

文章编号: 1003-1480 (2025) 02-0038-07

4-溴-3, 5-二硝基-1-甲基吡唑的合成与表征

李珂瑶¹, 荆苏明¹, 王治能¹, 陈乾雄¹, 王媛媛², 朱锦³

(1. 中北大学 环境与安全工程学院, 山西 太原, 030051; 2. 东营市亚通石化有限公司, 山东 东营, 257000; 3. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京, 210094)

摘要: 为了获得优良的熔铸炸药载体, 以 4-溴-1-甲基吡唑为原料, 浓硫酸与发烟硝酸为硝化剂, 一步硝化得到 4-溴-3, 5-二硝基-1-甲基吡唑 (BMDNP)。通过 X-射线单晶衍射、红外光谱、核磁共振对 BMDNP 的晶体结构进行表征, 采用 EXPLO 5.0 程序对其爆轰性能进行计算, 使用卡斯特落锤、摆式摩擦感度仪等仪器对其机械感度进行测试, 并通过差示扫描量热仪对其热性能进行分析。结果表明: 该化合物密度为 $2.137 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 生成焓为 $266.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 理论爆速为 $7486 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 26.3 GPa, 撞击感度 H_{50} 为 75 cm, 摩擦感度为 16%, 熔点为 115 °C。

关键词: 4-溴-3, 5-二硝基-1-甲基吡唑; 合成; 表征; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; TQ560.4 文献标识码: A DOI: 10.3969/j.issn.1003-1480.2025.02.006

Synthesis and Characterization of 4-Bromo-3, 5-Dinitro-1-Methylpyrazole

LI Ke-yao¹, JING Su-ming¹, WANG Zhi-neng¹, CHEN Qian-xiong¹, WANG Yuan-yuan², ZHU Jin³

(1. School of Environmental and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan, 030051; 2. Dongying Yatong Petrochemical Company Limited, Dongying, 257000; 3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, 210094)

Abstract: In order to obtain excellent melt-cast explosive carriers, 4-bromo-1-methylpyrazole was used as the raw material, concentrated sulfuric acid and fuming nitric acid were used as nitration agents, and 4-bromo-3, 5-dinitro-1-methylpyrazole (BMDNP) was acquired through one-step nitration. The crystal structure of BMDNP was characterized by X-ray single crystal diffraction, infrared spectrum and nuclear magnetic spectrum. Its detonation performance was calculated using the EXPLO 5.0 program. Its mechanical sensitivity was tested using instruments such as the Custer drop hammer and pendulum friction sensitivity analyzer. And Its thermal performance was analyzed using a differential scanning calorimeter. The results show that the density of the compound is $2.137 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, the enthalpy of formation is $266.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, the theoretical detonation velocity is $7486 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, the detonation pressure is 26.3 GPa, the impact sensitivity (H_{50}) is 75 cm, the friction sensitivity is 16%, and the melting point is 115 °C.

Key words: 4-Bromo-3, 5-dinitro-1-methylpyrazole; Synthesis; Characterization; Crystal structure; Property

作为炸药、发射药和推进剂的重要组成部分, 含能材料是含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物、能独立进行化学反应并输出能量的化合物或混合物。大多数含能材料由分子骨架与修饰基团组成。其中, 富

氮杂环结构是目前含能材料的常用骨架单元之一, 其具有高生成热和高含氮量的能量结构, 在高能量密度材料领域被广泛研究。典型的富氮杂环化合物包括吡唑、咪唑、三唑等唑类化合物以及三嗪、四嗪等嗪类

收稿日期: 2024-11-23

作者简介: 李珂瑶 (1999-), 女, 在读硕士研究生, 主要从事含能材料技术研究。

通讯作者: 荆苏明 (1985-), 男, 副教授, 主要从事含能材料技术研究。

引用本文: 李珂瑶, 荆苏明, 王治能, 等. 4-溴-3, 5-二硝基-1-甲基吡唑的合成与表征[J]. 火工品, 2025(2): 38-44.

