

文章编号:1006-9941(2023)04-0332-06

高能氧化剂 ONPP 的合成工艺优化

燕超,孙瑞,朱金利,任晓婷,卢艳华,何金选

(湖北航天化学技术研究所航天化学动力技术重点实验室,湖北 襄阳 441003)

摘要: 为了解决当前高能氧化剂 1,4-双(三硝基甲基)-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(ONPP)合成工艺的低硝化收率以及使用剧毒物等问题,设计并开发了 ONPP 的新合成路线。将 ONPP 溶于乙酸乙酯,采用缓慢溶剂挥发法制备出 ONPP 的单晶,并对不同配方进行了能量估算。结果表明,在碱和相转移催化剂 Bu_4NBr (TBAB)的参与下,3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP)与溴丙酮反应,在吡唑环上引入 2 个丙酮基团,接着使用 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ 硝化体系对其进行硝化,合成得到了 ONPP,两步总收率为 31%。相较原工艺(两步总收率为 10.4%),新工艺的产品收率提升了近 3 倍,且避免了剧毒物丁烯酮的使用,更适合放大化生产。单晶衍射结果为:ONPP 的晶体为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,晶体密度为 $1.983 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (293 K)。经过对端羟基聚丁二烯(HTPB)(占比 10%)、Al 粉(占比 20%)和氧化剂(占比 70%)配方进行能量估算,当 ONPP 和高氯酸铵(AP)作为氧化剂复配使用,分别占比 40% 和 30% 时,其配方能量水平达到最佳,显著高于他们分别作为单一氧化剂时的配方能量水平。

关键词: 含能氧化剂;1,4-二(三硝基甲基)-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(ONPP);3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP);晶体结构;合成工艺

中图分类号:TJ55;O62

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022275

0 引言

固体推进剂是由不同功能的原材料通过特定制造工艺、复杂的物理及化学反应形成的含能粘弹性复合材料^[1]。氧化剂在固体推进剂配方中的含量超过 50%,是固体推进剂的主要成分。含能氧化剂不仅可以为推进剂提供燃烧所需要的氧,而且自身分解还能释放大能量,采用高能氧化剂是提高推进剂能量最直接、最有效的技术途径^[1-3]。高氯酸铵(AP)由于高氧含量、高密度、低成本等优势,是在固体推进剂领域中应用最广泛的含能氧化剂。但其能量低,而且含有氯元素,燃烧时会产生大量的 HCl 气体,不仅污染环境,而且会形成大量白色烟雾,易被追踪和侦查,不满

足现代导弹武器对低特征信号的要求^[4]。解决的途径一是加消烟剂;二是使用不含卤素的高能氧化剂全部或部分替代 AP,在降低特征信号的同时还能提高推进剂的能量水平;上述 2 种方法可结合使用。

目前使用的氧化剂中,二硝酰酞胺(ADN)和硝仿肼(HNF)由于高能量密度、较高的氧平衡和燃烧产物清洁等优点而成为研究热点^[4-8]。但 ADN 的高吸湿性和 HNF 的高感度问题限制了它们的实际应用^[6-7]。高氧含量、高密度、不含卤元素、安全性能好等综合性能优异的氧化剂成为研究者的不懈追求。富氮杂环(如吡唑、三唑、四唑、三嗪、四嗪和噁二唑等)含能化合物是目前发展较快的一类绿色环保含能材料,是含能材料领域的研究热点^[9]。这类化合物普遍具有高的正生成焓,较低感度,良好的热稳定性,同时燃烧产物多为环境友好的氮气。此外,其分子结构中的氮含量高、碳氢含量低,不仅可以增加分子密度,而且使其更容易达到或接近零氧平衡^[9]。其中,吡唑环由于具有生成焓高、热稳定好以及可修饰性强等特点,逐渐成为新型氧化剂合成领域的研究焦点。目前研究者们已合成出很多吡唑类含能氧化剂^[10-15],其中性能较为突出的氧

收稿日期:2022-11-11;修回日期:2022-12-15

网络出版日期:2023-03-14

基金项目:国家自然科学基金(22005090)

作者简介:燕超(1990-),男,工程师,主要从事固体推进剂原材料的合成研究。e-mail:15312411257@163.com

通信联系人:何金选(1973-),男,研究员,主要从事固体推进剂原材料的合成研究。e-mail:hw800008@hotmail.com

引用本文:燕超,孙瑞,朱金利,等.高能氧化剂 ONPP 的合成工艺优化[J].含能材料,2023,31(4):332-337.

YAN Chao, SUN Rui, ZHU Jin-li, et al. Synthesis and Performance of High-Energy Oxidizer ONPP[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(4):332-337.

化剂是 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-双(三硝基甲基)-3,3'-连吡唑(DecaNPP)^[14]和 1,4-二(三硝基甲基)-3,6-二硝基吡唑[4,3-*c*]并吡唑(ONPP)^[15],室温下的晶体密度分别高达 2.021 g·cm⁻³和 1.997 g·cm⁻³。相较于 DecaNPP,ONPP 具有更高的生成焓、更高的氧平衡、更好的热稳定性以及更高的比冲,综合性能更为优越^[15]。然而 ONPP 的合成中,使用了剧毒物丁烯酮,且硝化收率很低^[15]。为提升合成收率,并避免使用剧毒物,本研究采用向 3,6-二硝基吡唑[4,3-*c*]并吡唑(DNPP)中引入丙酮基团后再硝化的方法合成了 ONPP,并对其反应机理和性能进行研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

