

文章编号:1006-9941(2024)06-0608-07

5-氨基-2*H*-吡唑-3,4-双酮-3-肟-4-腙及其含能离子盐的合成与性能调控

胡李劲草,孙环宇,安子伟,赵子昌,黄伟,刘雨季

(南京理工大学化学与化工学院,江苏南京210094)

摘要:以4-氯-3,5-二硝基-1*H*-吡唑为原料,经胺化及取代/还原反应得到5-氨基-2*H*-吡唑-3,4-双酮-3-肟-4-腙(**3**),并制备了3种含能离子盐——高氯酸盐(**4**)、硝酸盐(**5**)和5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑盐(**6**)。通过溶剂挥发法得到了化合物**3**和**4**的单晶,并通过X-射线单晶衍射法对其进行表征。通过核磁共振波谱、红外光谱等方法对含能化合物**3**~**6**的结构进行表征;通过真密度仪、差示扫描量热仪、撞击感度仪、摩擦感度仪等对其性能进行测试;同时理论计算了其生成焓和爆轰性能。结果表明,化合物**3**为平面构型,酮肟和酮腙具有显著的双键特征,降低了吡唑环的共轭性,使其易于成盐。成盐后不同阴离子对中性化合物的性能有着多方面的影响。其中高氯酸根阴离子不但改善了化合物的氧平衡,还提高了化合物的密度,使得高氯酸盐**4**的爆速和爆压($8499\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 30.2 GPa)相比中性化合物**3**($8072\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 22.5 GPa)有一定程度提升;另外5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑显著提高了中性化合物**3**的分解温度,由 $135\text{ }^{\circ}\text{C}$ 上升至 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。结果表明通过阴阳离子的合理搭配,可以有效调控目标含能化合物的性能。

关键词:吡唑;含能离子盐;合成;表征

中图分类号:TJ55;O626.21

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2023270

0 引言

含能材料可以在短时间内发生剧烈的氧化还原反应,并释放出大量的能量,被广泛应用于军事及民用领域。新型含能材料的设计与合成一直是含能材料的重要研究方向^[1-3]。其中,含能离子盐因其反应简单高效,可设计性强且易于调控等优点,引起了国内外学者的广泛关注和研究^[4-6]。

富氮杂环化合物有利于形成 π - π 堆积和共轭效应,使得分子具有更好的平面性和稳定性,且在制备含能离子盐时易形成多重氢键协同作用,从而有助于提高化合物的密度和分子稳定性,是含能材料发展的重要方向之一^[7-8]。其中吡唑类含能离子盐因其容易制备、易于衍生、高热稳定性等特点,成为了近年来新型

高能低感含能材料研究的热点。Shreeve等^[9]通过[5,5]联吡唑的开环反应,制备了含氨基、硝基、羰基的单环吡唑,并得到了一系列含能离子盐。由于这类单环吡唑富含大量分子内和分子间氢键,其中性化合物及盐类均对机械刺激不敏感,撞击感度均大于40 J,摩擦感度均大于360 N。Shreeve等^[10]将4-氯-1-甲基-3,5-二硝基吡唑与水合肼反应,制备了4-甲基-6-硝基吡唑并[3,4-*d*][1,2,3]三唑-3-氧化物,并制备了多种富氮含能离子盐,部分离子盐显示出低感特性,如胍盐撞击感度为40 J,摩擦感度为360 N。张庆华等^[11]从乙酰乙酸乙酯出发,经两步反应制备了5-甲基-4-硝基-1*H*-吡唑-3-(2*H*)-酮,并得到了一系列含能离子盐,这些含能盐普遍具有较高的分解温度和较低的机械感度,其中铵盐分解温度为 $244\text{ }^{\circ}\text{C}$,撞击感度和摩擦感度分别为28 J和240 N,具有潜在的应用前景。通过将含能化合物与多种含能酸或碱反应,可以高通量制备一系列的含能离子盐,从中筛选出综合性能优异的化合物,从而达到定向调控含能化合物性能的目的。

基于此,本研究以4-氯-3,5-二硝基-1*H*-吡唑为原料,通过两步反应制备了5-氨基-2*H*-吡唑-3,4-双

收稿日期:2023-12-25;修回日期:2024-01-28

网络出版日期:2024-02-29

基金项目:国家自然科学基金(22305121)

作者简介:胡李劲草(1997-),女,硕士研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:hljc@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

引用本文:胡李劲草,孙环宇,安子伟,等.5-氨基-2*H*-吡唑-3,4-双酮-3-肟-4-腙及其含能离子盐的合成与性能调控[J].含能材料,2024,32(6):608-614.
HU Li-jing-cao, SUN Huan-yu, AN Zi-wei, et al. Synthesis and Performance Adjustments of 5-amino-2*H*-pyrazol-3,4-dione-3-oxime-4-hydrazone and Its Energetic Salts[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2024, 32(6):608-614.

