DOI:10.14077/j.issn.1007-7812.202509006

1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑含能离子盐的合成、晶体结构及性能表征

崔杨瑞,程健硕,李小东,许　泽,许元刚,陆　明

(南京理工大学 化学与化工学院,江苏 南京 210094)

摘　要:针对 1-三硝基甲基-3,4-二硝基吡唑(3,4-DNPNF)热稳定性不佳导致其在含能材料领域应用受限的问题,通过简单的置换反应成功合成了一系列 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑富氮高能离子盐(**2** 和 **3a**～**3h**);借助核磁共振、傅里叶红外光谱和元素分析对离子盐的结构进行了表征,并通过单晶 X-射线衍射测试了 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑铷盐(**3a**)和胍盐(**3e**)的晶体结构,利用 DSC 测试了其热分解行为,采用 BAM 标准方法测得了其机械感度,并基于 EXPLO5 程序对其爆轰性能进行了预测。结果表明,1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑钾盐(**2**)和铵盐(**3b**)的热稳定性最好,其初始分解温度分别达到 218.9 ℃ 和 198.1 ℃;1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑羟胺盐(**3d**)的爆轰性能最佳,理论爆速为 8 571 m/s,爆压为 34.43 GPa,同时兼具良好的安全性能(撞击感度为 10 J、摩擦感度为 160 N),是一种热稳定性高、爆轰性能较好的新型含能材料。

关键词:有机化学;含能材料;含能离子盐;二硝基甲基;3,4-二硝基吡唑;热稳定性;晶体结构

中图分类号:TJ55;O62　　**文献标志码:**A　　**文章编号:**1007-7812(2026)01-0030-08

Synthesis, Crystal Structure and Properties of 1-Dinitromethyl-3,4-dinitro-1*H*-pyrazole Based Energetic Ionic Salts

CUI Yang-rui, CHENG Jian-shuo, LI Xiao-dong, XU Ze, XU Yuan-gang, LU Ming

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

Abstract: Aiming at the defect of poor thermal stability of 1-trinitromethyl-3,4-dinitropyrazole (3,4-DNPNF), which limits its application in the field of energetic materials, a series of nitrogen-rich high-energy ionic salts of 1-dinitromethyl-3,4-dinitropyrazole (**2**, **3a**—**3h**) were synthesized through metathesis reactions. The structures were characterized by NMR, IR spectroscopy, and elemental analyses. The crystal structures of compounds **3a** and **3e** were determined by single-crystal X-ray diffraction. The thermal decomposition behavior was tested by DSC. The mechanical sensitivities were tested by BAM standard method, and the detonation performances were predicted by EXPLO5 program. Results show that potassium salt (**2**) and ammonium salt (**3b**) of 1-dinitromethyl-3,4-dinitro-1*H*-pyrazole exhibit better thermal stability with initial decomposition temperatures of 218.9 ℃ and 198.1 ℃, respectively. Its hydroxylammonium salt (**3d**) shows superior detonation performances (theoretical detonation velocity of 8 571 m/s, and detonation pressure of 34.43 GPa) and favorable safety properties (impact sensitivity of 10 J, fraction sensitivity of 160 N), showing that it's a new type of energetic material with high thermal stability and good detonation performance.

Keywords: organic chemistry; energetic materials; energetic ionic salts; dinitromethyl; 3,4-dinitropyrazole; thermal stability; crystal structure

收稿日期:2025-09-10;　　**修回日期:**2025-11-09

基金项目:国家自然科学基金(No.22475102);中国科协青年人才托举工程(No.YESS20210074)

作者简介:崔杨瑞(2003－),女,博士研究生。E-mail:2917885001@qq.com

通信作者:许元刚(1990－),男,教授,博导。E-mail:yuangangxu@163.com

陆明(1963－),男,教授,博导。E-mail:luming302@126.com

引用本文:崔杨瑞,程健硕,李小东,等. 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑含能离子盐的合成、晶体结构及性能表征[J]. 火炸药学报,2026,49(1):30-37.

CUI Yang-rui, CHENG Jian-shuo, LI Xiao-dong, et al. Synthesis, Crystal Structure and Properties of 1-Dinitromethyl-3,4-dinitro-1*H*-pyrazole Based Energetic Ionic Salts[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants(Huozhayao Xuebao),2026,49(1):30-37.

引　言

含能材料是一类能独立进行化学反应并瞬间释放大量能量的化合物或混合物，是战略和战术武器系统中不可缺少的作功能源，在炸药、推进剂、火工品已有广泛的应用[1-4]。近年来，含能材料的研究重点在于提高其能量密度、改善其稳定性和安全性，其中具有共轭结构的富氮杂环化合物引起了广泛关注[5-10]。相较于其他富氮杂环骨架，五元富氮杂环拥有良好的热稳定性和较高的生成热，成为含能材料领域的研究热点[11-13]。其中，吡唑环相比于三唑和四唑具有更丰富的修饰位点，可取代的官能团种类繁多，这也使得以吡唑环为骨架的含能化合物在氧平衡、密度和稳定性等理化性能上存在多样性[14-16]。

