

文章编号: 1006-9941(2016)11-1121-10

3,4,5-三硝基吡唑及其衍生物的研究进展

吴军鹏, 曹端林, 王建龙, 刘洋, 李永祥

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 3,4,5-三硝基吡唑(TNP)作为唯一全碳硝化的吡唑类化合物,具有高密度、高能量、低感度的优点,在含能材料领域具有广阔的应用前景。综述了TNP及其共价型衍生物、含能离子盐(金属盐及非金属盐)的合成、性能及应用的研究现状。从分子层面的角度论述了TNP为骨架的含能化合物的分子设计。认为今后此类含能化合物的研究应着重下面几个方向:TNP新的合成思路及工艺优化;1-氨基-3,4,5-三硝基吡唑(ATNP)及1,3,4,5-四硝基吡唑的合成及性能研究;TNP与其他富氮基团组成新型含能化合物的分子设计与合成;TNP及其衍生物的应用研究。

关键词: 3,4,5-三硝基吡唑(TNP);共价型衍生物;离子盐;合成;进展

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.016

1 引言

随着武器装备的革新和军事技术的发展,高能量、低感度、低成本、环境友好、综合性能好的含能材料已成为全世界各含能领域研发的热点^[1-2]。吡唑环结构中环张力较大,含有高能的N—N键、C—N键,且结构中存在 π 电子体系,易于进行硝化、磺化、卤化等亲电取代反应^[3-4]。环上硝基基团的引入,使其密度和氮含量增加,氧平衡更接近于理想值,从而改善化合物的爆轰性能。其中3,4,5-三硝基吡唑作为重要的硝基吡唑类化合物之一,具有高密度、高能量、低感度的优点,在含能材料领域具有广阔的应用前景。

3,4,5-三硝基吡唑(3,4,5-trinitro-1*H*-pyrazole, TNP, **1**)是唯一全碳硝化的吡唑类化合物,其分子结构式见图1。TNP为一种白色固体,不吸湿,易溶于水及乙醚、乙酸乙酯等有机溶剂。TNP的熔点为187.8℃,密度 $1.87\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速 $9.0\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压37.09 GPa,热分解范围为260~350℃,具有良好的热稳定性和化学稳定性^[5]。TNP的晶体结构为单斜晶系,空间群为 $Pc2/c$,晶胞参数为 $a=22.5218(9)\text{ \AA}$, $b=8.2885(3)\text{ \AA}$, $c=$

$15.1944(6)\text{ \AA}$, $V=2167.68(14)\text{ \AA}^3$, $Z=12$ 。

3,4,5-三硝基吡唑结构(图1)中含有3个硝基,其强吸电子作用使得1号位上N原子电负性增大,N—H键可以与C、N或O去质子化的阴离子发生中和反应或复分解反应,从而形成N质子化的阳离子例如铵、胍、胍、唑、噻鎓等,以及其他 K^+ 、 Ag^+ 、 Ba^{2+} 、 Sr^{2+} 等含能盐,也可通过氢键诱导引入唑类骨架的多样官能团或富氮杂环,形成高能量密度材料。3,4,5-三硝基吡唑及其衍生物可广泛应用于农药、医药、染料、含能材料等领域^[6],具有深远的研究意义和广阔的发展前景。

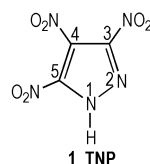


图1 3,4,5-三硝基吡唑分子结构

Fig.1 The molecular structure of 3,4,5-trinitro-1*H*-pyrazole^[5]

2009年,Herve等^[7]在12届NTREM会议上首次报道了TNP及其三种合成方法,使得TNP及其衍生物的合成研究成为热点。国外已对此类含能化合物进行了大量的研究,但目前国内外尚未有较全面的综述。因此,本文系统综述了TNP及其相关衍生物(包括共价型衍生物和含能离子盐)的合成方法、理化性能及其应用,讨论了以TNP为骨架的新型含能化合物的分子设计,以期为今后的研究提供一定理论基础。

收稿日期: 2016-03-14; 修回日期: 2016-04-29

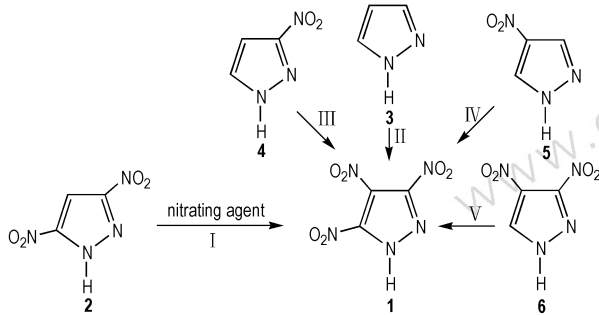
作者简介: 吴军鹏(1989-),男,硕士研究生,主要从事含能材料及精细化学品的合成研究。e-mail: wujunpeng4412@163.com

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

2 3,4,5-三硝基吡唑的合成

2.1 直接硝化法

直接硝化是指利用硝化剂直接将硝基引入有机化合物分子中,而不经其他氧化、加成等其他基团转换方式合成硝基化合物的反应^[8],此方法合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 The possible synthesis routes of TNP by nitrating pyrazole directly^[9,12]

Herve 等^[5]以 3,5-二硝基吡唑(2)采用硝酸/20%发烟硫酸硝化体系,温度控制在 100 °C,¹H NMR 监测反应过程,合成了 TNP,得率为 94%。Dalinger 等^[9]采用硝化能力稍弱的硝硫混酸体系,在 90 ~ 100 °C 下反应 10 h 得到 TNP,得率为 87%。

Ravi 等^[10-11]提出了金属硝酸盐硝化体系,并对硝化合成 TNP 的工艺进行了大量的研究。Ravi 分别采用硝酸铋/二氧化硅、硝酸铋/硫酸/二氧化硅、蒙脱石 K10/硝酸铋三种硝化体系,将 2 与各硝化剂溶在四氢呋喃溶液中,室温下分别搅拌 3,3,2.5 h 后,过滤并旋蒸除去溶剂制得 TNP,得率分别为 93%、98% 和 95%。此法比前面提及的方法得率高,且有效避免了废酸的处理,方法中提到的硝酸铋廉价易得,性质优良,可适用于芳香杂环化合物的硝化。

