

文章编号: 1006-9941(2017)08-0646-05

5-甲基-4-硝基-1*H*-吡唑-3-(2*H*)-酮及其含能离子化合物的合成与性能

邓沐聪, 王毅, 张文全, 张庆华

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 以乙酰乙酸乙酯为原料合成了一种新型含能化合物——5-甲基-4-硝基-1*H*-吡唑-3-(2*H*)-酮(MNPO), 总收率 68%, 通过复分解反应和中和反应, 由 MNPO 与一系列高氮阳离子反应, 制备出了相应的含能离子化合物。采用 X-射线单晶衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR)谱、元素分析等手段对其结构进行了表征。利用热重法(TG)-差示扫描量热法(DSC)测定了其热分解温度; 运用 Explo5 v6.02 软件对其爆轰性能进行计算。结果表明, MNPO 晶体属于正交晶系, *Pbca* 空间群, 晶胞参数为  $a=0.71495(18)$  nm,  $b=1.1639(3)$  nm,  $c=1.3834(3)$  nm,  $V=1.1512(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z=8$ 。对密度范围为 1.62~1.74 g·cm<sup>-3</sup> 的 MNPO 的含能离子化合物, 它们的热分解 onset 温度范围为 181~272 °C, 理论爆速大于 7000 m·s<sup>-1</sup>, 爆压大于 15 GPa; 实测撞击及摩擦感度低, 其中 MNPO 的铵盐的撞击感度为 28 J, 摩擦感度为 240 N。

**关键词:** 合成; 5-甲基-4-硝基-1*H*-吡唑-3-(2*H*)-酮(MNPO); 含能离子化合物; 单晶结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.005

## 1 引言

在含能材料领域, 更高的能量水平往往意味着较差的安全性, 追求能量与感度相协调的新型含能材料是现代武器发展的要求, 也是人们努力追求的目标<sup>[1]</sup>, 这也对新型含能化合物的合成提出了极大的挑战。3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)是近年来受到普遍重视的一种低感高能炸药, 文献报道其密度达 1.93 g·cm<sup>-3</sup>, 爆轰性能接近黑索今(RDX), 而感度接近三氨基三硝基苯(TATB)<sup>[2-4]</sup>, 其优异的爆轰性能及较低感度使其在火炸药方面表现出重要的应用价值。其含有羰基的五元含氮杂环, 羰基的引入增大了共轭体系, 同时也有利于增加分子间的氢键作用<sup>[5]</sup>, 使其结构更加稳定, 这可能是 NTO 感度较低的重要原因。

鉴于 NTO 中羰基的作用, 本课题组设计并合成了基于吡唑酮骨架结构的含能化合物 5-甲基-4-硝基-

1*H*-吡唑-3-(2*H*)-酮(MNPO), 将其作为阴离子前体与一系列高含氮量阳离子前体反应合成出了相应的含能离子化合物<sup>[6]</sup>, 合成所用原料易得, 实验操作简单, 收率高。通过 X-射线单晶衍射(XRD)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(<sup>1</sup>H NMR、<sup>13</sup>C NMR)、元素分析、热重分析、密度测试它们进行了结构表征和物理化学性质的检测, 并利用 Explo5 v6.02 软件预测了其爆轰性能。

## 2 实验部分

## 2.1 试剂与仪器

乙酰乙酸乙酯、水合联氨(80%)、甲醇、浓硫酸、浓硝酸、碳酸氢钾、氨水、羟胺水溶液等均为分析纯, 购自成都科龙试剂公司。

主要仪器: 德国 Bruker D8 Venture x-射线单晶衍射仪; 梅特勒-托利多 TGA/DSC 同步热分析仪; 德国 Bruker AVANCE 600MHz 核磁共振波谱仪; 德国 elementar Vario MICRO cube 元素分析仪; PerkinElmer Spectrum Two 傅里叶变换红外光谱仪; Micromeritics Accupyc II 1340 pycnometer(25 °C) 全自动真密度仪。

## 2.2 实验过程

以乙酰乙酸乙酯为原料, 通过一步关环反应合成了 MNPO, 并合成了其钾盐、铵盐、羟胺盐和胍盐。合

收稿日期: 2017-01-24; 修回日期: 2017-03-03

基金项目: 中国工程物理研究院发展基金面上项目(2015B0302057, 2015B0302056); 国家自然科学基金青年基金(21602211)