目前，许多研究人员对单环吡唑类含能化合物进行了报道，其中综合性能较为优异的是 1-硝仿-3，4-二硝基吡唑（3，4-DNPNF），1-硝仿-3，5-二硝基吡唑（3，5-DNPNF）[17]和 1-硝仿-3，4，5-三硝基吡唑（TNPNF）[18]，这些化合物均拥有高密度（≥1.9 g/cm^3）、高氧平衡（OB≥+7.8%）的特点。然而这些化合物较低的分解温度（T_{dec}：140～160 ℃）和较高的感度（IS＜10 J、FS＜150 N）限制了其实际应用。构建含能离子盐是改善含能化合物热稳定性、调控其感度的有效策略[19]。晶体学研究证实，以高能阴离子与富氮阳离子通过离子键结合形成含能离子盐时，不仅可消除化合物分子中的酸性氢，还能在晶体内部构建更致密的氢键网络[20]。该氢键网络能显著降低高能化合物的机械感度（撞击感度、摩擦感度）。近年来，含能离子盐的合成与研究取得了显著进展。2016 年，Luo 等[21]选择 1*H*，4*H*-3，6-二硝基吡唑[4，3-*c*]并吡唑（DNPP）与硝酸铅和 3，6-二肼基-1，2，4，5-四嗪反应，成功制备出两种热稳定性突出的 DNPP 基含能盐。2021 年，Yang 等[22]设计合成出 4 种基于 1-三硝基甲基-3-羧酸三唑的富氮含能离子盐，其中肼盐兼具良好的爆轰性能（爆速 9 060 m/s、爆压 36.2 GPa）和机械感度（撞击感度 11 J、摩擦感度 200 N）。2024 年，Yang 等[23]通过非共价键自主装策略，将富氮稠环 DATP 与多种酸反应，制备的硝酸盐和高氯酸盐分别具有 229.1 ℃ 和 220.5 ℃ 的高分解温度，证实了其良好的热稳定性。

基于此，本研究以 3-硝基吡唑为原料，经过 C-硝化、取代、*N*-硝化成功得到 3，4-DNPNF（**1**），随后通过碘化钾与之反应并借助置换的方法得到 9 种富氮高能离子盐（**2**，**3a**～**3h**）。通过核磁共振、傅里叶红外光谱、元素分析和单晶衍射对各反应中间体和产物的结构进行了表征，并给出了相应的物化参数，对后期单环吡唑类含能化合物的合成具有重要的借鉴意义。

1　实　验

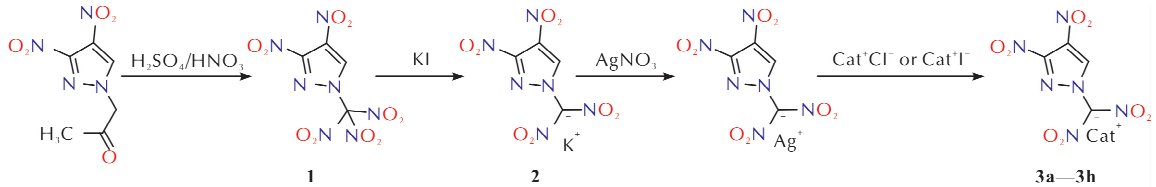
1.1　试剂与仪器

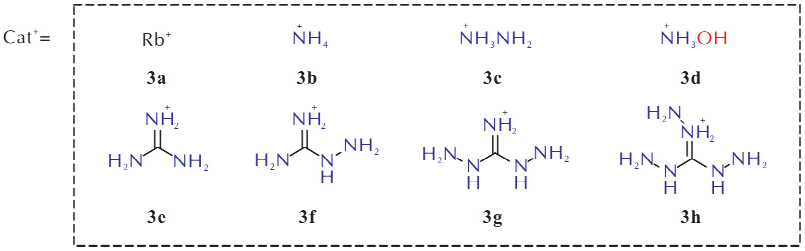
发烟硝酸、浓硫酸、碘化钾、甲醇、硝酸银、碘化铷、氯化铵、盐酸肼、盐酸胍、盐酸羟胺、氨基胍盐酸盐、二氨基胍盐酸盐、三氨基胍盐酸盐均采购自国药集团化学试剂有限公司，分析纯。

Avance III 500MH 核磁共振仪，德国 Bruker 公司；Nicolet IS-20 傅里叶红外变换光谱仪，Flashsmart 元素分析仪，美国 Thermo Fisher 公司；D8 Quest X-射线衍射仪，德国 Bruker 公司；DSC823e 差示扫描量热仪，瑞士 Mettler Toledo 公司；FSKM 10 摩擦感度仪，OZM BFH PEx 撞击感度仪，爱迪赛恩（北京）科技有限公司。

1.2　实验过程

1-二硝基甲基-3，4-二硝基吡唑离子盐（**2**，**3a**～**3h**）的合成路线如下：





1.2.1 1-三硝基甲基-3,4-二硝基吡唑(**1**)的合成[17]