除硝酸铋/二氧化硅外,Ravi 还提出硝酸银/三氟化硼、硝酸铜/黏土、硝酸铁/黏土等硝化体系。常用的传统硝化剂有硝酸/硫酸,硝酸/发烟硫酸,硝酸/醋酸酐,硝酸/三氟乙酸酐等体系,但这些硝化剂在操作时间、介质酸性、硝化能力、热重排、安全问题等方面都存在一定的局限性。相比传统的硝化体系,金属硝酸盐硝化体系避免了反应介质的酸性问题,条件温和,操作简化,时间明显缩短,得率提高,符合绿色化学的研究方向。

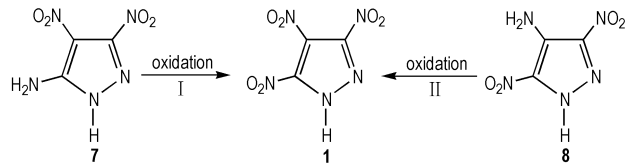
由吡唑直接硝化合成 TNP,理论^[12]上可能的合成方法有以下五种:分别由吡唑(3)、3-硝基吡唑(4)、

4-硝基吡唑(5)、化合物 2、3,4-二硝基吡唑(6)合成 TNP,见 Scheme 1,但是目前已报道文献中除方法 I 成功合成出 TNP 外,其他方法均未见报道。

2.2 间接硝化法

2.2.1 氨基氧化法

此法主要是以 5-氨基-3,4-二硝基吡唑(7)^[13]和 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(8)^[14]为原料,氧化合成 TNP,合成路线见 Scheme 2。由于化合物 7 和 8 吡唑环上两个硝基的强吸电子作用,使得其氨基高度失活,需要强氧化剂才能对其氧化。氧化剂主要有硫酸/过氧化氢,过二硫酸,过硫酸氢钾等。



Scheme 2 Oxidation of aminodinitropyrazoles to obtain TNP^[5]

Herve 等^[5]以 7 为原料, N_2 保护下,浓硫酸和 90%过氧化氢为氧化剂,二氯甲烷作为溶剂,合成了 TNP,得率仅为 37%。Dalinger 等^[15]将 7 溶在 92%硫酸中,然后在 0 ~ 5 °C 逐滴加入 84.5%过氧化氢溶液,20 ~ 30 °C 下加热 8 h,反应结束后,将反应液倒入冰中,乙醚多次萃取,硫酸镁干燥,真空浓缩得到 TNP,得率同样很低,仅为 42%。两种方法均需要高浓度过氧化氢溶液,危险系数较高,还需 N_2 保护,操作繁琐,不宜采用。

Herve 等^[5]以 8 为原料,和上述氧化 7 的合成方法相同,合成了 TNP,得率明显提高,为 93%,但不足之处仍为危险系数高的 90%过氧化氢。Shreeve 等^[16]将 8 溶到浓硫酸中,冰浴下缓慢滴加 30%过氧化氢,反应 24 h,反应结束后,冰水稀释,乙醚反复萃取,硫酸镁干燥,真空除去溶剂,得率 93%。此法采用 30%过氧化氢,反应条件温和,在高产率合成 TNP 的同时,显著提升操作的安全性。赵秀秀等^[17]仍以 8 为原料,舍弃了传统的浓硫酸/过氧化氢氧化体系,采用过硫酸氢钾为氧化剂,40 °C 下在水中反应 18 h 制得 TNP,得率 85%,此法氧化剂绿色环保,反应时间缩短,且保证了收率。

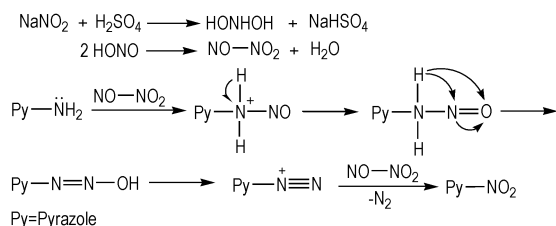
传统的氧化方法存在以下缺陷:反应条件苛刻、选择性差、副产物较多、尤其是高浓度过氧化氢/硫酸体系、危险系数极高、金属催化剂昂贵、毒性有机溶剂等。而上述方法中过硫酸氢钾,原料廉价易得,绿色环

保,条件温和,可作为绿色氧化剂使用,有着更好的应用前景。

从 Scheme 2 中看,相比 7 中 5 号位的氨基,8 中 4 号位氨基电子云密度和空间位阻较大,能够促使分子间氧化反应的进行,同时有效避免分子间副反应的发生,氧化选择性强,路线 II 比路线 I 得率较高。此外,化合物 8 中“NO₂--NH₂--NO₂”框架使得其比 7 更加稳定,而且容易合成。综合考虑,路线 II 为 TNP 典型的合成方法。

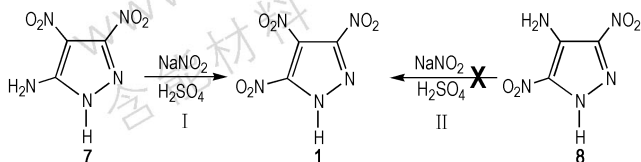
2.2.2 氨基重氮化法

带氨基侧链的唑类化合物,可在强酸介质和亚硝酸的作用下发生重氮化反应,从而引入硝基,得到相应的硝基衍生物。重氮化试剂为亚硝酸,通常由盐酸或硫酸与亚硝酸钠反应制得。由于亚硝酸不稳定,容易分解,反应时需临时配样,及时反应,且在酸性介质下进行,通常伯胺与酸的摩尔比为 1:2.5。氨基吡唑类化合物重氮化合成 TNP 的机理见 Scheme 3^[18]:



Scheme 3 Diazotization mechanism of aminodinitropyrazole^[18]

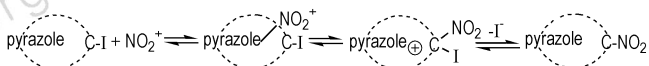
Herve 等^[8]以 7 为原料,通过重氮化法成功制得 TNP,合成路线见 Scheme 4。具体做法如下:将 7 溶于 20% 硫酸中,在 0~10 °C 下将部分亚硝酸钠滴入其中,搅拌 1 h。然后在 20 °C 下将另一部分 10% 亚硝酸钠水溶液加入上述溶液中,加热 30 min 直至氮气放出。浓硫酸中和,乙酸乙酯萃取,硫酸镁干燥,真空浓缩得到 TNP,收率 80%。然而,Herve 以 8 为原料,用类似的方法并未合成出 TNP,Herve 认为 4-重氮基-3,5-二硝基吡唑的 4 号位不能发生亲核取代致使方法 II 无法进行。



Scheme 4 Diazotization of aminodinitropyrazoles to obtain TNP^[5]

