

文章编号: 1006-9941(2016)01-0060-04

新型含能化合物 3,5-二硝基吡唑-4-硝酸酯的合成与表征

冯晓琴, 崔建兰, 曹端林, 李永祥, 王建龙

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 以 4-氯吡唑(4-CP)为原料, 经过硝硫混酸硝化制得 4-氯-3,5-二硝基吡唑(4-CDNP), 再以硝酸银为亲核试剂进行亲核取代反应得到一种新型的含能化合物 3,5-二硝基吡唑-4-硝酸酯(DNPN), 并采用红外光谱、核磁共振、元素分析对产物结构进行了表征, 计算了其爆轰性能, 考察了硝硫混酸组成、硝化温度对硝化反应的影响, 得到较佳的合成条件: 硝硫混酸组成为 V(98% 硝酸):V(98% 硫酸)=1:4, 反应温度为 100 °C, 反应时间为 5 h, 产率为 65.1%。4-CDNP 与硝酸银的反应很快, 在 40 °C 下反应 1 h 产率就可达到 35.6%。DNPN 的爆速为 $8.78 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 35.12 GPa, 优于 TNT。

关键词: 4-氯吡唑(4-CP); 3,5-二硝基吡唑-4-硝酸酯(DNPN); 合成; 表征

中图分类号: TJ55; TQ226; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.009

1 引言

TNT 基熔铸炸药广泛应用于工业和军用等领域, 然而 TNT 在生产 and 应用过程中, 不仅对操作人员及环境存在较大危害, 而且还存在渗油、收缩、空洞、发脆和膨胀现象, 这些对弹药的感度、易损性和运输都会产生影响, 不能满足钝感弹药标准的要求, 运输和使用时的安全性较差^[1-2]。因此各国都致力于发展高能低感满足熔铸要求的单质或混合炸药, 以期能够代替 TNT 作为熔铸炸药的载体。在氮杂环含能化合物的分子结构中含有大量的 N—N 键和 C—N 键, 具有高的正生成焓, 能产生比较高的能量, 因此氮杂环含能化合物基本可以满足这些要求^[3-5]。

吡唑类是氮杂环含能化合物中一类重要的化合物, 由于吡唑结构上存在 π -电子体系, 能形成类苯结构的大 π 键, 因而在环上易于进行亲电取代、硝化、碘化、卤化等反应, 经硝化之后便可得到硝基吡唑。硝基吡唑由于具有高能钝感、低熔点以及可以与大多数含能材料相容性好等优点^[4-5], 可替代 TNT 用于熔铸炸药, 并可广泛应用于高能钝感炸药及推进剂配方^[6-10]。硝基吡唑分子中, 硝基数量越多其性能越

好, 但目前为止, 国内三硝基吡唑的合成还不成熟, 产率较低, 一般在 15% 左右^[11-15]。

在含氮基团中, 硝酸酯基也是一种性能优良的含能基团, 广泛应用于各种含能材料^[16-17]。本研究以 4-氯吡唑(4-CP)为原料, 先经过硝硫混酸硝化制得 4-氯-3,5-二硝基吡唑(4-CDNP), 再经过硝酸盐酯化, 最终制得了一种未见文献报道具有潜在应用价值的新型含能化合物 3,5-二硝基吡唑-4-硝酸酯(3,5-dinitropyrazole-4-nitrate, DNPN), 对其进行了表征, 并计算了其爆轰性能。

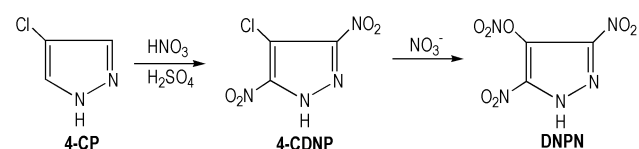
2 实验部分

2.1 试剂与仪器

FTIR4800S 红外光谱仪, 日本岛津公司; Vario EL 元素分析仪, 德国 Elementar 公司; P1201 高效液相色谱仪, 大连依利特分析仪器厂。