0℃下向装有 32mL 浓硫酸和 16mL 发烟硝酸的 250mL 三口烧瓶中分批加入 1-(3,4-二硝基-1*H*-吡唑-1-基)丙酮(7g, 32.7mmol),缓慢升温至室温,然后加热至 60℃回流反应 6h。反应结束后缓慢倒入 300mL 冰水中,继续搅拌 6h,过滤、水洗,烘干后得到白色固体 4.2g,产率为 42%。

^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 9.11; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 117.8, 130.5, 135.3, 150.5; IR (ATR), ν(cm^{-1}): 3149, 1638, 1619, 1576, 1567, 1538, 1361, 1327, 1280, 1244, 1183, 856, 836, 797, 741; 元素分析($C_4HN_7O_{10}$,%): 计算值, C 15.64, H 0.33, N 31.93; 实测值, C 15.61, H 0.26, N 31.84。

1.2.2 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑钾盐(**2**)的合成

室温下,将碘化钾(1.66g, 10mmol)溶于 30mL 甲醇,分批加入化合物 **1**(3.07g, 10mmol),室温反应 6h 后过滤,用乙醇洗涤,得到黄色固体 1.68g,产率为 56%。

^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 9.51; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 152.6, 133.8, 128.7, 115.9; IR (ATR), ν(cm^{-1}): 3136, 2157, 2017, 1540, 1514, 1493, 1450, 1417, 1399, 1373, 1336, 1210, 1190, 1146, 1117, 1053, 945, 861, 814, 763, 747, 669, 630; 元素分析($C_4N_6O_8K$,%): 计算值, C 16.01, H 0.33, N 28.03; 实测值, C 15.98, H 0.31, N 28.01。

1.2.3 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑盐的合成

室温下,将化合物 **2**(3.0g, 10mmol)溶于 30mL 水中,随后加入硝酸银(1.7g, 10mmol),于室温下避光搅拌反应 5h。过滤、水洗、烘干后得到 1.37g 白色 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑银固体。取 0.37g 的 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑银溶于 30mL 水中,加入 1mmol 碘化铷/氯化铵/盐酸肼/盐酸羟胺/盐酸胍/氨基胍盐酸盐/二氨基胍盐酸盐/三氨基胍盐酸盐,于室温下避光搅拌 5h,过滤,滤液去除溶剂,得到离子盐 **3a**～**3h**。

3a:淡黄色透明针状晶体,产率 62%。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 9.52; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 154.5, 134.6, 130.2, 117.1; IR (ATR), ν(cm^{-1}): 3130, 1656, 1537, 1511, 1448, 1366, 1333, 1186, 1140, 1114, 1043, 944, 854, 820, 810, 746, 732; 元素分析($C_4HN_6O_8Rb$,%): 计算值, C 13.85, H 0.29, N 24.24; 实测值, C 13.81, H 0.27, N 24.23。

3b:黄色固体,产率 59%。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 9.52, 7.37; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 169.5, 132.6, 131.5; IR (ATR), ν(cm^{-1}): 3138, 1649, 1528, 1512, 1453, 1376, 1344, 1193, 1138, 1102, 1045, 941, 847, 823, 756, 740; 元素分析($C_4H_5N_7O_8$,%): 计算值, C 17.21, H 1.81, N 35.13; 实测值, C 17.23, H 1.82, N 35.09。

3c:棕色固体,产率 67%。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 9.50, 7.23; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 168.5, 132.5, 131.6; IR (ATR), ν(cm^{-1}): 3142, 1653, 1531, 1510, 1455, 1382, 1345, 1189, 1141, 1106, 1052, 946, 844, 828, 749, 738; 元素分析($C_4H_6N_8O_8$,%): 计算值, C 16.33, H 2.06, N 38.10; 实测值, C 16.26, H 2.08, N 38.09。

3d:浅黄色固体,产率 65%。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 8.60, 7.14; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 168.9.7, 131.5, 130.9; IR (ATR), ν(cm^{-1}): 3145, 1658, 1537, 1504, 1449, 1385, 1348, 1197, 1140, 1104, 1058, 953, 842, 829, 757, 748; 元素分析($C_4H_5N_7O_9$,%): 计算值, C 16.28, H 1.71, N 33.22; 实测值, C 16.26, H 1.73, N 33.19。

3e:淡黄色块状晶体,产率 70%。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 10.25, 9.50, 7.26; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 169.4, 158.2, 132.2, 131.1; IR (ATR), ν(cm^{-1}): 3136, 1657, 1539, 1514, 1449, 1373, 1335, 1211, 1190, 1144, 1080, 944, 860, 813, 746, 733; 元素分析($C_5H_7N_9O_8$,%): 计算值, C 18.69, H 2.18, N 39.25; 实测值, C 18.67, H 2.21, N 39.28。

3f:浅白色固体,产率 61%。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 9.52, 8.71, 7.23, 4.61; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 169.5, 158.0, 132.6, 131.5; IR (ATR), ν(cm^{-1}): 3142, 1658, 1541, 1524, 1445, 1367, 1328, 1217, 1180, 1149, 1073, 948, 858, 814, 753, 723; 元素分析($C_5H_8N_{10}O_8$,%): 计算值, C 17.86, H 2.40, N 41.67; 实测值, C 17.87, H 2.38, N 41.68。

