

文章编号: 1006-9941(2016)06-0618-03

N₂O₅/发烟硫酸体系一步法合成 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑

吴霏, 李永祥, 郝彩丽, 薛梅, 王建龙, 曹端林

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 以 1-甲基吡唑(1-MP)为原料, N₂O₅-发烟硫酸体系作为硝化剂, 一步法硝化合成 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP), 并采用红外光谱、核磁共振、元素分析和质谱表征了其结构。研究了 N₂O₅质量分数、1-MP 与 N₂O₅摩尔比、反应温度和时间对 MTNP 产率的影响, 并确定了最佳反应条件为: N₂O₅质量分数 20%, $n(1-MP) : n(N_2O_5) = 1 : 5$, 温度为 165 °C, 反应时间 1.5 h, 该条件下 MTNP 收率达 60.32%。

关键词: 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP); N₂O₅; 硝化; 20%发烟硫酸

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.019

1 引言

新型氮杂环化合物^[1-2]的合成主要是为了寻找爆炸性能高、感度低、热安定性好的化合物, 硝基氮杂环化合物是其中的重要代表, 国内外对其进行了大量的研究^[3-8], 并合成了一系列新型低感高能炸药, 如近年来成为含能材料领域研究热点的硝基吡唑类化合物。1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)是硝基吡唑类化合物衍生物, 它是一种高能钝感^[9]低熔点炸药, 爆轰性能与 RDX 相当, 感度与 B 炸药接近^[9-11], 是潜在的含能材料候选物质。

Ravi^[9-11]等采用碘代法、硝磺混酸法和硝酸铋蒙脱石催化等方法合成得到了 MTNP, 李雅津^[12]等人借鉴 Ravi 的碘代法制备出 MTNP, 郭俊玲^[13]等人用 1-甲基吡唑(1-MP)、发烟硫酸、硝酸为原料一步法合成出了 MTNP。但目前已有的合成方法存在产率均较低(最高仅为 15.2%^[13]), 反应时间较长的问题(最短仍需 6 h^[13])。

由于 N₂O₅/发烟硫酸体系硝化能力强, 发烟硫酸高温下蒸发出 SO₃后形成的浓硫酸沸点高, 体系中氮氧化物以 NO₂⁺形式存在^[14], 不易从体系中分离出来, 适宜作为高温硝化剂。基于此, 本研究采用 N₂O₅-发烟硫酸体系对 1-MP 进行硝化, 合成 MTNP, 并采用红外光谱、核磁共振、元素分析和质谱对其进行了表征,

研究了 N₂O₅质量分数、1-MP 与 N₂O₅摩尔比、反应温度和时间对 MTNP 产率的影响, 并获得了最优合成条件, 以期改善已有的 MTNP 合成方法存在的问题。

2 实验部分

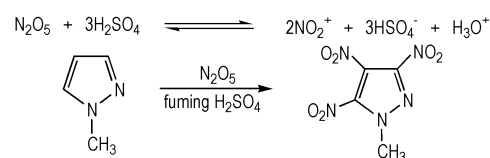
2.1 试剂与仪器

仪器: X-4 型数字显示熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司; FTIR-7600S 红外光谱仪(KBr 压片), 天津分析仪器厂; Bruker-400MHz 核磁共振仪, 瑞士; Elementar-Vario MICRO CUBE 型元素分析仪, 德国elementar公司; Micromass GCT EI 质谱仪, 美国Waters公司; 高效液相色谱仪 P230 型, 大连伊利特分析仪器厂。

试剂: 1-甲基吡唑, 常州市武进康达化工有限公司; N₂O₅, 自制; 20%发烟硫酸, 北京市李遂化工厂; 乙醚, 天津市申太化学试剂有限公司; 苯, 天津市光复科技发展有限公司; 正己烷, 广东西陇化工股份有限公司, 以上试剂均为分析纯。