酮-3-肼-4-脞(3)。化合物3具有较强的碱性,可以和无机或有机酸反应制备含能离子盐。其中,高氯酸和硝酸是含能离子盐制备中常用的无机酸^[12],可以作为氧化剂改善氧平衡,高氯酸还可以提高化合物密度。5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑^[13]是2016年报道的高能有机酸,其盐类具有较高的热稳定性。将3与这3种含能酸结合,制备出含能离子盐。通过傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振波谱(¹H NMR、¹³C NMR)等确定其结构,其中中性化合物3及其高氯酸盐4的结构通过单晶X-射线衍射进一步确认。通过真密度仪、差示扫描量热仪、撞击感度仪、摩擦感度仪对合成含能离子盐的基本性能进行了测定,并结合理论计算其生成热,通过EXPLO5软件预测其爆轰性能。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:4-氯-1*H*-吡唑,甲醇,乙腈,氨水,二氯甲烷,水合肼(80%),硝酸(68%),高氯酸(70%)均为分析纯,购自上海阿拉丁生化科技股份有限公司;4-氯-3,5-二硝基-1*H*-吡唑^[14]、对甲苯磺酰羟胺(THA)^[15]、

5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑^[13]根据文献方法合成。

仪器:Bruker Avance III 300 MHz核磁共振仪、Bruker SMART APEX II X-射线单晶衍射仪,德国Bruker公司;DSC-25型差示扫描量热仪,美国TA仪器沃特斯公司;全自动气体置换法真密度仪AccuPyc II 1345,美国micromeritics仪器有限公司;Thermo Nicolet IS 20傅立叶红外光谱仪,美国ThermoFisher公司;Vario MICRO cube元素分析仪,德国Elementar公司;BFH 12 BAM撞击感度仪,FSKM 10 BAM摩擦感度仪,美国爱迪赛恩公司。

1.2 合成实验

1.2.1 合成路线

以4-氯-3,5-二硝基-1*H*-吡唑(1)为原料,通过对甲苯磺酰羟胺进行*N*-胺化反应,得到化合物2,再加入水合肼进行取代/还原反应,得到5-氨基-2*H*-吡唑-3,4-双酮-3-肼-4-脞(3)。需要说明的是,直接将化合物1与水合肼回流时,无反应发生,因此胺化是必须的步骤。以3为基础构建阳离子骨架,分别与高氯酸、硝酸和5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑反应,得到3种含能离子盐4~6。合成路线如图1所示。