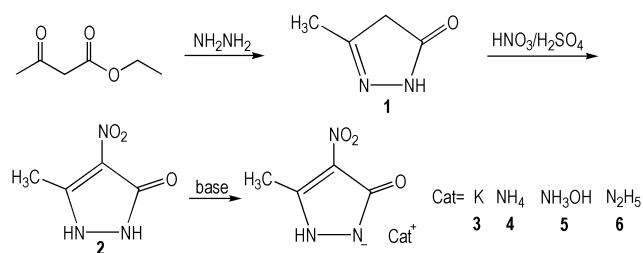
作者简介: 邓沐聪(1991-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料研究。e-mail: mcdeng0728@caep.cn

通信联系人: 张文全(1986-), 男, 副研究员, 主要从事新型含能化合物合成研究。e-mail: zhangwq-cn@caep.cn

张庆华(1979-), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。

e-mail: qinghuazhang@caep.cn

成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of MNPO and its salts

### 2.2.1 5-甲基-1*H*-吡唑-3-(2*H*)-酮(1)的合成

冰水浴条件下,向 2.02 g (17.0 mmol) 乙酰乙酸乙酯中滴加 1.88 g (30.0 mmol) 水合联氨,搅拌反应 10 min,之后升温至 50 °C 反应 0.5 h,冷却,过滤,用 3 mL 甲醇洗涤,干燥后得到 1.56 g 白色固体,收率为 93%。DSC (235 °C, 50 ~ 350 °C, 10 °C · min<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 2.13 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 5.24 (s, 1H, CH), 9.51 (brs, 2H, NH); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 11.67, 89.30, 139.81, 161.48; IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3434, 3134, 3019, 2790, 1621, 1400, 1198, 976; 元素分析 C<sub>4</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>O (%) : 实测值 (计算值) C 48.91 (48.97), H 6.18 (6.16), N 28.58 (28.56)。

### 2.2.2 MNPO(2)的合成

取 0.98 g (10.0 mmol) 化合物 1 溶解于 10 mL 浓硫酸中搅拌,在 0 ~ 5 °C 条件下,向其中滴加 4 mL 水,之后再滴加 4 mL 浓 HNO<sub>3</sub>。加料完毕后,升温至 20 °C 反应 16 h<sup>[7]</sup>。过滤,冰水洗涤,干燥后得到 1.05 g 白色固体,收率为 73%。DSC (235 °C, 50 ~ 350 °C, 10 °C · min<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 2.44 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 11.7 (brs, 2H, NH); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 13.16, 118.31, 141.95, 155.94; IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3423, 3132, 3023, 2855, 2784, 1640, 1400, 1268, 1187; 元素分析 C<sub>4</sub>H<sub>5</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> (%) : 实测值 (计算值) C 33.52 (33.57), H 3.54 (3.52), N 29.37 (29.36)。

### 2.2.3 MNPO 的钾盐一水合物(3)的合成

取 0.36 g (2.5 mmol) 化合物 2 加入到 7 mL 水中,搅拌下向其中加入 0.25 g (2.5 mmol) 碳酸氢钾,反应 0.5 h 后,将溶剂吹干,得到 0.45 g 黄色固体,收率为 90%。DSC (272 °C, 50 ~ 400 °C, 10 °C · min<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 3.45 (s, 2H, H<sub>2</sub>O), 10.30 (brs, 1H,

NH); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 17.18, 116.15, 143.25, 161.80; IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>) 3420, 3125, 3020, 2833, 2780, 1633, 1400; 元素分析 KC<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>3</sub>O<sub>3</sub> · H<sub>2</sub>O (%) : 实测值 (计算值) C 24.17 (24.12), H 3.06 (3.04), N 21.07 (21.09)。

### 2.2.4 MNPO 的铵盐(4)的合成

取 0.72 g (5.0 mmol) 化合物 2 加入到 10 mL 水中,搅拌下向其中加入 0.34 g (5.0 mmol) 氨水,反应 0.5 h,将溶剂吹干,得到 0.71 g 淡黄色固体,收率为 88%。DSC (244 °C, 50 ~ 350 °C, 10 °C · min<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 4.33 (s, 4H, NH<sub>4+</sub>), 10.40 (brs, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 17.09, 116.02, 143.22, 161.67; IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3386, 3132, 3013, 2773, 2720, 1640, 1514, 1400, 1163, 1088, 984, 794; 元素分析 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>3</sub> (%) : 实测值 (计算值) C 29.99 (30.00), H 5.01 (5.04), N 35.03 (34.99)。

