

文章编号: 1006-9941(2016)10-0965-04

3,4-二硝基吡唑的晶体结构

尹磊, 张至斌, 张建国, 殷昕

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 为了获得不含溶剂的 3,4-二硝基吡唑(DNP)单晶结构,以吡唑为原料,用三步法合成了 DNP。以乙醚为溶剂,用溶剂蒸发法培养得到纯的 DNP 单晶。用 X-射线单晶衍射仪测定了其单晶结构,结果表明,DNP 的单晶结构属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数为 $a=9.9801(8) \text{ \AA}$, $b=11.9959(9) \text{ \AA}$, $c=9.7192(7) \text{ \AA}$, $\beta=94.232(1)^\circ$, $V=1160.41(15) \text{ \AA}^3$, $Z=8$, $F(000)=640$, $D_c=1.80969 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。大量分子间氢键作用的存在及 DNP 分子间存在的 π - π 堆积作用,使 DNP 分子稳定地存在。

关键词: 3,4-二硝基吡唑(DNP); 含能化合物; 单晶结构

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.007

1 引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)从 1863 年首次合成以来,被广泛应用于军事工业。虽然 TNT 的合成工艺十分成熟、成本也相对低廉,但是 TNT 装药密度过低、爆轰性能不理想、长储时会渗油、生产过程中会产生“红水”^[1-3]等固有的缺陷无法解决,不能满足当前的需求。因此,世界各国的含能材料工作者都在积极探索能够代替 TNT 的新型熔铸炸药载体。在寻找 TNT 替代物的过程中,研究者们发现了数种具有类似性能的高能钝感含能化合物。如,2,4-二硝基茴香醚(DNAN)、3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)、3,4-二硝基吡唑(DNP)等^[4-5]。其中,DNAN 的钝感性能好,但是爆轰性能太差;DNTF 能量密度高,但是熔点太高且熔铸时容易挥发;TNAZ 稳定性高、爆轰性能好,但是成本太高难以量产;MTNI 熔铸性能优异、能量密度高,但是合成路线复杂,成本居高不下^[3]。

3,4-二硝基吡唑(DNP),熔点 $85 \sim 86 \text{ }^\circ\text{C}$ (通过 WRS-1B 熔点仪测定),与 TNT 相近,熔铸性能优良;通

过 X-射线单晶衍射仪测定计算的密度为 $1.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 大于 TNT 的 $1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; 理论预测的爆速为 $8104 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 远高于 TNT 的 $6900 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$; 其实测的 H_{50} 为 67.4 cm , 大于 TNT 的 59 cm ^[6], 所以它比 TNT 更加钝感; 而且, DNP 可用价格低廉的吡唑作原料, 使用简便易行的三步法(吡唑的硝化、N-硝基吡唑的热重排、3-硝基吡唑的硝化)来合成^[5]。由此可知, DNP 是一种价格低廉、性能优良的有发展前景的新型高能钝感熔铸炸药载体。但是, 国内外关于 DNP 的报道仍然比较少, 仅见李永祥^[7]关于含有溶剂苯分子的 DNP 的晶体结构的相关研究。为了得到 DNP 的不含溶剂的单晶结构, 本研究通过 N-硝化、硝基热重排、二次硝化三步法合成了 3,4-二硝基吡唑(DNP)。缓慢蒸发用于培养晶体的乙醚溶剂培养得到了 3,4-二硝基吡唑的单晶, 用 X-射线单晶衍射分析测定了其单晶结构。

2 实验

2.1 实验仪器及试剂

吡唑、冰醋酸、乙酸酐、浓硫酸、发烟硝酸、氯化钠、苯甲腈、石油醚、乙醚为分析纯, 购自于国药集团化学试剂有限公司。

XRD 单晶衍射采用 Bruker SMART 1000 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪、上海精密科学仪器有限公司的 WRS-1B 熔点仪。