化合物,具有大量固有的含能N-N和C-N键,并且在这些框架中具有电子离域的平面共轭结构,因此具有高密度、高生成热、高分子稳定性、环境友善爆炸产物等优势^[1-4]。吡唑是一类具有正生成焓的芳香性五元氮杂环,环中存在相邻氮原子,可以增强氮杂环的芳香性,提高晶体内分子间结合强度。同时,吡唑的 π 电子系统可以形成类似苯结构的大 π 键,易于在环上进行硝化、卤化等亲电取代反应,从而通过硝化反应得到硝基吡唑类含能化合物。1971年,Habreaken等^[5]将硝基引入吡唑,合成得到3-硝基吡唑(3-NP),是吡唑类含能衍生物合成的开始。20世纪后期,Biffin^[6]合成了3,4-二硝基吡唑(3,4-DNP),后续研究发现它有较好的热稳定性,且与其它含能材料有较好的相容性。美国劳伦斯·利弗莫尔国家实验室^[7-8]设计并合成了4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116),相比其它单质炸药,LLM-116的热稳定性适中、感度低,一直作为钝感炸药使用。Dalinger等^[9]合成了3,4,5-三硝基吡唑(TNP),研究表明TNP也具有良好的热稳定性和化学稳定性。此外,相关研究均表明,与TNT相比,部分硝基吡唑更钝感、熔点更低、与很多含能材料相容性更好^[10-12]。由于吡唑环张力大,在其中引入硝基基团可以很好的提升化合物的密度、含氮量及氧平衡,对提高化合物的爆轰性能有着重要作用。硝基吡唑及其衍生物优异的爆轰性能和稳定性在熔铸炸药载体和单质炸药领域均有非常广阔的应用前景^[13-15]。

为了获得优良的熔铸炸药载体,本文以4-溴-1-甲基吡唑为原料,浓硫酸与发烟硝酸为硝化剂,一步硝化得到4-溴-3,5-二硝基-1-甲基吡唑(BMDNP);通过红外光谱、核磁图谱以及X-射线单晶衍射对其进行表征,并对其爆轰性能、机械感度、热性能进行了分析。

1 实验

1.1 试剂与仪器

试剂:4-溴-1-甲基吡唑(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司;浓硫酸(质量分数98%),

成都市科隆化学品有限公司;发烟硝酸(质量分数95%),成都市科隆化学品有限公司;甲醇(分析纯),上海阿拉丁生化科技股份有限公司。

仪器:傅里叶变换红外光谱仪Spectrum 100,珀金埃尔默股份有限公司;核磁共振仪BRUKER AVANCE 400,德国Bruker公司;X射线单晶衍射Bruker D8 Venture,德国Bruker公司;全自动熔点测试仪ZRD-1,天津市新天光分析仪器有限公司;差示扫描量热仪HCT-1,北京恒久科技有限公司。

1.2 合成路线

4-溴-3,5-二硝基-1-甲基吡唑的合成路线如图1所示。其合成步骤如下:冰水浴条件下,向三口烧瓶中加入98%浓硫酸33 mL(0.62 mol),缓慢滴入发烟硝酸12.5 mL(0.3 mol),滴加完成后,保持搅拌20 min,缓慢滴加4-溴-1-甲基吡唑(5 mL,0.3 mol),保持反应体系始终低于10 °C,滴加过程中溶液由无色变为黄色,滴加完成后,升温至90 °C,反应5 h,溶液由黄色变为红棕色。反应完成后,冷却至室温,冰水淬灭,过滤、洗涤干燥得到黄色固体产物,产量为4.32 g,产率为34.4%。

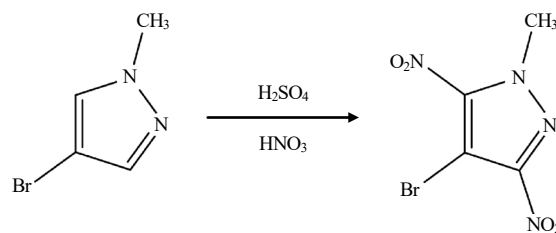


图1 4-溴-3,5-二硝基-1-甲基吡唑合成路线
Fig.1 Synthetic route of 4-bromo-3,5-dinitro-1-methylpyrazole