### 2.2.5 MNPO 的羟胺盐(5)的合成

取 0.72 g (5.0 mmol) 2 加入到 10 mL 水中,搅拌下向其中加入 0.33 g (5.0 mmol) 50% 羟胺水溶液,反应 0.5 h,将溶剂吹干,得到 0.71 g 黄色固体,收率为 80%。DSC (181 °C, 50 ~ 350 °C, 10 °C · min<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 2.21 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 10.43 (brs, 4H, NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 16.80, 116.23, 143.38, 161.44; IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3354, 3125, 3017, 2827, 1920, 1660, 1535, 1400, 1284, 1163, 1085, 990; 元素分析 C<sub>4</sub>H<sub>8</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub> (%) : 实测值 (计算值) C 27.31 (27.28), H 4.61 (4.58), N 31.88 (31.81)。

### 2.2.6 MNPO 的胍盐(6)的合成

取 0.36 g (2.5 mmol) 2 加入到 7 mL 水中,搅拌下向其中加入 0.15 g (2.5 mmol) 水和联氨,反应 1 h,将溶剂吹干,得到 0.68 g 淡黄色固体,收率为 77%。DSC (223 °C, 50 ~ 350 °C, 10 °C · min<sup>-1</sup>); <sup>1</sup>H NMR (600 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 2.20 (s, 3H, CH<sub>3</sub>), 7.17 (brs, 5H, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>), 10.38 (brs, 1H, NH); <sup>13</sup>C NMR (151 MHz, DMSO-*d*<sub>6</sub>, 25 °C) δ: 16.84, 116.24, 143.27, 161.38; IR (KBr, ν/cm<sup>-1</sup>): 3429, 3128, 3027, 2854, 1650, 1400, 1169; 元素分析 C<sub>4</sub>H<sub>9</sub>N<sub>5</sub>O<sub>3</sub> (%) : 实测值 (计算值) C 27.49 (27.43), H 5.21 (5.18), N 39.94 (39.99)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 单晶结构

将 MNPO 溶于 DMF 中, 室温静置, 自然挥发溶剂, 析出无色颗粒状晶体。采用单晶 X-射线衍射法对析出晶体进行晶体结构测试。晶体学数据见表 1, 表明该晶体属于正交晶系,  $Pbca$  空间群, 晶胞参数为  $a=0.71495(18)$  nm,  $b=1.1639(3)$  nm,  $c=0.13834(3)$  nm。晶胞中包含八个 MNPO 分子。

表 1 MNPO 的晶体学参数

Table 1 Crystallographic data for MNPO

formula	$C_4H_5N_3O_3$
formula mass	143.11
CCDC number	1525824
crystal system	orthorhombic
space group	$Pbca$
$a/\text{nm}$	0.71495(18)
$b/\text{nm}$	1.1639(3)
$c/\text{nm}$	1.3834(3)
$\alpha/(\circ)$	90
$\beta/(\circ)$	90
$\gamma/(\circ)$	90
$V/\text{nm}^3$	1.1512(5)
$Z$	8
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.651
$T/\text{K}$	170
$M/\text{mm}^{-1}$	0.142
$F(000)$	592.0
data/restraints/parameters	1312/0/100
$R_1 [I > 2\sigma(I)]$	0.0425
$wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0872
$R_1$ (all data)	0.0951
$wR_2$ (all data)	0.1134
largest diff. peak and hole/ $e \cdot \text{\AA}^{-3}$	0.249/-0.229

MNPO 的晶体结构图和堆积图分别如图 1 和图 2 所示。其中, 硝基及羰基是氢键受体, N—H 是氢键给体, 相互之间形成较强的氢键作用。考察其晶体堆积方式可以发现, 沿  $a$  轴方向呈  $ABCD$  层状堆积,  $A$  与  $B$  及  $C$  与  $D$  层之间存在氢键相互作用, 并通过氢键作用形成无限延伸的网状结构。  $B$  与  $C$  及  $A$  与  $D$  层之间则不存在氢键相互作用。二面角  $[\text{N}(2)-\text{N}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(3)] = -0.0531^\circ$ , 二面角  $[\text{C}(4)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{N}(3)] = -0.5728^\circ$ , 二面角  $[\text{N}(3)-\text{N}(2)-\text{C}(4)-\text{O}(3)] = 178.7897^\circ$ , 二面角  $[\text{N}(1)-\text{C}(3)-\text{C}(4)-\text{N}(2)] = -0.5914^\circ$ , 二面角  $[\text{N}(1)-\text{C}(3)-\text{C}(2)-\text{C}(1)] = -178.5716^\circ$ , 由此可知分子结构中五元环状骨架中

