

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-08

1-偕二硝基-3-硝基-5-叠氮吡唑钾盐的合成、结构与性能

康学猛, 丁宁, 徐旭东, 孙琦, 李生华, 庞思平

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: 以1-丙酮基-3,5-二硝基吡唑为起始原料,通过硝化反应合成1-三硝基甲基-3-硝基-5-叠氮吡唑(化合物1),并进一步与KI反应,制备得到1-偕二硝基-3-硝基-5-叠氮吡唑钾盐(化合物2)。通过傅里叶红外光谱和核磁共振等方法对化合物1和2的结构进行了表征,并采用X射线单晶衍射技术精确确定其晶体结构。结果显示,化合物2中同时含有叠氮基团与偕二硝基基团,其综合性能表现突出,具有较高的热分解温度(151.41 °C)和爆速(8369 m·s⁻¹),对外界机械刺激较为敏感,适合用作起爆药。通过Gaussian和Explo5软件对其爆轰性能进行计算分析,结果与实验测定数据一致。本文为新型绿色起爆药的设计提供了有益思路。

关键词: 含能材料;起爆药;叠氮基;偕二硝基

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2024296

0 引言

起爆药是一类易被摩擦、火花或静电等非爆炸方式引发的高敏感性炸药,广泛应用于工业和军事领域的起爆装置^[1-2]。传统起爆药主要分为无机和有机两类,其中无机起爆药的研究可以追溯至17世纪。早期的雷酸汞作为一种经典的无机起爆药,曾在爆破领域广泛使用,但其在生产和使用过程中存在明显的毒性和环境污染问题^[3]。为减少毒性危害,20世纪初开发了叠氮酸铅(LA)和三硝基间苯二酚铅(LS),虽然其性能较雷酸汞有所提升,但铅污染依然无法避免,且其燃烧和爆炸过程会释放大量有毒气体,不仅危害操作人员健康,还严重污染环境^[4-6]。为应对这些挑战,研究者开发了不含铅的替代起爆药,例如2-重氮-4,6-二硝基苯酚(DDNP)。DDNP有效减少了铅污染,且在国内已有大规模工业化生产,年产量超过200万千克^[7]。

然而,DDNP存在光敏分解及一定毒性等问题,制约了其在更广泛领域的应用^[8-13]。因此,开发新型绿色、高性能的起爆药具有重要意义。

近年来,新型含能材料的研究取得了显著进展,尤其是在叠氮基团和偕二硝基基团的应用方面^[14-15]。叠氮基团因其高能量和优良的起爆性能受到广泛关注。例如,张庆华等^[16]于2019年开发的6-硝基-7-叠氮吡唑并三嗪(ICM-103)展现出高密度(1.86 g·cm⁻³)、高爆速(9111 m·s⁻¹)、摩擦感度适中(60 N)等综合性能。同年,程广斌等^[17]研制的3,6-二[2-(4,6-叠氮-1,3,5-三嗪-2-酰基)-胍基]-1,2,4,5-四嗪,因其高热分解温度(193.9 °C)和低光敏性,成为叠氮化铅的理想替代品。汤永兴老师^[18]在2020年研制的有机起爆药6-叠氮-8-硝基四唑吡嗪-7-胺(3at)具有优异的性能,其密度为1.82 g·cm⁻³,爆速达到了8746 m·s⁻¹,热分解温度为163 °C,摩擦感度为120 N,其性能也都超越了DDNP。另一类具有优异性能的是含偕二硝基基团的钾盐起爆药。2015年,何春林等^[19]报道的4,5-双(二硝基甲基)咪唑酸钾密度高达1.82 g·cm⁻³,爆轰性能优越,且热分解温度达到218.3 °C,是一种绿色环保型材料。同年,翟连杰等^[20]报道的3,4-双(3-二硝基甲基咪唑-4-氧基)咪唑二钾(K₂BDFOF)的密度为2.09 g·cm⁻³,具有优异的爆轰性能,爆速达到了8431 m·s⁻¹,热分解温度达到了221.5 °C,是一种性能优异的绿色起爆药

收稿日期: 2024-12-05; 修回日期: 2025-01-02

网络出版日期: 2025-01-21

基金项目: 国家自然科学基金(22305020, 22075024);北京理工大学青年科研基金(6120230044)

作者简介: 康学猛(1999-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail: 3220221272@bit.edu.cn

通信联系人: 孙琦(1993-),男,副研究员,主要从事含能材料研究。e-mail: sunqi@bit.edu.cn

引用本文: 康学猛,丁宁,徐旭东,等. 1-偕二硝基-3-硝基-5-叠氮吡唑钾盐的合成、结构与性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2024296.

KANG Xue-meng, DING Ning, XU Xu-dong, et al. Synthesis, Structure, and Performance of Potassium 1-(Dinitromethyl)-3-Nitro-5-Azidopyrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2024296.