3g:白色固体,产率 74%。^{1}H NMR (500MHz, DMSO-d_6, 25℃) δ: 9.53, 8.60, 4.50; ^{13}C NMR (125MHz, DMSO-d_6) δ: 169.7, 158.3, 132.5,

131.7；IR（ATR），ν（cm^{-1}）：3148，1654，1547，1526，1438，1369，1326，1217，1173，1148，1077，940，858，816，750，723；元素分析（$C_5H_9N_{11}O_8$，%）：计算值，C 17.10，H 2.58，N 43.87；实测值，C 17.07，H 2.56，N 43.88。

3h：浅棕固体，产率 70%。^{1}H NMR（500 MHz，DMSO-d_6，25 ℃）δ：9.52，7.30，6.26；^{13}C NMR（125 MHz，DMSO-d_6）δ：169.6，158.5，132.2，131.6；IR（ATR），ν（cm^{-1}）：3148，1654，1555，1536，1434，1376，1321，1211，1177，1149，1070，946，857，822，754，724；元素分析（$C_5H_{10}N_{12}O_8$，%）：计算值，C 16.40，H 2.75，N 45.90；实测值，C 16.47，H 2.76，N 45.88。

1.3　性能测试

采用差示扫描量热仪（DSC）对化合物 **2** 和 **3a**～**3h** 的热行为进行了测试。准确称取约 0.2 mg 的样品，在氮气气氛（流速 60 mL/min）下，以 5 ℃/min 的升温速率从 30 ℃ 程序升温至 350 ℃，记录其 DSC 曲线。

参照 BAM 撞击感度与摩擦感度测试标准，在环境温度 25±5 ℃、相对湿度不大于 80% 下，研究了化合物 **2** 和 **3a-3h** 的撞击感度和摩擦感度。

2　结果和讨论

2.1　晶体结构及分析

化合物 **3a** 和 **3e** 的单晶通过缓慢挥发其饱和水溶液得到，通过单晶 X-射线衍射测试了两个化合物的部分晶体学参数，见表 1，主要键长参数见表 2。

表 1　化合物 3a 和 3e 的部分晶体学参数

Table 1　Selected crystal parameters of compounds **3a** and **3e**

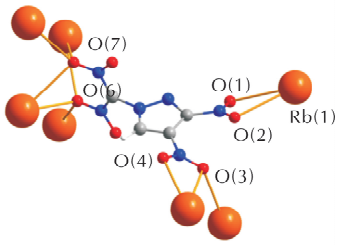
parameters	compound **3a**	compound **3e**
formula	$C_4HN_6O_8Rb$	$C_5H_7N_9O_8$
CCDC number	2265715	2280264
M_r	346.58	321.20
crystal system	monoclinic	triclinic
space group	$P2_1/n$	$P\bar{1}$
a/Å	11.3310(8)	7.6396(5)
b/Å	4.8063(3)	8.8537(5)
c/Å	19.0501(12)	10.0027(7)
α/(°)	90	77.793(2)
β/(°)	98.169(2)	84.005(2)
γ/(°)	90	69.822(2)
Z	4	2
ρ(296 K)/(g·cm^{-3})	2.242	1.720
F(000)	672.0	328.0

表 2　化合物 3a 和 3e 的主要键长参数

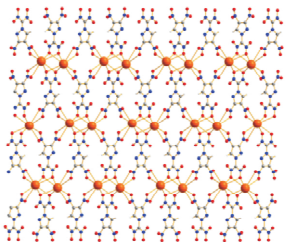
Table 2　Selected bond lengths of compounds **3a** and **3e**

bond	length/Å	bond	length/Å
compound **3a**		compound **3e**	
Rb(1)—O(3)	3.600(5)	C(1)—N(1)	1.342(2)
C(1)—N(2)	1.333(6)	C(2)—N(5)	1.430(2)
C(1)—N(6)	1.445(6)	C(3)—N(2)	1.305(2)
C(2)—N(5)	1.448(6)	C(3)—N(6)	1.458(2)
C(3)—N(1)	1.349(6)	C(4)—N(4)	1.373(2)
C(4)—N(3)	1.375(6)	C(4)—N(3)	1.371(2)
C(4)—N(4)	1.392(6)	C(4)—N(1)	1.395(2)
C(4)—N(1)	1.396(6)	C(2)—N(5)	1.430(2)
N(1)—N(2)	1.363(6)	N(1)—N(2)	1.3617(19)
C(2)—C(3)	1.328(7)	C(1)—C(2)	1.359(2)
C(1)—C(2)	1.391(7)	C(2)—C(3)	1.397(3)

化合物 **3a** 的晶体结构和堆积图如图 1 所示，该晶体属于单斜晶系 $P2_1/n$ 空间群。每个晶胞中含有 4 个化合物分子，不含结晶水，296 K 时的晶体密度为 2.242 g/cm^3。由图 1(a)可知，1 个 1-二硝基甲基-3，4-二硝基吡唑负离子周围与 7 个 Rb^+ 阳离子配位，最大 Rb—O 键长为 3.600 Å。分子中 C—C、C—N 和 N—N 键的平均键长分别为 1.360 Å、1.363 Å 和 1.398 Å。硝基与吡唑骨架相连的 C—N 平均键长为 1.378 Å，介于典型的 C—N 单键（1.47 Å）和C═N双键（1.25 Å）之间，表明硝基与吡唑环之间存在共轭效应，电子离域有利于增强分子的结构稳定性。尽管存在共轭作用，化合物 **3a** 中相关扭转角显示分子并非完全共平面，这一结构特征不利于分子在晶格中实现紧密堆积。从图 1(b)堆积图可以看出，相邻阴离子通过 Rb^+ 阳离子连接，并借助C(3)—H(3)…O(5)分子间氢键，形成了二维网络结构。



(a) crystal structure



(b) crystal packing diagram

图 1　化合物 3a 的晶体结构和晶胞堆积结构

Fig. 1　Crystal structure and crystal packing diagram of **3a**

化合物 **3e** 的晶体结构和堆积图如图 2 所示，氢键数据见表 3。该晶体属于三斜晶系 $P\bar{1}$空间群。单个晶胞内含 2 个分子且无结晶水，296 K 时的晶体密度为 1.720 g/cm³。由图 2(a)可知，最小不对称单元由一个 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑负离子和胍阳离子构成。受二硝基甲基空间位阻的影响，该基团与吡唑环平面存在较大扭转角，不能共平面。此外，如图 2(a)所示，负离子通过分子内氢键与胍阳离子形成螯合作用(N(8)—H(8A)…O(1)、N(9)—H(9B)…O(2))。各吡唑骨架间通过氢键连接构筑成二维网络结构(图 2b)，N—H…O 氢键的距离在 2.955～3.324 Å 之间，有效增强了化合物 **3e** 晶体结构的紧密性与稳定性。

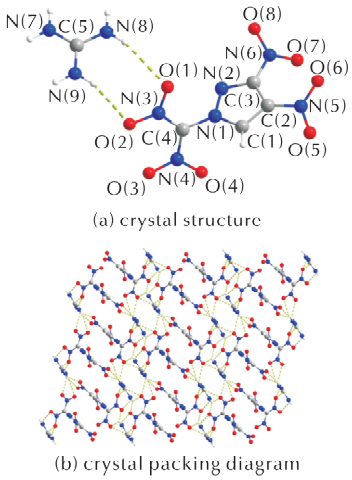


图 2 化合物 3e 的晶体结构和晶胞堆积结构

Fig. 2 Crystal structure and crystal packing diagram of **3e**

表 3 化合物 3e 中的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of compound **3e**

D—H…A	bond length/Å			∠(D—H…A)/(°)
	D—H	H…A	D…A	
N(7)—H(7A)…O(2)	0.86	2.47	3.134(2)	135.1
N(7)—H(7A)…O(3)	0.86	2.27	3.042(2)	148.6
N(7)—H(7B)…O(3)	0.86	2.29	2.955(2)	134.5
N(8)—H(8B)…O(4)	0.86	2.30	3.093(2)	152.5
N(8)—H(8A)…O(1)	0.86	2.50	3.324(3)	161.5
N(8)—H(8A)…O(6)	0.86	2.50	3.002(2)	117.8
N(9)—H(9B)…O(2)	0.86	2.28	2.986(2)	140.1
N(9)—H(9B)…O(4)	0.86	2.48	3.113(2)	131.2
N(9)—H(9A)…O(2)	0.86	2.37	3.037(2)	134.2
N(9)—H(9A)…O(5)	0.86	2.33	3.004(3)	135.4

2.2 分子间作用力

为深入探究化合物 **3a** 和 **3e** 的分子间相互作用，基于 Crystal Explorer 程序对这两个化合物进行了 Hirshfeld 表面分析，获得了相应的 Hirshfeld 表面图、2D 指纹图以及各原子之间相互作用的比例[24]，结果见图 3 和图 4。Hirshfeld 表面上的红色区域通常对应于氢键等较强的相互作用，而蓝色区域则多反映如 π-π 堆积等较弱的作用。如图 3(b)和图 4(b)所示，化合物 **3a** 和 **3e** 的 Hirshfeld 表面在边缘区域均呈现明显红色分布，且化合物 **3e** 的红色区域更密集，表明其分子间氢键作用强于 **3a**。从图 3(a)和图 4(a)可见，两者指纹图左下角均存在一对明显的尖峰，主要来源于结构中的 H…O&O…H 相互作用。在化合物 **3a** 中，Rb…O、O…O、N…O 和 H…O 相互作用的占比分别为 29.0%、28.2%、18.9% 和 10.0%。而在化合物 **3e** 中，O…H 相互作用占比最高为 51.1%，其余 O…O、N…H 和 C…O 相互作用分别为 14.1%、8.6% 和 7.4%。上述结果表明，化合物 **3e** 结构中形成了以 N—H…O 氢键为主体的氢键网络。这一结构特征有助于增强分子在晶体中的结合力，从而提高其稳定性。

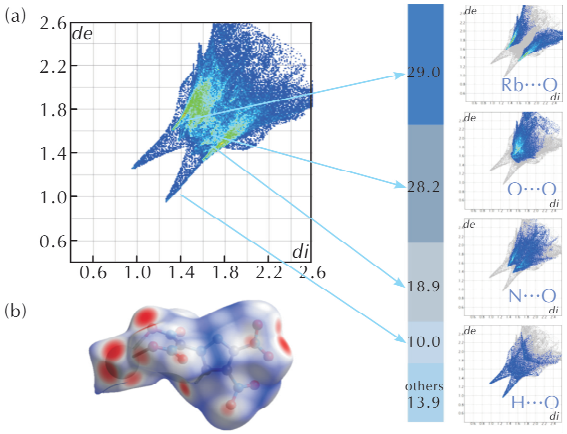


图 3 化合物 3a 的 2D 指纹图(a)和 Hirshfeld 表面(b)

Fig. 3 2D fingerprint plots (a) and Hirshfeld surface (b) for compound **3a**

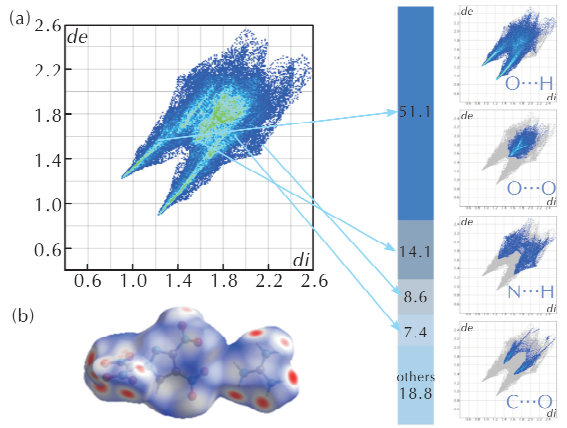


图 4 化合物 3e 的 2D 指纹图(a)和 Hirshfeld 表面(b)

Fig. 4 2D fingerprint plots (a) and Hirshfeld surface (b) for compound **3e**

2.3 热分解性能

在 5 ℃/min 的升温速率下对化合物 **2** 和 **3a**～

3h 的热行为进行了 DSC 测试，结果见图 5。化合物 **2** 和 **3a**～**3h** 的热分解温度分别为 218.9、175.1、198.1、160.2、148.2、172.6、147.4、176.4、143.8 ℃。相比于含有三硝基甲基的前体化合物 **1**，这些离子盐的热分解温度得到不同程度的提高。说明二硝基甲基离子盐的热稳定性比三硝基甲基有明显改善。9 个离子盐中，钾盐（**2**）与铵盐（**3b**）的热稳定性最好，起始分解温度分别达到 218.9 ℃ 和 198.1 ℃，远高于 3，5-DNPNF（143.0 ℃）和 TNPNF（160.0 ℃）。这一结果表明，钾离子或铵根离子与 1-二硝基甲基-3，4-二硝基吡唑负离子的离子键和氢键等相互作用更强。

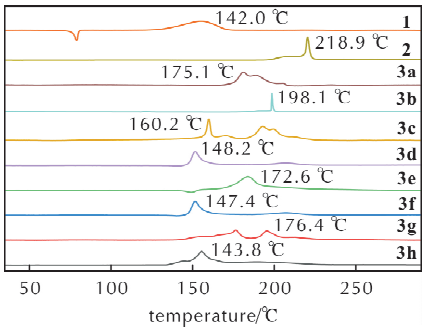


图 5　不同化合物的 DSC 曲线

Fig. 5　DSC curves of different compounds

2.4　机械感度

采用 BAM 标准方法测得化合物 **2** 和 **3a**～**3h** 的撞击感度与摩擦感度，结果见表 4。与化合物 **1**、3，5-DNPNF 和 TNPNF 相比，除金属盐的感度（**2** 和 **3a**）更高，其余非金属离子盐（**3b**～**3h**）的撞击感度与摩擦感度均更低。与 RDX 相比，本研究中非金属盐的机械感度均更低，其中胍盐（**3e**）的感度最低，撞击感度为 14 J、摩擦感度为 200 N。

2.5　爆轰性能

密度是含能材料的一个重要性能参数，化合物 **3a** 和 **3e** 的密度由单晶 X-射线衍射直接获得，其余化合物的密度均在 25 ℃ 下通过密度仪测得。离子盐 **2** 与 **3a**～**3h** 的密度在 1.690～2.242 g/cm^3 之间，其中非金属盐的密度均低于三硝基甲基前体 **1**（1.94 g/cm^3）。为评估其爆轰性能，利用 Gaussian 09 程序以密度泛函理论在 B3LYP/6-311＋G＊＊基组水平上对化合物 **2** 与 **3a**～**3h** 进行了分子结构优化和频率计算，并基于 Born-Haber 循环计算得到生成焓数据。根据生成焓和密度，采用 EXPLO5 v6. 5.04 程序预测了其爆轰性能，得到了其爆速和爆压如表 4 所示。结果表明，化合物 **2** 与 **3a**～**3h** 的生成焓均为正值，分别为 32.7、38.0、175.2、282.7、268.6、173.6、198.9、228.8、263.1 kJ/mol。羟胺盐（**3d**）的能量性能最高，其理论爆速达 8571 m/s，爆压达 34.43 GPa。由于该系列含能离子盐（**3a**～**3h**）比前体 **1** 少了一个硝基，虽提高了稳定性和安全性，但也导致其密度和爆轰性能不同程度地降低。

表 4　化合物 1 ～3h、3，5-DNPNF、TNPNF 和 RDX 的理化性质和爆轰性能

Table 4　Physiochemical properties and detonation properties of **1**-**3h**, 3，5-DNPNF, TNPNF, and RDX

compounds	w (N)/%	ρ/(g·cm^{-3})	$\Delta_f H$/(kJ·mol^{-1})	T_{dec}/℃	P/GPa	D/(m·s^{-1})	IS/J	FS/N
1[13]	31.9	1.940	244.0	142.0	35.51	8668	8	130
3，5-DNPNF[17]	31.9	1.937	206.0	143.0	36.64	8733	9	145
TNPNF[18]	31.8	1.964	190.2	160.0	33.30	8761	7	120
2	28.0	2.039[a]	32.7	218.9	29.35	8209	4	80
3a	24.3	2.242[b]	38.0	175.1	28.77	8132	4	80
3b	35.1	1.766[a]	175.2	198.1	31.42	8390	10	150
3c	38.1	1.740	282.7	160.2	32.25	8401	10	160
3d	33.2	1.798[a]	268.6	148.2	34.43	8571	10	160
3e	39.2	1.720[b]	173.6	172.6	28.09	8028	14	200
3f	41.7	1.704[a]	198.9	147.4	28.73	8068	10	160
3g	37.5	1.698[a]	228.8	176.4	30.23	8190	10	140
3h	39.4	1.690[a]	263.1	143.8	31.27	8312	12	140
RDX[25]	37.8	1.800	86.3	205.0	34.90	8878	7.5	120

Note: w (N), nitrogen content; ρ, density; (a) measured density using a gas pycnometer at 25 ℃; (b) crystal density at 296 K; $\Delta_f H$, calculated heat of formation; T_{dec}, decomposition temperature (onset); P, calculated detonation pressure; D, calculated detonation velocity; IS, impact sensitivity; FS, friction sensitivity

3 结 论

(1)以 1-(3,4-二硝基-1*H*-吡唑-1-基)丙酮为原料,合成了一系列 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑的含能离子盐。采用核磁共振、傅里叶变换红外光谱和元素分析对化合物 **2** 与 **3a**～**3h** 的结构进行了表征。

(2)通过溶剂缓慢挥发法,培养了 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑铷盐(**3a**)和胍盐(**3e**)的单晶,其中 **3a** 晶体属于单斜晶系,$P2_1/n$ 空间群,每个晶胞中有 4 个分子,296 K 时的密度为 2.242 g/cm^3;**3e** 的晶体属于三斜晶系,$P\bar{1}$空间群,单个晶胞中有 2 个分子,结构中存在 10 种分子间氢键,296 K 下的晶体密度为 1.72 g/cm^3。

(3)热稳定性测试结果显示,1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑钾盐(**2**)和铵盐(**3b**)表现出较好的热稳定性,其初始分解温度分别达到 218.9 ℃ 和 198.1 ℃,高于前体化合物 **1**、3,5-DNPNF 及 TNPNF。

(4)基于 EXPLO5 V6.05.04 程序对化合物 **2** 和 **3a**～**3h** 的爆轰性能进行了预测,其中 1-二硝基甲基-3,4-二硝基吡唑羟胺盐(**3d**)的爆轰性能最佳,理论爆速为 8571 m/s,爆压为 34.43 GPa,且机械感度良好(撞击感度 10 J、摩擦感度 160 N),是一种热稳定性高、爆轰性能较好的新型含能材料。

利益冲突声明/Conflict of Interests

所有作者声明不存在利益冲突。

All authors disclose no relevant conflict of interests.

参考文献:

[1] 鲁鸿, 魏颢. 富氮唑含能内盐研究进展[J]. 火炸药学报, 2024, 47(7): 591-600.
LU Hong, WEI Hao. Research progress on zwitterionic energetic materials based on nitrogen-rich azoles[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2024, 47(7): 591-600.

[2] LANG Qing, SUN Qi, WANG Qian, et al. Embellishing bis-1,2,4-triazole with four nitroamino groups: advanced high-energy-density materials with remarkable performance and good stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 23(8): 11752-11760.

[3] TANG Jie, YANG Hong-wei, CUI Yong, et al. Nitrogen-rich tricyclic-based energetic materials [J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5: 7108-7118.

[4] BADGUJAR D M, TALAWARB M B, ASTHANAB S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151: 289-305.

[5] 张紫薇, 张荣政, 蒋帅杰, 等. 2,6-双(四氮唑氨基)-3,5-二硝基-4-吡啶酮-1,1′-二钾盐的合成、结构及性能表征[J]. 火炸药学报, 2025, 48(4): 322-329.
ZHANG Zi-wei, ZHANG Rong-zheng, JIANG Shuai-jie, et al, XU Yuan-gang. Synthesis, structure and properties characterization of 2,6-bis(tetrazolylamino)-3,5-dinitro-4-pyridone-1,1′-dipotassium salt[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2025, 48(4): 322-329.

[6] CAO Wen-li, QAMAR-un-Nisa Tariq, ZHANG Jian-guo et al. Recent advances on the nitrogen-rich 1,2,4-oxadiazole-azoles-based energetic materials[J]. *Defence Technology*, 2022, 18: 344-367.

[7] 刘璇霞, 陈维, 徐伟, 等.高能钝感金属配合物的新设计策略:集全四唑高氮配体、少硝基和氧平衡接近于零为一体[J].火炸药学报, 2023, 46(5): 449-455.
LIU Xuan-xia, CHEN Wei, XU Wei, et al. A new design strategy for high-energy insensitive metal complexes: a combination of all-tetrazole high-nitrogen ligands, less nitro and oxygen balance close to zero[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants* (*Huozhayao Xuebao*), 2023, 46(5): 449-455.

[8] CHEN Si-tong, QI Xie-juan, LIU Tian-lin, et al. Tetrazolo[4,3-*b*]pyridazine as a versatile scaffold for construction of multipurpose energetic materials[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021(3): 137-145.

[9] ZHANG Ji-chuan, FENG Yong-an, BO Yi-yang, et al. One step closer to an ideal insensitive energetic molecule: 3,5-diamino-6-hydroxy-2-oxide-4-nitropyrimidone and its derivatives[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2021, 143: 12665-12674.

[10] HUANG Wei, TANG Yong-xing, IMLER G H, et al. Nitrogen-rich tetrazolo[1,5-*b*]pyridazine: promising building block for advanced energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(7): 3652-3657.

[11] CUI Yang-rui, CHENG Jian-shuo, XU Yuan-gang, et al. Nitropyrazole energetic compounds functionalized with dinitroethyl, trinitromethyl, or oxadiazolyl group: Synthesis, structure and energetic performance[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2025. DOI: 10.1016/j.enmf.2025.05004.

[12] MANZOOR S, TARIQ Q, YIN Xin, et al. Nitro-tetrazole based high performing explosives: recent overview of synthesis and energetic properties[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(6): 1995-2010.

[13] CHEN Si-tong, ZHANG Wen-quan, WANG Yi, et al. [1,2,4]Triazolo[4,3-b]pyridazine as a building block towards low-sensitivity high-energy materials[J]. *Chemical Engi-*

neering Journal, 2021, 421: 129635-129641.

[14] 汪营磊，姬月萍，高福磊. 3，4-二硝基吡唑合成与性能研究[J]. 含能材料，2011，19(4)：377-379.
WANG Ying-lei, JI Yue-ping, GAO Fu-lei. Synthesis and properties of 3，4-dinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2011, 19(4): 377-379.

[15] DALINGER I L, SHEREMETEV A B. Bipyrazole bearing ten nitro groups-a novel highly dense oxidizer forforward-looking rocket propulsions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 14780-14786.

[16] MOHAMMAD K, KOMMU N, VARGEES A A. Octanitropyrazolopyrazole: a gem-trinitromethyl based green high-density energetic oxidizer[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56: 12945-12948.

[17] 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: 1987-1996.

[18] ZHANG Wen-jin, YANG Yi-ling, WANG Yu-chuan, et al. Challenging the limits of the oxygen balance of a pyrazole ring[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 451: 138609-138616.

[19] BENNION J C, MATZGER A J. Development and evolution of energetic cocrystals[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2021, 54: 1699-1710.

[20] WANG Qian, SHAO Yan-li, LU Ming. Salt formation: route to improve energetic performance and molecular stability simultaneously[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(1): 197-205.

[21] 罗义芬，张哲，周诚，等. 两种 1*H*，4*H*-3，6-二硝基吡唑[4，3-*c*]并吡唑含能离子盐的合成及热行为[J]. 火炸药学报，2015，38(3)：40-44.
LUO Yi-fen, ZHANG Zhe, ZHOU Cheng, et al. Synthesis and thermal behavior of two kinds of 1*H*，4*H*-3，6-dinitropyrazolo[4，3-*c*]pyrazole based energetic ionic salts[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2015, 38(3): 40-44.

[22] YANG Feng, XU Yuan-gang, WANG Peng-cheng, et al. Salt formation, to realize a good combination of high energy and low sensitivity of nitroform-based energetic compounds[J]. *Crystal Growth & Design*, 2021, 22(1): 167-173.

[23] 杨雅麟，屈智慧，李馨宇，等. 4，7-二氨基三唑并[4，5-*d*]哒嗪基自组装含能材料的合成、晶体结构及性能[J]. 火炸药学报，2024，47(10)：881-889.
YANG Ya-lin, QU Zhi-hui, LI Xin-yu, et al. Synthesis, crystal structure and properties of 4，7-dinitramino-triazolo[4，5-*d*]pyridazine based self-assembled energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants (Huozhayao Xuebao)*, 2024, 47(10): 881-889.

[24] SPACKMAN M A, JAYATILAKA D. Hirshfeld surface analysis[J]. *Crystalline Engineering and Communications*, 2009, 11: 19-32.

[25] BUSHUVEW O S, BROWN P, MAITI A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1422-1425.