的原子以及硝基的氮原子和甲基的碳原子位于同一平面上。部分键长数据见表 2, 从其键长数据  $d(\text{C}(3)-\text{C}(2))=1.3950\text{\AA}$ ,  $d(\text{C}(3)-\text{C}(4))=1.4215\text{\AA}$ ,  $d(\text{O}(3)-\text{C}(4))=1.2661\text{\AA}$ , 可知化合物 MNPO 中的骨架结构中  $\text{C}(3)$ 、 $\text{C}(2)$ 、 $\text{C}(4)$ 、 $\text{O}(3)$  均为  $sp^2$  杂化, 之间存在一定电子共轭效应。但是五元环结构并不是一个芳香体系, 从而使得其晶体中面与面之间的相互作用较弱, 堆积不够紧密, 对其密度有一定影响。

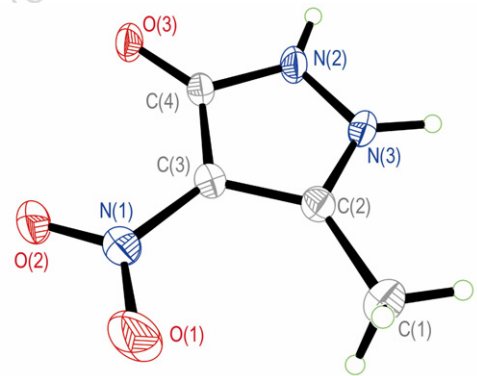


图 1 MNPO 的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of MNPO

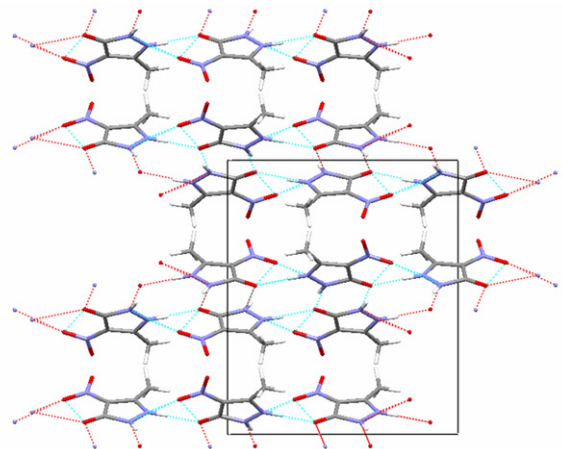


图 2 沿  $a$  轴方向化合物 MNPO 的晶胞堆积图

Fig. 2 Unit cell packing diagram of compound MNPO along the  $a$  axis

表 2 MNPO 的部分键长数据

Table 2 Selected bond length data of MNPO

bond	length/ $\text{\AA}$
$\text{C}(3)-\text{C}(2)$	1.3950
$\text{C}(3)-\text{C}(4)$	1.4215
$\text{N}(2)-\text{C}(4)$	1.3611
$\text{N}(1)-\text{C}(3)$	1.4044
$\text{O}(1)-\text{N}(1)$	1.2317
$\text{N}(3)-\text{C}(2)$	1.3232
$\text{N}(3)-\text{N}(2)$	1.3682
$\text{O}(3)-\text{C}(4)$	1.2661

### 3.2 理化和爆轰性能

在 50 ~ 400 °C, 10 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速率下, 用 TG/DSC 分析化合物 **2** ~ **6** 的热分解温度, 其中化合物 **4** 的热分解温度较高为 244 °C。基于 Born-Haber 能量循环机理<sup>[8]</sup>, 利用 Gaussian 03 软件<sup>[9-12]</sup>, 计算了所合成化合物 **2** ~ **6** 的生成焓。基于生成焓和密度, 利用 Explo5 v6.02 计算出它们的爆轰性能, 化合物 **6** 的爆速达到 8339 m · s<sup>-1</sup>, 爆压达到 23.82 GPa, 高于