随后,汤永兴等^[21]开发的4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋喃酸钾不仅密度高($2.039\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),热分解温度更是高达 $229\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这些成果证明了含叠氮和偕二硝基基团的化合物在起爆药领域的潜力。

研究结合叠氮基团的高敏感性和偕二硝基基团的高氧平衡特性,设计并合成了一种以吡唑为骨架的叠氮-偕二硝基协同的新型含能化合物——1-偕二硝基-3-硝基-5-叠氮吡唑钾盐(化合物**2**)。通过实验和理论计算对其结构、热稳定性及爆轰性能进行了全面分析,结果表明其综合性能优异,具备作为绿色高性能起爆药的潜力。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

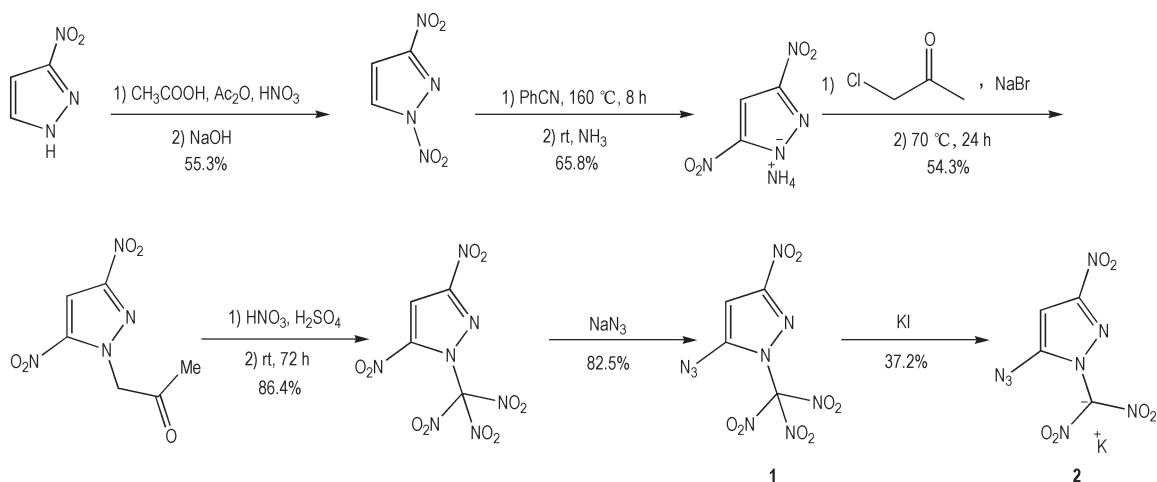
试剂:浓硫酸,化学纯,购于北京通广精细化工公司。乙酸,分析纯,购于北京通广精细化工公司;乙酸酐,分析纯,购于北京通广精细化工公司;NaOH,分析纯,天津市光复科技有限公司;苯甲腈,分析纯,购于北京通广精细化工公司;二氯甲烷,分析纯,购于北京通广精细化工公司;溴化钠,分析纯,购于北京通广精细

化工公司;氯丙酮,分析纯,购于北京通广精细化工公司;乙醇,分析纯,购于北京通广精细化工公司;甲醇,分析纯,购于北京通广精细化工公司。发烟硝酸提纯获得。化合物1-三硝基甲基-3,5-二硝基吡唑根据文献^[21]制备获得。化合物 NaN_3 根据文献^[23]制备获得。

仪器:瑞士Bruker公司型号为AVANCE DRX-500的核磁共振仪,美国TA型号为TA-DSC Q2000的差示扫描量热仪,布鲁克公司型号为D8 Quest X-射线单晶衍射仪,赛默飞世尔公司型号为NICOLET FT-IR的红外光谱仪,爱迪赛恩公司型号为BFH 10的BAM落锤撞击感度仪,爱迪赛恩公司型号FKSM 10的BAM摩擦感度仪。

1.2 合成研究

采用Scheme 1合成化合物1-三硝基甲基-3-硝基-5-叠氮吡唑(**1**)和化合物1-三硝基甲基-3-硝基-5-叠氮吡唑钾盐(**2**)。1-三硝基甲基-3,5-二硝基吡唑的合成参考文献^[22]。以1-三硝基甲基-3,5-二硝基吡唑为原料,将其溶于少量的甲醇中,然后加入自制的 NaN_3 ,通过取代反应得到了化合物**1**。化合物**1**在KI的甲醇溶液中进行成盐反应,得到了化合物**2**。