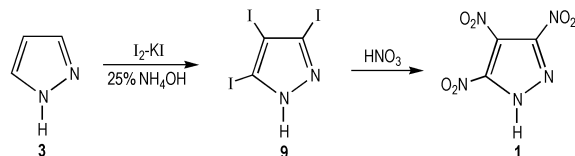
2.2.3 碘代硝化法

碘容易取代唑环上的氢,也易被其他亲核试剂取代。此法通过先碘代再硝化的方法制备合成了 TNP。通常吡唑环碘代物的硝化机理为:亲电基团 NO₂⁺ 与吡唑环形成络合物,首先取代吡唑环中电子云密度最大的 4 号位,由于 NO₂⁺ 共轭效应的增强,导致 C—I 键减弱,C—NO₂⁺ 增强,最终解离出 I⁺ 离子,形 C—NO₂ 键,见 Scheme 5^[19]。通常碘代硝化法选择性较高,易硝化,条件温和。



Scheme 5 Nitration mechanism of iodopyrazole^[19]

2012 年,Ravi 等^[20]经硝酸硝化 3,4,5-三碘吡唑 (9),采用碘代硝化法制得 TNP,合成路线见 Scheme 6。该法是以吡唑为原料,碘/碘化钾为碘化剂,在 25% 氨水中搅拌 24 h,硫酸氢钠脱色,过滤,乙酸酸化,得到中间产物 9,然后将 9 用浓硝酸在 100 °C 下回流加热 40 min,反应结束后,倒入冰中,碳酸氢钠中和,调 PH 至 0.5,乙醚反复萃取,硫酸镁干燥,得到 TNP,收率 86%



Scheme 6 Nitrodeiodination of polyiodopyrazoles to obtain TNP^[20]

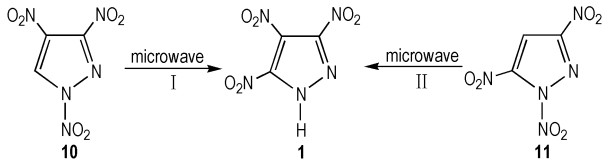
此法提出了吡唑环上的全碳卤代,使得由吡唑环先卤代再硝化合成 TNP 的方法成为了可能,为 TNP 的合成开辟了新的途径。然而此方法提到的碘代得率非常低,仅为 42%,且碘化剂 I₂,KI 价格昂贵,反应过程中有废酸产生,此方法合成 TNP 存在局限性。其他卤素原子如 Cl,Br,都未曾见报道用此类方法成功合成出 TNP。

2.3 微波重排法

相比前面提及的三种合成方法,微波重排法是一种全新且简易的加热合成方法。微波独特的内加热方式,使反应具有时间短、副反应少、得率高、操作方便、环境友好等优点,克服了传统加热方法时间冗长,操作麻烦的缺点,对有机合成的发展具有重大的推动作用^[21]。

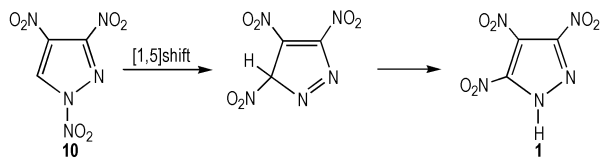
Ravi 等^[22]运用微波法分别以 1,3,4-三硝基吡唑 (10) 和 1,3,5-三硝基吡唑 (11) 为原料,无溶剂加热

重排合成了 TNP, 合成路线见 Scheme 7。微波反应条件为: 反应温度 120 ~ 190 °C, 功率 400 W, 反应时间仅为 5 min, 得率分别为 43% 和 45%。



Scheme 7 Microwave methods for synthesis of TNP^[22]

化合物 10, 11 和 TNP, 三者互为同分异构体。化合物 10 由 5 经 TFAA (二氯甲烷为溶剂) 或 NO₂ BF₄ (乙腈为溶剂) 硝化合成制得^[13,23]。重排加热过程中, N 原子上的硝基发生异构化。在适宜的溶剂和温度下, N—NO₂ 重排形成更稳定的 C—NO₂。Ravi 仅指出了路线 I 的微波重排机理, 见 Scheme 8, 但并未指出 11 的合成方法以及路线 II 的重排机理。



Scheme 8 Rearrangement mechanism of 1,3,4-TNP to obtain TNP^[22]

重排反应是有机合成重要的一类反应。重排反应的效果极易受溶剂、时间、温度的影响。硝基吡唑类化合物常用的重排溶剂为氯苯、硝基苯、苯甲醚、二甲苯、均三甲苯、正癸烷、*N*-甲基甲酰胺、丙二醇或苯腈等^[22]。相比溶剂加热重排法, 无溶剂微波重排法明显缩短反应时间, 避免以往重排反应溶剂的减少、处理、循环等问题, 但仅限于实验室研究, 无法放大工艺满足工业化生产。

在上述 7 种合成 TNP 的方法中, 2 的直接硝化法和 8 的氨基氧化法, 是目前研究最多, 最为典型的两种合成 TNP 的方法, 但 2 和 8 的合成步骤较为繁琐, 因此需要继续探索 TNP 新的合成及优化工艺。而金属硝酸盐硝化体系, 以及文章未提到的 N₂O₅ 体系^[24]、过硫酸氢钾氧化体系等都有很大的发展前景。

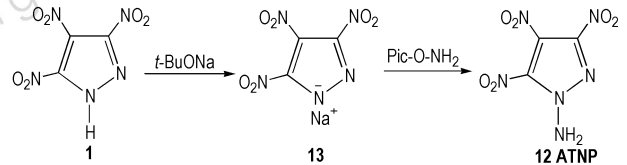
3 TNP 共价型衍生物的合成、性能及应用

3.1 1-氨基-3,4,5-三硝基吡唑

1-氨基-3,4,5-三硝基吡唑 (ATNP, 12) 为白色固体, 熔点 130.5 °C, 分解温度范围为 176 ~ 272 °C。王

军等^[25]运用 Brinkley-Wilson 法则, Rothstein 和 Kamlet 方法等对该炸药的爆炸特性参数进行了计算, 结果如下: 密度 1.917 g · cm⁻³、爆速 9.17 km · s⁻¹、爆压 40.94 GPa。