4-氯吡唑, 常州市武进康达化工有限公司; 硫酸, 天津市化学试剂三厂; 硝酸, 天津市化学试剂三厂; 硝酸银, 国药化学试剂有限公司, 以上试剂均为分析纯。

2.2 合成路线



Scheme 1 Synthetic route of DNPN

收稿日期: 2015-01-04; 修回日期: 2015-03-25

基金项目: 兵器青年创新基金项目(HZY0803104-3)

作者简介: 冯晓琴(1982-), 女, 博士研究生, 主要从事含能材料合成研究。e-mail: qqfengxiaoqin@126.com

通信联系人: 崔建兰(1967-), 女, 教授, 主要从事有机合成研究。e-mail: 42256827@qq.com

2.3 实验过程

2.3.1 4-CDNP 的合成

3 g (0.03 mol) 4-CP 分批加入到 25 mL 98% 浓硫酸中,使其完全溶解;将 50 mL 硝硫混酸缓慢滴加入四口瓶中,滴加完毕后,油浴升温至 100 °C,反应 5 h 后停止反应冷却到室温,将反应液倒入 200 mL 碎冰中,待冰全部融化后,析出白色沉淀,抽滤,烘干,滤液用乙醚多次萃取,合并抽滤和萃取的产物,然后用甲苯重结晶,纯度大于 98% (高效液相色谱),产率 65.1%。m. p. 156 ~ 158 °C。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1533.1, 1420.8, 1326.7 (C—NO₂), 684.6 (C—Cl)。¹H NMR (CDCl₃): 16.2 (1H)。¹³C NMR (CDCl₃): 102.9 (C₄), 147.5 (C₃, C₅)。元素分析 (C₃H₄N₄O₄Cl, %): 实测值, C 18.67, H 0.49, N 29.04, O 33.44, Cl 18.36; 理论值, C 18.71, H 0.53, N 29.11, O 33.24, Cl 18.41。

2.3.2 DNPN 的合成

将 3.8 g (0.02 mol) 4-CDNP 加入 30 mL 蒸馏水中溶解置于三口瓶中,再将 3.4 g (0.02 mol) 硝酸银溶于 10 mL 蒸馏水中,然后倒入三口瓶中。在 40 ~ 50 °C 反应 1 h。过滤,将滤液用乙醚萃取,得浅黄色固体,纯度大于 96% (高效液相色谱),产率 35.6%。m. p. 120 ~ 122 °C。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1535.3, 1422.4, 1324.7 (C—NO₂), 1613.4 (O—NO₂)。¹H NMR (CDCl₃): 16.1 (1H)。¹³C NMR (CDCl₃): 103.1 (C₄), 147.8 (C₃, C₅)。元素分析 (C₃H₄N₅O₇, %): 实测值, C 16.38, H 0.49, N 31.98, O 51.15; 理论值, C 16.45, H 0.46, N 31.97, O 51.12。

3 结果与讨论

3.1 混酸组成对 4-CDNP 产率的影响

100 °C 反应 5 h 条件下硝硫混酸体积比对 4-CDNP 产率的影响见图 1。

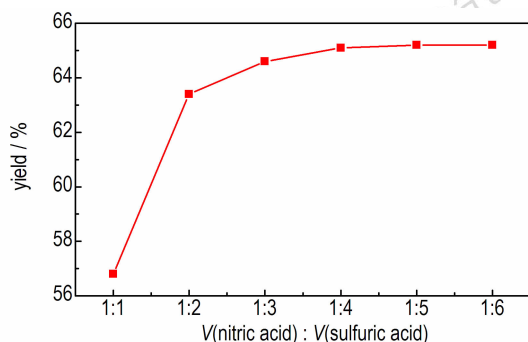


图 1 硝硫混酸体积比对 4-CDNP 产率的影响

Fig. 1 Effect of $V(\text{nitric acid}) : V(\text{sulfuric acid})$ on yield of 4-CDNP

