

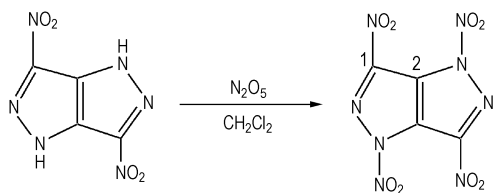
文章编号: 1006-9941(2012)06-0814-02

1,3,4,6-四硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(TNPP)合成

罗义芬, 王伯周, 陈晓芳, 李亚南, 李文杰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

吡唑并吡唑类含能材料由于其紧凑的结构具有密度高、热稳定性好的特点, 目前已成为含能材料研究领域的热点之一^[1-3]。1,3,4,6-四硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(TNPP)是典型的吡唑[4,3-c]并吡唑类富氮含能化合物, 其氮含量为 38.89%, 理论密度为 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 计算爆速为 $9246 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。国外文献^[1]曾报道了 TNPP 的分子结构, 但未披露具体合成条件, 亦未见相关结构表征数据。本课题组以 1H,4H-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP)为原料^[2], 自行设计了合成方法, 在二氯甲烷反应介质中采用自制的五氧化二氮硝化得到目标化合物 TNPP (Scheme 1), 并采用 FT-IR、¹³C NMR、MS 以及元素分析等进行了结构表征。



Scheme 1 The designed synthetic route of DNPP

$-5 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 将五氧化二氮(4.0 g, 0.037 mol)加入到 20 mL 二氯甲烷中, 搅拌 10 min, 分批加入 DNPP (1.0 g, 5.05 mmol) 反应 2 h 后, 将硝化溶液倒入 30 mL 的冰水中, 析出白色固体, 然后过滤, 滤饼依次用冰水、乙醇洗涤, 干燥得到白色固体 0.8 g, 收率 55%。

IR (KBr, cm^{-1}), ν : 1561, 1370 ($-\text{NO}_2$), 1243, 1153, 1084 (吡唑并吡唑骨架); ¹³C NMR (Me₂CO-d₆, 500 MHz), δ : 133.344 (C1), 124.748 (C2); Anal. Calcd. for C₄O₈N₈: C 16.67, N 38.89; found

C 16.77, N 38.29. MS (EI) m/z (%): 288 (M⁺, 0.25), 242 (1.50), 152 (0.35), 94 (0.75), 78 (1.10), 64 (1.70)。

TNPP 是一种白色粉末状固体, 可溶于丙酮、二甲基亚砷等溶剂, 不溶于水、乙醇等, 密度为 $2.2 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[1]。

采用 Gaussian 09 程序中的 B3LYP/6-31G^{**} 方法及 Kamlet 公式进行了性能预估, 结果见表 1。

表 1 TNPP 的爆轰性能

Table 1 Detonation performances of TNPP

performance	result	method(condition)
$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	500	Reference ^[1]
$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	9246.59	VLW ^[3-4] program
T / K	4862	VLW ^[3-4] program
p / GPa	37.4	VLW ^[3-4] program
H_{50} / cm	22.9 (23.6)	calculated results ^[5-8]

将新制备的 TNPP 于室温下放置 1 d, 采用薄层色谱(TLC)分析其室温条件下的稳定性。以乙酸乙酯: 石油醚 = 1 : 1 (V : V) 作为展开剂, TLC 结果显示有 3 个斑点, R_f 值分别为 0.4、0.6、0.8 (TNPP 和 DNPP 在此展开剂中的 R_f 值分别为 0.8、0.4), 由此说明 TNPP 在室温下部分分解为 DNPP。从理论上分析, R_f 值为 0.6 的斑点应该为 TNPP 失去一个硝基的产物——1,3,4-三硝基吡唑[4,3-c]并吡唑。

将 TNPP 继续在室温下放置数天, TLC 跟踪结果为 R_f 值 0.4 的斑点, 从而说明 TNPP 已经完全转化为 DNPP。将放置数天的 TNPP 进行结构表征, 结果显示与 DNPP 数据一致。综上所述, TNPP 只能在低温下稳定存在; 在常温下不稳定, TNPP 很容易失去 2 个硝基得到 DNPP。