2 结果与讨论

2.1 结构表征

2.1.1 红外表征

取0.2 g干燥试样,使用傅里叶变换红外光谱仪Spectrum 100对其进行红外光谱图测试,选取波长范围为600~4000 cm⁻¹,结果如图2所示。由图2可见,在波数2858 cm⁻¹处的强吸收峰,处于2800~3000 cm⁻¹间,判断为甲基中C-H的吸收振动峰;在波数1557 cm⁻¹和1324 cm⁻¹处的强吸收峰,为C-NO₂的

吸收振动峰,表明产物中存在硝基基团;在波数 740 cm^{-1} 处的吸收峰,为吡唑环中 C-Br 的吸收振动峰,与目标产物特征一致。

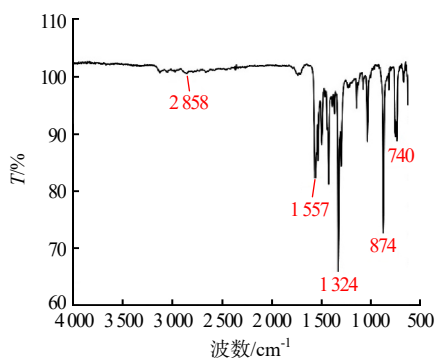
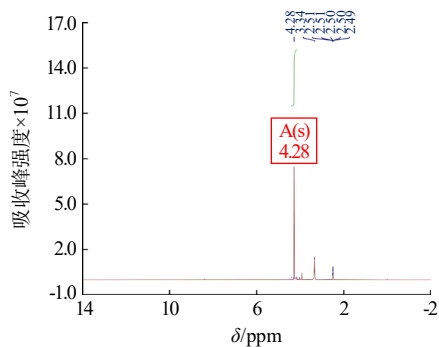


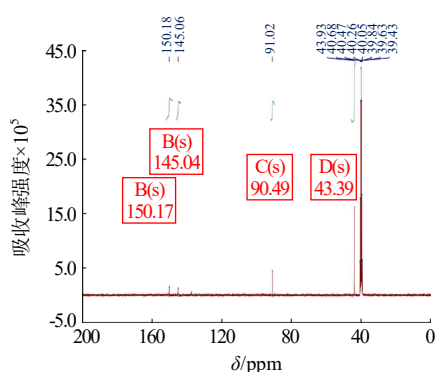
图2 4-溴-3,5-二硝基-1-甲基吡唑红外光谱图
Fig.2 Infrared spectrum of 4-bromo-3,5-dinitro-1-methylpyrazole

2.1.2 核磁共振

使用氘代二甲基亚砜 (DMSO- d_6) 为溶剂,对试样进行核磁测试,得到其 ^1H NMR 谱图和 ^{13}C NMR 谱图,如图3所示。



(a) ^1H NMR 谱图



(b) ^{13}C NMR 谱图

图3 BMDNP 核磁谱图
Fig.3 BMDNP NMR spectrum

由图3可见, $\delta=4.28\text{ ppm}$ 对应吡唑环上氮原子相连的甲基上的 H 原子的化学位移; $\delta=2.50\text{ ppm}$ 对应溶剂氘代二甲基亚砜的化学位移; $\delta=43.39, 90.49,$

$145.04, 150.17\text{ ppm}$ 分别对应甲基上的 C 原子以及吡唑环上 3 号位、4 号位、5 号位上的 C 原子的化学位移; $\delta=40.05\text{ ppm}$ 对应溶剂氘代二甲基亚砜的化学位移,与目标产物的结构一致。

2.2 晶体分析

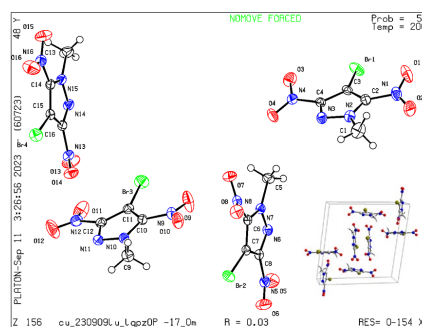
取 0.2 g 试样,将其加入 10 mL 甲醇中,超声使其充分溶解静置,室温下缓慢挥发,得到白色块状晶体。采用 X-射线单晶衍射仪进行测试,所得晶体结构数据如表1所示,单晶结构图如图4所示。