2.2 合成制备 DNP

3,4-二硝基吡唑(DNP)的合成制备步骤主要参

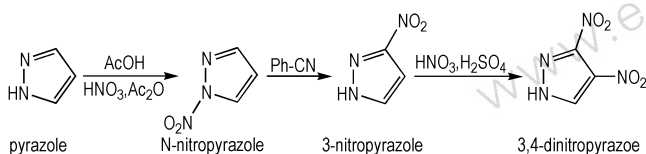
收稿日期: 2016-03-03; 修回日期: 2016-03-29

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室基金资助(YBKT16-04)

作者简介: 尹磊(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事于含能材料的合成以及性能研究工作。e-mail: yinleizyyl@163.com

通信联系人: 张建国(1974-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事于含能材料的理论与应用研究工作。e-mail: zjgbit@bit.edu.cn

照文献[8], 经过 *N*-硝化、硝基热重排、3-硝基吡唑的硝化的三步法进行合成, 制备得到 DNP 晶体, 合成路线如 Scheme 1 所示。第一步, *N*-硝化所用硝化剂为发烟硝酸与乙酸酐的混合溶液, 其体积比为 4 : 21, 先将吡唑溶于乙酸中, 再滴加硝化剂硝化; 第二步, 热重排选用苯甲腈做溶剂, 在苯甲腈中煮沸反应 3.5 h, *N*-硝基吡唑就通过 [1, 5]- δ 迁移重排为 3-硝基吡唑^[8]; 第三步, 二次硝化选用硝化能力较强的硝硫混酸, 3-硝基吡唑在加热条件下的硝硫混酸中直接被硝化为 3, 4-二硝基吡唑。



Scheme 1 DNP's three-step synthesis method

第一步硝化与第三步硝化所使用的硝化剂不同, 若第一步使用硝化能力较强的硝化剂如硝硫混酸, 就会生成 4-硝基吡唑而不是 *N*-硝基吡唑^[6-8], 而 4-硝基吡唑的进一步硝化存在困难, 所以第一步使用硝化能力较弱的乙酸酐——发烟硝酸硝化^[9]体系; 第三步之所以使用硝硫混酸进行硝化, 是因为吡唑环上引入一个硝基之后, 硝基基团明显的拉电子效应使得吡唑环上的电子云密度显著降低, 就抑制了再硝化反应^[10], 所以需要使用硝化能力更强的硝化试剂。

第三步反应后, 将反应液倒入到碎冰中, 再用乙醚进行萃取, 接着用饱和食盐水对乙醚相进行清洗, 直至食盐水相无明显酸性。然后再加入无水硫酸镁, 搅拌后封口静置 3 h, 过滤, 自然挥发, 就能够得到不含任何其他溶剂的 DNP 单晶。

3 DNP 的单晶结构表征与分析

选取尺寸为 0.47 mm×0.45 mm×0.41 mm 的单晶, 将其置于 Bruker SMART 1000 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪上, 以 φ 和 ω 的扫描方式, 在 298(2) K 的温度下以石墨单色化的 Mo K_{α} 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 为衍射源, 在 $2.66^{\circ} \leq \theta \leq 25.02^{\circ}$ 的范围内收集了 5528 个衍射点, 其中有独立衍射点 2050 个 ($R_{\text{int}} = 0.0499$)。所有参数经 L_p 因子和经验吸收校正, 晶体结构的解析和优化使用 SHELXL-97 程序完成。主要原子坐标由直接法求得, 其它原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。用全矩阵最小二乘法对非氢原子进行结

构优化, 用全矩阵最小二乘法和几何参数法对氢原子坐标进行结构优化。

表 1 DNP 的晶体学数据

Table 1 The crystallography data of DNP

item	value
empiric formula	$\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4$
formula mass	158.09
temperature/K	298(2)
wavelength/ \AA	0.71073
crystal system	monoclinic
space-group	$P2_1/c$
$a/\text{\AA}$	9.9801(8)
$b/\text{\AA}$	11.9959(9)
$c/\text{\AA}$	9.7192(7)
$\beta/(\text{^\circ})$	94.232(1)
cell volume/ \AA^3	1160.41(15)
Z	8
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.80969
$F(000)$	640
$R_1, \omega R_2$ (all data)	0.1012, 0.1377
$h/k/l$	-11 ~ 11 / -14 ~ 10 / -10 ~ 11
reflection collected	5528
reflection unique (R_{int})	2050(0.0499)
$\theta/(\text{^\circ})$	2.66 ~ 25.02
$R_1, \omega R_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0504, 0.1146
data/restraints/parameters	2050/0/199