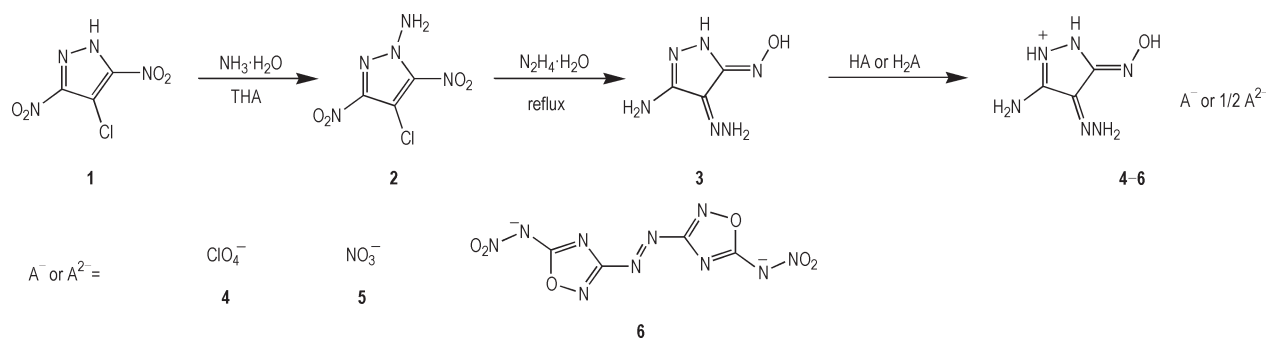


图1 化合物3及其含能离子盐4~6的合成路线

Fig.1 Synthetic route of compound 3 and its energetic salts of 4-6

1.2.2 1-氨基-4-氯-3,5-二硝基-1*H*-吡唑(2)的合成

称取2.18 g(11.3 mmol)化合物1均匀分散在15 mL乙腈中,室温下逐滴滴加0.80 g(22.6 mmol)氨水。滴毕搅拌30 min,抽滤得到大量白色固体,为化合物1的铵盐。将其溶解在10 mL甲醇中,加入新鲜制备的对甲苯磺酰羟胺(THA)的二氯甲烷溶液(约15 mmol),常温搅拌8 h后过滤,收集滤液,通过旋转蒸发仪去除溶剂,固体残渣通过柱层析(乙酸乙酯:石油醚=1:10)提纯,得到白色固体1.83 g,为化合物2,产率78.2%。¹H NMR(300 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C)δ: 7.90(s, 2H,

NH₂); ¹³C NMR(75 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 132.3, 139.3, 144.3; Anal. calcd for C₃H₂N₅O₄Cl: C 17.36, H 0.97, N 33.75; found C 17.24, H 1.02, N 33.70。

1.2.3 5-氨基-2*H*-吡唑-3,4-双酮-3-肼-4-脞(3)的合成

取0.64 g(3.0 mmol)化合物2溶于15 mL甲醇中,缓慢加入0.76 g(12.0 mmol)80%水合肼,滴加完毕后,在油浴中缓慢升温至75 °C,恒温反应3 h;反应完毕后自然冷却至室温,通过旋转蒸发仪除去部分溶剂,有固体析出,过滤收集固体,用甲醇洗涤,在空气

中自然干燥,得到 3.5 g 橘红色固体,为化合物 **3**,产率 83.3%。¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 10.04 (s, 1H, NOH), 9.26 (s, 1H, NH), 9.11 (br, 1H, NH₂), 8.81 (br, 1H, NH₂), 5.15 (s, 2H, NH₂); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 126.5, 148.5, 150.5; IR (KBr, v/cm⁻¹): 3442 (m), 3320 (s), 3211 (s), 1661 (s), 1612 (s), 1561 (s), 1457 (s), 1366 (m), 1299 (s), 1108 (s), 998 (s), 932 (vs), 837 (s), 742 (s); Anal. calcd for C₃H₆N₆O: C 25.35, H 4.26, N 59.13; found C 25.30, H 4.21, N 59.04。

1.2.4 5-氨基-2H-吡唑-3,4-双酮-3-肟-4-腈的含能离子盐(4~6)的合成

将 0.30 g (2.0 mmol) 化合物 **3** 溶解于 10 mL 水中,然后按照摩尔比 1:1 逐滴加入 5% 高氯酸或硝酸水溶液。加毕常温搅拌 30 min,通过旋转蒸发仪去除部分溶剂,过滤收集固体,用乙醇洗涤,在空气中自然干燥,分别得到 0.40 g 高氯酸盐(**4**,产率 86%)及 0.33 g 硝酸盐(**5**,产率 81%)。将 0.30 g (2.0 mmol) 化合物 **3** 溶解于 10 mL 水中,加入 0.29 g (1.0 mmol) 5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑,加毕常温搅拌 30 min,有固体析出,抽滤收集固体,用水洗涤,在空气中自然干燥,得到 0.42 g 化合物 **6**,产率 82%。

化合物 **4**: ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 10.90 (s, 1H), 10.72 (s, 1H), 9.99 (br, 2H), 9.65 (s, 1H), 8.49 (br, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 118.5, 146.6, 152.8; IR (KBr, v/cm⁻¹): 3405 (s), 3267 (s), 1692 (s), 1649 (s), 1561 (s), 1386 (s), 1243 (s), 1057 (vs), 941 (s), 828 (s), 675 (m), 614 (vs), 477 (vs); Anal. calcd for C₃H₇N₆O₅Cl: C 14.85, H 2.91, N 34.65; found C 14.89, H 2.79, N 34.57。