表1 BMDNP 晶体结构数据

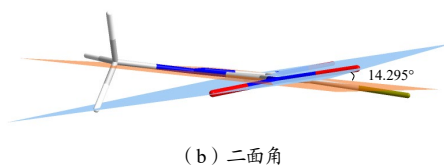
Tab.1 BMDNP crystal structure data

项目	数据	项目	数据
分子式	$\text{C}_4\text{H}_5\text{BrN}_4\text{O}_4$	$V/\text{\AA}^3$	1560.39(7)
分子量	251	Z	8
测试温度/K	200	Mu/mm^{-1}	7.213
密度/($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)	2.137	F(000)	976.0
晶系	三斜晶系	h, k, l_{max}	9, 19, 9
空间群	P-1	$T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$	0.450, 0.486
$a/\text{\AA}$	7.134 1(2)	θ	5.96 ~ 159.10
$b/\text{\AA}$	14.929 6(4)	$R_1[I \geq 2\sigma(I)]$	0.026 7
$c/\text{\AA}$	15.165 2(4)	$wR_2[I \geq 2\sigma(I)]$	0.065 7
$\alpha/^\circ$	93.250 2(10)	$R_1(\text{all data})$	0.028 3
$\beta/^\circ$	100.981 0(10)	$wR_2(\text{all data})$	0.066 3
$\gamma/^\circ$	98.895 0(10)		

注: a, b, c 为晶胞棱边长; α, β, γ 为晶胞的棱间夹角; V 为晶胞体积; Z 为单位晶胞中所含分子数; Mu 为吸收系数; $F(000)$ 为单胞中的电子数目; h, k, l_{max} 为晶面指数; $T_{\text{min}}, T_{\text{max}}$ 为最大和最小光谱透射率; θ 为数据收集的夹角范围; R_1, wR_2 为对于可观测衍射点的残差因子 R 值。



(a) 单晶结构



(b) 二面角

图4 BMDNP 单晶结构及二面角示意图

Fig.4 Schematic diagram of BMDNP single crystal structure and dihedral angle

由图4可见, BMDNP 的分子结构由 1 个吡唑环、2 个硝基基团、1 个甲基基团和 1 个溴原子构成;除甲基外,其余分子均位于同一平面。BMDNP 分子中

存在氢键和卤键,通过 $H\cdots O$ 、 $Br\cdots O$ 的作用,分子之间形成了具有大量氢键的单元,这些单元彼此堆积,形成了晶体的堆积系统,从而提高化合物的稳定性。

除了氢键和卤键外,晶体的堆叠类型也是影响其灵敏度的重要因素。当晶体堆叠类型为平面层状堆叠或波浪形分层堆叠时,在外部冲击和摩擦下,晶体可以通过层间滑动以避免产生热点,从而降低灵敏度,因此,这 2 种堆叠类型有利于含能化合物的低敏性^[16-17]。BMDNP 分子晶体堆叠图如图 5 所示。

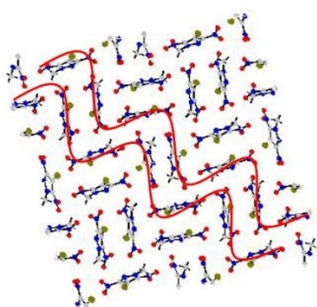


图 5 BMDNP 分子晶体堆叠示意图

Fig.5 Schematic diagram of BMDNP molecular crystal stacking

由图 5 可见, BMDNP 分子晶体堆叠类型为波浪形分层堆叠,且层间距为 1.63 Å,当受到外部机械作用时,晶体层间滑动降低了 BMDNP 分子间热点产生的概率,从而提升了其稳定性。