关键词: 有机化学; 1,3,4,6-四硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(TNPP); 合成; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.033

收稿日期: 2011-12-24; 修回日期: 2012-03-07

基金项目: 国防基础科研项目(No. B0920110005)

作者简介: 罗义芬(1981-), 女, 硕士, 助理研究员, 主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail: luoyiyuoyi204@163.com

参考文献:

- [1] Laurence E Fried, M Riad Manaa, Philip F Pagoria, et al. Design and synthesis of energetic materials[J]. *Annu Rev Mater Res*, 2001, 31: 291-321.
- [2] 罗义芬, 葛忠学, 王伯周, 等. 二硝基吡唑并吡唑(DNPP)合成工艺研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(3): 205-208.
LUO Yi-fen, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, et al. Synthetic improvement of DNPP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 205-208.
- [3] 雷永鹏, 徐松林, 阳世清, 等. 吡唑及吡嗪类含能化合物研究进展[J]. *化学研究*, 2007, 18(2): 107-321.
LEI Yong-peng, XU Song-lin, YANG Shi-qing, et al. Advance in energetic compounds derived from pyrazole and pyrazine[J]. *Chemical Research*, 2007, 18(2): 107-321.
- [4] WU Xiong. Detonation performance of condensed explosive with the VLW'EOS[C] // Proceedings of the 8th Symposium (International) on Detonation. Albuquerque. 1986: 796-804.
- [5] WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. VLW equation of state of detonation products[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2009, 52(5): 605-608.
- [6] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 爆轰产物状态方程[J]. *中国科学 B 辑: 化学*, 2008, 38(12): 1129-1132.
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. VLW equation of state of detonation products[J]. *Science in China Series B: Chemistry*, 2008, 38(12): 1129-1132.
- [7] LAI Wei-peng, LIAN Peng, WANG Bo-zhou, et al. New correlations for predicting impact sensitivities of nitro energetic compounds[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28: 45-76.
- [8] Kamlet M J, Adolph H G. The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosives II. polynitroaromatic explosives[J]. *Propellants and explosives*, 1979, 4(2): 30-34.

读者·作者·编者

欢迎
订阅

含能材料

ISSN 1006-9941
CN 51-1489/TK

《含能材料》1993年创刊,1996年国内外公开发行人。该期刊由中国工程物理研究院主办,中国工程物理研究院化工材料研究所承办,四川省科学技术协会主管,国内外公开发行人,主要报道国内外火炸药、推进剂、烟火剂、火工药剂、武器弹药设计及相关材料的研制、工艺技术、性能测试、爆炸技术及其应用、含能材料的库存可靠性、工业废水处理、环境保护等方面的最新成果,促进含能材料学科领域的科技进步。

目前《含能材料》是武器工业类中文核心期刊、中国科技论文统计源刊(中国科技核心期刊)、中国科学引文数据库来源刊、中国学术期刊综合评价数据库源刊、《中国知网》源刊、万方数据库源刊、中文科技期刊数据库源刊、中国化学文献数据库源刊,同时还被《美国化学文摘(CA)》、《俄罗斯文摘杂志(AJ)》、《美国剑桥科学文摘(CSA)》、《Elsevier SCOPUS》、《中国学术期刊文摘》、《中国导弹与航天文摘》及《兵工文摘》等刊物收录。

本刊为双月刊,每双月末出版,已向国内外公开发行人,邮发代号:62-31。2013 本刊单份为 20 元,全年订价 120 元。凡未赶上邮局订阅者,可向编辑部邮购。2013 年(第 21 卷)第 1~6 期,邮购价为 140 元/年;另有少量过刊合订本供应。

通讯地址:四川省绵阳市 919 信箱 310 分箱, 621900 电话:0816-2485362 传真:0816-2495856 e-mail:HNCL01@caep.ac.cn

www.energetic-materials.org.cn; 含能材料.cn; 通用网址:含能材料 欢迎订阅、赐稿及刊登广告!