Scheme 1 Synthesis of compounds **1** and **2**

1,3-二硝基吡唑的合成:取250 mL的三口烧瓶,加入50 mL的乙酸,称取10.0 g(89 mmol)的3-硝基吡唑加入其中,搅拌并控制温度为 $15\sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 使其溶解且不结冰,之后向其中缓慢逐滴加入10 mL发烟硝酸,然后量取20 mL乙酸酐逐滴加入其中,溶液由悬浊液变为棕黄色澄清溶液,室温搅拌6 h。之后配置20 mL的 $10\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ 的NaOH溶液,将反应体系冰浴,向其中逐滴加入NaOH溶液中和至 $\text{pH}=7$,溶液变为金黄色并产生白色沉淀,将析出的固体过滤可以得到白色

固体7.7 g,产率为:55.3%。

3,5-二硝基吡唑氨盐的合成:取100 mL的三口烧瓶,加入20 mL的苯甲腈,称取6 g(38 mmol)的1,3-二硝基吡唑加入其中,在 $160\text{ }^{\circ}\text{C}$ 重排8 h。溶液由棕黄色变为红棕色,然后将反应体系降至室温,通入干燥的 NH_3 ,反应1 h后产生棕黄色沉淀,将产生的沉淀过滤,用二氯甲烷冲洗得到棕黄色固体4.4 g,产率为:65.8%。

1-丙酮基-3,5-二硝基吡唑的合成:取100 mL的茄型瓶,量取20 mL水加入其中,称取3.76 g(21.5 mmol)

的3,5-二硝基吡唑氨盐加入其中使其溶解。然后称取2.65 g(25.8 mmol)的溴化钠加入反应体系中使其溶解,然后用移液枪量取2.05 mL氯丙酮加入其中,将反应体系升温至70 °C回流,反应24小时。溶液中析出白色偏黄的固体,然后降至室温,过滤出沉淀并用乙醇洗涤得到白色固体2.5 g,产率为:54.3%。

1-三硝基甲基-3,5-二硝基吡唑的合成:冰盐浴下,取25 mL的茄型瓶,量取2.5 mL浓硫酸逐滴加入其中,然后称取0.5 g(2.3 mmol)的1-丙酮基-3,5-二硝基吡唑加入冰浴状态下的浓硫酸中搅拌使其充分溶解,然后量取3 mL发烟硝酸逐滴加入其中,常温状态下反应3天,溶液中析出白色沉淀。将反应后的反应液倒入适量的冰水中,搅拌15 min后过滤,并用大量冷水洗涤,得到白色固体0.61 g,产率为:86.4%。

1-三硝基甲基-3-硝基-5-叠氮吡唑(1)的合成:取50 mL的茄型瓶,量取20 mL甲醇加入其中,称取0.307 g(1 mmol)的1-三硝基甲基-3,5-二硝基吡唑加入其中使其溶解,然后称取0.13 g(2 mmol)的 NaN_3 加入反应体系中,搅拌使其充分溶解,溶液由白色变为黄色,搅拌40 min后过滤掉沉淀,滤液晾干后得到黄色晶体0.25 g,产率为:82.5%。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, Acetone- d_6) δ : 7.61 (s, 1H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, Acetone) δ : 160.72, 148.57, 120.96, 97.62。IR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$): 3138, 2872, 2344, 2166, 1647, 1609, 1492, 1375, 1337, 1289, 1245, 995, 849, 843, 824, 757, 688, 558, 510, 475。

1-偕二硝基-3-硝基-5-叠氮吡唑钾盐(2)的合成:取50 mL的茄型瓶,量取15 mL甲醇加入其中,称取0.348 g(2 mmol)的KI加入其中使其溶解,然后称取0.303 g(1 mmol)的1-三硝基甲基-3-硝基-5-叠氮吡唑溶于4 mL甲醇中;将其逐滴加入上述反应体系中,溶液由白色变为黄色,然后逐渐变为黑色。搅拌15 min后产生沉淀,过滤,用甲醇洗涤沉淀,晾干后得到白色固体0.11 g,产率为:37.2%。 $^1\text{H NMR}$ (500 MHz, Deuterium Oxide) δ : 7.56 (s, 1H)。 $^{13}\text{C NMR}$ (126 MHz, D_2O) δ : 158.37, 147.23, 112.44, 98.26。IR (KBr, $\tilde{\nu}/\text{cm}^{-1}$) 3281, 3098, 1674, 1655, 1546, 1469, 1407, 1284, 1269, 1069, 1002, 835, 758, 736, 665, 621, 444。

1.3 结构与性能测试

以甲醇作为溶剂配置化合物1和2的饱和溶液,在室温下缓慢挥发得到化合物1和2的晶体。晶体1选取0.08 mm×0.09 mm×0.15 mm的单晶,晶体2选

取0.12 mm×0.06 mm×0.04 mm的单晶使用D8 Quest X-射线单晶衍射仪,在296 K下进行数据收集。晶体结构用全矩阵最小二乘法修正^[24]。