2.3 物理化学性质

2.3.1 爆轰性能

爆速和爆压是反映含能化合物能量水平的重要参数。采用密度泛函理论,在 B3PW91/6-311G(d, p) 基组下,对目标化合物进行结构优化,计算相关性能参数;并通过 EXPLO 5.0 计算 BMDNP 的爆速和爆压。结果表明 BMDNP 的密度为 $2.137\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、生成焓为 $266.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,爆速和爆压分别为 $7486\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 26.3 GPa ,优于 TNT(爆速为 $6881\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 22.80 GPa)。

2.3.2 机械感度

依据 GJB 772A-97 炸药实验方法中的“落锤升降法”进行撞击感度测试,落锤质量为 10.00 kg,样品质量为 30.00 mg,环境温度为 25 °C,环境湿度为 60%。最终得到 BMDNP 的特性落高 H_{50} 为 75 cm。

依据 GJB 772A-97 炸药实验方法中的“爆炸概率法”进行摩擦感度测试,摆锤质量为 1.50 kg,摆角为 90°,样品质量为 20.00 mg,环境温度为 25 °C,环境湿度为 60%。最终得到 BMDNP 的摩擦感度爆炸概率为 16%。由上述数据可知, BMDNP 是一种非常钝感的含能材料。

含能化合物中的氢键以及范德华力等弱相互作用力可以减轻由于冲击和摩擦引起的内部应变,从而降低含能化合物的敏感程度。因此,为了更深入地了解 BMDNP 晶体结构特点,对其弱相互作用力进行分析。使用 Crystal Explorer3.1^[18]系统地分析了氢键分布、 π - π 相互作用、Hirshfeld 表面和二维 (2D) 指纹图谱,应用 IRI 显示该化合物的氢键及范德华力等弱相互作用力,结果如图 6 所示。

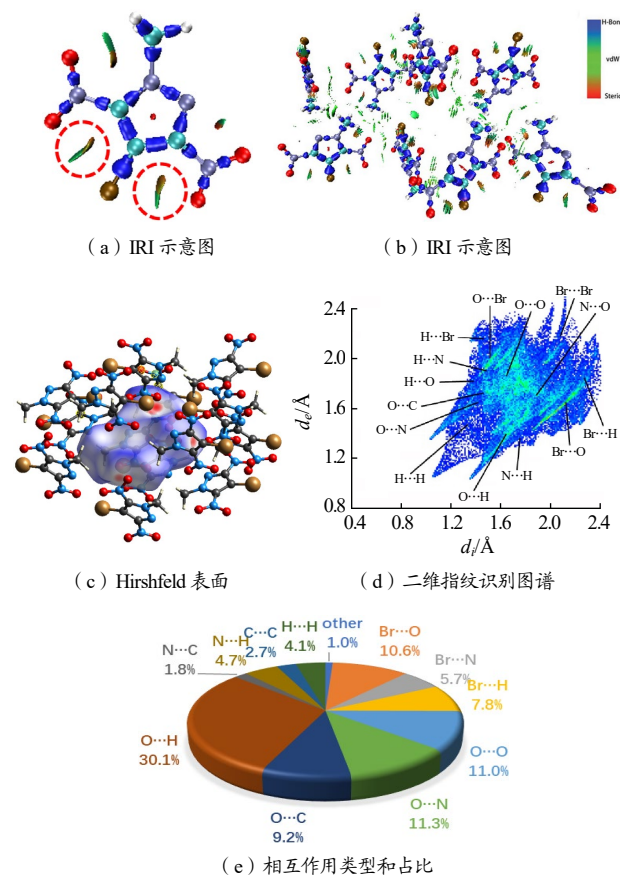


图 6 BMDNP 的弱相互作用力分析

Fig.6 Analysis of weak interaction forces in BMDNP

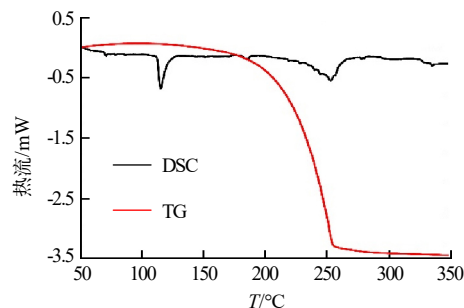
由图 6 (a) ~ (b) 可见,硝基与甲基间存在氢键作用,硝基与溴原子间存在卤键作用。分子内氢键在一定程度上可以缩短分子中原子之间的距离,减小分子体积,增加化合物密度。同时,分子间弱相互作用