结晶后的 DNP 为略带淡黄色的块状晶体, 其分子结构如图 1 所示, 晶胞堆积图如图 2 所示。部分键长、键角以及氢键数据分别列于表 2 ~ 表 4 中。由表 2 可看出, DNP 中吡唑环的键长都在 1.35 \AA 左右, 说明键长趋于平均化, 与吡唑的芳香性一致; 由表 3 数据可知, DNP 中吡唑环的键角, 各键角也接近于 108° , 表明 DNP 中吡唑环上各原子共平面。

表 2 DNP 的键长

Table 2 The bond lengths of DNP

bond	length/ \AA	bond	length/ \AA
N(1)—C(3)	1.316(3)	N(6)—C(4)	1.311(3)
N(1)—N(2)	1.350(3)	N(7)—O(6)	1.197(3)
N(1)—H(1)	0.8600	N(7)—O(5)	1.197(3)
N(2)—C(1)	1.309(3)	N(7)—C(4)	1.453(3)
N(3)—O(1)	1.188(3)	N(8)—O(7)	1.213(3)
N(3)—O(2)	1.207(3)	N(8)—O(8)	1.222(3)
N(3)—C(1)	1.456(3)	N(8)—C(5)	1.418(3)
N(4)—O(3)	1.208(3)	C(1)—C(2)	1.383(3)
N(4)—O(4)	1.224(3)	C(2)—C(3)	1.372(4)
N(4)—C(2)	1.412(3)	C(3)—H(3)	0.9300
N(5)—C(6)	1.312(3)	C(4)—C(5)	1.385(3)
N(5)—N(6)	1.350(3)	C(5)—C(6)	1.370(3)
N(5)—H(5)	0.8600	C(6)—H(6)	0.9300

表 3 DNP 的键角

Table 3 The bond angle of DNP

bond	angle/(°)	bond	angle(°)
C(3)—N(1)—N(2)	114.1(2)	O(8)—N(8)—C(5)	118.4(2)
C(3)—N(1)—H(1)	122.9	N(2)—C(1)—C(2)	112.3(2)
N(2)—N(1)—H(1)	122.9	N(2)—C(1)—N(3)	118.9(2)
C(1)—N(2)—N(1)	103.1(2)	C(2)—C(1)—N(3)	128.8(2)
O(1)—N(3)—O(2)	125.9(3)	C(3)—C(2)—C(1)	105.0(2)
O(1)—N(3)—C(1)	117.5(3)	C(3)—C(2)—N(4)	127.9(2)
O(2)—N(3)—C(1)	116.6(3)	C(1)—C(2)—N(4)	127.2(2)
O(3)—N(4)—O(4)	123.5(2)	N(1)—C(3)—C(2)	105.5(2)
O(3)—N(4)—C(2)	118.2(2)	N(1)—C(3)—H(3)	127.2
O(4)—N(4)—C(2)	118.3(2)	C(2)—C(3)—H(3)	127.2
C(6)—N(5)—N(6)	114.3(2)	N(6)—C(4)—C(5)	112.1(2)
C(6)—N(5)—H(5)	122.9	N(6)—C(4)—N(7)	118.8(2)
N(6)—N(5)—H(5)	122.9	C(5)—C(4)—N(7)	129.0(2)
C(4)—N(6)—N(5)	103.0(2)	C(6)—C(5)—C(4)	105.0(2)
O(6)—N(7)—O(5)	125.1(3)	C(6)—C(5)—N(8)	127.3(2)
O(6)—N(7)—C(4)	117.8(3)	C(4)—C(5)—N(8)	127.7(2)
O(5)—N(7)—C(4)	117.1(3)	N(5)—C(6)—C(5)	105.6(2)
O(7)—N(8)—O(8)	124.4(2)	N(5)—C(6)—H(6)	127.2
O(7)—N(8)—C(5)	117.2(2)	C(5)—C(6)—H(6)	127.2