从图 1 可以看出,4-CDNP 的产率随着硝硫混酸中硫酸用量的增多而增高,在硝硫混酸体积比达到 1 : 4 之后趋于平缓,继续增加硫酸用量对反应影响不大。这是因为在硝化过程中,随着硫酸用量的增加,硫酸的脱水能力增强,硝化体系中产生的具有硝化能力的 NO₂⁺ 增多,硝化能力提高,NO₂⁺ 可以更加有效地进攻吡唑环上 C 原子,硝化产物的产率也随之提高。因此,最优的硝硫混酸体积比为 1 : 4。

3.2 反应温度对 4-CDNP 产率的影响

硝硫混酸组成 $V(98\% \text{ 硝酸}) : V(98\% \text{ 硫酸}) = 1 : 4$, 反应 5 h 情况下,温度对 4-CDNP 的产率的影响见图 2。

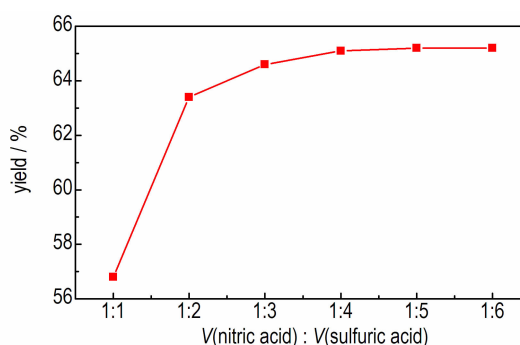


图 2 反应温度对 4-CDNP 产率的影响

Fig. 2 Effect of reaction temperature on yield of 4-CDNP

从图 2 可以看出,低于 80 °C 时,4-CDNP 产率很低,说明在此温度下硝化反应很难进行,随着反应温度的提高,产率逐渐提高,当反应温度达到硝硫混酸回流温度时(100 °C),收率达到 65.1%。再升高温度,产率反而下降。这可能是因为高温下硝酸分解使得体系硝化能力降低所致。因此,适宜反应温度为 100 °C。

3.3 4-CDNP 与硝酸银的反应机理研究

由于 4-CDNP 与硝酸银的水溶液均具有较大的电导率,因此使用电导率仪实时跟踪反应体系的电导率,根据电导率的变化进行了反应动力学研究。固定反应体系体积 20 mL,反应温度 45 °C,改变 4-CDNP 与硝酸银的浓度,实验发现,一旦将硝酸银溶液加入到 4-CDNP 水溶液中,立即产生 AgCl 白色沉淀,并且电导率开始迅速下降,下降速率随着反应的进行逐渐趋于平缓,如图 3 所示。硝酸银与 4-CDNP 在不同浓度下反应达到平衡(即电导率不变)所需时间见表 1。

从表 1 可以看出,反应速率(反应物或者产物的浓度随时间的变化率)基本与 4-CDNP 以及硝酸银浓度的一次方成正比,即 4-CDNP 以及硝酸银的分级数

均为 1, 说明此反应为二级反应, 基本符合芳香族亲核取代反应(S_NAr)的特点。反应机理(Scheme 2)可能是: 4-CP 被硝化形成 4-CDNP 之后, 由于两个硝基的吸电子效应, 使得 4 号位的 C 原子显部分正电性, 当加入亲核试剂之后, 亲核试剂硝酸根首先进攻 4 号位的 C 原子, 形成中间产物 σ 络合物, 最后氯离子离去, 得到最终产物。

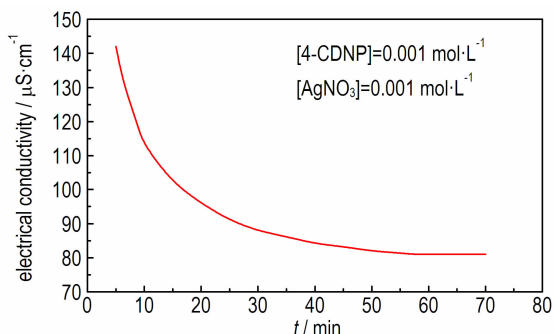


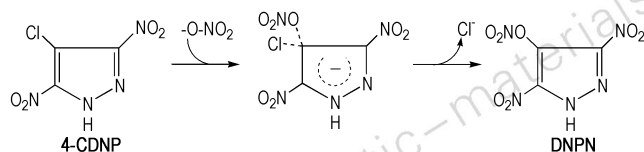
图 3 反应体系的电导率随反应时间的变化曲线

Fig. 3 Curve of electrical conductivity of reaction system vs reaction time

表 1 不同配比下 4-CDNP 与硝酸银反应平衡所需时间

Table 1 The time to reaction balance with different concentration of $AgNO_3$ and 4-CDNP