TNT(爆速 7459 m · s<sup>-1</sup>, 爆压 23.5 GPa)。按照 BAM 测试方法: 药量 (30 ± 1) mg, 落锤质量 2 kg, 环境温度 10 ~ 35 °C, 相对湿度不大于 80%, 分别测定得到化合物 **2** ~ **6** 的撞击感度和摩擦感度, 其中铵盐 **4** 表现出较好的机械感度水平, 撞击感度为 28 J, 摩擦感度为 240 N, 优于 TNT, 可见 MNPO 含能离子化合物是一类有应用潜力的不敏感炸药。测试和计算结果见表 3。

表 3 基于 MNPO 的一系列含能离子化合物的物理化学性质和爆轰参数

Table 3 Physiochemical properties and detonation parameters for a series of energetic ion compounds based on MNPO

compound	MNPO	<b>3</b>	<b>4</b>	<b>5</b>	<b>6</b>	TNT <sup>9)</sup>
formula	C <sub>4</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>6</sub> N <sub>3</sub> O <sub>4</sub> K	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>8</sub> N <sub>4</sub> O <sub>4</sub>	C <sub>4</sub> H <sub>9</sub> N <sub>5</sub> O <sub>3</sub>	C <sub>7</sub> H <sub>5</sub> N <sub>3</sub> O <sub>6</sub>
<i>T</i> <sub>d</sub> <sup>1)</sup> /°C	235	272(100 °C) <sup>8)</sup>	244	181	223	290
$\rho$ <sup>2)</sup> /g · cm <sup>-3</sup>	1.65	1.74	1.62 <sup>10)</sup>	1.64	1.63 <sup>10)</sup>	1.648
$\Delta H_f^3)$ /kJ · g <sup>-1</sup>	-0.78	-2.48	-0.92	-0.53	0.05	-0.244
<i>D</i> <sup>4)</sup> /m · s <sup>-1</sup>	7282	7083	7776	7929	8339	7459
$\rho$ <sup>5)</sup> /GPa	18.77	15.94	20.26	22.77	23.82	23.5
IS <sup>6)</sup> /J	12	15	28	26	23	15
FS <sup>7)</sup> /N	180	200	240	240	240	353

Note: 1) Onset temperature of DSC curve under nitrogen at a heating rate of 10 °C · min<sup>-1</sup>; 2) Single crystal density; 3) Calculated value of molar enthalpy of formation; 4) Calculated detonation velocity by Explo5 v6.02 software; 5) Calculated detonation pressure by Explo5 v6.02 software; 6) Impact sensitivity; 7) Friction sensitivity; 8) Losing crystal water at 100 °C, decomposing at 272 °C; 9) Ref. [13]; 10) measured density.

## 4 结 论

制备的化合物 MNPO 的爆速为 7282 m · s<sup>-1</sup>, 爆压为 18.77 GPa, 低于 TNT, 感度稍高于 TNT。经过成盐反应之后, 感度和能量均得到显著改善。化合物 **4**、**5**、**6** 爆速 (7776 ~ 8339 m · s<sup>-1</sup>) 明显高于 TNT 爆速 (7459 m · s<sup>-1</sup>), 撞击感度也得到改善, 比 TNT 更低。可见通过成盐反应来改善单质炸药的性能比较成功, 对发展新型含能化合物具有一定借鉴意义。

(1) 以乙酰乙酸乙酯为原料, 通过一步关环反应合成了一种新的含能分子——MNPO, 并通过含能离子化合物的构建思路, 得到了其钾盐、铵盐、羟胺盐和胍盐, 合成操作简单, 成本低。

(2) 采用 TG/DSC 研究了它们的热稳定性, 热分解温度 (onset) 范围为 181 ~ 272 °C。其中化合物 MNPO 铵盐的热分解温度为 244 °C, 热稳定性较好。

(3) 采用 Explo5 v6.02 软件对化合物 **2** ~ **6** 进行了爆轰性能的预测, 理论爆速均大于 7000 m · s<sup>-1</sup>, 爆压大于 15 GPa, 其中化合物 **6** 的爆速达到 8339 m · s<sup>-1</sup>, 爆压为 23.82 GPa, 超过 TNT。

(4) 按照 GJB772A-1997《炸药实验方法》方法

601.2 测试了化合物 **2** ~ **6** 的撞击感度和摩擦感度, 其中化合物 **4** 的撞击感度为 28 J, 摩擦感度为 240 N, 比 TNT(撞击感度为 15 J, 摩擦感度为 353 N) 表现出更低的感度水平, 特别是在撞击感度方面。