化合物 **5**: ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 12.95 (s, 1H), 12.07 (s, 1H), 11.50 (s, 1H), 9.00 (br, 2H), 7.35 (br, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 118.4, 146.5, 152.6; IR (KBr, v/cm⁻¹): 3399 (m), 3207 (s), 3147 (s), 2715 (m), 2160 (s), 1685 (s), 1632 (vs), 1562 (s), 1462 (s), 1405 (s), 1269 (vs), 1038 (s), 943 (s), 474 (vs), 431 (s); Anal. calcd for C₃H₇N₇O₄: C 17.57, H 3.44, N 47.80; found C 17.50, H 3.37, N 47.88。

化合物 **6**: ¹H NMR (300 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 10.87 (s, 1H), 10.65 (s, 1H), 9.96 (br, 2H), 9.62 (s, 1H), 8.38 (br, 2H); ¹³C NMR (75 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ: 119.1, 146.9, 152.8, 175.4, 176.0; IR

(KBr, v/cm⁻¹): 3472 (m), 3254 (m), 3133 (m), 2427 (m), 1677 (vs), 1513 (s), 1395 (s), 1107 (m), 972 (m), 795 (m), 772 (s), 572 (s), 425 (s); Anal. calcd for C₃H₇N₁₁O₄: C 21.06, H 2.47, N 54.03; found C 21.09, H 2.52, N 53.94。

1.3 结构与性能测试

称取 0.10 g 化合物 **3** 均匀分散在 2 mL 的乙腈中,置于油浴中升温至 50 °C,待温度稳定后逐滴加入去离子水至固体基本溶解,趁热过滤后自然冷却至室温,静置挥发,2 d 后有橘红色晶体析出。称取 0.10 g 化合物 **4** 均匀分散在 2 mL 的乙腈中,置于油浴中升温至 50 °C,待温度稳定后逐滴加入去离子水至固体基本溶解,趁热过滤后自然冷却至室温,静置挥发,5 d 后有红棕色晶体析出。选取尺寸为 0.13 mm×0.03 mm×0.02 mm 的 **3** 的单晶及尺寸为 0.20 mm×0.20 mm×0.20 mm 的 **4** 的单晶进行 X-射线单晶衍射,通过经石墨单色化的 MoK α 射线,以 ω 扫描方式在一定 θ 范围收集单晶衍射数据;化合物 **3** 的晶体数据在 170 K 温度下收集,化合物 **4** 的晶体数据在 292 K 下收集;晶体结构用全矩阵最小二乘法精修。

在 N₂ 气氛下,50~400 °C 温度范围内,设置升温速率为 5 °C·min⁻¹,对化合物 **3~6** 的热性能进行 DSC 测试分析。

基于 Born-Haber 能量循环,利用 Gaussian 09 程序^[16],计算了化合物 **3~6** 的生成焓。使用真密度仪,通过排气法(氦气,25 °C)测定其密度。使用 EXPLO5 (V6.05.02)^[17]软件计算了其爆轰性能。

按照 BAM 测试方法^[18-19],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%,测试化合物 **3~6** 的撞击感度和摩擦感度。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

3 和 **4** 的空间结构和晶胞堆积图如图 2 所示,晶体学数据详见表 1。由图 2 和表 1 可知,中性化合物 **3** 属于正交晶系, *Pna*2₁ 空间群,不对称单元中含有一个分子,晶胞参数为 *a*=1.317(3) nm, *b*=0.3630(15) nm, *c*=1.220(4) nm, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$,在 170(2) K 下的晶体密度为 1.619 g·cm⁻³。其中与吡唑环相连的 C(1)—N(3) 和 C(2)—N(4) 键的键长分别为 1.306(3) Å 和 1.305(8) Å,远远小于常规的 C—N 单键 (1.34~1.38 Å)