在氮气氛围下,利用TA-DSC Q2000型差示扫描量热仪测定化合物1和2的热分解温度。升温速率为10 °C·min⁻¹,温度测试范围为室温至400 °C。

按照BAM^[25]测试标准,相应测试条件:药量(30±1) mg,落锤质量5 kg,环境温度10~35 °C,相对湿度不大于80%,测试化合物1和2的撞击感和摩擦感度。

2 结果与讨论

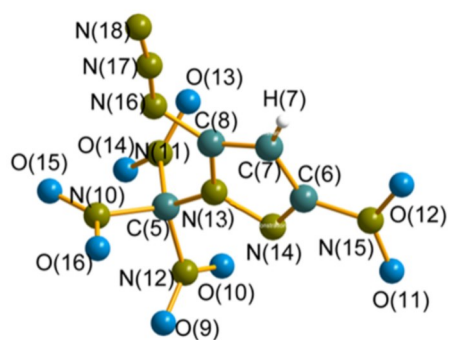
2.1 晶体结构分析

化合物1和2的晶体学数据如表1所示,化合物1和化合物2的晶体结构分别如图1a~b所示。由图1可知,化合物1和2的整体分子不在同一平面。其中化合物2中的钾与多个氧进行配位。通过X射线单晶衍射技术获得化合物1和2的晶体学数据(表1)。化合物1:属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ 。晶胞参数为 $a=16.679(3)$ Å, $b=11.628(2)$ Å, $c=11.772(2)$ Å。化合物2:属于正交晶系,空间群为 $P2_12_12_1$ 。晶胞参数为 $a=7.5734(3)$ Å, $b=9.2855(3)$ Å, $c=14.2696(5)$ Å。

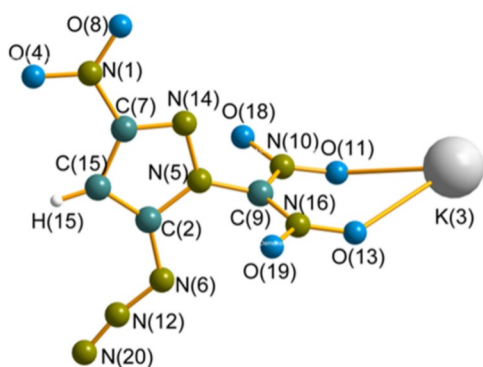
表1 化合物1和2的晶体学参数

Table 1 Crystallographic parameters of compounds 1 and 2

formula	$\text{C}_4\text{HN}_9\text{O}_8(1)$	$\text{C}_4\text{HKN}_8\text{O}_6(2)$
formula mass	303.14	296.23
crystal system	monoclinic	orthorhombic
space group	$P2_1/c$	$P2_12_12_1$
$a/\text{Å}$	16.679(3)	7.5734(3)
$b/\text{Å}$	11.628(2)	9.2855(3)
$c/\text{Å}$	11.772(2)	14.2696(5)
$\alpha/(\text{°})$	90	90
$\beta/(\text{°})$	107.421(6)	90
$\gamma/(\text{°})$	90	90
$V/\text{Å}^3$	2178.4(7)	1003.48(6)
Z	8	4
$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.849	1.961
T/K	296	296
μ/mm^{-1}	0.177	5.169
$F(000)$	1216.0	592.0
data/restraints/parameters	4454/0/379	1933/0/172
goodness-of-fit on F^2	1.088	1.061
R_1 (all data)	0.0682	0.0442
wR_2 (all data)	0.1757	0.1116



a. molecular structure diagram of compound 1



b. molecular structure diagram of compound 2

图1 化合物1和2的晶体结构图

Fig.1 The crystal structures of compounds 1 and 2

2.2 热稳定性与爆轰性能

在氮气氛围下,以升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$,从室温升至 $400\text{ }^\circ\text{C}$ 对化合物1和2进行差示扫描量热法(DSC)测试,其结果如图2所示。从DSC曲线可以看出,化合物2的热分解温度显著高于化合物1。在 $149.28\text{ }^\circ\text{C}$ 至 $157.16\text{ }^\circ\text{C}$ 的温度范围内,化合物2出现了尖锐的放热峰,表明该化合物在此区间内快速放热分解。通过在DSC曲线的基线与放热峰的拐点处作切线,可以得到相交点,进一步确认化合物2的起始热分解温度为 $149.28\text{ }^\circ\text{C}$,而峰值温度为 $151.41\text{ }^\circ\text{C}$ 。这些结果表明相比于化合物1,化合物2具有良好的热稳定性,适合于作为起爆药的应用。

2.3 理化性能分析

为了研究化合物1和2的爆轰性能,使用 Gaussian 软件,在 B3LYP 6-31+**/mp2 6-311+**基组下,通过等键方程,计算得到生成焓,根据生成焓和单晶密度,使用 EXPLO5(V6.05.02)软件计算了爆轰性能,同时根据 BAM 标准测试法测定得到撞击感度和摩擦感度,结果如表2所示。