用力可以减少分子晶体结构中的自由空间,从而减少由于冲击和碰撞而产生的局部热点,进而降低感度^[19-23]。Hirshfeld 表面和二维指纹识别对于弱相互作用的表现更加明显。Hirshfeld 表面的红点代表氢键、卤键等分子间的相互作用。将 Hirshfeld 表面的点以坐标形式展现到图中即可得到二维指纹图,从图中可以看到中心原子与周围原子相互作用的类型和占比,图中 d_i 为表面内部的原子(即中心分子的原子)到当前点的最近距离, d_e 为表面外部的原子(即周围分子的原子)到当前点的最近距离, d_i+d_e 值的大小代表相互作用的强弱。由图 6(c) 可见,出现红点区域的主要是 CH_3 、 NO_2 周围的分子间氢键($\text{N}-\text{O}\cdots\text{H}$ 、 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{O}$ 、 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{N}$ 及 $\text{C}-\text{H}\cdots\text{Br}$),同时,Br 原子的存在使得 Br 原子周围有卤键($\text{Br}\cdots\text{O}$ 、 $\text{O}\cdots\text{Br}$ 、 $\text{Br}\cdots\text{Br}$ 及 $\text{Br}\cdots\text{N}$)作用,并且硝基与吡唑的 N 原子附近有 $\pi-\pi$ 相互作用($\text{N}\cdots\text{O}$ 、 $\text{O}\cdots\text{N}$ 及 $\text{N}\cdots\text{N}$)。由图 6(d)~(e) 可见,分子间存在 $\text{O}\cdots\text{O}$ 之间相互作用占比为 11%,由于氧原子电负性较大,2 个氧原子间排斥力强,可能会造成化合物感度的升高,但同时可以看出在分子间氢键占比为 34.8%,卤键占比为 16.1%, $\pi-\pi$ 堆积作用占比为 11.5%,这些相互作用可以有效平衡化合物感度。此外, d_i+d_e 值越小,表明 2 个原子间距离越短,相互作用也就越强。 $\text{O}\cdots\text{H}$ 的稳定相互作用在 $d_i+d_e=2.5$ Å 区域, $\text{N}\cdots\text{H}$ 在 $d_i+d_e=2.9$ Å 区域,较弱的卤键 $\text{Br}\cdots\text{N}$ 在 $d_i+d_e=3.4$ Å 区域, $\text{Br}\cdots\text{H}$ 在 $d_i+d_e=3.5$ Å 区域, $\pi-\pi$ 堆积作用 $\text{N}\cdots\text{O}$ 在 $d_i+d_e=3.1$ Å 区域。而不稳定相互作用 $\text{O}\cdots\text{O}$ 在 $d_i+d_e=3.1$ Å 区域。因此,在 BMDNP 中,稳定相互作用在该化合物的感度方面发挥了更强的作用。

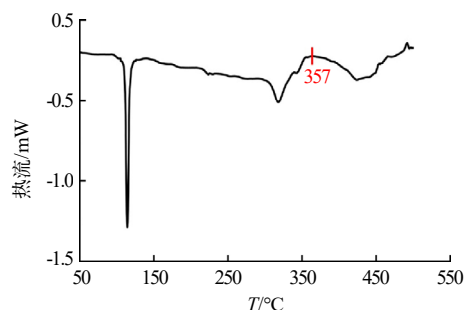
2.3.3 热稳定性

采用差示扫描量热仪分析 BMDNP 的热行为,升温速率为 $10 \text{ K}\cdot\text{min}^{-1}$,得到开放环境下的 DSC-TG 曲线以及密闭环境下的 DSC 曲线,如图 7 所示。由图 7(a) 可见,化合物有 2 个吸热峰,未见明显放热峰,在 115°C 出现第 1 个尖而窄的放热峰,且 TG 曲线无损失,此结果与 ZRD-1 型全自动熔点仪测试结果(116.2°C)一致,表明该温度下 BMDNP 迅速吸热熔化;第 2 个放热峰峰形较宽,结合 TG 曲线的失重