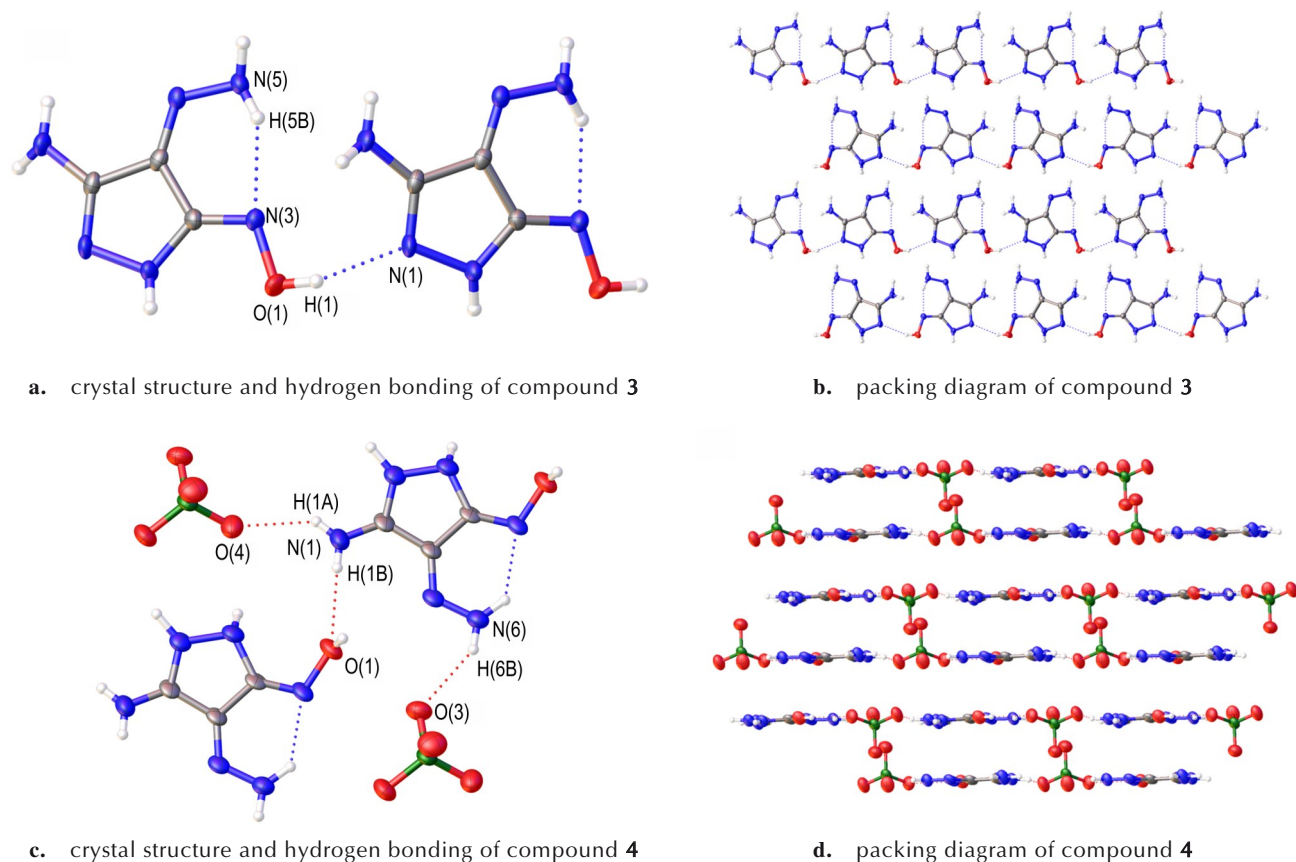


图2 化合物3和4的晶体结构、氢键作用及晶体堆积图

Fig.2 Crystal structure, hydrogen bonding and packing diagrams of compounds 3 and 4

表1 化合物3和4的晶体学数据和精修参数

Table 1 Crystallographic data and structure refinement details for compounds 3 and 4

parameter	3	4
empirical formula	C ₃ H ₆ N ₆ O	C ₃ H ₇ N ₆ O ₅ Cl
CCDC	2329280	2329281
formula weight	142.12	242.60
temperature / K	170(2)	292(2)
wavelength / nm	0.071073	0.154178
crystal system	orthorhombic	triclinic
space group	<i>Pna</i> 2 ₁	<i>P</i> $\bar{1}$
<i>a</i> / nm	1.317(3)	0.68434(5)
<i>b</i> / nm	0.3630(15)	0.73812(5)
<i>c</i> / nm	1.220(4)	0.93315(7)
α / (°)	90	86.444(4)
β / (°)	90	73.398(4)
γ / (°)	90	75.225(4)
volume / nm ³	0.583(3)	0.43674(6)
<i>Z</i>	4	2
<i>D_c</i> / g·cm ⁻³	1.619	1.845
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	0.961	1.080
final <i>R</i> indices [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0612, <i>wR</i> ₂ =0.1531	<i>R</i> ₁ =0.0768, <i>wR</i> ₂ =0.2008
<i>R</i> indices (all data)	<i>R</i> ₁ =0.0698, <i>wR</i> ₂ =0.1631	<i>R</i> ₁ =0.0792, <i>wR</i> ₂ =0.2042