(5) 对比 MNPO 盐的感度性质与 MNPO 的相应性质, 可知成盐之后撞击感度和摩擦感度性质都有明显的改善, 可见合成含能离子化合物是降低含能化合物感度的一种有效方法。

### 参考文献:

- [1] 田均均, 张庆华, 李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.  
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [2] Lee K Y. 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one, a less sensitive explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 5(1): 27-33.
- [3] Lee K Y. 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one, a less sensitive explosive [P]. USP NO. 4733810, March, 1988.
- [4] Veera M B, Dabir S V, Tusha K G, Damavarapu R. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations-a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 1-8.
- [5] Nadezhda B, Kristin K A, Alan P. Energetic Materials:  $\alpha$ -NTO Crystallizes as a fourcomponent triclinic Twin [J]. *Acta Crystallographica Section B: Structural Science*, 2005. B61: 577-584.

- [6] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 不敏感四唑非金属含能离子化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 805–811.  
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Review on insensitive non-metallic energetic ionic compounds of tetrazolate anions[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 805–811.
- [7] Zhao X X, Li S H, Wang Y, et al. Design and synthesis energetic materials towards high density and positive oxygen balance by *N*-dinitromethyl functionalization of nitroazoles[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(15): 5495–5504.
- [8] Donald H, Brooke J, David T, et al. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9): 2364–2367.
- [9] Dorofeeva O V, Ryzhova O N, Suntsova M A. Accurate prediction of enthalpies of formation of organic azides by combining G4 theory calculations with an isodesmic reaction scheme[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(31): 6835–6845.
- [10] Head M, Pople J A. MP2 energy evaluation by direct methods[J]. *Chemical Physics Letters*, 1988, 153(6): 503–506.
- [11] Martin J M. Ab initio total atomization energies of small molecules-towards the basis set limit[J]. *Chemical Physics Letters*, 1996, 259(5–6): 669–678.
- [12] Zhang X L, Gong X D. Theoretical studies on the energetic salts of substituted 3,3'-amino-*N*,*N'*-azo-1,2,4-triazoles; the role of functional groups[J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2015, 60(10): 2869–2878.
- [13] Golovina N I, Tikkov A N, Raevskii A V, et al. Kinetics and mechanism of phase transition in the crystals of 2,4,6-trinitrotoluene and benzotrifuroxane[J]. *Journal of Solid State Chemistry*, 1994, 113(2): 229–238.

## Synthesis and Properties of 5-Methyl-4-nitro-1*H*-pyrazol-3-(2*H*)-one and its Energetic Ion Compounds

DENG Mu-cong, WANG Yi, ZHANG Wen-quan, ZHANG Qing-hua

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** A new energetic compound 5-methyl-4-nitro-1*H*-pyrazol-3-(2*H*)-one (MNPO) was synthesized with total yield of 68%, using ethyl 3-oxobutanoate as raw material. Corresponding ion salts were prepared via metathesis reaction and neutralization reaction by the reactions of MNPO with a series of high nitrogen cation. Their structures were characterized by single-crystal X-ray diffraction, Fourier transform infrared (FT-IR) spectroscopy, nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR) spectrometry, elemental analyses and other means. Their thermal decomposition temperatures were measured by thermogravimetry (TG) and differential scanning calorimetry (DSC). Their detonation performances were calculated with Explo5 v6.02 software. Results show that the crystal of MNPO belongs to orthorhombic system, and its space group is *Pbca* with crystal parameters of *a*=71495(18) nm, *b*=1.1639(3) nm, *c*=1.3834(3) nm, *V*=1.1512(5) nm<sup>3</sup> and *Z*=8. For energetic ion salts of MNPO with densities of 1.62–1.74 g·cm<sup>-3</sup>, their decomposition temperatures are in the range of 181–272 °C, theoretical detonation velocities are greater than 7000 m·s<sup>-1</sup> and detonation pressures are greater than 15 GPa. The measured impact and friction sensitivities are low, in which, the impact sensitivity of ammonium salt of MNPO is 28 J and the friction sensitivity 240 N.

**Key words:** synthesis; 5-methyl-4-nitro-1*H*-pyrazol-3-(2*H*)-one (MNPO); energetic ion compounds; single crystal structure

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.08.005