过程分析,该化合物在该温度区间内发生了汽化。同时,采用密闭坩埚对该化合物进行热分析。出于安全考虑,仅记录 DSC 曲线,结果表明,该化合物的热分解温度为 357°C 。



(a) 开放环境下的 DSC-TG 图



(b) 密闭环境下的 DSC 图

图 7 BMDNP 在开放环境下的 DSC-TG 曲线及密闭环境下的 DSC 曲线

Fig.7 DSC-TG curve of BMDNP in open environment and DSC curve in closed environment

此外,分析高能量密度化合物中最弱键的键离解能是衡量其热稳定性的常用方法之一。一般情况下,化合物中的某个键的键离解能越小,该键断裂所需要的能量越小,表明该键越弱,热稳定性越差。含能化合物最弱键的键离解能(E_{BDE})与该物质热稳定性有着密切联系,最弱键 E_{BDE} 越小,化合物的热稳定性越差。运用 Multiwfn 程序^[24]计算可得, BMDNP 的最弱键存在于 C3-N11,如图 8 所示。

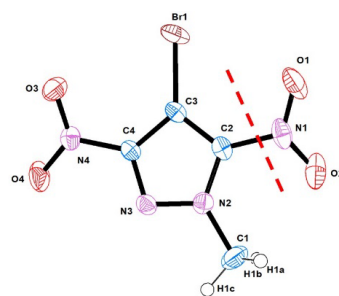


图 8 BMDNP 分子最弱键示意图

Fig.8 Schematic diagram of the weakest bond in BMDNP molecule

其键级为 0.749 36, E_{BDE} 为 84.587 62 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 最弱键解离能在 80 ~ 120 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 满足高能炸药稳定性的要求^[25-27]。

3 结论

(1) 以 4-溴-1-甲基吡唑为原料, 经一步硝化反应合成 4-溴-3, 5-二硝基-1-甲基吡唑 (BMDNP), 该方法步骤简单易于生产。

(2) 测试得到了 BMDNP 的晶体结构数据: BMDNP 属三斜晶系, 空间群为 P-1, 晶体密度为 2.137 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。用 Gaussian 09W 以及 EXPLO 5.0 对 BMDNP 爆轰性能进行理论预测, 并对其机械感度进行测试, 得到 BMDNP 的理论爆速为 7 486 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 26.3 GPa, 撞击感度为 $H_{50}=75$ cm, 摩擦感度为 16%。采用 Hirshfeld 表面分析方法研究了晶体中分子内作用力及分子间弱相互作用力, 发现 BMDNP 分子间及分子内部存在多种相互作用力, 一定程度上解释了 BMDNP 的低感度。

(3) 由于 BMDNP 拥有优良的机械感度及爆轰性能, 有望在含能材料领域作为炸药载体使用。

参考文献:

- [1] Dippold A A, Klapötke T M. Nitrogen-rich bis-1, 2, 4-triazoles—a comparative study of structural and energetic properties[J]. *Chemistry a European Journal*, 2012, 18(52): 16 742-16 753.
- [2] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Mayer P, et al. Salts of methylated 5-aminotriazoles with energetic anions[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(3): 1 007-1 019.
- [3] Klapötke T M, Krumm B, Martin F A, et al. New azidotriazoles: structurally interesting and extremely sensitive[J]. *Chemistry – An Asian Journal*, 2012, 7(1): 214-224.
- [4] Yin P, Zhang J, Mitchell L A, et al. 3, 6-dinitropyrazolo [4, 3-c] pyrazole-based multipurpose energetic materials through versatile N-functionalization strategies[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(41): 13 087-13 089.
- [5] Habraken C L, Janssen J. Pyrazoles. VIII. Rearrangement of N-nitropyrazoles. formation of 3-nitropyrazoles[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1971, 36(21): 3 081-3 084.
- [6] Biffin M E C, Brown D J, Porter Q N. A novel route from 4-methoxy-5-nitropyrimidine to 3-amino-4-nitropyrazole and pyrazolo [3, 4-b] pyrazine[J]. *Tetrahedron Letters*, 1967, 8(21): 2 029-2 031.
- [7] Schmidt R D, Lee G S, Pagoria P F, et al. Synthesis and properties of a new explosive, 4-amino-3, 5-dinitro-1H-pyrazole (LLM-116)[R]. Lawrence Livermore National Lab. (LLNL), Livermore, CA (United States), 2001.
- [8] Schmidt R D, Lee G S, Pagoria P F, et al. Synthesis of 4-amino-3, 5-dinitro-1H-pyrazole using vicarious nucleophilic substitution of hydrogen[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2001, 38(5): 1 227-1 230.
- [9] 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): 1 987-1 996.
- [10] Zong H H, Yao C, Sun C Q, et al. Structure and stability of aromatic nitrogen heterocycles used in the field of energetic materials[J]. *Molecules*, 2020, 25(14): 3 232.
- [11] Benz M, Klapötke T M, Stierstorfer J. Combining performance with thermal stability: synthesis and characterization of 5-(3, 5-dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-tetrazole and its energetic derivatives[J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2020, 646(16): 1 380-1 388.
- [12] Sheremetev A B, Korolev V L, Potemkin A A, et al. Oxygen-rich 1, 2, 4-triazolo [3, 4-d]-1, 2, 4-triazolo [3, 4-f] furazano [3, 4-b] pyrazines as energetic materials[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2016, 5(11): 1 388-1 397.
- [13] Feng X Q, Cao D L, Cui J L. Synthesis and thermal decomposition mechanism of the energetic compound 3, 5-dinitro-4-nitropyrazole[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(3): 288-296.
- [14] Fu W, Zhao B, Zhang M, et al. 3, 4-dinitro-1-(1 H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-amine (HANTP) and its salts: primary and

- secondary explosives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 5 044-5 054.
- [15] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. Synthesis of amino-and nitro-substituted heterocycles as insensitive energetic materials[R]. Lawrence Livermore National Lab.(LLNL), Livermore, CA (United States), 2001.
- [16] 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.
- [17] Zheng Y, Zhao X, Qi X, et al. Synthesis of 5-(1H-pyrazol-1-yl)-2H-tetrazole-derived energetic salts with high thermal stability and low sensitivity[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(2): 83-89.
- [18] Spackman P R, Turner M J, McKinnon J J, et al. CrystalExplorer: a program for hirshfeld surface analysis, visualization and quantitative analysis of molecular crystals[J]. *Journal of Applied Crystallography*, 2021, 54(3): 1 006-1 011.
- [19] Geng W J, Ma Q, Chen Y, et al. Structure-performance relationship in thermally stable energetic materials: tunable physical properties of benzopyridotetraazapentalene by incorporating amino groups, hydrogen bonding, and π - π interactions[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(3): 2 106-2 114.
- [20] Spackman M A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis[J]. *CrystEngComm*, 2009, 11(1): 19-32.
- [21] Ma Y, Zhang A, Xue X, et al. Crystal packing of impact-sensitive high-energy explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 6 101-6 114.
- [22] Tang Y, He C, Mitchell L A, et al. C-N bonded energetic biheterocyclic compounds with good detonation performance and high thermal stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3 879-3 885.
- [23] Zhang C, Xue X, Cao Y, et al. Intermolecular friction symbol derived from crystal information[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15(34): 6 837-6 844.
- [24] Lu T, Chen F. Multiwfn: A multifunctional wavefunction analyzer[J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(5): 580-592.
- [25] Ma Q, Zhang Z, Yang W, et al. Strategies for constructing melt-castable energetic materials: a critical review[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(1): 69-85.
- [26] Wingard L A, Guzmán P E, Johnson E C, et al. Synthesis of bis-Isoxazole-bis-methylene dinitrate: a potential nitrate plasticizer and melt-castable energetic material[J]. *ChemPlus-Chem*, 2017, 82(2): 195-198.
- [27] Chen F, Song S, Wang K, et al. Modifying polynitro benzene and pyrazine skeletons with flexible nitroethyl substituents towards new energetic melt-castable materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022(435): 135 053.