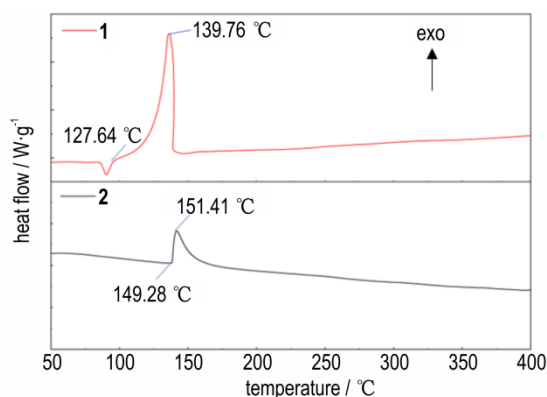


图2 化合物1和2的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of compounds 1 and 2

表2 化合物1和2的物理化学性能

Table 2 Physicochemical properties of compounds 1 and 2

compounds	T_d / $^\circ\text{C}$	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H_m^\theta$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	D / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
1	139.76	1.849	-9.26	9065	35.5	1.25	10
2	151.41	1.961	278.31	8369	31.0	1	5

Note: T_d is thermal decomposition temperature (-peak) under nitrogen gas (DSC, $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). ρ is the density of compound 1 and 2 onset at $25\text{ }^\circ\text{C}$. $\Delta_f H_m^\theta$ is calculated molar enthalpy of formation. D is calculated detonation velocity via EXPLO5 v6.02. p is calculated detonation pressure via EXPLO5 v6.02. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

化合物1的撞击感度和摩擦感度分别为 1.25 J 和 10 N ,展现出敏感的特性;理论爆速和爆压分别为 $9065\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 35.5 GPa ,展现出良好的爆轰性能。化合物2具有较高的生成焓达到 $278.31\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$;撞击感度和摩擦感度分别为 1 J 和 5 N ,展现出敏感的特性;理论爆速爆压分别为 $8369\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 31.0 GPa ,展现出良好的爆轰性能。

2.4 理论计算

为了解化合物中电荷分布,对化合物1和2的表面静电势(ESP)进行了研究。化合物的静电势可以表明正负电荷在化合物中分布状态。化合物1和2的静电势图如图3a和4a所示,红色区域为正电荷集中分布的区域,蓝色区域为负电荷集中分布的区域,颜色越深表示该位置的电荷分布越集中^[26]。一般而言,ESP数值越大,代表正电荷在此区域分布越集中,往往会导致化合物具有更高的感度^[27]。由图3a可以得知,化合物1的正电荷主要分布在吡唑骨架的叠氮键附近,最大值为 $50.59\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2.18 eV),负电荷主要集中在吡唑骨架与硝基之间,最小值为 $-25.26\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (-1.09 eV);由图4a可以得知,化合物2的正电荷主要分布在钾离子附近,最大值为 $107.62\text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (4.63 eV),负电荷主要集中在