和芳香键(1.33 Å)^[20],具有较强的双键特征,一定程度上减弱了吡啶环的共轭效应,使得N(1)原子的碱性变得更强,容易被质子化形成阳离子,进而构建含能离子有机骨架。从图2a可以发现,3的晶体中主要包含两种氢键作用,即分子内相邻的脞基和脞基之间的N(5)—H(5B)⋯N(3),键长为0.2825(11) nm,以及相邻分子之间的O(1)—H(1)⋯N(1),键长为0.2942(8) nm。大量氢键的存在使得3呈现出波浪形堆积,且吡啶环骨架上的所有非氢原子均处于同一平面(图2b),使得其结构稳定且感度较低。

高氯酸盐4属于三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群,不对称单元中含有一个分子,晶胞参数为 $a=0.68434(5)$ nm, $b=0.73812(5)$ nm, $c=0.93315(7)$ nm, $\alpha=86.444(4)^\circ$, $\beta=73.398(4)^\circ$, $\gamma=75.225(4)^\circ$,在292(2) K下的晶体密度为 1.845 g·cm⁻³。4的不对称单元中包含一个3的阳离子和一个高氯酸根离子,阴阳离子间通过氢键连接(图2c)。除3中已有的两种分子内和分子间氢键外,4还额外包含N(1)—H(1A)⋯O(4)(键长为0.2878(5) nm)、N(6)—H(6B)⋯O(3)(键长为0.2948(5) nm)两种阴阳离子间的氢键作用。阴阳离子间的氢键作用进一步加固了分子结构,略微提高了分子的热稳定性。由4的晶体结构堆积图2d可以看出,高氯酸根填充在阳离子堆积的层状结构结构间,起到平衡电荷的作用。

2.2 热性能分析

化合物3~6的DSC曲线如图3所示。由图3可知,在130~170 °C范围内,中性化合物3有两个峰型尖锐的分解放热峰,其初始热分解温度为135 °C。含能化合物具有多个分解步骤是常见现象^[21],一般对应着不同官能团或环的分解。考虑到N—N键的不稳定性,推测第一阶段是脞的分解,第二阶段是吡

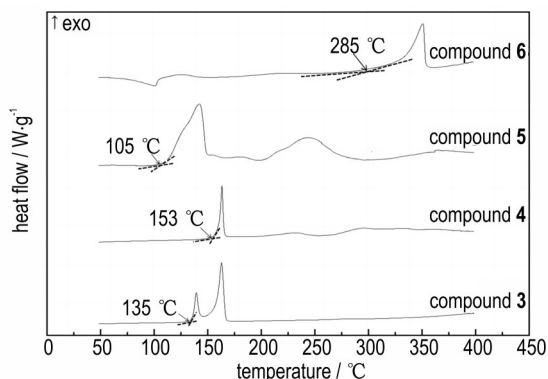


图3 化合物3~6的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of compounds 3-6

啞环的开裂。高氯酸盐4只有一个分解峰,起始分解温度为153 °C,相比中性化合物而言缺少了第一阶段的分解,可能是因为高氯酸根与脞的N—H之间形成氢键,提高了脞基的稳定性,避免其在第一阶段分解。硝酸盐5的初始热分解温度为105 °C,在205 °C有第二个分解峰,总体峰形较宽,说明其分解放热较为缓慢。5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二啞的离子盐6具有较高的初始热分解温度($T_d=285$ °C),但在70 °C附近有一个吸热峰,而元素分析结果显示6不含结晶水,考虑是化合物相变引起的吸热峰。

2.3 爆轰性能及感度分析

为了进一步研究化合物3及其含能盐4~6的爆轰性能和感度,通过Gaussian软件理论计算了化合物3~6的生成焓,然后结合真密度仪的实测密度,通过EXPLO5软件理论计算了其爆轰性能等参数,同时通过BAM感度仪测试其感度,详见表2。由表2可知,高氯酸盐4具有相对较高的爆轰性能($D_v=8499$ m·s⁻¹, $p=30.2$ GPa),与传统高能炸药黑索今(RDX)($D_v=8801$ m·s⁻¹, $p=33.6$ GPa)相当。此外,化合物3~6的爆速均高于传统炸药2,4,6-三硝基甲苯(TNT)($D_v=6824$ m·s⁻¹)。而化合物3~6的感度数据表明,化合物3在40 J/360 N条件下仍未发生爆炸,说明其对机械刺激不敏感;含能盐4~6也表现出了较低的机械敏感度,撞击感度在25~30 J之间,摩擦感度介于300~360 N之间,其中高氯酸盐4的感度相对最低,而硝酸盐5的感度相对最高。