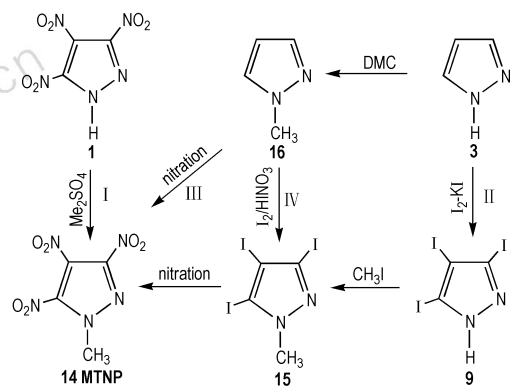
Herve 等^[5]在氮气保护下, 冰水浴下将氢氧化钠加入溶有 TNP 的无水乙腈中, 温度控制在室温, 向其加入 2,4,6-三硝基苯基羟胺 (Pic-O-NH₂) 并搅拌 3 天, 反应结束后过滤, 蒸干滤液, 二氧化硅纯化, 得到粗产品 ATNP, 得率仅为 26%, 合成路线见 Scheme 9。



Scheme 9 Synthetic route of ATNP^[5]

3.2 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑

1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑 (MTNP, 14) 为淡黄色固体, 微溶于水, 易溶于有机溶剂。其熔点 91.5 °C、密度 1.81 g · cm⁻³、爆速 8.65 km · s⁻¹、爆压 33.7 GPa、分解温度范围为 248 ~ 280 °C, 可作为熔铸炸药。Dalinger 等^[26]研究了其单晶结构, 空间结构为: MTNP 属斜方晶系, 空间群为 *Pn*2(1)/*c*; 晶胞参数为 *a* = 11.919(5) Å, *b* = 8.352(3) Å, *c* = 8.477(3) Å, *V* = 843.9(6) Å³, *Z* = 4。MTNP 相关合成路线见 Scheme 10。



Scheme 10 Synthetic routes of MTNP^[26-31]

Dalinger 等^[26]将 TNP 溶在碳酸氢钠溶液中, 硫酸二甲酯为甲基化试剂, 20 °C 下反应 7 h, 首次得到粗产品 MTNP, 收率为 95% (路线 I)。

Ravi 等^[20]以吡唑为原料, 碘/碘酸/乙酸为碘化剂, 先合成中间体 9, 然后用碘甲烷甲基化 9 合成 1-甲

基-3,4,5-三硝基吡唑(15),再硝酸硝化获得目标产物 MTNP(路线 II)。

Ravi 等^[27-28]又直接以 1-甲基吡唑(16)为原料,分别以硝硫混酸、蒙脱石 K10/硝酸铋为硝化剂,一步法直接硝化合成 MTNP(路线 III)。郭俊玲等^[29]同样以 16 为原料,超酸体系(发烟硫酸/硝酸钾)一步法合成 MTNP,得率 15%(路线 III)。李雅津等^[30]借鉴路线 II,仍以 16 为原料,通过改变碘、碘酸、乙酸的加料顺序,先合成中间体 15,最终经硝酸硝化制得 MTNP,产率为 10%(路线 IV)。

对比上述 4 种合成 MTNP 的方法,路线 I 需要以 TNP 为原料,如前所述合成 TNP 的步骤繁多,制约着下一步甲基化,且甲基化试剂为毒性的硫酸二甲酯。路线 II 中 9 的合成产率较低,影响着后续步骤产物的合成。路线 III 原料易得,工艺简单,但产率较低。路线 IV 碘代过程中有废酸生成,污染严重,且产率较低。此外,II 和 IV 中碘化剂价格昂贵,成本太高。综合考虑,积极寻求路线 III 的优化工艺是合成 MTNP 的较佳选择。

3.3 1,3,4,5-四硝基吡唑

若将 TNP 的 1 号位转化为硝基,可获得新型的含能化合物 1,3,4,5-四硝基吡唑(17),结构式见图 2, Ravi 等^[31]通过 Gaussian 03 量子化学软件对化合物 17 各参数进行了计算和分析。其中密度 $2.06 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速 $9.24 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 、爆压 41.27 GPa 、生成热 $5.60 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。17 与 TNP、RDX 和 HMX 相比,其密度、爆速和爆压明显增加,爆轰性能出色,可作为潜在的含能化合物,但目前尚未有文献报道其合成方法。

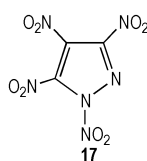


图 2 1,3,4,5-四硝基吡唑分子结构^[31]

Fig. 2 The molecular structure of 1,3,4,5-tetranitropyrazole^[31]

部分 TNP 共价型衍生物与常见炸药的性能比较如表 1 所示。从表 1 中看,TNP 以及其共价衍生物均具有较高的密度,均在 $1.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,其爆速均高于 $6.85 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压均高于 21.0 GPa ,爆轰性能明显优于 TNT。化合物 14 的爆轰性能与 RDX 相当,且熔点更低,是一种良好的熔铸类炸药载体。TNP 与 HMX 爆轰性能基本相当,而化合物 12 和 17 的密度均大于 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速高于 $9.10 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 、爆压超过 40.0 GPa ,三项指标明显优于 HMX,三者均可替代

HMX 作为潜在的高能单质炸药。国外对 TNP 和化合物 14 的合成、热稳定性和化学稳定性进行了大量的探索和研究,而对更高性能的化合物 12 和 17 的合成鲜有报道,国内仅对化合物 14 的合成以及基本物性参数进行了研究。因此,加大对 TNP 及相关共价衍生物的探索与研究有一定的现实意义。

表 1 部分 TNP 共价型衍生物与常见炸药的性能比较^[25,31-32]

Table 1 Comparison of the performances of several covalent derivative compounds and common explosives^[25,31-32]

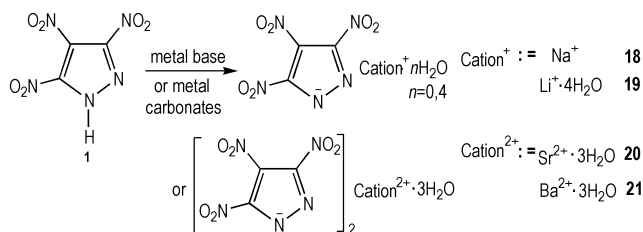
explosive	T_m /°C	ρ /g · cm ⁻³	D /km · s ⁻¹	p /GPa	IS /J	FS /N
12	130.5	1.92	9.17	40.94	-	-
14	91.5	1.83	8.60	33.65	-	-
17	-	2.06	9.24	41.27	-	-
TNP	188	1.87	9.00	37.09	17	92
TNT	81	1.66	6.85	21.0	15	353
RDX	205.5	1.82	8.75	38.0	7.4	120
HMX	278	1.92	9.10	39.50	7.5	112

Note: 1) T_m is the melt point; 2) ρ is the density; 3) D is the detonation velocity; 4) p is the detonation pressure; 5) IS is the impact sensitivity; 6) FS is the friction sensitivity.

4 TNP 含能离子盐的合成、性能及应用

4.1 TNP 含能金属盐

基于唑类环独特的立体结构和空间效应,大多数硝基唑类化合物都呈酸性^[5]。TNP 1 号位 N—H 键容易与碱发生中和反应,或与某些金属盐发生复分解反应,进而引入金属离子,形成 TNP 含能金属盐。Drukenmuller 等^[33]报道并合成了部分以 TNP 为母体的金属盐,合成路线见 Scheme 11。这些金属盐的合成方法基本相似,具体方法为:将 TNP 溶解在溶剂中(常用乙醇),按化学反应计量逐批加入相应的碱或金属碳酸盐,室温下搅拌 12 h,反应结束后除去溶剂,得到相应的 TNP 金属盐。



Scheme 11 Synthesis of metal 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole salts^[33]

Drukenmuller 等通过 DSC 测试记录部分 TNP 金属盐的热性能数据,也通过 BAM 敏感度测试仪器列出

相关感度数据,如表 2 所示。从表中可以看出除 **20** 为 193 °C 外,其他三种 TNP 金属盐的分解温度均在 200 °C 以上,稳定性较好。金属盐 **18** 和 **21** 撞击感度为 5 J,属于敏感性,而金属盐 **19** 和 **20** 撞击感度为 40 J,属于低感型,而这四种金属盐的摩擦感度在 80 ~ 360 N 范围内,属于敏感型。

表 2 四种 TNP 金属盐的特性^[33]

Table 2 The properties of four metal TNP salts^[33]

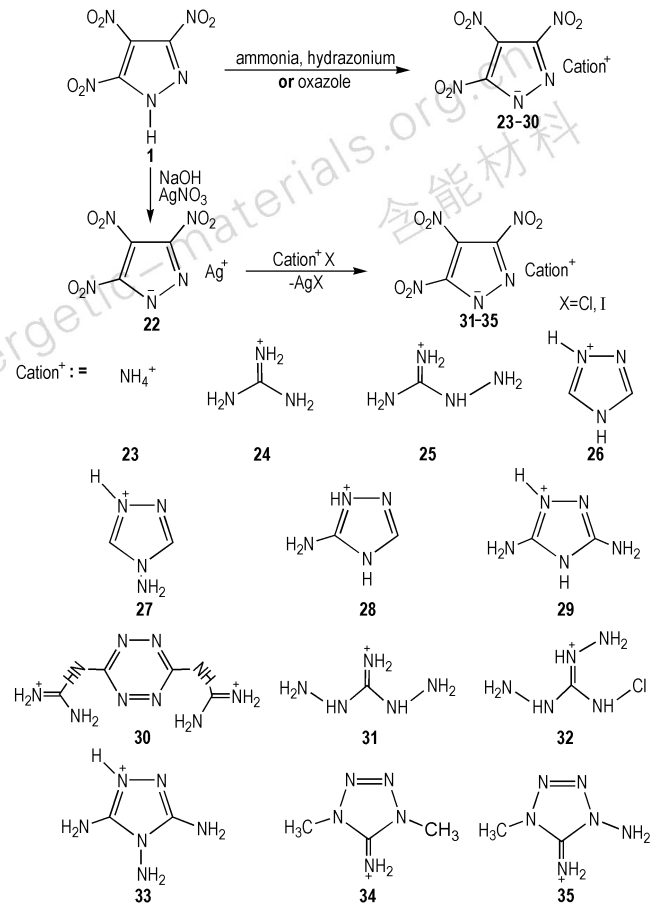
salt	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{deh}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$	FS/N	IS/J	ESD/J
18	—	—	254	80	5	0.2
19	—	104	274	96	40	0.2
20	—	121	193	80	40	0.2
21	158	115	302	144	5	0.1

Note: 1) T_m is the melting temperature; 2) T_{deh} is the dehydration temperature; 3) T_{dec} is decomposition temperature; 4) FS is friction sensitivity; 5) IS is the impact sensitivity; 6) ESD is the electrostatic discharge sensitivity.

烟火技术作为含能材料的重要分支^[34],广泛应用于军事照明和民用烟花材料研究中。新型烟火技术的重点在于无烟、微烟及低污染药剂的研发。不同唑类金属盐燃烧发生不同的焰色反应,燃烧过程中无烟或低烟,可以提升颜色的色彩。TNP 金属盐的燃烧物主要是无毒无害的 N_2 ,无毒有害气体释放,符合环境环保友好的要求。TNP 金属盐作为唑类金属盐的一类,可作为理想的着色剂候选化合物,在烟火技术应用方面有重大的潜能。

4.2 TNP 含能非金属盐

吡唑环上的 1 号位 N 原子易被质子化作用形成其对应的阴离子,再与氨、胍、胍、唑、噁鎓等作用形成非金属含能离子盐。Shreeve 等^[16]报道了由 TNP 唑环阴离子和富氮阳离子组成的含能非金属盐的合成,这些非金属盐包括铵盐,胍盐,氨基胍盐,二氨基胍盐,三氨基胍盐等,具体路线见 Scheme 12。具体操作方法:按照化学反应计量,将相应的反应物加入到溶有 TNP 水溶液中,室温下搅拌,直至变成透明溶液,否则继续添加水,结束后蒸掉多余水分,得到相应的 TNP 非金属盐 **23** ~ **30**;将含有富氮阳离子的卤酸盐溶液逐滴加入到 TNPAg 悬浮液中,室温搅拌 6 h,然后过滤 AgX (X 为 Cl 或 I) 沉淀并水洗,可得到相应的 TNP 非金属盐 **31** ~ **35**。所有合成的 TNP 非金属盐 **23** ~ **35**,均不吸湿,能够在空气中稳定存在。



Scheme 12 Synthesis of nonmetal TNP salts^[16]

Shreeve 等^[16]对 TNP 非金属盐的物理性能进行计算及测试,相关物性参数见表 3。其中熔点、分解温度、由 TG-DSC 综合分析测出;密度由气体比重瓶测出;其他重要参数如生成焓、氧平衡、爆压、爆速、比冲量由 Gaussian 03 量子化学软件计算得出;撞击感度用 10 kg 落锤 BAM 打桩锤装置测得。