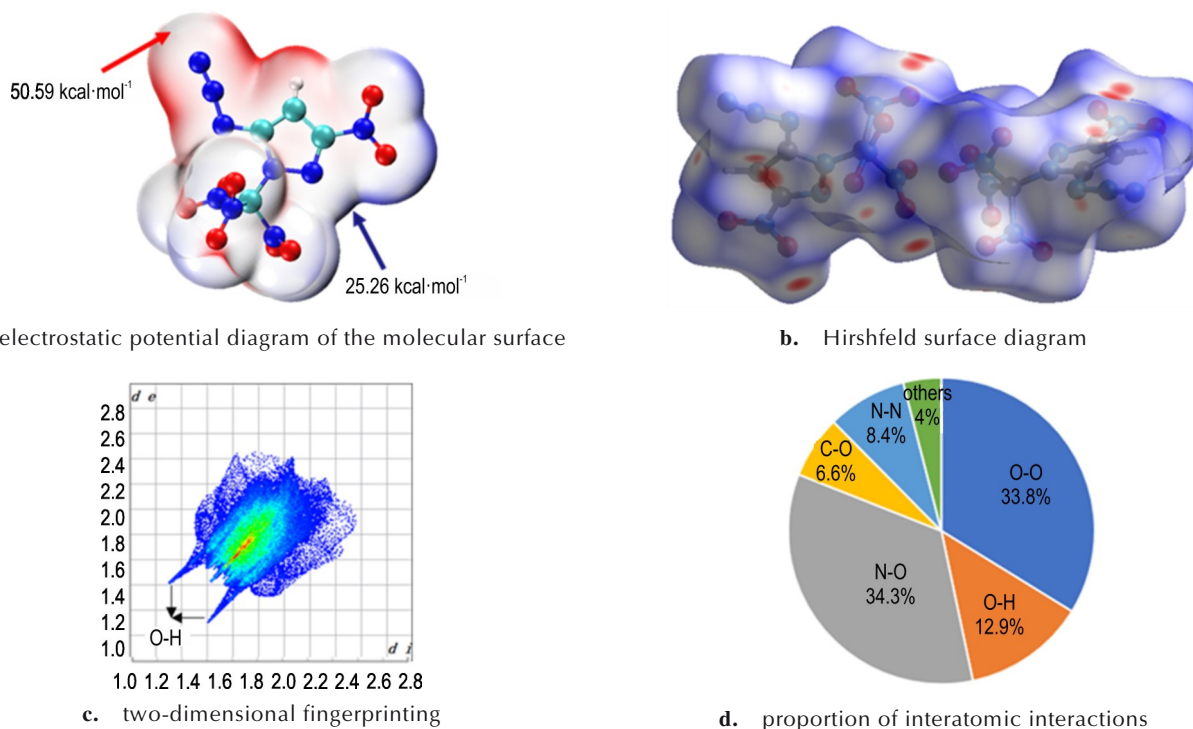


图3 化合物1的分子表面静电势图、Hirshfeld表面图、二维指纹图和原子间相互作用的比例

Fig.3 Electrostatic potential diagrams of the molecular surface, Hirshfeld surface diagram, two-dimensional fingerprinting and the proportion of interatomic interactions of compound 1

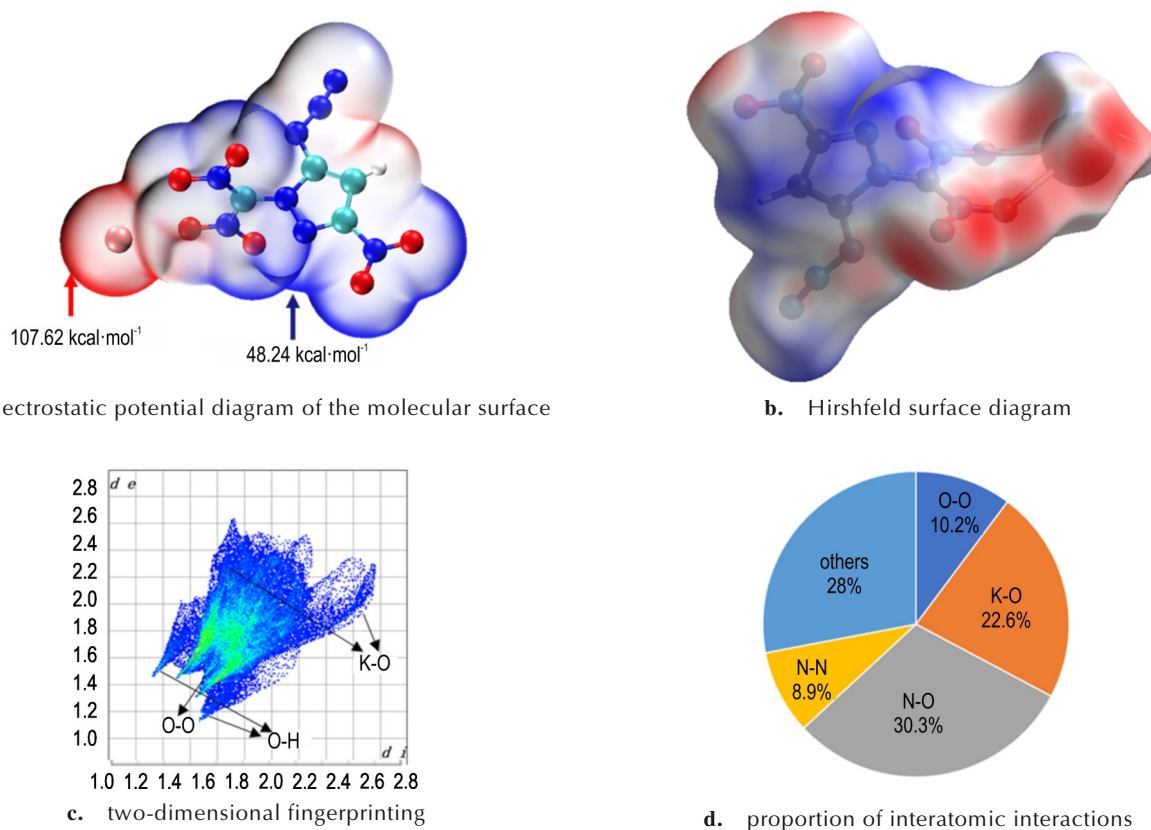


图4 化合物2的分子表面静电势图、Hirshfeld表面图、二维指纹图和原子间相互作用的比例

Fig.4 Electrostatic potential diagrams of the molecular surface, Hirshfeld surface diagram, two-dimensional fingerprinting and the proportion of interatomic interactions of compound 2