2.2 合成路线

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

2.3 实验过程

称取 20%发烟硫酸 13.72 g 加入四口烧瓶中, 置冰浴内并开启搅拌, 称取 3.90 g N₂O₅ 加入到发烟硫酸中, 立即产生红棕色气体。待 N₂O₅ 全部溶解后发

收稿日期: 2015-11-10; 修回日期: 2016-01-15

作者简介: 吴霏(1988-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料及精细化学品的合成。e-mail: 976663233@qq.com

通信联系人: 李永祥(1964-), 男, 教授, 主要从事含能材料应用及其研究。e-mail: liyongxiang@nuc.edu.cn

烟硫酸增重约 3.43 g, 溶液呈暗红色。常温下缓慢将 0.52 g 1-MP 加入到已配好的 N₂O₅-20% 发烟硫酸溶液, 温度控制在 35~40 °C 即可。油浴升温至 165 °C, 反应 1.5 h 后降温至室温。将反应液加入到纯冰中, 并用玻璃棒搅拌, 冰开始融化, 冰水呈蓝色, 上层漂浮白色棉絮状固体, 为 MTNP, 过滤烘干后得到白色固体 0.75 g。用乙醚萃取, 萃取相用苯-正己烷重结晶, 有淡黄色晶体析出, 质量约 0.08 g, 共计 0.83 g, 产率 60.32%, 经高效液相色谱仪检测白色固体产物纯度 99.60%。

m. p.: 90~92 °C. ¹H NMR (Acetone-*d*₆): 4.46 (s, 3 H); ¹³C NMR (Acetone-*d*₆): 42.57 (CH₃), 122.9 (C4), 138.31 (C3), 142.05 (C5); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2879 (—CH₃), 1575.5, 1329 (—NO₂); 元素分析 (C₄H₃N₅O₆, %), 实测值: N, 31.97; C, 21.76; H, 1.46; 计算值: N, 32.26; C, 22.12; H, 1.38. MS (EI) *m/z*: 218(M+1)⁺, 217(M⁺), 172(M+1-NO₂)⁺。

3 反应条件对 MTNP 产率的影响

3.1 不同质量分数的 N₂O₅-发烟硫酸溶液对 MTNP 产率的影响

分别配制 N₂O₅ 质量分数为 5%, 10%, 15%, 20%, 25% 的 N₂O₅-20% 发烟硫酸溶液, 用 0.5 g (0.0061 mol) 的 1-MP 与 100 g 溶液 (N₂O₅ 过量) 在 165 °C 反应 1.5 h。得到 MTNP 产率如图 1 所示。由图 1 可知, 质量分数为 5% 的溶液体系无任何产物生成, 随着 NO₂ 质量分数增加至 20%, 产率达到最大。反应液由暗红色缓慢变成浅黄色透明液体, 反应过程平稳, 而当 N₂O₅ 质量分数大于 25% 时, 混合溶液在高温下产生大量红棕色气体。这可能是由于 N₂O₅ 质量分数低时, 溶液体系中 NO₂⁺ 浓度^[14] 不足, 无法进行硝化; 质量分数过高时, 氮氧化物气体从体系中分离出来, 造成原料浪费。故最优 N₂O₅ 质量分数为 20%。

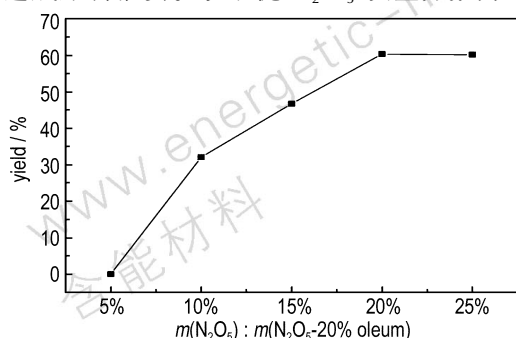


图 1 N₂O₅ 质量分数对 MTNP 产率的影响

Fig. 1 Influence of mass fraction of N₂O₅ in oleum on the yield of MTNP

3.2 1-MP 与 N₂O₅ 摩尔比对 MTNP 产率的影响

将 0.5 g (0.0061 mol) 的 1-MP 加入到不同质量的 20% N₂O₅-20% 发烟硫酸混合溶液中, 使 1-MP 与 N₂O₅ 摩尔比分别为 1:3, 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, MTNP 收率如图 2 所示。由图 2 可知, 随 1-MP 与 N₂O₅ 摩尔比减小, 产率逐渐增加, 在 1:5 时产率最大 (60.32%), 随后保持不变, 故 *n*(1-MP) : *n*(N₂O₅) = 1:5 最优。

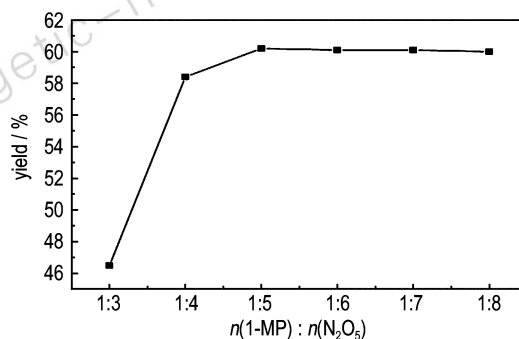


图 2 1-MP 与 N₂O₅ 摩尔比对 MTNP 产率的影响

Fig. 2 Influence of molar ratio of 1-MP to N₂O₅ on the yield of MTNP

3.3 反应温度对 MTNP 产率的影响

将 0.5 g (0.0061 mol) 的 1-MP 加入到质量为 16.5 g 的 20% N₂O₅-20% 发烟硫酸溶液中, 分别在 155, 160, 165, 170 °C 和 175 °C 条件下进行反应 1.5 h, 产物产率见表 1。由表 1 可知, 反应温度低于 155 °C 无目标产物生成, 可能是由于低温条件下反应物反应所需能量不足造成的。反应温度超过 170 °C, 产生红棕色气体, 这是由于反应体系高温下分解成红棕色气体氮氧化物, 致使 NO₂⁺ 浓度降低, 降低了硝化能力。因此, 165 °C 为最佳反应温度。

表 1 反应温度对反应结果的影响

Table 1 Influence of temperature on the yield of MTNP

temperature / °C	yield / %	phenomenon
155	0	no
160	45.56	no
165	60.32	no
170	58.64	reddish brown gas
175	40.32	reddish brown gas

3.4 反应时间对 MTNP 产率的影响

165 °C, 将 0.50 g (0.0061 mol) 1-MP 加入到质量为 16.5 g 的 20% N₂O₅-20% 发烟硫酸溶液中, 反应时间分别为 0.5, 1.0, 1.5, 2.0, 2.5 h, 结果见图 3。由图 3 可以看出, 随着反应时间的延长, MTNP 收率增大, 在 1.5 h 时达到最大值 (60.32%), 再延长反应时间, 产率基本不变, 因此, 最优的反应时间为 1.5 h。

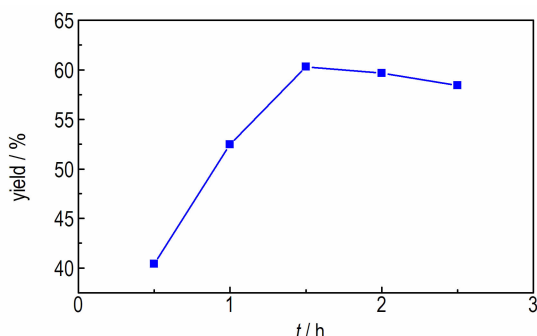


图3 反应时间对反应结果的影响

Fig.3 Influence of reaction time on the yield of MTNP

4 结论

(1) 采用 N_2O_5 -20% 发烟硫酸体系硝化 1-MP 一步法合成了钝感单质炸药 MTNP, 收率 60.32%。

(2) 确定了最佳反应条件: 发烟硫酸溶液中, N_2O_5 质量分数 20%, 反应温度 165 °C, $n(1-MP) : n(N_2O_5) = 1 : 5$, 反应时间 1.5 h。在此条件下 MTNP 收率为 60.32%, 产物纯度 99.6%。本方法与硝磺混酸法或者碘代法相比, 反应过程平稳, 少有红棕色氮氧化废气生成。

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] 阳世清, 徐松林, 雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 475-480.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-480.
- [3] Smolin E M, Lorenee R. The chemistry of heterocyclic compounds (s-triazines and derivatives)[M]. New York: Interscience Publishers Inc, 1959: 347-348.
- [4] 仪建红, 胡双启, 刘胜男, 等. 硝基吡唑类衍生物的结构和爆轰性能的理论研究[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 252-256.
YI Jian-hong, HU Shuang-qi, LIU Sheng-nan, et al. Theoretical study on structures and detonation performances for nitro derivatives

- of pyrazole by density functional theory[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 252-256.
- [5] 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.
- [6] 曾贵玉, 聂福德, 刘晓东, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 的研究进展[J]. 含能材料, 2000, 8(3): 130-134.
ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Xiao-dong, et al. The developments of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)* 2000, 8(3): 130-134.
- [7] 黄明, 李洪珍, 董海山, 等. 咪唑类含能材料合成进展[J]. 含能材料, 2004, 12(z1): 73-78.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, DONG Hai-shan, et al. Development of furazan energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(z1): 73-78.
- [8] 张飞飞, 周成合, 颜建平, 等. 咪唑类化合物研究新进展[J]. 有机化学, 2010, 30(6): 783-796.
ZHANG Fei-fei, ZHOU Cheng-he, YAN Jian-ping, et al. New progress of researches in carbazole compounds[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 30(6): 783-796.
- [9] Ravi P, Tewari S P. Facile and environmentally friendly synthesis of nitropyrazoles using montmorillonite K-10 impregnated with osmium nitrate[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19: 37-41.
- [10] Ravi P, Koti R C, Saikia A K, et al. Nitrodeiodination of polyiodopyrazoles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37: 167-171.
- [11] Ravi P, Grish G M, Sikder A K, et al. Thermal decomposition kinetics of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole[J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 528: 53-57.
- [12] 李雅津, 曹端林, 李永祥, 等. 1-甲基-3,4,5-三硝基咪唑的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 28-30.
LI Ya-jin, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazoles[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 28-30.
- [13] 郭俊玲, 李永祥, 王建龙, 等. 1-甲基-3,4,5-三硝基咪唑的一步法合成及热性能研究[J]. 含能材料, 2015, 23(7): 304-306.
GUO Jun-ling, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. One-step synthesis and thermal behavior of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(7): 304-306.
- [14] 孙荣康. 硝基化合物炸药化学与工艺学[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1992: 30.
SUN Rong-kang. The nitro compound explosive chemistry and technology[M]. Beijing: The Publish of Weapon Industry, 1992: 30.

One Step Synthesis of MTNP with N_2O_5 /Oleum System

WU Fei, LI Yong-xiang, HAO Cai-li, XUE Mei, WANG Jian-long, CAO Duan-lin

(Chemical and Environment Engineering, School of the North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP) was synthesized by one-step method using 1-methylprazole(1-MP) as raw materials and N_2O_5 -oleum(20%) as nitrating agent. Its structure was characterized by IR, NMR, elemental analysis and MS. In addition, the influences of the mass fraction of N_2O_5 , molar ratio of 1-MP and N_2O_5 , reaction temperature and time on MTNP yield were studied. The optimum reaction conditions were obtained as; mass fraction of N_2O_5 20%, $n(1-MP) : n(N_2O_5) = 1 : 5$, reaction temperature 165 °C and reaction time 1.5 h, respectively. Under such conditions, the yield of MTNP can reach up to 60.32%.

Key words: 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP); N_2O_5 ; nitration; 20% oleum

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.019