从表 3 可以看出,TNP 非金属盐具有较高的密度 ($1.6 \sim 1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),除盐 **23**,**30** 无熔点,盐 **33** 熔点为 206 °C 外,其他大部分盐熔点范围都在 122 ~ 188 °C,分解温度范围为 167 ~ 243 °C,稳定性良好。除盐 **23**,**24**,**25** 外,其他盐生成焓在 $200 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之上,盐 **31** 甚至达到 $769 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。在爆轰性能方面,这些 TNP 非金属盐的爆速范围为 $7.59 \sim 8.54 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,均超过 $6.85 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压范围为 24.3 ~ 31.9 GPa,均超过 21.0 GPa,爆轰性能明显优于 TNT,但爆速均低于 $8.75 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压低于 33.8 GPa,仍逊色于 RDX, HMX,此类盐可作为潜在的 TNT 替代品。盐 **27** 爆速为 $8.54 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为

31.9 GPa, 撞击感度高于 40 J, 爆轰性能和感度接近于 TATB; 在感度方面, 这些盐的撞击感度高于 40 J (除 35 为 35 J 外), 均低于 TNT (IS 为 15 J), 属于不敏

感型含能盐, 可作为低感型含能材料; 这些 TNP 非金属盐的比冲量范围为 228 ~ 269.6 s, 其中 23 和 27 的比冲值均大于 250 s, 也可以作为潜在的火箭推进剂材料。

表 3 TNP 非金属盐与常见炸药的性能比较^[16,32]

Table 3 Comparison of the properties of nonmetal 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole salts and common explosives^[16,32]

compound	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	p/GPa	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	IS/J	I_{sp}/s
23	1.73	8.46	29.9	-	224	61	40	263.0
24	1.66	7.87	24.7	163	235	28.3	>40	235.6
25	1.69	8.13	26.8	136	222	133.6	>40	240.9
26	1.69	7.87	25.6	158	167	299	>40	245.0
27	1.77	8.54	31.9	168	168	401.2	>40	269.6
28	1.71	7.97	26.0	171	171	273.5	>40	237.9
29	1.76	8.21	27.7	188	196	235.6	>40	230.2
30	1.68	7.81	24.3	-	243	452	>40	228.9
31	1.62	7.98	25.3	122	197	769.0	>40	246.3
32	1.65	8.23	27.2	125	184	352.7	>40	250.5
33	1.76	8.36	28.8	206	206	355.0	>40	236.5
34	1.61	7.59	23.7	166	219	375.0	>40	230.5
35	1.64	7.92	25.2	120	167	459.8	>35	245.2
TNT	1.66	6.85	21.0	81	295	-45.4	15	-
RDX	1.82	8.75	33.8	205	230	92.6	7.4	-
HMX	1.92	9.10	39.5	278	287	104.8	7.5	265
TATB	1.94	8.11	31.3	-	318	-150	50	-

Note: 1) ρ is the density; 2) D is the detonation velocity; 3) p is the detonation pressure; 4) T_m is the melting temperature; 5) T_{dec} is the decomposition temperature; 6) ΔH_f is the heat of formation; 7) IS is the impact sensitivity; 8) I_{sp} is the specific impulse.

传统的富氮含能化合物中高氮低碳氢含量的元素含量特性, 既增加化合物密度, 又易趋于氧平衡。但这类高爆压、高爆速、高爆热的炸药, 除存在着许多单质炸药固有的熔点高、机械感度高、粘接性差、压装困难的问题外, 同时在生产、储存、运输过程中的安全可靠较差^[35]。TNP 非金属含能盐作为富氮含能化合物, 不仅具有较高的密度和优良的爆轰性能, 而且熔点和感度较低, 将有效的改善单质炸药存在的上述缺陷, 而且该类化合物燃烧或爆炸后分解产物主要是氮气, 具有低信号和环境友好的特征, 有望广泛应用在高能炸药、推进剂、气体发生剂、烟火剂等领域。

5 TNP 为骨架的含能化合物的分子设计

5.1 新型含能化合物的设计理念

含能材料作为武器装备系统实现高效毁伤的最终能量载体, 是决定武器先进性的关键因素之一。新型含能材料的研发主要分为分子、晶体、配方三个层面, 尤其是高能单质含能分子的研发占核心地位^[36]。新型含能化合物的分子设计, 无论是共价型还是离子型, 都要考虑化

合物结构与物理性能、热力学性质、及能量性质等之间的关系^[37]。新型含能化合物的关键特性包括 C/H/N 比, 密度、生成热、氧平衡、感度(撞击、摩擦、静电火花)、爆轰性能、热和水解安定性、环境相容性。其中密度和生成热都是衡量化合物能量高低的关键指标。理想的含能化合物的特性: 爆速 $>8.5 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 、分解温度 $>200 \text{ }^\circ\text{C}$ 、撞击感度 $>7 \text{ J}$ 、摩擦感度 $>120 \text{ N}$ 、与粘合剂和增塑剂相容、在水中溶解度低、能够长期贮存至少 15 年、分解产物符合环保要求、合成得率高、成本低^[38]。

5.2 TNP 为骨架的含能化合物的分子设计

3,4,5-三硝基吡唑作为全碳硝化的唑类化合物, 是合成许多 HEDMs 的理想中间体^[39], 但是其强酸性严重限制其在实际中的应用。随着含能材料技术的不断深入, 人们通过对化合物母体进行修饰和改性, 形成能量高, 稳定性良好的新型含能化合物。这样在增加 TNP 母体爆炸能量的同时, 也降低其酸性, 更容易拓宽其应用范围。主要途径有两种:

一是以 TNP 唑环为骨架, 用苦基、硝氨基, 偶氮基, 氧化偶氮基、唑环等含能基团取代 1 号位上的 H,

尽可能构建高氮含量的桥连骨架或共轭平面, 形成共价型含能化合物。这些化合物还可通过修饰引入更多的 C—N 键、N—N 键、N=N 键以及—NO₂、—CN、—N₃、—NH₂等基团, 从而增加化合物的密度和生成热, 降低碳氢含量, 更容易趋于氧平衡。还可通过 N-硝胺化、N→O 化定向调控, 在改进分子能量和感度的同时, 提高分子设计的多样性和可靠性。这样既增加 TNP 母体的爆炸能量, 也降低其酸性并拓宽其应用范围。

王军等^[25]设计出一系列 TNP 为骨架的含能化合物分子, 其结构见图 3, 性能计算结果见表 4。从表 4 看出, 除 36 密度为 1.85 g·cm⁻³, 37~40 密度均在 1.9 g·cm⁻³之上; 爆轰性能方面, 36 性能略低于 RDX, 40 与 RDX 相当, 37 优于 RDX, 而 38 和 39 爆速均高于 9.10 km·s⁻¹, 爆压均高于 41 GPa, 尤其 38 高达 46 GPa, 二者均可替代 HMX, 成为新型高能单质炸药。

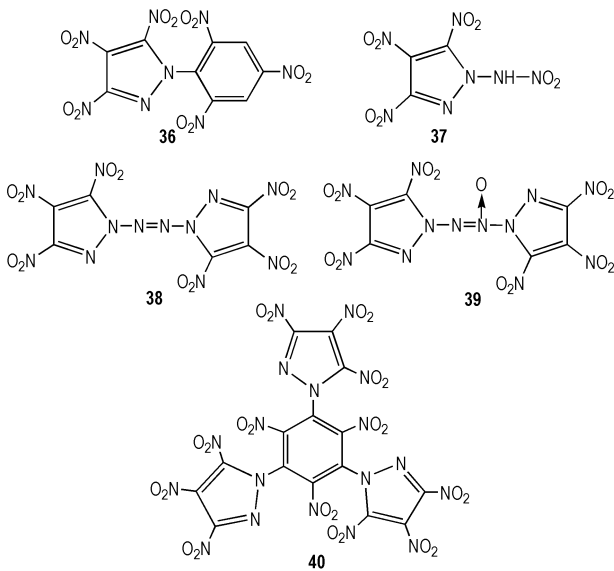


图 3 TNP 为骨架的含能化合物分子结构

Fig. 3 The molecular structure of energy compounds based on TNP^[25]

表 4 以 TNP 为骨架的含能化合物分子的性能^[25]

Table 4 The properties of energetic compounds of TNP as skeleton^[25]

explosive	ρ /g·cm ⁻³	D /km·s ⁻¹	p /GPa	ΔH_f /kJ·mol ⁻¹
36	1.85	7.89	29.5	298.5
37	1.99	8.94	40.04	341.2
38	1.95	9.26	46.37	180.0
39	1.98	9.09	41.22	187.6
40	1.95	8.43	35.30	900.2
RDX	1.82	8.75	33.8	92.6
HMX	1.91	9.11	39.5	75.0

Note: 1) ρ is the density; 2) D is the detonation velocity; 3) p is the detonation pressure; 4) ΔH_f is the heat of formation.

二是以 TNP 唑环为阴离子骨架, 引入富氮阳离子基团, 形成离子型含能化合物。Yin 等^[40]将 TNP 唑环阴离子与三唑环阳离子结合, 设计并合成了含能离子盐 41, 其结构式见图 4。该化合物密度 1.87 g·cm⁻³、爆速 8.36 km·s⁻¹、爆压 28.3 GPa、摩擦感度为 360 N、撞击感度为 40 J。41 爆轰性能与 RDX 相当, 感度很低, 可作为潜在的钝感炸药。

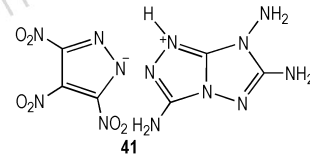


图 4 TNP 为骨架的含能离子盐分子结构^[40]

Fig. 4 The molecular structure of energetic salt of TNP as skeleton^[40]

6 结论与展望

综述了 TNP 及其衍生物(共价型衍生物、金属盐、非金属盐)的合成方法, 相关性能及应用情况。基于低的撞击感度, 良好的稳定性, 高的爆轰性能, TNP 及其衍生物可作为潜在的候选含能材料。目前 TNP 及其衍生物的研究已经取得一定的成果, 但仍留有许多方向需要继续开拓、探索和研究。笔者认为今后应当注重以下几个方面的研究: (1) TNP 新的合成工艺及优化; (2) TNP 共价型衍生物, 如 1,3,4,5-四硝基吡唑(ATNP)的合成及性能研究; (3) 以 TNP 为骨架, 与其他富氮基团构建的新型含能化合物的分子设计及合成研究; (4) TNP 及其衍生物的实际应用研究。

参考文献:

- [1] Yu Z, Bernstein E R. Sensitivity and performance of azole-based energetic materials [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(42): 10889–10902.
- [2] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(4): 9–13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HAUNG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9–13.
- [3] 赵廷兴, 李磊, 董战, 等. 硝基唑类含能化合物的合成研究进展 [J]. *有机化学*, 2013, 34(2): 304–315.
ZHAO Ting-xing, LI Lei, DONG Zhan, et al. Research progress on the synthesis of energetic nitroazoles [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 34(2): 304–315.
- [4] 郭俊玲, 曹端林, 王建龙, 等. 硝基吡唑类化合物的合成研究进展 [J]. *含能材料*, 2014, 22(6): 872–879.
GUO Jun-ling, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Review on synthesis of nitropyrazoles [J]. *Chinese Journal of Energetic*