吡唑骨架与硝基之间,最小值为 $-48.24 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ (2.07 eV);与化合物**1**相比,化合物**2**的正电荷分布更加集中,从而具有更高的感度,这也体现在两者的摩擦感度与撞击感度上,由表2可知,化合物**2**的摩擦感度和撞击感度均小于化合物**1**。

为了进一步研究化合物**1**和**2**晶体中各组分之间的相互作用,本研究采用Crystal Explorer 13.5^[28]软件对化合物**1**和**2**的Hirshfeld表面及二维指纹谱进行了拟合,具体如图3b~c和4b~c所示。Hirshfeld表面上红色的圆点表示分子间强相互作用力,蓝色部分示分子间弱相互作用力。从图3b~c中可以看出,化合物**1**的红色圆点主要分布在分子结构的四周。这些红点代表硝基上氧原子和阳离子之间的氢键作用($\text{O}\cdots\text{H}$),占Hirshfeld表面总面积的12.9%。Hirshfeld表面上的蓝色部分主要代表分子间的 π - π 相互作用($\text{N}\cdots\text{O}$ 、 $\text{C}\cdots\text{O}$ 等)。其中化合物**1**的 $\text{O}\cdots\text{O}$ 相互作用占Hirshfeld表面总面积的33.8%,化合物**2**的 $\text{O}\cdots\text{O}$ 相互作用以及 $\text{K}\cdots\text{O}$ 相互作用占Hirshfeld表面总面积的32.8%,因为 $\text{O}\cdots\text{O}$ 相互作用会导致分子机械感度较高,同时在化合物**1**和**2**的占比较高,所以导致化合物**1**和**2**的感度较为敏感。同化合物**1**相比,化合物**2**的 $\text{O}\cdots\text{H}$ 之间的氢键占比为11.1%。氢键在提升化合物的密度和稳定性有着重要作用,会使化合物的密度更高,结构更稳定。

3 结论

(1)本研究以1-三硝基甲基-3,5-二硝基吡唑为原料,利用叠氮化钠进行取代反应成功合成了化合物**1**,随后通过碘化钾的成盐反应得到了化合物**2**。通过单晶X射线衍射技术验证了偕二硝基钾盐**2**的结构。对化合物**2**的晶体结构、热分解特性及理化性能进行了全面的测试与分析。

(2)化合物**2**具有较高的密度($1.961 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和良好的热稳定性,热分解温度(T_d)为 $151.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 。此外也有较高的感度,撞击感度(IS)为 1 J ,摩擦感度(FS)为 5 N ,最后能量性能良好,爆速(V_D)达到 $8369.4 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压(p)为 31.0 GPa 。综上所述,化合物**2**展现出出色的综合性能,具备作为新型起爆药的潜力,其合成方法为构建新型起爆药提供了一种创新思路。

参考文献:

- [1] MEHTA N, OYLER K, CHENG G, et al. Primary explosive[J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2014, 640(7): 1309-1313.
- [2] KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G, MEHTA N, et al. Preparation of High Purity Sodium 5-Nitrotetrazolate (NaN₅): An essential precursor to the environmentally acceptable primary explosive, DBX-1 [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2013: 639-681.
- [3] HUYNH M H V, COBURN M D, MEYER T J, et al. Green primary explosives: 5-nitrotetrazolato-N₂-ferrate hierarchies [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103: 10322-10327.
- [4] HUYNH M H V, COBURN M D, MEYER T J, et al. Green primaries: environmentally friendly energetic complexes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103: 5409-5412.
- [5] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Potassium 1, 1'-dinitramino-5, 5'-bistetrazolate: a primary explosive with fast detonation and high initiation power [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53: 8172.
- [6] GILES J. Green explosives: collateral damage [J]. *Nature*, 2004, 427: 580-581.
- [7] SHENG D, ZHU Y, PU Y. Development of a new-generation primary explosives designing and synthesis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2012, 20: 263-272.
- [8] U.S. Environmental Protection Agency (U.S. EPA.). Toxic and Priority Pollutants Under the Clean Water Act. 40 CFR Part 423, Appendix A.2014.
- [9] CAO J, XIONG Z, LAI B, et al. Treatment of wastewater derived from dinitrodiazophenol (DDNP) manufacturing by the Fe/Cu/O₃ process [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 94467-94475.
- [10] ILYUSHIN M A, TSELINSKY I V, SHUGALEI I V. Environmentally friendly energetic materials for initiation devices [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9: 293-328.
- [11] YUAN Y, CAO P, LAI B, et al. Treatment of ultra-high concentration 2-diazo-4, 6-dinitrophenol (DDNP) industry wastewater by the combined Fe/Cu/air and Fenton process [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 35539-35549.
- [12] DAVIS T L. The chemistry of powder and explosives [M]. John Wiley, 1943: 443-446.
- [13] WEI L, CHEN W, LI Q, et al. Treatment of dinitrodiazophenol industrial wastewater in heat-activated persulfate system [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 20603-20611.
- [14] 侯雪敏. 三唑及四唑类含能配合物的制备、晶体结构和性能研究 [D]. 西安: 西北大学, 2019.
- [15] HOU Xue-ming. Preparation, Crystal Structure and Properties Study of Triazole and Tetrazole Energetic Complexes [D]. Xi'an: Northwestern university, 2019.
- [15] 潘鹏阳, 王可欣, 易镇鑫, 等. 起爆药研究最新进展 [J]. 含能材料, 2021, 29(6): 557-566.
- [15] PAN Peng-yang, WANG Ke-xin, YI Zhen-xin, et al. Recent advances in primary explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 557-566.
- [16] DENG M, FENG Y, ZHANG W, et al. A green metal-free fused-ring initiating substance [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1).
- [17] TANG J, CHEN D, CHEN G, et al. A "Green" Primary Explosive: Design, Synthesis, and Testing [J]. *Synlett*, 2019, 30: 885-892.
- [18] HUANG W, TANG Y, GREGORY H I, et al. Nitrogen-rich tet-