表 4 DNP 的氢键键长及键角

Table 4 Hydrogen bond length and angle of DNP

D—H...A	d(D—H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	∠DHA /(°)
N(1)—H(1)...O(4)#1	0.860	2.152	2.961	156.48
N(1)—H(1)...N(6)#2	0.860	2.533	3.059	120.31
N(5)—H(5)...O(8)#3	0.860	2.264	3.068	155.65
N(5)—H(5)...N(2)#4	0.860	2.502	3.022	119.64

Note: #1: $-x+1, y-1/2, -z+3/2$; #2: $-x+1, y-1/2, -z+3/2$;

#3: $-x, y+1/2, -z+1/2$; #4: $-x+1, y+1/2, -z+3/2$.

从表 4 的氢键数据中可以判断, DNP 存在分子间及分子内的氢键作用。由图 2 可知, 分子内氢键主要是 N 和 H 与临近 O 原子的氢键作用, 而分子间氢键则主要是 N 和 H 与临近 N 原子之间的氢键作用。氢键作用能够提高 DNP 的稳定性与安全性^[12]。再通过观察图 3 中的 DNP 分子间的片层结构, 以及 DNP 分子排布的有序性可以得知: 与带有芳香性的吡唑分子相似, DNP 分子之间可能存在比较强烈的 π - π 堆积作用。图 3 中 DNP 分子的片层结构排布表明, 这种 π - π 堆积属于偏移堆积, 而 DNP 分子上吡唑环引入的两个强吸电子基团——硝基, 有利于保持这种堆积构型的稳定。这种分子间的作用力有利于 DNP 更加稳定地存在^[6], 使得 DNP 的晶体密度更大、感度也更低。

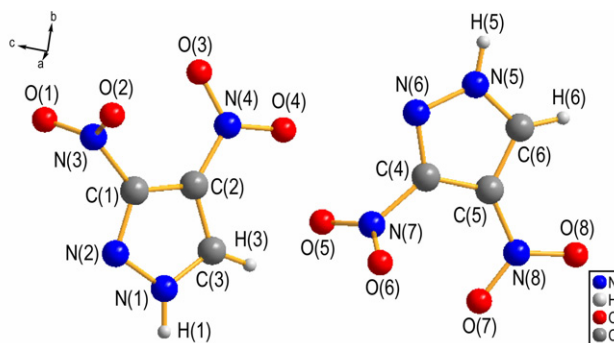


图 1 DNP 的晶体结构图

Fig. 1 Crystal structure of DNP

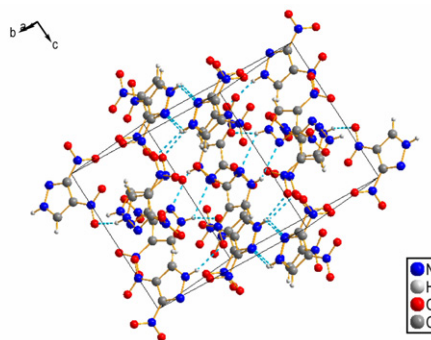


图 2 DNP 的氢键作用图

Fig. 2 The hydrogen-bond interaction of DNP

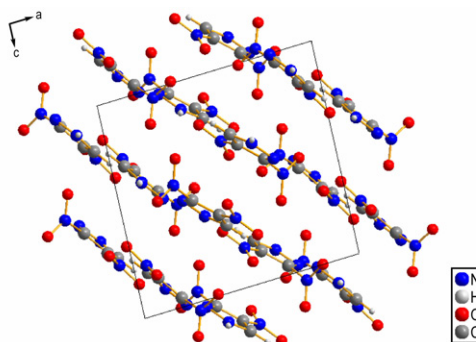


图 3 DNP 的三维堆积图

Fig. 3 The 3-dimension packing diagram of DNP

4 结论

本研究以吡唑为原料, 以乙醚作为溶剂, 首次合成并培养得到了 3,4-二硝基吡唑 (DNP) 的单晶。使用 X 射线单晶衍射仪测得其单晶结构。DNP 的晶体结构研究结果表明, 3,4-二硝基吡唑的晶体结构属于单斜晶系, 空间点群为 $P2_1/c$, 同时, 3,4-二硝基吡唑存在大量的分子间氢键作用以及 π - π 堆积作用, 使得 DNP 分子能够稳定地存在。