- Materials (*Hanneng Cailiao*), 2014, 22(6): 872–879.
- [5] Herve G, Roussel C, Graindorge H. Selective preparation of 3, 4, 5-trinitro-1-H-pyrazole: a stable all-carbon-nitrated arene[J]. *Angewandte Chem Int Ed*, 2010, 122(18): 3245–3249.
- [6] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377–7436.
- [7] Ek S, Latypov N, Herve G, et al. Synthesis of di- and trinitropyrazoles[C]//12th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials. Pardubice, April 1-3, Pardubice: Czech Republic, 2009: 494.
- [8] 覃光明, 葛忠学. 含能化合物合成反应与过程[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011: 10–12.
QIN Guang-ming, GE Zhong-xue. Synthesis reactions and processes of energetic compound[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011: 10–12.
- [9] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. The specific reactivity of 3, 4, 5-trinitro-1-H-pyrazole[J]. *Mendeleev Communications*, 2010, 20(5): 253–254.
- [10] Ravi P, Tewari S P. Facile and environmentally friendly synthesis of nitropyrazoles using montmorillonite K-10 impregnated with bismuth nitrate[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19: 37–41.
- [11] Ravi P, Gore G M, Tewari S P, et al. A simple and environmentally benign nitration of pyrazoles by impregnated bismuth nitrate[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50(6): 1322–1327.
- [12] 吕春绪. 硝酰阳离子理论[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2006: 16–38.
LÜ Chun-xu. Nitroxyl cation theory[M]. Beijing: Weapon Industry Press, 2006, 16–38.
- [13] Herve G. Dinitropyrazole derivatives, their preparation, and energetic compositions comprising them: US, 2009/0186931[P]. 2009.
- [14] Ek S, Latypov N V. Four Syntheses of 4-amino-3, 5-dinitropyrazole[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2014, 51(6): 1621–1627.
- [15] Dalinger I L, Popova G P, Vatsadze I A, et al. Synthesis of 3, 4, 5-trinitropyrazole[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(10): 2185–2185.
- [16] Zhang Yan-qiang, Guo Yong, Joo Y H, et al. 3, 4, 5-trinitropyrazole-based energetic salts[J]. *Chemistry-a European Journal*, 2010, 16(35): 10778–10784.
- [17] Zhao X, Zhang J C, Li S H, et al. A green and facile approach for synthesis of nitro heteroaromatics in water[J]. *Organic Process Research & Development*, 2014, 18(7): 886–890.
- [18] 孙昌俊, 曹晓冉, 王秀菊. 药物合成反应—理论与实践[M]. 北京: 化学工业出版社, 2007: 300–301.
SUN Chang-jun, CAO Xiao-ran, WANG Xiu-ju. Drug synthetic reactions: theory and practice[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2007: 300–301.
- [19] Smith M B, March J. March's advanced organic chemistry: reactions, mechanisms, and structure[M]. John Wiley & Sons, 2007.
- [20] Ravi P, Koti Reddy C K, Saikia A, et al. Nitrodeiodination of polyiodopyrazoles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 167–171.
- [21] 罗军, 蔡春, 吕春绪. 微波有机合成化学最新进展[J]. 合成化学, 2002, 10(1): 17–24.
LUO Jun, CAI Cun, LÜ Chun-xu. Recent development of microwave-induced organic reaction chemistry[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2002, 10(1): 17–24.
- [22] Ravi P, Tewari S P. Solvent free microwave assisted isomerization of N-nitropyrazoles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(1): 147–151.
- [23] Dalinger I L, Cherkasova T I, Popova G P, et al. Nitropyrazoles 14. Synthesis of 1, 3, 4-trinitropyrazole and its behavior in the nucleophilic substitution reactions. General method of synthesis of 5-substituted 3, 4-dinitropyrazoles[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(2): 410–413.
- [24] 吕春绪. N₂O₅绿色硝化研究及其新进展[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 611–617.
LÜ Chun-xu. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 611–617.
- [25] 王军, 景梅, 张晓玉, 等. 硝基二唑炸药爆炸参数的经验计算(II)[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 609–611.
WANG Jun, JING Mei, ZHANG Xiao-yu, et al. Empirical calculation of the explosive parameters of nitrodiazole explosives (II)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 609–611.
- [26] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. Synthesis and comparison of the reactivity of 3, 4, 5-1H-Trinitropyrazole and its N-methyl derivative[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50(4): 911–924.
- [27] Ravi P, Tewari S P. Faujasite catalyzed nitrodeiodination of iodopyrazoles[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 42: 35–39.
- [28] Ravi P, Gore G M, Sikder A K, et al. Silica-sulfuric acid catalyzed nitrodeiodination of iodopyrazoles[J]. *Synthetic Communications*, 2012, 42(23): 3463–3471.
- [29] 郭俊玲, 李永祥, 王建龙, 等. 1-甲基-3, 4, 5-三硝基吡唑的一步法合成及热性能[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 304–306.
GUO Jun-ling, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. One-step synthesis and thermal behavior of 1-methy-3, 4, 5-trinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 304–306.
- [30] 李雅津, 曹端林, 李永祥, 等. 1-甲基-3, 4, 5-三硝基吡唑的合成与表征[J]. 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-methy-3, 4, 5-trinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 28–30.
- [31] Ravi P, Gore G M, Tewari S P, et al. Quantum chemical studies on the structure and performance properties of 1, 3, 4, 5-tetraniropyrazole: a stable new high energy density molecule[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(1): 52–58.
- [32] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006: 222–243.
OU Yu-xiang. Explosive[M]. Beijing: Beijing University of Science & Technology Press, 2006: 222–243.
- [33] Drukenmuller I E, Klapotke T M, Morgenstern Y, et al. Metal salts of dinitro-, trinitropyrazole, and trinitroimidazole[J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2014, 640(11): 2139–2148.
- [34] 潘功配. 烟火药的创新与发展[J]. 含能材料, 2011, 19(5): 483–490.
PAN Gong-pei. Innovation and development of pyrotechnic composition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(5): 483–490.
- [35] 黄海丰, 孟子晖, 周智明, 等. 含能盐和含能离子液体[J]. 化学

- 进展, 2009, 21(1): 152-163.
- HUANG Hai-feng, MENG Zi-hui, ZHOU Zhi-ming, et al. Energetic salts and energetic ionic liquids[J]. *Progress in Chemistry*, 2009, 21(1): 152-163.
- [36] 田均均, 张庆华, 李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
- TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [37] 李娜, 柴春鹏, 甘志勇, 等. 含能离子化合物的分子设计与性能研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 467-475.
- LI Na, CHAI Chun-peng, GAN Zhi-yong, et al. Review on molecular design and performance of energetic ionic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 467-475.
- [38] Klapötke T M, Sabate C M. Bistetrazoles: nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds[J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11): 3629-3637.
- [39] Yin P, Parrish D A, Shreeve J M. Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: ternary hydrogen-bond induced high energy density materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(14): 4778-4786.
- [40] Yin P, Zhang J, Parrish D A, et al. Energetic fused triazoles-a promising C—N fused heterocyclic cation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(16): 8606-8612.

Progress on 3,4,5-Trinitro-1 H-pyrazole and Its Derivatives

WU Jun-peng, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, LIU Yang, LI Yong-xiang

(College of Chemical Engineering & Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 3,4,5-Trinitro-1 H-pyrazole(TNP) as the only full-carbon nitrated pyrazole-based compound, has the advantages of high density, high energy and low sensitivity and broad application prospects in the field of energetic materials. In this paper, synthesis, properties and applications of TNP and its covalent derivatives and energetic ionic salts(including metal salts and nonmetal salts) were reviewed. The molecular design of energetic compounds of TNP as skeleton was discussed from the point of view of the molecular level. Considering that further research of such energetic compounds should focus on the following directions; the new synthesis methods and process optimization of TNP; the study on the synthesis and properties of 1-amino-3,4,5-trinitropyrazole(ATNP) and 1,3,4,5-tetranitropyrazole; the molecular design and synthesis of novel energetic compounds combined TNP with rich-nitrogen groups; the applied research of TNP and its derivatives.

Key words: 3,4,5-trinitro-1 H-pyrazole(TNP); covalent derivative; ionic salt; synthesis; property; progress

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.11.016