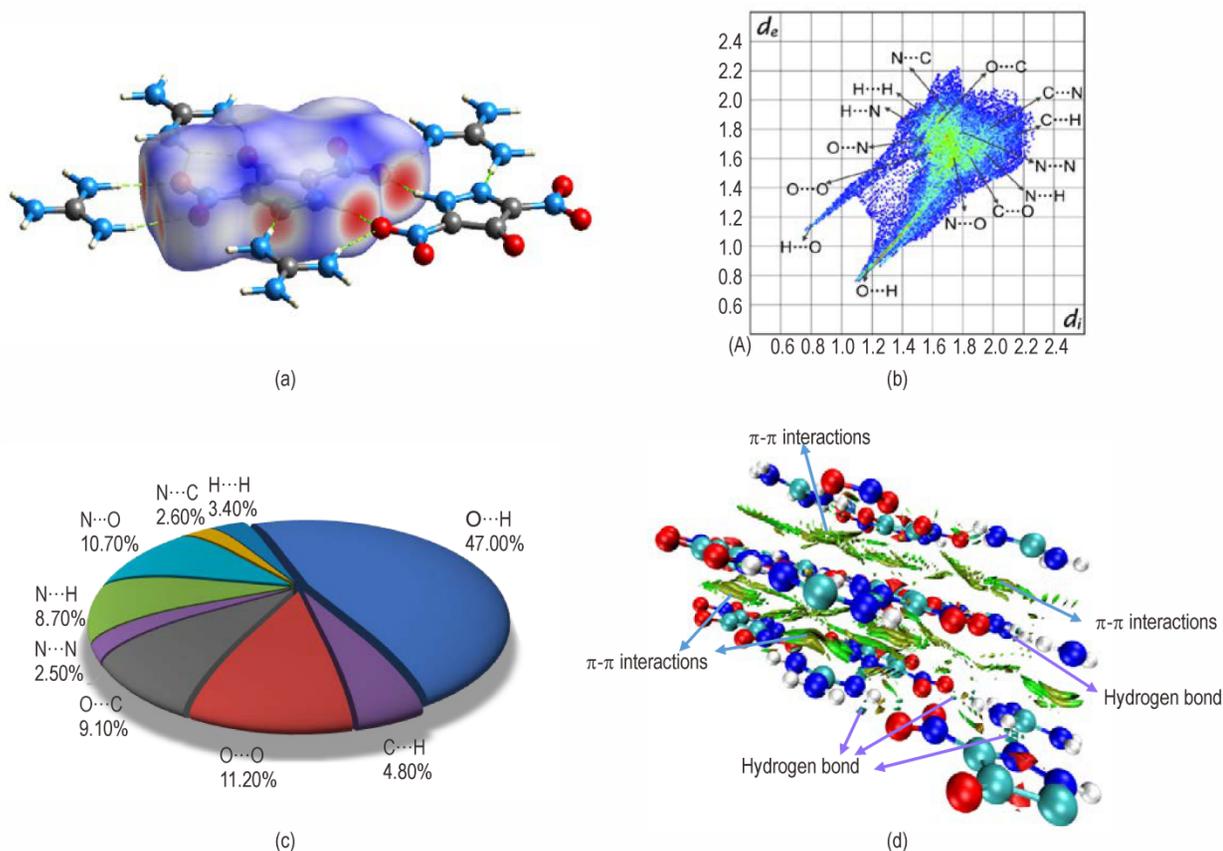


图2 (a) DNPOG的Hirshfeld表面分析;(b)单原子接触百分比;(c) DNPOG的2D指纹图;(d) DNPOG的NCI分析

Fig.2 (a) Hirshfeld surfaces calculation of DNPOG; (b) Individual atomic contact percentage of DNPOG; (c) Two-dimension fingerprint plots of DNPOG; (d) Noncovalent interaction analysis

有一对突出的“长钉区域”,表示 DNPOG 晶体中有很强烈的 H...O 作用,其占比高达 47%(图 2c),表明 DNPOG 晶体结构中存在大量的 N—H...O 氢键作用。由于 DNPOG 晶体堆积方式为层状堆积,从而为  $\pi$ - $\pi$  相互作用提供了可能,由弱相互非共价键分析(NCI)(图 2d)可知, DNPOG 晶体中存在大量的  $\pi$ - $\pi$  堆积(绿色区域)和氢键作用(蓝色区域)。同时,NCI 中的  $\pi$ - $\pi$  堆积与 2D 指纹图共轭作用的比例(25.4%)所对应,表明具有较强的共轭作用。分子间的强氢键作用及  $\pi$ - $\pi$  堆积作用占比为 81.1%,这可能是导致 DNPOG 机械感度较低的原因之一。

### 3.3 DNPOG 的热性能

采用热重及差示扫量热仪(TG-DSC)研究了 DNPOG 的热稳定性( $N_2$  气氛,试样量 0.2 mg,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ),其 TG 和 DSC 曲线如图 3 所示。由 DSC 曲线图可知, DNPOG 出现两个连续的放热分解过程,第一放热分解温度范围为  $192.6\sim 236.7\text{ }^\circ\text{C}$ ,放热分解峰温为  $212.5\text{ }^\circ\text{C}$ ,第二放热分解温度范围为  $236.7\sim 270.1\text{ }^\circ\text{C}$ ,放热分解峰温为  $248.2\text{ }^\circ\text{C}$ 。该化合物的中不含结晶水,所以在图 3 中未观察到明显吸热过程。由 TG 曲线图可知,在  $192.6\sim 270.1\text{ }^\circ\text{C}$  范围内 DNPOG 发生了剧烈地放热分解反应,之后缓慢分解,总的质量损失为 81.2%,残留物少,分解彻底。DNPOG 分解温度高于传统高能炸药 RDX,具有良好的热稳定性。

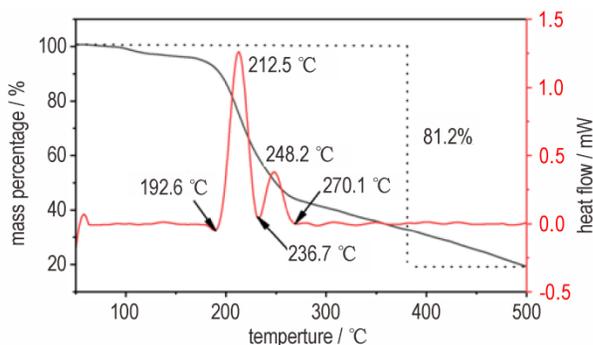


图 3 DNPOG 的 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of DNPOG

### 3.4 DNPOG 的能量与感度性质

为了研究 4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐(DNPOG)的爆轰性能,基于 Born-Harber 能量循环机理,利用 Gaussian 09 程序,计算了 DNPOG 的生成焓,得到其生成焓为  $-160.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,其实验密度为  $1.743\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,进一步采用 EXPLO5(V6.04)程序对其爆轰性能进行了评估,爆速为  $7871\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压为 23.8 Gpa。室温条件下,采用 BAM 测试方法对 DNPOG 的摩擦和撞击

感度进行了测试,撞击感度为 20 J,摩擦感度为 240 N。DNPOG 与传统炸药 TNT 及 RDX 的性能对比结果见表 5。由表 5 分析可知,是一种性能较好的低感含能材料。

表 5 DNPOG 与 RDX、TNT 的能量与感度性质对比

Table 5 Comparison of the detonation and sensitivity properties of DNPOG, RDX and TNT

compound	$\rho$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D$ / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p$ /GPa	IS /J	FS /N
DNPOG	1.743	-160.2	7871	23.8	20	240
TNT	1.65	-55.5	6881	19.5	15	353
RDX	1.81	70.3	8795	34.9	7.4	120

## 4 结论

(1)以 4-氯吡唑为原料,经硝化、水解、酸化及成盐反应合成了 4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐(DNPOG)。首次培养得到了 DNPOG 的单晶,其晶体结构属于三斜晶系,  $P-1$  空间群,在 293 K 下的晶体密度为  $1.750\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,其 O...H 占比为 47%,表明晶体中存在大量的氢键作用。

(2)DSC-TG 结果表明,4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐(DNPOG)有一个明显的放热分解峰,起始分解温度为  $192.6\text{ }^\circ\text{C}$ ,表明具有良好的热稳定性,分解过程中总的质量损失为 81.2%,表明分解完全。

(3)4-羟基-3,5-二硝基吡唑胍盐(DNPOG)生成焓为  $-160.2\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、计算爆速为  $7871\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、计算爆压为 23.8 GPa,测得撞击感度 20 J,摩擦感度 240 N,是一种性能优良的低感含能材料。

### 参考文献:

- [1] 吴军鹏,曹端林,王建龙. 3,4,5-三硝基吡唑及其衍生物的研究进展.[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1121-1130.  
WU Jun-peng, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Research progress of 3, 4, 5-trinitropyrazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1121-1130.
- [2] Li H, Zhang L, Petrutik N, et al. Molecular and crystal features of thermostable energetic materials: Guidelines for architecture of "bridged" compounds [J]. *ACS Central Science*, 2020, 6(1): 54-75.
- [3] Zhang Z-B, Xu C-X, Yin X, et al. Hydrazine 5, 5'-bitetrazole-1, 11'-diolate: A promising high density energetic salt with good propertiest [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(47): 19045-19052.
- [4] 薛钰冰,程广斌,杨红伟. 5,5'-二氨基-4,4'-二硝胺基-3,3'-联-1,2,4-三唑三氨基胍盐(TAGAT)的晶体结构及爆轰性能.

- [J]. 含能材料, 2020, 28(7): 638-643.
- XUE Yu-bing, CHENG Guang-bin, YANG Hong-wei, et al. Crystal structure and detonation performance of 5, 5'-diamino-4, 4'-dinitroamino-3, 3'-bi-1, 2, 4-triazole triaminoguanidinium salt (TAGAT) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 638-643.
- [5] Zhang Y, Guo Y, Joo Y-H, et al. 3, 4, 5-Trinitropyrazole-based energetic salts [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(35): 10778-10784.
- [6] 潘永飞, 汪营磊, 赵宝东. 硝基吡唑及其衍生物的合成、性能及应用研究进展 [J]. 含能材料, 2018, 26(9): 796-812.
- PAN Yong-fei, WANG Ying-lei, LIU Ya-jing, et al. Research progress in synthesis, properties and applications of nitropyrazoles and their derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 796-812.
- [7] Kumar D, Imler G H, Parrish D A, et al. 3, 4, 5-Trinitro-1-(nitromethyl)-1H-pyrazole (TNNMP): A perchlorate free high energy density oxidizer with high thermal stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(21): 10437-10441.
- [8] Yin P, Parrish D A, Shreeve J N M. Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: Ternary hydrogen-bond induced high energy density materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(14): 4778-4786.
- [9] Yang F, Zhang P, Zhou X, et al. Combination of polynitropyrazole and 5-amino-1, 2, 4-oxadiazole derivatives: An approach to high performance energetic materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(6): 3737-3746.
- [10] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. The specific reactivity of 3, 4, 5-trinitro-1H-pyrazole [J]. *Mendeleev Communications*, 2010, 20(5): 253-254.
- [11] Wu B, Wang Y, Li K, et al. Novel energetic coordination compounds based on 3, 5-dinitro-4-oxypyrazolate ligand with excellent thermostability and low sensitivity [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2021, 515(2021): 120042.
- [12] Herve G, Roussel C, Graindorge H. Selective preparation of 3, 4, 5-trinitro-1H-pyrazole: A stable all-carbon-nitrated arene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(18): 3177-3181.
- [13] Zhang J, Zhang J, Imler G H, et al. Sodium and potassium 3, 5-dinitro-4-hydroxyprazole: Three-dimensional metal-organic frameworks as promising super-heat-resistant explosives [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(10): 7628-7634.
- [14] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. Efficient procedure for high-yield synthesis of 4-substituted 3, 5-dinitropyrazoles using 4-chloro-3, 5-dinitropyrazole [J]. *Synthesis-Stuttgart*, 2012, 44(13): 2058-2064.
- [15] Wu B, Du H, Hu P, et al. Novel high-energy ionic molecules deriving from new monovalent and divalent 4-oxyl-3, 5-dinitropyrazolate moieties [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2020, 39(1): 10-22.
- [16] Li C, Zhang M, Chen Q, et al. 1-(3, 5-Dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-3-nitro-1H-1, 2, 4-triazol-5-amine (HCPT) and its energetic salts: Highly thermally stable energetic materials with high-performance [J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(44): 17956-17965.
- [17] Zhang S, Cheng G, Yang H. Studies on the synthesis and properties of nitramino compounds based on tetrazine backbones [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(17): 5590-5596.
- [18] Zhang M, Gao H, Li C, et al. Towards improved explosives with a high performance: N-(3, 5-dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-tetrazol-5-amine and its salts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1769-1777.
- [19] Spackman M A, Mckinnon J J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2002, 4(66): 378-392.
- [20] Spackman M A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis [J]. *Cryst Eng Comm*, 2009, 11(11): 19-32.
- [21] Johnson E R, Keinan S, Mori-Sanchez P, et al. Revealing non-covalent interactions [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(18): 6498-6506.

## Synthesis, Crystal Structure and Properties of 4-Hydroxy-3,5-dinitropyrazologuanidine Salt (DNPOG)

DONG Wen-shuai, CAO Wen-li, BI Yu-fan, HU Yong, WANG Ting-wei, ZHANG Jian-guo

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

**Abstract:** In order to obtain energetic materials with excellent performance, a new type of energetic ionic salt 4-hydroxy-3,5-dinitropyrazole guanidine salt (DNPOG) was synthesized by nitration, hydrolysis, acidification and salt formation reaction with 4-chloropyrazole as raw material. The structure was characterized by FTIR, NMR and EA analysis. The crystal structure of DNPOG was triclinic with space group *P*-1, relative molecular mass  $M_r=233.17 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-1}$ ,  $a=4.8958(5) \text{ \AA}$ ,  $b=8.1933(8) \text{ \AA}$ ,  $c=11.9669(11) \text{ \AA}$ ,  $Z=2$ , and crystal density  $D_c=1.750 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . The contribution of hydrogen bond and  $\pi$ - $\pi$  conjugation in DNPOG to the intermolecular interaction force was calculated and studied, and the hydrogen bond accounted for 47%. The thermal decomposition characteristics were investigated by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG). The peak temperature of the first decomposition was 212.5 °C. The detonation and safety properties of DNPOG were studied. The detonation velocity is  $7871 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , the detonation pressure is 23.8 GPa, the formation enthalpy is  $-160.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , the impact sensitivity is 20 J, and the friction sensitivity is 240 N. The results show that DNPOG is layered accumulation, with good thermal stability and low sensitivity, which is a kind of low sensitivity explosive with excellent performance.

**Key words:** 4-hydroxy-3,5-dinitropyrazole; energetic ionic salt; crystal structure; thermal analysis

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021119

(责编:高毅)