

文章编号: 1006-9941(2011)04-0377-03

3,4-二硝基吡唑合成与性能研究

汪莹磊, 姬月萍, 陈 斌, 汪 伟, 高福磊

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以吡唑为原料, 经 *N*-硝化、热重排、*C*-硝化等反应合成了 3,4-二硝基吡唑(DNP)。采用红外光谱、核磁共振、质谱及元素分析对其结构进行了鉴定; 同时, 改变加料方式的安全硝化工艺制备 *N*-硝基吡唑, 优化了 *C*-硝化反应条件, 确定 *C*-硝化的最佳反应条件为反应温度 55 ~ 60 °C, 3-硝基吡唑与硝酸摩尔比为 1 : 2, 反应时间 1 h, 总收率为 55%。

关键词: 有机化学; 3,4-二硝基吡唑; 合成; 硝化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.005

1 引 言

氮杂环类含能化合物具有较高生成焓、高密度以及对环境友好的特征, 近年来受到各国研究者的青睐。这些含氮化合物氮、氧原子的电负性高, 尤其氮杂芳环体系能形成类苯结构的大 π 键, 因而使其具有钝感、热稳定性好的性质^[1-3]。实验也证明, 多数高氮化合物对静电、摩擦和撞击钝感。因此, 很多研究者进行了含能氮杂环及其衍生物的一系列研究, 取得了许多有意义的结果^[4-8]。

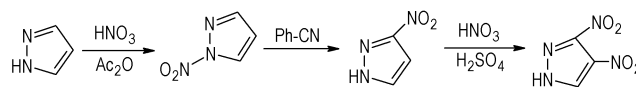
3,4-二硝基吡唑^[9-10](DNP) 是性能优异的氮杂环类含能化合物, 具有熔点低(91 ~ 92 °C)、氮含量高(35.44%)、氧平衡好(-30.33%)、密度高(1.81 g·cm⁻³)、爆速较高(8104 m·s⁻¹)等优点。2009年, 美国 Dr. David Price 等^[11] 研究人员发现 DNP 可作为一种优良的熔铸炸药载体, 用于混合炸药。理论计算表明^[10], DNP 与黑索今(RDX) 40 : 60 质量比混合, 爆速为 8690 m·s⁻¹, 与奥克托今(HMX) 30 : 70 质量比混合, 爆速为 9012 m·s⁻¹。但是, 国内未见关于 DNP 合成及应用的报道。

本实验以吡唑为原料, 经过 *N*-硝化、热重排、*C*-硝化等三步合成了目标化合物 DNP, 鉴定了其结构。同时, 通过改变 *N*-硝化工艺, 采用安全硝化制备了 *N*-硝基吡唑; 优化了 *C*-硝化反应条件, 大幅度提高了反应收率; 同时还研究了 DNP 的部分物化、爆轰性能; 为 DNP 公斤级及工业化研究提供了基础数据。

2 实验部分

2.1 合成原理

以吡唑为原料, 经 *N*-硝化、热重排、*C*-硝化等三步反应合成了题称化合物 DNP。反应路线见 Scheme 1。



Scheme 1

2.2 仪器与试剂

NEXUS870 型傅立叶变换红外光谱仪; AV500 型(500MHz) 超导核磁共振仪; GC-2010 型高效液相色谱仪; PE-2400 型元素分析仪; 5989 型质谱分析仪; DSC-60 型差示扫描光谱仪; 数字熔点仪 WRS-1B。

冰醋酸、醋酸酐、浓硫酸、苯腈、无水乙醚等试剂均为分析纯; 浓硝酸、吡唑为工业用品。

2.3 实 验

2.3.1 *N*-硝基吡唑的合成

50 g(0.735 mol) 吡唑溶于 140 mL 冰醋酸中, 待用。将 210 mL 乙酸酐加入反应瓶中, 冰浴冷却下, 滴加 37.5 mL 浓硝酸(温度控制 < 15 °C), 将配制好的吡唑-乙酸溶液滴入硝化剂中, 于室温(~25 °C) 反应 1 h, 反应液倒入碎冰中, 过滤, 冰水洗涤, 真空干燥得白色结晶固体 70.9 g, 收率 85.5%。m. p.: 90 ~ 91 °C(文献值^[5] 91 ~ 92 °C), 纯度 99.8%(HPLC)。

¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 8.65 (d, 1H, C5-H), 7.80 (s, 1H, C3-H), 6.71 (m, 1H, C4-H); IR (KBr, cm⁻¹): 1617, 1320 (N-NO₂); 元素分析 C₃H₃N₃O₂ (%), 实测值(理论值): C 31.84

收稿日期: 2010-09-15; 修回日期: 2010-11-17

作者简介: 汪莹磊(1983-), 男, 工程师, 从事含能材料合成研究。

e-mail: wyl-204@163.com

(31.86), H 2.64(2.65), N 36.69(37.17)。

2.3.2 3-硝基吡唑的合成

向 280 mL 苯腈中加入 30 g(0.265 mol) *N*-硝基吡唑, 搅拌至溶解, 升温至 175 ~ 180 °C, 保温 3.5 h, 反应后降至 50 ~ 60 °C, 加入 750 mL 正己烷使反应体系成为分散状态, 过滤, 干燥得白色结晶 27.8 g, 收率 92.67%。用水重结晶后 *m. p.*: 173 ~ 176 °C(文献值^[5] 173 ~ 175 °C), 纯度 99.5%(HPLC)。

¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 7.94(d, 1H, C5—H), 7.79(d, 1H, C4—H), 7.02(d, 1H, N—H); IR(KBr, cm⁻¹): 1557, 1353(C—NO₂); 3158(N—H); 元素分析(%), C₃H₃N₃O₂: 实测值(理论值) C 31.89(31.86), H 2.66(2.65), N 36.98(37.17)。

2.3.3 DNP 的合成

先将 4.5 g(0.04 mol) 3-硝基吡唑溶于 7.6 mL 浓硫酸。将 12 mL 浓硫酸加入反应瓶中, 冰-水浴冷却下, 滴加 3.5 mL(0.08 mol) 浓硝酸(温度控制 < 20 °C), 将配制好的 3-硝基吡唑-浓硫酸溶液滴入硝磺混酸中, 升温至 55 ~ 60 °C, 保温反应 1 h, 停止搅拌, 将反应液倒入碎冰中, 乙醚萃取, 冷水洗涤 5 次, 至水相 pH 约为 7 h, 干燥乙醚相, 过滤, 除去乙醚。真空干燥得白色结晶固体 70.9 g, 收率: 85.5%。*m. p.*: 90 ~ 91 °C(文献值^[9] 91 ~ 92 °C), 纯度 99.8%(HPLC)。

¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 9.135(s, 1H, —CH), 14.855(s, 1H, —NH); ¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 123.317(—5 位 C), 132.575(—4 位 C), 148.130(—3 位 C); IR(KBr, cm⁻¹): 1553, 1523, 1377, 1343(C—NO₂), 3148(C—H), 3303, 3267(N—H), 1491, 849, 741(吡唑环); MS(EI) *m/z*(%): 158(M⁺, 35.6); 元素分析(%), C₃H₂N₄O₄: 实测值(计算值) C 22.90(22.78), H 1.271(1.266), N 35.3(35.44)。

3 结果与讨论

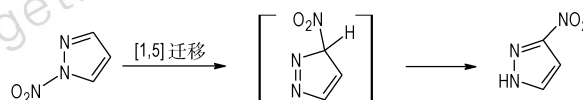
3.1 *N*-硝化反应

文献中所用的硝化方法是先将吡唑溶于冰乙酸中, 再滴加浓硝酸, 最后滴加乙酸酐。作者仿研了文献[5]方法, 但实验过程中发现滴加浓硝酸时, 反应瓶内形成大量白烟, 温度极难控制, 并且反应液容易结块, 温度分布不均匀, 安全性差。作者采用自行设计的加料方式, 避免了上述情况的发生, 提高了反应的安全性, 并将反应时间缩短为 1 h(文献[5] 2 h); 与文献[5]相比, 收率提高 15%。分析原因认为, 先配制硝化剂, 可以升高整个反应体系的冰点, 使反应液不宜结

冰, 形成均相体系, 缩短反应时间; 吡唑属碱性物质, 溶于乙酸再加入硝化剂中, 加大了反应的安全性。

3.2 热重排反应机理

由于 *N*-硝基吡唑含有 N—NO₂, N—NO₂ 的键能比 C—NO₂ 小, 易发生迁移或分解, 达到更为稳定的结构。根据重排反应机理: 首先是 1 位上的硝基进行分子内[1,3]迁移, 即硝基从 1 位迁移到 3 位, 形成相对比较稳定的结构。热重排机理如下。



3.3 *C*-硝化反应

3.3.1 反应温度对硝化收率的影响

选取硝磺混酸体积比为 1 : 2, 反应时间为 1 h, 考察了温度对 *C*-硝化反应收率的影响。结果见表 1。由表 1 可以看出, 随着温度的升高, 反应收率和纯度也随之升高, 当反应温度达到 55 ~ 60 °C 时, 反应收率最高达到 85.5%, 此时纯度为 99.8%。但是, 温度再升高, 收率反而略有下降, 可能是生成的产物 DNP 在高温强酸条件下稳定性差, 部分发生分解。导致收率下降。因此, 较佳反应温度为 55 ~ 60 °C。

3.3.2 料比对硝化收率的影响

选取反应温度为 55 ~ 60 °C, 反应时间为 1 h, 考察了料比对 *C*-硝化反应收率的影响。结果见表 2。由表 2 可以看出, 随着 3-硝基吡唑与浓硝酸摩尔比的增加, 反应收率和纯度都相应提高。当摩尔比为 1 : 2 时, 收率达到最大值, 为 85.5%, 但继续增加硝酸用量时, 纯度几乎不变, 收率却略有降低。因此, 3-硝基吡唑与浓硝酸的较佳比例为 1 : 2。

3.3.3 反应时间对硝化收率的影响

确定了反应温度为 55 ~ 60 °C, 3-硝基吡唑与浓硝酸的比例为 1 : 2, 考察了反应时间对 *C*-硝化反应收率的影响。结果见表 3。由表 3 可以看出, 随着反应时间的增加, 反应收率和纯度都相应提高。当反应时间为 1 h 时, 收率达到最大值, 为 85.5%, 但继续增加反应时间, 收率、纯度略有下降, 可能原因是随着反应时间的延长, DNP 在浓酸中不稳定, 可能失去一个硝基, 变成 3-硝基吡唑或 4-硝基吡唑, 导致 DNP 收率下降。取反应时间为 1.4 h 的样品, 通过气质联用, 发现有 1% 的杂质, 其分子量为 113, 分析杂质的质谱图, 可以看出, 该杂质是 3-硝基吡唑或 4-硝基吡唑。因此, 较佳反应时间为 1 h。

3.4 DNP 性能研究

3,4-二硝基吡唑(DNP)是多氮杂环含能化合物的典型代表, 与 TNT 相比, 具有诸多优点。两者相关

性能如表 4 所示。表 4 中数据表明, DNP 具有密度高、熔点低、爆速高等优点, 正是基于 DNP 熔点与 TNT 接近, 而能量密度高于 TNT, 可用蒸汽熔化加工的特点, 而成为一种优良的熔铸炸药载体候选物。

表 1 反应温度对收率的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on yield

temperature/°C	25~30	35~40	45~50	55~60	65~70	75~80
yield/%	65.1	71.2	75.2	85.5	79.2	75.8
purity/%	98.2	98.5	98.8	99.8	98.1	98

表 2 料比对收率的影响

Table 2 Effect of raw material ratio on yield

$n_{3\text{-nitro}}/n_{\text{HNO}_3}$	1:1	1:1.5	1:2	1:2.5	1:3
yield/%	50.2	70.5	85.5	85.3	82.4
purity/%	98.5	98.7	99.8	99.1	98.9

表 3 反应时间对收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield

reaction time/h	0.2	0.4	0.6	0.8	1	1.2	1.4	1.6
yield/%	22.3	35.6	50.7	70.4	85.5	83.2	83	81.2
purity/%	82.3	83.5	89.7	92.1	99.8	99.1	98.8	99

表 4 DNP 性能研究

Table 4 Properties of DNP

	DNP	TNT
nitrogen content/%	35.44 (Calculation)	14.09
oxygen balance/%	-30.33 (Calculation)	-73.96
melting point/°C	85~87 (Capillary Method)	80.9
T_p /°C	390.9 (DSC)	315.9
ρ /g·cm ⁻³	1.81 (density bottle method)	1.66
detonation velocity/m·s ⁻¹	8104 ^[8]	6856

4 结论

(1) 经 *N*-硝化、热重排、*C*-硝化等反应合成了 3,4-二硝基吡唑(DNP), 研究了反应温度、料比、时间

等对硝化反应收率的影响, 确定较佳反应条件为: 反应温度 55~60 °C, 3-硝基吡唑与浓硝酸的物质的量之比为 1:2, 反应时间 1 h, 总收率为 55%。

(2) 测试了 DNP 的密度、熔点等性能, 结果表明, DNP 具有熔点较低、密度较高、爆速较高等优点, 有望作为一种优良的熔铸炸药载体用于混合炸药研制中。

参考文献:

- [1] Lebedev V P, Matyushim Yu N, Inolemtcev Ya D. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles[C]//Int. ICT Conference on Energetic Materials. Russia. 1998;180.
- [2] Hiskey M A, Havez D C, Darrenl N. Preparation of 3,3-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine). US6342589[P], 2002.
- [3] Mitchell A R, Coburn M D, Schmidt R D, et al. Advances in the chemical conversion of surplus energetic materials to higher value products[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(2): 205-217.
- [4] Rich S F, Simpson R L. The unusual stability of TATB: A Review of the scientific literature. LLNL UCRL-LR-103683[R]. 1990.
- [5] Janssen J M, Koeners H J, Kruse C G et al. The Preparation of 3(5)-Nitropyrazoles by Thermal Rearrangement of *N*-Nitropyrazoles[J]. *J of Org Chem*, 1973, 38(10): 1777-1782.
- [6] 王宏社, 杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 196-199.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in Synthesis and Properties of Nitrogen-rich Compounds[J]. *Chinese Journal of energetic materials(Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196-199.
- [7] 宋磊, 王建龙, 李永祥, 等. 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的合成及表征[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 531-533.
SONG Lei, WANG Jian-long, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of energetic materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 531-533.
- [8] 汪营磊, 张志忠, 王伯周, 等. 3,5-二硝基吡唑合成研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 574-576.
WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Study on the synthesis of 3,5-dinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of energetic materials(Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 574-576.
- [9] Janssen J M, Habraken C L. The Formation of 3-Nitropyrazoles[J]. *J Org Chem*, 1971, 36(21): 3081-3084.
- [10] Reddy D, Surapaneni C R, Nathaniel G et al. Melt-cast explosive material. US7304164B1[P], 2007.
- [11] Price D D, Morris D J. Synthesis of new energetic melt-pour candidates[C]//2010 Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium Holston, 2009: 50.

Improved Synthesis of 3,4-Dinitropyrazole

WANG Ying-lei, JI Yue-ping, CHEN Bin, WANG Wei, GAO Fu-lei

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3,4-dinitropyrazole(DNP) was synthesized from pyrazole via *N*-nitration, rearrangement and *C*-nitration. *N*-nitration was improved for a safe synthesis of *N*-nitropyrazole and carried out by addition of pyrazole/acetic acid solution into nitric acid/acetic anhydride mixture. In addition, *C*-nitration conditions were optimized as follows: molar ratio of 3-nitropyrazole/nitric acid 1/2, nitration temperature 55-60 °C, time 1 h. DNP's total yield could be up to 55%, and purity 99%. The structures of the intermediate and the product were confirmed by IR, NMR, MS and element analysis.

Key words: organic chemistry; 3,4-dinitropyrazole; synthesis; nitration

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.005