- razolo [1, 5-b] pyridazine: Promising building block for advanced energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142 (7): 3652–3657.
- [19] HE C, SHREEVE J M. Potassium 4, 5-bis (dinitromethyl) furazanate: A green primary explosive with a positive oxygen balance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 52: 772–775.
- [20] ZHAI L, FAN X, WANG B, et al. A green high-initiation-power primary explosive: Synthesis, 3D structure and energetic properties of dipotassium 3, 4-bis(3-dinitromethylfuran-4-oxy)furan[J]. *RSC Advances*, 2015, 71.
- [21] TANG Y, HE C, LAUREN A M, et al. Potassium 4, 4'-bis(dinitromethyl)-3, 3'-azofurazanate: A highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55 (18): 5565–5567.
- [22] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. Novel highly energetic pyrazoles: N-trinitromethyl-substituted nitropyrazoles [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2015, 10 (9): 1987–1996.
- [23] 张富成, 范雪海, 贾玉梁, 等. 叠氮化钠合成方法现状及发展[J]. *化工时刊*, 2010, 24(9): 51–54.
- ZHANG Fu-cheng, FAN Xue-hai, JIA Yu-liang, et al. The present situation and development of sodium azide synthesis methods[J]. *Comments*, 2010, 24(9): 51–54.
- [24] 梁丽, 董贻诚, 林政炯. 晶体结构修正的最小二乘法[J]. *化学通报*, 1979(3): 25–27.
- LIANG Li, DONG Yi-cheng, LIN Zheng-jiong. Least-squares methods for crystal structure correction [J]. *Chemistry*, 1979 (3): 25–27.
- [25] The UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 6th, United Nations Publication, New York, 2015: 79–127.
- [26] 王喆, 尹平, 庞思平. 富氮多环含能离子盐的合成和性能[J]. *含能材料*. 2024, 32(6): 623–630.
- WANG Zhe, YIN Ping, PANG Si-ping. Synthesis and properties of nitrogen-rich polycyclic energetic ionic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(6): 623–630.
- [27] ZHANG Jia-heng, SHREEVE J M. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physicochemical, and energetic properties [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119 (23): 12887–12895.
- [28] Crystal Explorer 13.5[CP]. <https://community.chocolatey.org/packages/crystalexplorer>.

Synthesis, Structure, and Performance of Potassium 1-(Dinitromethyl)-3-Nitro-5-Azidopyrazole

KANG Xue-meng, DING Ning, XU Xu-dong, SUN Qi, LI Sheng-hua, PANG Si-ping

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In this study, 1-(trinitromethyl)-3-nitro-5-azidopyrazole (compound **1**) was synthesized from 1-acetyl-3, 5-dinitropyrazole *via* nitration. The 1-(dinitromethyl)-3-nitro-5-azidopyrazole potassium salt (compound **2**) was further prepared through a salification reaction with KI. The structures of both two compounds were characterized by Fourier-transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR), and single crystal X-ray diffraction. The results show that compound **2** contains both azido and dinitromethylene groups, exhibiting superior overall properties of high decomposition temperature (151.41 °C) and detonation velocity (8369 m·s⁻¹). The relatively high sensitivity towards external mechanical stimuli make it suitable to be a primary explosive. The detonation performance of compound **2** was further analyzed using Gaussian and Explo5 software. This research provides valuable insights for the design of novel green explosives.

Key words: energetic materials; primary explosive; azido group; dinitromethyl group

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2024296

Grant support: National natural science foundation of China (Nos: 22075024, 22305020); Beijing Institute of Technology research fund program for young scholars (No. 6120230044)

(责编: 姜梅)

图文摘要:

