

文章编号:1006-9941(2022)03-0222-06

### 3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑新型含能离子盐合成和性能

喻儒靖,刘雨季,曾志伟,黄伟,汤永兴

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京 210094)

**摘要:** 以五唑钠盐为原料,与3,5-二氨基-4-硝基吡唑硝酸盐进行复分解反应合成了一种新型五唑非金属盐——3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑盐(3),并采用核磁共振(NMR)、X-射线单晶衍射分析(XRD)、傅里叶红外光谱(IR)和元素分析(EA)等分析手段对化合物3进行结构表征;利用差示扫描量热(DSC)和热重(TG)方法研究了化合物3的热分解过程,其初始分解温度为119.5℃,优于DABTT<sub>2</sub><sup>+</sup>(N<sub>5</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>、GU<sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup>和AG<sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup>等大部分的五唑非金属盐,并采用Kissinger和Ozawa方法计算其表观活化能;基于实测密度(1.71 g·cm<sup>-3</sup>)和计算生成焓(503.3 kJ·mol<sup>-1</sup>),采用Explo5 V6.05.02软件计算化合物3的爆速和爆压分别为8483 m·s<sup>-1</sup>和26.4 GPa;采用BAM法测得化合物3的撞击感度和摩擦感度分别为10 J和216 N。

**关键词:** 3,5-二氨基-4-硝基吡唑;五唑;含能离子盐;晶体结构;性能

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2021325

## 1 引言

多氮化合物是一种极具应用潜力的高能量密度材料(HEDMs),因此受到广泛关注<sup>[1-3]</sup>,其中五唑阴离子(cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup>)是现今最受关注的全氮类材料之一<sup>[4]</sup>。早在1956年,Huisgen和Ugi等<sup>[5]</sup>就合成了芳基五唑化合物,同时也对C—N键断裂制备五唑阴离子进行了研究<sup>[6]</sup>,为后续五唑阴离子的合成建立了基础。

2017年,南京理工大学陆明课题组和胡炳成课题组共同报道了甘氨酸亚铁和间氯过氧苯甲酸协同作用切断C—N键的策略,首次成功获得能在环境条件下稳定存在的五唑离子盐(N<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl<sup>[7]</sup>。随后,大量的五唑金属盐相继被报道,如:[Na(H<sub>2</sub>O)(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]·2H<sub>2</sub>O, [M(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O (M=Mn, Fe和Co)<sup>[8]</sup>, [Mg(H<sub>2</sub>O)<sub>6</sub>(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>]·4H<sub>2</sub>O, MPF-1<sup>[9]</sup>, Co(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O<sup>[10]</sup>和AgN<sub>5</sub><sup>[11]</sup>等。但五唑金属盐中的金属组份不

含能量,限制了其在高能量密度材料中的应用<sup>[12]</sup>。因此,为了增加五唑离子盐的能量,研究者将高氮阳离子与五唑阴离子通过复分解反应引入含能组份,制备了多种五唑非金属含能盐,如DABTT<sup>2+</sup>(N<sub>5</sub><sup>-</sup>)<sub>2</sub>, GU<sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup>, Oxahy<sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup><sup>[13]</sup>, NH<sub>4</sub><sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup>, (NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>)N<sub>5</sub><sup>-</sup>, (N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>)N<sub>5</sub><sup>-</sup>, [C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>]N<sub>5</sub><sup>-</sup>, (N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>)N<sub>5</sub><sup>-</sup><sup>[14]</sup>和TABTT<sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup><sup>[15]</sup>。然而,目前已报道的五唑非金属盐的密度通常较低(1.44~1.65 g·cm<sup>-3</sup>),热分解温度也较低(95~116℃)<sup>[16]</sup>。

研究表明,通过有序的层状结构和大量的氢键可以提高化合物的热稳定性<sup>[17-18]</sup>。基于此,本研究选择含大量氢原子且具有平面结构的3,5-二氨基-4-硝基吡唑(2)作为五唑非金属盐的阳离子,设计并合成了一种高热分解温度和高密度的3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑盐(3)。对该化合物进行结构表征与晶体分析,研究其晶体堆积方式;利用Hirshfeld表面和2D指纹图分析化合物3中的弱相互作用;通过DSC-TG曲线分析化合物3的热稳定性;利用Kissinger和Ozawa两种方法计算其表观活化能;采用Explo5程序计算其爆轰性能,并进行感度测试。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:36%盐酸,乙醇,均为分析纯,出自沪试;

收稿日期:2021-12-06;修回日期:2021-12-28

网络出版日期:2022-01-10

基金项目:国家自然科学基金资助(22175093)

作者简介:喻儒靖(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:yrj@njjust.edu.cn

通信联系人:刘雨季(1990-),男,讲师,主要从事新型含能化合物的设计与合成研究。e-mail:yujiliu@njjust.edu.cn

汤永兴(1987-),男,教授,主要从事新型含能化合物的合成研究。e-mail:yongxing@njjust.edu.cn

引用本文:喻儒靖,刘雨季,曾志伟,等.3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑新型含能离子盐合成和性能[J].含能材料,2022,30(3):222-227.

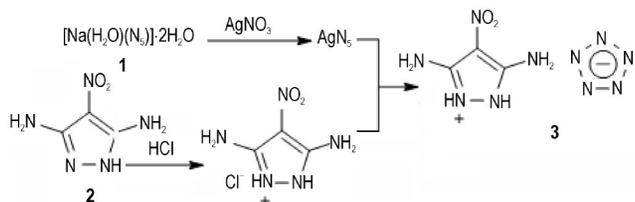
YU Ru-jing, LIU Yu-ji, ZENG Zhi-wei, et al. Synthesis and Properties of a Novel Energetic Salt 3,5-diamino-4-nitro-1H-pyrazol-2-ium Pentazolate[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(3):222-227.

硝酸银为分析纯,南京化学试剂有限公司;  $[\text{Na}(\text{H}_2\text{O})(\text{N}_5)] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (1), 3,5-二氨基-4硝基吡唑(2)根据文献[9, 19]合成。

仪器:DSC-25型差示扫描量热仪,TGA/SDTA851E热重分析仪,Micromeritics全自动气体置换法真密度仪 ACCUPYC II 1345, 2000 Bruker-AXS X-射线单晶衍射仪,Bruker Avance III 500 MHz液体核磁共振波谱仪,Vario MICRO cube Elementar Analyser元素分析仪,Thermo Nicolet AVATAR 370 红外光谱仪,FSKM 10 BAM摩擦感度仪,BFH 12 BAM撞击感度仪。

## 2.2 实验过程

合成过程如 Scheme 1 所示。将化合物 1 (0.29 g, 2.0 mmol) 加入 5 mL 水中, 搅拌溶解后, 加入硝酸银 (0.34 g, 2.0 mmol) 的水 (5 mL) 溶液, 室温搅拌 10 min, 抽滤, 滤饼用去离子水洗涤, 得到白色固体。将上述白色固体加入 20 mL 水中, 搅拌, 形成悬浊液, 加入化合物 2 的盐酸盐 (0.31 g, 1.7 mmol), 反应 30 min 后, 抽滤, 滤饼用水洗涤, 减压蒸馏除去水, 用无水甲醇重结晶得到 0.31 g 黄色固体, 收率为 87%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 8.05 (s, 4H), 8.38 (s, 2H);  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 148.3, 107.3; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3398 (—NH<sub>2</sub>), 3299, 3226, 3118, 1658, 1545 (—NO<sub>2</sub>), 1405, 1341, 1221 ( $\text{N}_5^-$ ); Anal. Calcd. For  $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_{10}\text{O}_2$  (%): C 16.82, H 2.80, N 65.42; Found: C 16.78, H 2.83, N 65.37。



Scheme 1 Synthetic route of compound 3

## 2.3 性能测试

利用 TG-DSC 同步热分析仪测定 3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑盐的热稳定性, 设定升温速率为  $5\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ 、温度区间为 50~400 °C。按照 BAM 测试法则, 在相应测试条件: 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%, 测试其撞击感度和摩擦感度。

## 3 结果与讨论

### 3.1 晶体结构

用水作为溶剂将 3,5-二氨基-4-硝基吡唑五

唑盐(3)配制成饱和溶液, 放置室温下缓慢挥发, 1 d 后, 得到符合测试标准的晶体。晶体数据列于表 1, 化合物 3 晶体密度为  $1.077\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 晶体密度偏低, 这是由于用于晶体结构测试的晶体中含有大量的溶剂, 在精修过程中用 SQUEEZE 软件去除了溶剂的贡献。化合物 3 属于正交晶系,  $Pmc2_1$  空间群, 每个晶胞有五个化合物 3 的分子 ( $Z=5$ ), 晶胞参数为  $a = 12.680\text{ Å}$ ,  $b = 9.526\text{ Å}$ ,  $c = 13.674\text{ Å}$ ,  $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$ 。在化合物 3 的  $\text{cyclo-N}_5^-$  中, N(10)—N(6), N(6)—N(7), N(7)—N(8), N(8)—N(9), N(9)—N(10) 的键长分别为  $1.296\text{ Å}$ ,  $1.353\text{ Å}$ ,  $1.303\text{ Å}$ ,  $1.315\text{ Å}$  和  $1.345\text{ Å}$ , N—N 键平均键长为  $1.322\text{ Å}$ , 在已合成的五唑盐中较短, 表明  $\text{cyclo-N}_5^-$  相对较为稳定。

表 1 化合物 3 的晶体结构数据和精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details for compound 3

item	parameter
empirical formula	$\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_{10}\text{O}_2$
formula mass	214.18
temperature / K	170(2)
wavelength / Å	1.54178
crystal system	orthorhombic
space group	$Pmc2_1$
$a$ / Å	12.680(5)
$b$ / Å	9.526(3)
$c$ / Å	13.674(4)
$\alpha$ / (°)	90
$\beta$ / (°)	90
$\gamma$ / (°)	90
volume / Å <sup>3</sup>	1651.8(10)
$Z$	5
$D_c$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.077
$F(000)$	550
theta range for data collection / (°)	4.642 to 71.324
index ranges	$-15 \leq h \leq 8, -9 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 13$
reflections collected	6810
independent reflections	2918 [ $R_{\text{int}}=0.0577$ ]
data / restraints / parameters	2918 / 1211 / 333
goodness-of-fit on $F^2$	1.083
final $R$ indices [ $I > 2\sigma(I)$ ]	$R_1=0.1680, wR_2=0.3768$
$R$ indices (all data)	$R_1=0.1812, wR_2=0.3855$
largest diff. peak and hole / $\text{e} \cdot \text{Å}^{-3}$	1.407 / -1.320

化合物 3 所有原子几乎在同一平面,  $\text{cyclo-N}_5^-$  所在平面与阳离子所在平面的夹角为  $3.08^\circ$  (图 1b)。由图 1d 所示, 相邻的氨基与硝基形成分子内氢键,

$cyclo-N_5^-$ 作为氢键受体与四个阳离子形成五个氢键(N—H...N),构成平面型的二维氢键网络堆积结构。通过二维平面结构的 $\pi$ - $\pi$ 堆积作用(层间距为3.201 Å)(图1c),展现出一种紧密的堆积结构,这种堆积方式可以促使该化合物热稳定性和密度提高,感度降低。

为研究化合物3的分子间相互作用力,通过Crystal Explorer 17.5软件计算,得到化合物3的Hirshfeld表面分析图(图2a)。化合物3的Hirshfeld表面呈现平板状,且强的相互作用几乎都位于表面的边缘。在化合物3的二维指纹图中(图2b),O—H & H—O和N—H & H—N相互作用占比为51.9%,代表氢键对化

合物3的稳定性有着重要的作用。此外,N—N相互作用占有12.9%,表示分子间存在弱相互作用。

### 3.2 热稳定性

采用热重(TG)和差示扫描量热仪(DSC)对化合物3的热稳定性进行了测定(在50~400 °C温度范围内,升温速率分别为5, 10, 15 °C·min<sup>-1</sup>和20 °C·min<sup>-1</sup>, N<sub>2</sub>气氛),升温速率为5 °C·min<sup>-1</sup>的测试结果如图3所示。由图3可见,化合物3存在有一个吸热峰和三个放热峰,第一个放热峰的峰值温度为130.1 °C,对应五唑阴离子的分解;第一个吸热峰的峰值温度为269.3 °C,对应3,5-二氨基-4-硝基吡唑离子的熔化;

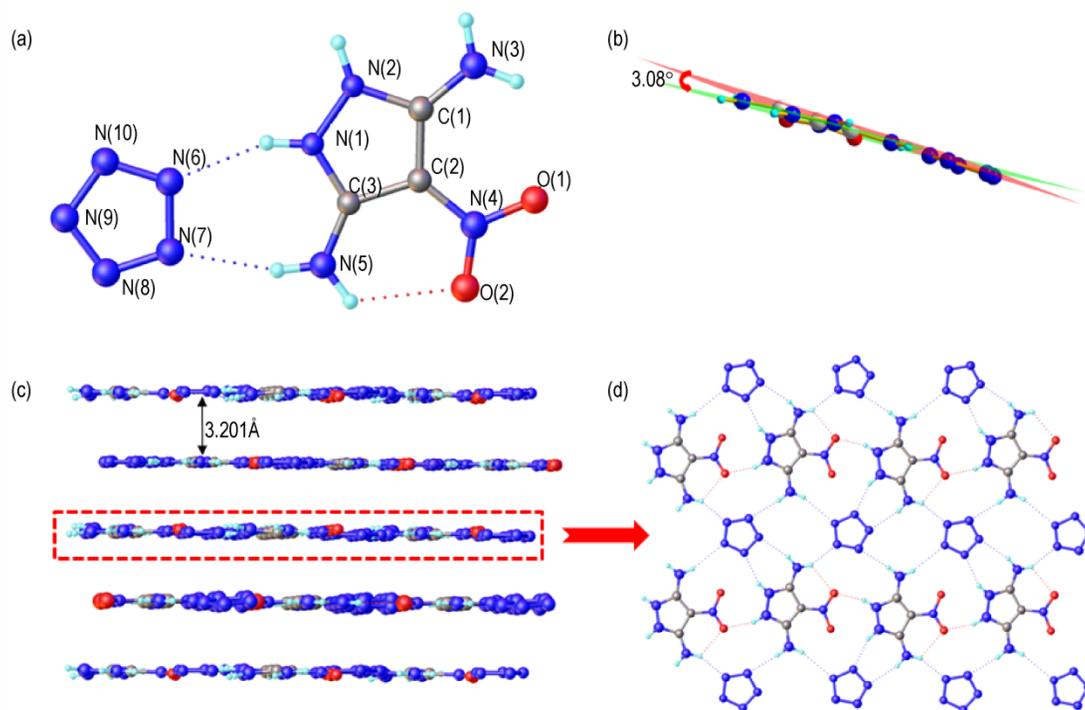


图1 化合物3的(a)晶体结构;(b)分子平面性;(c)三维堆积图;(d)二维氢键网络图

Fig.1 (a) Crystal structure of 3; (b) Molecular planarity of 3, (c) 3D supramolecular structure of 3, (d) 2D hydrogen bond network in 3

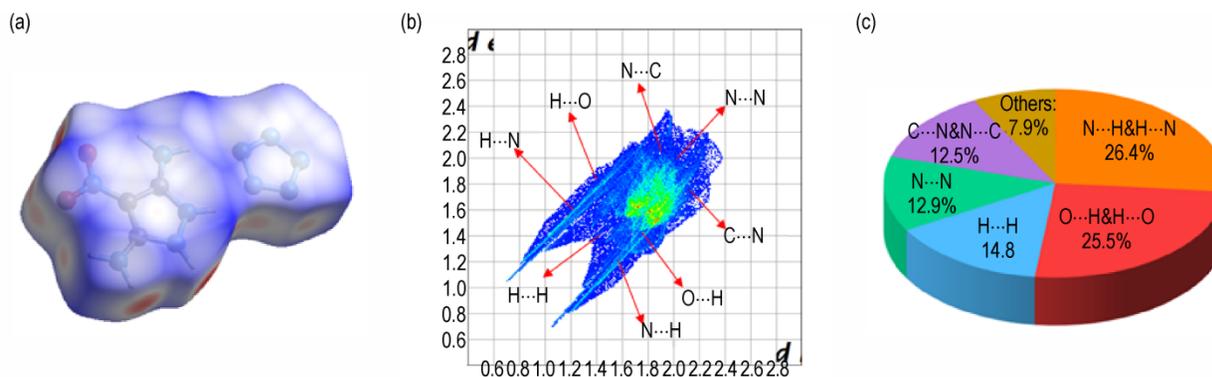


图2 化合物3的(a)Hirshfeld表面;(b)二维指纹图;(c)原子间相互作用的比例

Fig.2 (a) Hirshfeld surfaces of compound 3, (b) 2D fingerprint plot in crystal stacking of compound 3, (c) Pie graph for individual atomic contact percentage of compound 3

第二个和第三个放热峰的峰值温度分别为 287.9 °C 和 347.8 °C, 对应 3,5-二氨基-4-硝基吡唑离子的分解。从 TG 曲线中观察到有三段质量损失, 第一段在 93 ~ 138 °C, 质量损失约为 32%, 归因于五唑阴离子开环分解; 第二段和第三段质量损失分别发生在 254 ~ 309 °C 和 309 ~ 392 °C, 这都是由于 3,5-二氨基-4-硝基吡唑离子的分解, 质量损失分别为 17% 和 21%。值得一提的是化合物 **3** 的初始分解温度为 119.5 °C, 高于大多数的五唑非金属盐, 仅次于  $\text{BG}^+\text{N}_5^-$  (124.8 °C) [20] 和  $\text{NDATP}^+\text{N}_5^-$  (120.0 °C) [21]。

为了研究化合物 **3** 的热分解动力学, 根据不同升温速率 ( $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,  $15\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$  和

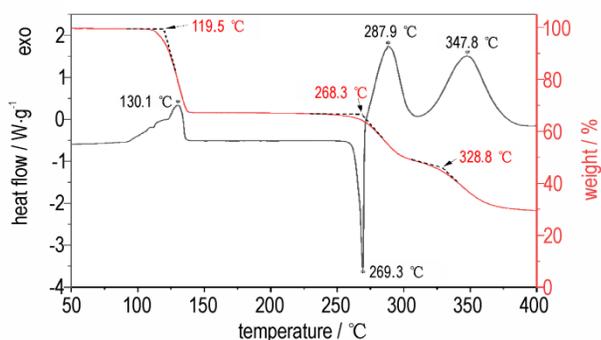


图3 化合物 **3** 的 TG-DSC 曲线 ( $\text{N}_2$  气氛,  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Fig.3 TG-DSC curves of compound **3** under  $\text{N}_2$  at a heating rate of  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$

表2 化合物 **3** 在不同升温速率下的热分解动力学参数

Table 2 Kinetic parameters of thermal decomposition of compound **3** at different heating rates ( $\beta$ )

$\beta$ <sup>1)</sup> / $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_p$ <sup>2)</sup> / $\text{K}$	Kissinger's method			Ozawa's method		$\bar{E}$ <sup>8)</sup> / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$
		$E_K$ <sup>3)</sup> / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$A_K$ <sup>4)</sup> / $\text{min}^{-1}$	$r_K$ <sup>5)</sup>	$E_O$ <sup>6)</sup> / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$r_O$ <sup>7)</sup>	
5	403.15						
10	410.15						
15	415.15	127.51	$1.568\times 10^{16}$	0.9972	127.73	0.9975	127.62
20	417.15						

Note: 1) Different heating rates 2) Initial peak temperature. 3) Apparent activation energy calculated by Kissinger's method. 4) Pre-exponential constant of Kissinger's method. 5) Linear correlation coefficients of Kissinger's method. 6) Apparent activation energy calculated by Ozawa's method. 7) Linear correlation coefficients of Ozawa's method. 8) Average apparent activation energy.

表3 化合物 **3** 的理化性质及爆轰性能

Table 3 Physiochemical properties and detonation performances of compound **3**

Compound	$\rho$ <sup>1)</sup> / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$T_d$ <sup>2)</sup> / $^{\circ}\text{C}$	$\Delta_f H^3$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$v_D$ <sup>4)</sup> / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p^5$ / $\text{GPa}$	$\text{IS}^6$ / $\text{J}$	$\text{FS}^7$ / $\text{N}$
<b>3</b>	1.71	119.5	503.3	8483	26.4	10.0	216
$\text{GU}^+\text{N}_5^-$ [14]	1.57	110.0	203.4	7948	21.0	14.0	160
$\text{AG}^+\text{N}_5^-$ [20]	1.44	99.4	392.1	8350	22.5	>40.0	>360
TNT [21]	1.65	295.0	-67.0	6881	19.5	15.0	/
RDX [23]	1.82	210.0	80.0	8748	34.9	7.4	120

Note: 1) Density measured by a gas pycnometer at room temperature. 2) Decomposition temperature (onset temperature from TG at heating rate of  $5\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ). 3) Heat of formation calculated in the solid state. 4) Detonation velocity calculated using Explo5 V6.05.02. 5) Detonation pressure calculated using Explo5 V6.05.02. 6) Impact sensitivity. 7) Friction sensitivity.

$20\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ ) 获得 DSC 曲线 (图 4), 利用峰值温度  $T_p$  通过 Kissinger 和 Ozawa 两种方法计算对化合物 **3** 的热分解动力学参数进行计算 [22]。经 Kissinger 和 Ozawa 两种方法计算求得化合物 **3** 的参数列于表 2, 其中 2 种方法求得的表观活化能 ( $E_K, E_O$ ) 和线性相关系数 ( $r_K, r_O$ ) 是一致的。

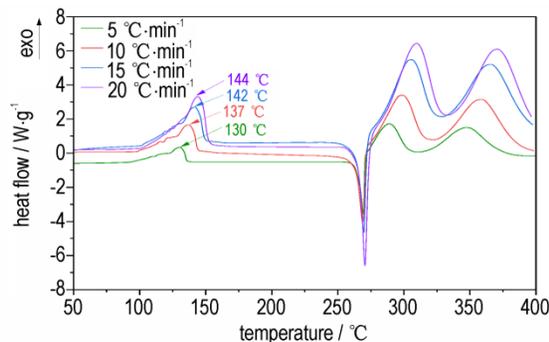


图4 化合物 **3** 的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of **3** under  $\text{N}_2$  at different heating rates

### 3.3 爆轰性能

采用排气体法 (氦气,  $25\text{ °C}$ ) 测得化合物 **3** 的室温密度 ( $1.71\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 其密度大于已报道的大多数五唑非金属盐的密度, 这归因于分子紧密的平面堆积结构。按照文献 [23] 算得化合物 **3** 的生成焓为  $503.3\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。根据实测的密度和计算所得的生成焓, 通过 EXPLO5

V6.05.02 程序<sup>[24]</sup>计算化合物 3 的爆速和爆压分别为 8483 m·s<sup>-1</sup> 和 26.4 GPa, 其爆速爆压均高于 TNT, GU<sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup> 和 AG<sup>+</sup>N<sub>5</sub><sup>-</sup>。根据 BAM 标准测试法测定化合物 3 的撞击感度和摩擦感度分别为 10 J 和 216 N, 优于 RDX (IS=7.4 J, FS=120 N)<sup>[23]</sup>。

## 4 结论

(1) 以五唑钠盐和 3,5-二氨基-4-硝基吡唑为原料, 合成了 3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑盐, 并用核磁、红外、单晶衍射、元素分析等对目标化合物的结构和性能进行了表征。

(2) 通过溶剂挥发法得到单晶, 该晶体属于正交晶系, Pmc2<sub>1</sub> 空间群, 分子呈层状堆积, 分子内和分子间存在大量氢键, 且具有  $\pi$ - $\pi$  相互作用, 构成一种相对稳定的结构。

(3) 化合物 3,5-二氨基-4-硝基吡唑五唑盐初始热分解温度为 119.5 °C; 实测密度为 1.71 g·cm<sup>-3</sup>; 计算爆速为 8483 m·s<sup>-1</sup>, 爆压为 26.4 GPa; 撞击感度为 10 J, 摩擦感度为 216 N。

### 参考文献:

- [1] Lin Q, Wang P, Xu Y, et al. Pentazolate anion *cyclo*-N<sub>5</sub><sup>-</sup>: Development of a new energetic material[J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 964-966.
- [2] Wang P, Xu Y, Lin Q, et al. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion *cyclo*-N<sub>5</sub><sup>-</sup> and its derivatives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(20): 7522-7538.
- [3] Wozniak D R, Piercey D G. Review of the current synthesis and properties of energetic pentazolate and derivatives thereof [J]. *Engineering*, 2020, 6(9): 981-991.
- [4] 李珺成, 靳云鹤, 邓沐聪, 等. 全氮五唑化合物研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 991-998.  
LI Jue-cheng, JING Yun-he, DENG Mu-cong, et al. Recent advances in full-nitrogen pentazole compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 991-998.
- [5] Huisgen R, Ugi I. Zur Lösung eines klassischen Problems der organischen Stickstoff-chemie [J]. *Angewandte Chemie*, 1956, 68(22): 705-706.
- [6] Ugi I, Huisgen R, Clusius K, et al. Zur Reaktion des Benzol-diazonium-Ions mit Azid nachweis des Phenyl-pentazols als Zwischenstufe [J]. *Angewandte Chemie*, 1956, 68(23): 753-754.
- [7] Zhang C, Sun C, Hu B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion *cyclo*-N<sub>5</sub><sup>-</sup> in (N<sub>5</sub>)<sub>6</sub>(H<sub>3</sub>O)<sub>3</sub>(NH<sub>4</sub>)<sub>4</sub>Cl [J]. *Science*, 2017, 355(6323): 347-376.
- [8] Xu Y, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78-81.
- [9] Zhang W, Wang K, Li J, et al. Stabilization of the pentazolate anion in a zeolitic architecture with Na<sub>20</sub>N<sub>60</sub> and Na<sub>24</sub>N<sub>60</sub> nanocages [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(10): 2592-2595.
- [10] Zhang C, Yang C, Hu B, et al. A symmetric Co(N<sub>5</sub>)<sub>2</sub>(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>·4H<sub>2</sub>O high-nitrogen compound formed by cobalt (II) cation trapping of a *cyclo*-N<sub>5</sub><sup>-</sup> anion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(16): 4512-4514.
- [11] Sun C, Zhang C, Jiang C, et al. Synthesis of AgN<sub>5</sub> and its extended 3D energetic framework [J]. *Nature Communications*, 2018, 9(1): 1269.
- [12] 许元刚, 李冬雪, 田丽莉, 等. 含能五唑离子盐的能量性能预估 [J]. 含能材料, 2020, 28(8): 718-723.  
XU Yuan-gang, LI Dong-mei, TIAN Li-li, et al. Prediction of the energetic performance of pentazolate salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 718-723.
- [13] Xu Y, Lin Q, Wang P, et al. Stabilization of the pentazolate anion in three anhydrous and metal-free energetic salts [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(8): 924-928.
- [14] Yang C, Zhang C, Zheng Z, et al. Synthesis and characterization of *cyclo*-pentazolate salts of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, and N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup> [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(48): 16488-16494.
- [15] Liao S, Zhou Z, Wang K, et al. Synthesis of 5/6/5-fused tricyclic-cation-based *cyclo*-N<sub>5</sub><sup>-</sup> salt with high density and heat of formation [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3-4): 172-177.
- [16] 王鹏程, 姜振明, 周新利, 等. 五唑非金属盐的氢键作用规律 [J]. 含能材料, 2020, 28(7): 591-596.  
WANG Peng-cheng, JIANG Zheng-ming, ZHOU Xin-li, et al. Effect of hydrogen bonding in pentazole nonmetallic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(7): 591-596.
- [17] Zheng Y, Zhao X, Qi X, et al. Synthesis of 5-(1H-pyrazolo-1-yl)-2H-tetrazole-derived energetic salts with high thermal stability and low sensitivity [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 83-89.
- [18] Fei T, Sun C, He C, et al. A comparative study of bridged 1, 2, 4-oxazolones and their derivatives [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(1): 26-33.
- [19] Solov'eva N P, Makarov V A, Granik V G. Study of the spatial structure of  $\alpha, \alpha$ -diamino- $\beta$ -cyano- $\beta$ -nitroethylene derivatives [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1997, 33(1): 78-85.
- [20] Xu Y, Tian L, Li D, et al. A series of energetic *cyclo*-pentazolate salts: rapid synthesis, characterization, and promising performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(20): 12468-12479.
- [21] Yang C, Chen L, Wu W, et al. Investigating the stabilizing forces of pentazolate salts [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 4(1): 146-153.
- [22] Ding Z, Cao W, Ma X, et al. Synthesis, structure analysis and thermal behavior of two new complexes: Cu(NH<sub>3</sub>)<sub>4</sub>(AFT)<sub>2</sub> and Cu(C<sub>3</sub>H<sub>6</sub>N<sub>2</sub>H<sub>4</sub>)<sub>2</sub>(AFT)<sub>2</sub> [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2019, 1175: 373-378.
- [23] Ma J, Tang Y, Cheng G, et al. Energetic derivatives of 8-nitropyrzolo[1, 5-a][1, 3, 5] triazine-2, 4, 7-triamine: achieving balanced explosives by fusing pyrazole with triazine [J]. *Organic Letters*, 2020, 22(4): 1321-1325.
- [24] Sućeska, M. EXPLO5, ver. 6.05.02; Brodarski institute, Zagreb, Croatia, 2019.

## Synthesis and Properties of a Novel Energetic Salt 3,5-diamino-4-nitro-1*H*-pyrazol-2-ium Pentazolate

YU Ru-jing, LIU Yu-ji, ZENG Zhi-wei, HUANG Wei, TANG Yong-xing

(School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** A novel energetic non-metallic pentazolate salt, 3,5-diamino-4-nitro-1*H*-pyrazol-2-ium pentazolate (**3**), was synthesized by a metathesis reaction of 3,5-diamino-4-nitropyrazole hydrochloride with sodium pentazolate. The structure of **3** was characterized by nuclear magnetic resonance (NMR), single crystal X-ray diffraction analysis (SC-XRD), Fourier infrared spectroscopy (IR) and elemental analysis (EA). The study on thermal behavior of **3** by using differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry (TG) show that its onset decomposition temperature is 119.5 °C, which is higher than most non-metallic pentazolate salts. The apparent activation energies were calculated based on DSC curves at different heating rates. Based on the measured density at room temperature (1.71 g·cm<sup>-3</sup>) and calculated enthalpy of formation (503.3 kJ·mol<sup>-1</sup>), the detonation performances of **3** ( $D=8483\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=26.4\text{ GPa}$ ) were calculated by *Explo5 V6.05.02* software. The impact sensitivity and friction sensitivity of **3** are 10 J and 216 N, respectively.

**Key words:** 3,5-diamino-4-nitro-1*H*-pyrazole; pentazole; energetic ionic salt; crystal structure; performance

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021325

(责编:姜梅)