表2 化合物3~6、TNT和RDX的物理化学性质和爆轰参数

Table 2 Physicochemical properties and detonation parameters of compounds 3-6, TNT and RDX

compounds	ρ / g·cm ⁻³	ΔH_f / kJ·mol ⁻¹	D_v / m·s ⁻¹	p / GPa	T_d / °C	IS / J	FS / N
3	1.63	276.0	8072	22.5	135	>40	>360
4	1.83	155.0	8499	30.2	153	30	360
5	1.62	139.5	8039	23.8	105	25	300
6	1.71	152.6	7480	20.0	285	28	300
TNT ^[22]	1.65	-59.3	6824	19.4	300	15	353
RDX ^[22]	1.80	70.3	8801	33.6	204	7.4	120

Note: ρ is the density measured by a gas pycnometer at 25 °C. ΔH_f is the calculated molar enthalpy of formation in solid state. D_v is the calculated detonation velocity from EXPLO5_V6.05.02. p is the calculated detonation pressure from EXPLO5_V6.05.02. T_d is decomposition temperature (onset). IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

3 结论

(1)以4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑为原料,经胺化及取代/还原反应得到5-氨基-2H-吡唑-3,4-双酮-3-脞-4-脞(**3**)。以其作为阳离子,与含能阴离子匹配,制备了3种含能离子盐**4~6**,并对所有含能化合物的结构和性能进行表征。

(2)对**3**的晶体结构进行分析,发现酮脞和酮脞基团中的C=N双键减弱了吡唑环的共轭效应,使其更易质子化形成含能阳离子。**3**中吡唑环骨架上的所有非氢原子均处于同一平面,整体呈现出波浪形堆积;分子内及分子间存在广泛的氢键作用,使得其结构稳定且感度较低。

(3)高氯酸盐**4**的爆速、爆压分别为 $8499\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 30.2 GPa ,相比中性化合物**3**($8072\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 22.5 GPa)有较大提升,5,5'-二硝氨基-3,3'-偶氮-1,2,4-噁二唑盐**6**的热分解温度为 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$,相比中性化合物**3**($135\text{ }^{\circ}\text{C}$)有显著提升。说明含能阴阳离子间的合理搭配,可以有效调控目标含能化合物的性能。

参考文献:

- [1] 李成龙, 李雯佳, 丁亚军, 等. 绿色火炸药进展与未来[J]. 科学通报, 2023, 68(25): 3311-3321.
LI Cheng-long, LI Wen-jia, DING Ya-jun, et al. Progress and future of green explosives and propellants [J]. *Science Bulletin*, 2023, 68(25): 3311-3321.
- [2] BENNION J C, MATZGER A J. Development and evolution of energetic cocrystals [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54(7): 1699-1710.
- [3] SZALA M, SAŁACIŃSKI T. New energetic materials derived from common explosives. Review [J]. *High Energy Materials*, 2020, 12(1): 90-110.
- [4] ZHOU Y, GAO H, SHREEVE J M. Dinitromethyl groups enliven energetic salts [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(1): 2-15.
- [5] ZHANG Q, SHREEVE J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10527-10574.
- [6] O'SULLIVAN O T, ZDILLA M J. Properties and promise of catenated nitrogen systems as high-energy-density materials [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(12): 5682-5744.
- [7] GAO H, ZHANG Q, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(8): 4193-4216.
- [8] LIU J, LIU L, LIU X. Development of high-energy-density materials [J]. *Science China Technological Sciences*, 2020, 63(2): 195-213.
- [9] CHINNAM A K, STAPLES R J, SHREEVE J M. Nucleophilic catalyzed structural binary cleavage of a fused [5,5]-bicyclic compound [J]. *Organic Letters*, 2021, 23(24): 9408-9412.
- [10] YIN P, HE C, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic salts: alliance of pyrazole and 1,2,3-triazole [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(4): 1514-1519.
- [11] 邓沐聪, 王毅, 张文全, 等. 5-甲基-4-硝基-1H-吡唑-3-(2H)-酮及其含能离子化合物的合成与性能 [J]. 含能材料, 2017, 25(8): 645-650.
DENG Mu-cong, WANG Yi, ZHANG Wen-quan, et al. Synthesis and properties of 5-methyl-4-nitro-1H-pyrazol-3-(2H)-one and its energetic ion compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(8): 645-650.
- [12] ZHENG Y, QI X, CHEN S, et al. Self-assembly of nitrogen-rich heterocyclic compounds with oxidants for the development of high-energy materials [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2021, 13(24): 28390-28397.
- [13] TANG Y, GAO H, MITCHELL L A, et al. Syntheses and promising properties of dense energetic 5,5-dinitramino-3,3-azo-1,2,4-oxadiazole and its salts [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2016, 55(9): 3200-3203.
- [14] HE C, ZHANG J, PARRISH D A, et al. 4-Chloro-3,5-dinitropyrazole: A precursor for promising insensitive energetic compounds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2863-2868.
- [15] KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G, STIERSTORFER J. Amination of energetic anions: high-performing energetic materials [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(31): 9451-9459.
- [16] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian 09 Rev. D.01 [Z]. Wallingford, CT, 2016.
- [17] SUĆESKA M. Explo5 (version 6.02) [Z]. Zagreb (Croatia), 2013.
- [18] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. 危险品 爆炸品 撞击感度试验方法: GB/T 21567-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
National technical committee for standardization of hazardous chemicals management. dangerous goods-test method for impact sensitivity of explosive substance: GB/T 21567-2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [19] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. 危险品 爆炸品 摩擦感度试验方法: GB/T 21566-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
National technical committee for standardization of hazardous chemicals management. dangerous goods-test method for friction sensitivity of explosive substance: GB/T 21566-2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [20] ALLEN F H, KENNARD O, WATSON D G, et al. Tables of bond lengths determined by X-ray and neutron diffraction. Part 1. Bond lengths in organic compounds [J]. *Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2*, 1987, 12: S1-S19.
- [21] ZHANG R, XU Y, YANG F, et al. Synthesis, characterization and properties of new heat resistant energetic materials based on two C-C bridged pyrazole and benzene skeletons [J]. *CrytEngComm*, 2023, 25(41): 5827-5833.
- [22] TANG Y, HUANG W, IMLER G H, et al. Enforced planar FOX-7-like molecules: a strategy for thermally stable and insensitive π -conjugated energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7153-7160.

Synthesis and Performance Adjustments of 5-amino-2*H*-pyrazol-3,4-dione-3-oxime-4-hydrazone and Its Energetic Salts

HU Li-jing-cao, SUN Huan-yu, AN Zi-wei, ZHAO Zi-chang, HUANG Wei, LIU Yu-ji

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

Abstract: 5-amino-2*H*-pyrazol-3,4-dione-3-oxime-4-hydrazone (**3**) and its perchlorate (**4**), nitrate (**5**) and 5,5'-dinitramino-3,3'-azo-1,2,4-oxadiazolate salts (**6**) were prepared from 4-chloro-3,5-dinitro-1*H*-pyrazole via amination and substitution/reduction reactions. The single crystals of **3** and **4** were obtained by solvent evaporation method and the crystals were characterized by single crystal X-ray diffraction. The structures of energetic compounds **3–6** were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy and infrared spectroscopy. Moreover, the capacities of those compounds were confirmed by gas pycnometer, differential scanning calorimetry, impact and friction sensitivity testers. Their enthalpies of formation and detonation parameters were estimated using theoretical calculation methods. The results show that **3** has a planar molecular configuration. The ketone oxime and ketone hydrazone have unique double bond characteristics, reducing the conjugation of the pyrazole ring and making it easier to form salts. After salt formation, different anions have various effects on the performance of the neutral compound. Among those examined anions, the perchlorate anion not only improves the oxygen balance, but also increases the density, resulting in the detonation velocity and pressure of **4** (8499 m·s⁻¹ and 30.2 GPa) higher than **3** (8072 m·s⁻¹ and 22.5 GPa). In addition, 5,5'-dinitramino-3,3'-azo-1,2,4-oxadiazole significantly increases the decomposition temperature of **3**, rising from 135 °C to 285 °C. These results indicate that a rational combination of anions and cations can effectively regulate the performances of target energetic compound.

Key words: pyrazole; energetic salts; synthesis; characterization

CLC number: TJ55;O626.21

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2023270

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22305121)

(责编: 卢学敏)