[4-CDNP]/mol·L ⁻¹	[AgNO ₃]/mol·L ⁻¹	time/min
0.01	0.005	122
0.01	0.01	57
0.01	0.02	29
0.005	0.01	121
0.02	0.01	30
0.005	0.005	237
0.02	0.02	17



Scheme 2 Reaction mechanism of nucleophilic substitution reaction

3.4 爆轰性能

为了进一步显示所制备化合物作为含能材料的潜在应用价值, 用 Kamlet 公式计算了 DNP 的爆轰性能, 并用相同方法计算了黑索今、奥克托今以及梯恩梯等常用炸药的爆轰性能, 结果列于表 2。

从表 2 可以看出, DNP 的氧平衡稍大于 0, 为正氧平衡, 而黑索今、奥克托今以及梯恩梯的氧平衡 OB

均小于 0, 为负氧平衡。说明 DNP 自身的含氧量足够分子中碳氢原子在爆炸过程中的消耗。从爆轰参数也可以看出, DNP 的爆轰性能接近于 RDX 与 HMX, 优于 TNT, 说明 DNP 有潜在应用价值。

表 2 不同炸药的爆轰参数

Table 2 The detonation parameters of different explosive

sample	OB	$Q/kJ \cdot kg^{-1}$	$D/km \cdot s^{-1}$	p/GPa
DNP	0.037	5965.4	8.78	35.12
RDX	-0.216	6285.9	8.81	34.5
HMX	-0.216	5227.5	8.88	36.27
TNT	-0.740	5439.2	6.86	16.87

Note: OB is oxygen balance, Q is explosion heat, D is detonation velocity, p is detonation pressure.

4 结论

(1) 以 4-氯吡唑为原料, 经过硝磺混酸硝化制得 4-氯-3,5-二硝基吡唑, 后经亲核取代反应得到未见文献报道的新型含能化合物 DNP, 产率为 23.2%。其爆轰性能优于 TNT。

(2) 优化了硝化反应条件: 硝磺混酸体积比为 1:4, 反应温度 100 °C, 反应时间 5 h, 在此条件下, 硝化反应产率可以达到 65.1%。

(3) 硝酸根对 4-氯-3,5-二硝基吡唑上氯的取代反应机理类似于芳香族亲核取代反应机理, 均为 S_NAr 机理。

参考文献:

- [1] 曹端林, 李雅津, 杜耀, 等. 熔铸炸药载体的研究评述[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 157-165. CAO Duan-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. Review on carriers for melt-cast explosives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2013, 21(2): 157-165.
- [2] 陈玲, 舒远杰, 徐瑞娟, 等. 含能低共熔物研究进展[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 108-115. CHEN Ling, SHU Yuan-jie, XU Rui-juan, et al. Review on energetic eutectic[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2013, 21(1): 108-115.
- [3] 李亚南, 常海波, 王伯周, 等. 连三嗪化合物的合成及反应机理[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 19-25. LI Ya-nan, CHANG Hai-bo, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and reaction mechanism of 1,2,3-triazine compound[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2013, 21(1): 19-25.
- [4] 林智辉, 高莉, 李敏霞, 等. 几种呋喃类含能化合物的合成、热行为及理论爆轰性能预估[J]. 火炸药学报, 2014, 37(3): 6-11. LIN Zhi-hui, GAO Li, LI Min-xia, et al. Synthesis, thermal behavior and prediction of theoretical detonation performance for some energetic compounds derived from furazan[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2014, 37(3): 6-11.