参考文献:

- [1] Ernst V, Klapötke T H, Stierstorfer J. Alkali salts of 5-aminotetrazole—structures and properties [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2007, 633: 879–887.
- [2] 杜闪. 3,4-二硝基吡唑的合成及其性能研究[M]. 太原, 中北大学, 2012.
DU Shan. Study on Synthesis and Properties of 3,4-Dinitropyrazole [M]. North University of China, M. Sc. Dissertation. 2012.
- [3] 田新. 3,4-二硝基吡唑合成及性能研究[D]. 绵阳, 中国工程物理研究院, 2012.
TIAN Xin. The study of 3,4-dinitropyrazole's synthesis and properties [D]. China Academy Of Engineering Physics, M. Sc. Dissertation, 2012.
- [4] 蒋秋黎, 王浩, 罗一鸣, 等. 3,4-二硝基吡唑的热行为及其与某些炸药组分的相容性[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 297–300.
JIANG Qiu-li, WANG Hao, LUO Yi-ming, et al. Thermal behaviors of 3,4-dinitropyrazole and its compatibility with some explosive component materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 297–300.
- [5] Singh R P, Verma R D, Meshri D T, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45: 3584–3601.
- [6] GAO Hai-xiang, Shreeve J M. Azole-based energetic salts [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 7377–7436.
- [7] LI Yong-xiang, DU Shan, WANG Jian-long. 3,4-Dinitro-1H-pyrazole benzene 0.25-solvate [J]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2011, 67: 1369.
- [8] 汪营磊, 姬月萍, 陈斌, 等. 3,4-二硝基吡唑的合成及性能研究[J]. 含能材料, 2011, 19(4): 377–379.
WANG Yin-lei, JI Yue-ping, CHEN Bin, et al. Improved synthesis of 3,4-dinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(4): 377–379.
- [9] Janssen J W A M, Habraken L C, Louw R. On the mechanism of the thermal N-nitropyrazole rearrangement evidence for a [1,5] sigmatropic nitro migration [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1976, 45(11): 1758–1762.
- [10] Janssen J W A M, Habraken L C. Rearrangement of N-nitropyrazoles [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1971, 36(21): 3081–3084.
- [11] Janssen J W A M, Habraken L C, Koeners H J. The preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(10): 1777–1782.
- [12] Klapötke T H, Sabaté C M. Bistetrazoles: nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20: 3629–3637.

Crystal Structure of 3,4-Dinitropyrazole

YIN Lei, ZHANG Zhi-bin, ZHANG Jian-guo, YIN Xin

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: To obtain the solvent-free single crystal of 3,4-dinitropyrazole (DNP) structure, DNP was synthesized by a 3-step method using pyrazole as raw material. The single crystal of DNP was cultured by solvent evaporation method using ether as solvent. Its single crystal structure was determined by a X-ray single-crystal diffractometer. Results show that the crystal is monoclinic, space group is $P2_1/c$, with cell parameters of $a=9.9801(8)\text{Å}$, $b=11.9959(9)\text{Å}$, $c=9.7192(7)\text{Å}$, $\beta=94.232(1)^\circ$, $V=1160.41(15)\text{Å}^3$, $F(000)=640$, $Z=8$, $D_c=1.80969\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. The existence of numerous intermolecular hydrogen bonds and the π - π stacking interaction existed between the DNP molecules make the DNP molecules stably exist.

Key words: 3,4-dinitropyrazole; energetic compound; single crystal structure

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.10.007