- [5] 金兴辉, 胡炳成, 刘祖亮, 等. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪二硝基胍盐的合成及性能预估[J]. 火炸药学报, 2014, 37(2): 18-22.
JIN Xing-hui, HU Bing-cheng, LIU Zu-liang, et al. Synthesis and property prediction of 3,6-diguandine-1,2,4,5-tetrazine dinitroguanidinate Salt [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(2): 18-22.
- [6] 田新, 李金山. 3,4-二硝基吡唑热分解及非等温动力学[J]. 化学研究与应用, 2013, 25(2): 18-22.
TIAN Xin, LI Jin-shan. Thermal decomposition and non-isothermal kinetics of 3,4-dinitropyrazole [J]. *Chemical Research and Application*, 2013, 25(2): 18-22.
- [7] 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.
- [8] 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, 2014, 34: 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, 21(3): 297-300.
- [9] 梁丽轩, 周智明. 钝感高能含能离子盐的研究进展[J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 1-11.
LIANG Li-xuan, ZHOU Zhi-ming. Progress of study on insensitive high energetic ionic salt [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(1): 1-11.
- [10] 廉鹏, 来蔚鹏, 葛忠学, 等. 高能量密度化合物 TNBIW 性能的理论计算[J]. 火炸药学报, 2014, 37(4): 50-53.
LIAN Peng, LAI Wei-peng, GE Zhong-xue, et al. Theoretical calculation on performance of high energetic density compound TNBIW [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(4): 50-53.
- [11] 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]. 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-trinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(3): 28-30.
- [12] Ravi P, Gore GM, Sikder AK, et al. Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole [J]. *Thermochimica Acta*, 2012, 528: 53-57.
- [13] Dalinger IL, Vatsadze IA, Shkineva TK, et al. Hydrogen halides as nucleophilic agents for 3,4,5-trinitro-1H-pyrazoles [J]. *Mendeleev Communications*, 2012, 22: 43-44.
- [14] 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.
- [15] Kletskii M E, Burov O N, Dalinger I L, et al. The mechanisms of nucleophilic substitution in 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole [J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2014, 1033: 31-42.
- [16] 杨俊清, 王桂香, 高贫, 等. 季戊四醇四硝酸酯及其结构相似物的爆轰性能和热解机理的理论研究[J]. 含能材料, 2013, 21(5): 570-577.
YANG Jun-qing, WANG Gui-xiang, GAO Pin, et al. Theoretical study on detonation performances and pyrolysis mechanism of pentaerythritol tetranitrate and its analogue compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 570-577.
- [17] 宋小兰, 王毅, 王晶禹, 等. 1,2,3,4-丁四醇四硝酸酯的合成、表征和性能[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 458-461.
SONG Xiao-lan, WANG Yi, WANG Jing-yu, et al. Synthesis, characterization of 1,2,3,4-erythrityl tetranitrate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 458-461.

Synthesis and Characterization of 3,5-Dinitropyrazole-4-nitrate

FENG Xiao-qin, CUI Jian-lan, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, WANG Jian-long

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

Abstract: A novel energetic material, 3,5-dinitropyrazole-4-nitrate (DNPN), was synthesized via nitration and nucleophilic substitution reaction using 4-chloropyrazole as raw material, and its structure was characterized by FTIR, NMR and elemental analysis. The detonation performances of DNPN were calculated. The effects of sulfonitric acid composition and temperature on nitration was investigated, and the optimal condition was obtained as: $V(98\% \text{ nitric acid}) : V(98\% \text{ sulfuric acid}) = 1 : 4$, the reaction temperature $100\text{ }^\circ\text{C}$, and the reaction time 5 h, with yield of 65.1%. 4-Chloro-3,5-dinitropyrazole with silver nitrate reacts fast, and the yield can reach up to 35.6% at $40\text{ }^\circ\text{C}$ for 1 h. The detonation velocity and detonation pressure of DNPN is $8.78\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ and 35.12 GPa, respectively, which is better than of TNT.

Key words: 4-chloropyrazole(4-CP); 3,5-dinitropyrazole-4-nitrate(DNPN); synthesis; characterization

CLC number: Tj55; TQ266; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.009