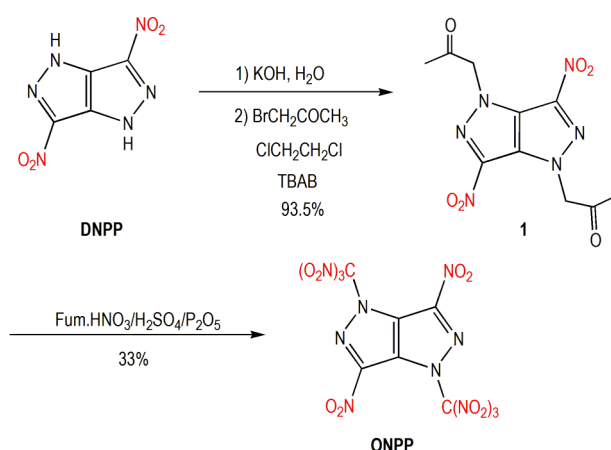
试剂:发烟硝酸、浓硫酸、溴丙酮、氢氧化钾、二氯乙烷、五氧化二磷、乙醇,均为分析纯试剂,国药集团化学试剂有限公司。

仪器:Bruker Advance III 500MHz 核磁分析仪,德国 Bruker 公司;EQUINOX 55 型 FT-IR 红外光谱仪,德国 Bruker 公司;SMART-APEX2 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪,BRUKER AXS 公司;SDTQ600TG-DSC 联用仪,美国 TA 公司;Vario EL III 型元素分析仪,Elementar 公司。

1.2 实验过程

(1) 合成路线

研究提供了一种新的 ONPP 的合成路径,如 Scheme 1 所示:DNPP 首先与 KOH 中和形成其钾盐,接着在相转移催化剂 Bu₄NBr(TBAB)的催化下与溴丙酮反应,在 1,6 位置上引入 2 个丙酮基团,得到 1,4-双(2-羰基丙基)-3,6-二硝基吡唑[4,3-*c*]并吡唑(1),接



Scheme 1 The new synthetic route of ONPP

着使用 Fuming HNO₃/H₂SO₄/P₂O₅ 硝化体系对其进行硝化,合成得到了 ONPP。而当选用 Fuming HNO₃/H₂SO₄、100% HNO₃/H₂SO₄ 等硝化试剂对化合物 1 硝化时,均未得到目标产物 ONPP。

(2) 1,4-双(2-羰基丙基)-3,6-二硝基吡唑[4,3-*c*]并吡唑(1)的合成

化合物 DNPP 的合成采用参考文献[16]的方法。

化合物 1 的合成在参考文献[17]的方法基础上进行了条件的略微改动。DNPP 在水中的溶解度一般,加热有助于其溶解,并充分反应形成其钾盐,同时适当延长了溴丙酮取代的反应时间,收率较文献中的 82% 提高到 90% 以上。具体合成过程为:称取 0.4 g (2 mmol) DNPP 投入到盛有 5 mL KOH (0.264 g, 4 mmol, 85%) 溶液的圆底烧瓶中,将反应溶液加热至 70 °C 搅拌反应 1 h,冷却至室温。将 0.66 g (2 mmol) TBAB、0.4 mL (4.8 mmol) 溴丙酮依次溶于 3 mL 二氯乙烷中,配制成二氯乙烷溶液,在室温下逐滴加入到上述反应体系中,室温下搅拌反应 1.5 h,过滤、水洗、干燥得 0.581 g 暗黄色固体产物 1,收率 93.5%。

¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 2.3 (6H), 5.69 (4H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 26.73, 61.84, 131.73, 136.57, 201.13. Anal. Calcd for C₆N₁₂O₁₆: C 38.12, H 3.31, N 27.01; found C 38.72, H 3.25, N 27.09.

(3) 1,4-二(三硝基甲基)-3,6-二硝基吡唑[4,3-*c*]并吡唑(ONPP)的合成

在冰水浴冷却下,将 0.15 g (0.48 mmol) 化合物 1 分批投入到由五氧化二磷(0.2 g)、发烟硝酸(1.5 mL)和浓硫酸(1.8 mL)组成的硝化体系中,在室温下搅拌反应 48 h。反应完毕后将硝化液倒入 20 g 冰水中,析出的固体经过滤、水洗、干燥、乙醇重结晶后得到 79.4 mg 白色固体产物 ONPP,收率 33.1%。

¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 118.47, 132.90, 142.27; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1628, 1582, 1437, 1367, 1284, 1269, 1206, 1001, 848, 825, 798, 733. Anal. Calcd for C₆N₁₂O₁₆: C 14.53, N 33.88; found C 14.23, N 33.45.

1.3 性能测试

依据 GB4472-1984 标准^[18],采用密度瓶法测试样品密度,条件:药量(2.5±0.1) g,介质质量 22 g,介质密度 0.8526 g·cm⁻³,测试温度 25 °C。

利用 SDTQ600TG-DSC 联用仪测定所获得的 ONPP 的初始热分解温度,条件:在 N₂ 氛围下,温度范

围 25~500 °C,升温速率 5 °C·min⁻¹。

选取尺寸为 0.20 mm×0.20 mm×0.20 mm 的单晶,在 BRUKER AXS 公司 SMART-APEX2 CCD 面探 X 射线单晶衍射仪上,用石墨单色化 Mo K α 射线(λ =0.0710730 nm)作为射线源,在 293 K 温度下收集单晶衍射数据。晶体结构通过全矩阵最小二乘法修正。

使用 NASA-CEA 程序^[20]对黏合剂 HTPB(占比 10%)、Al(占比 20%)和氧化剂(占比 70%)的常规三元固体推进剂配方进行能量估算。其中氧化剂可以是 ONPP、AP、二硝酰胺(ADN)以及 ONPP 和 AP 以不同比例复配使用的混合型氧化剂。根据计算结果评估含 ONPP 氧化剂的推进剂配方能量水平。

2 结果与讨论

2.1 机理分析

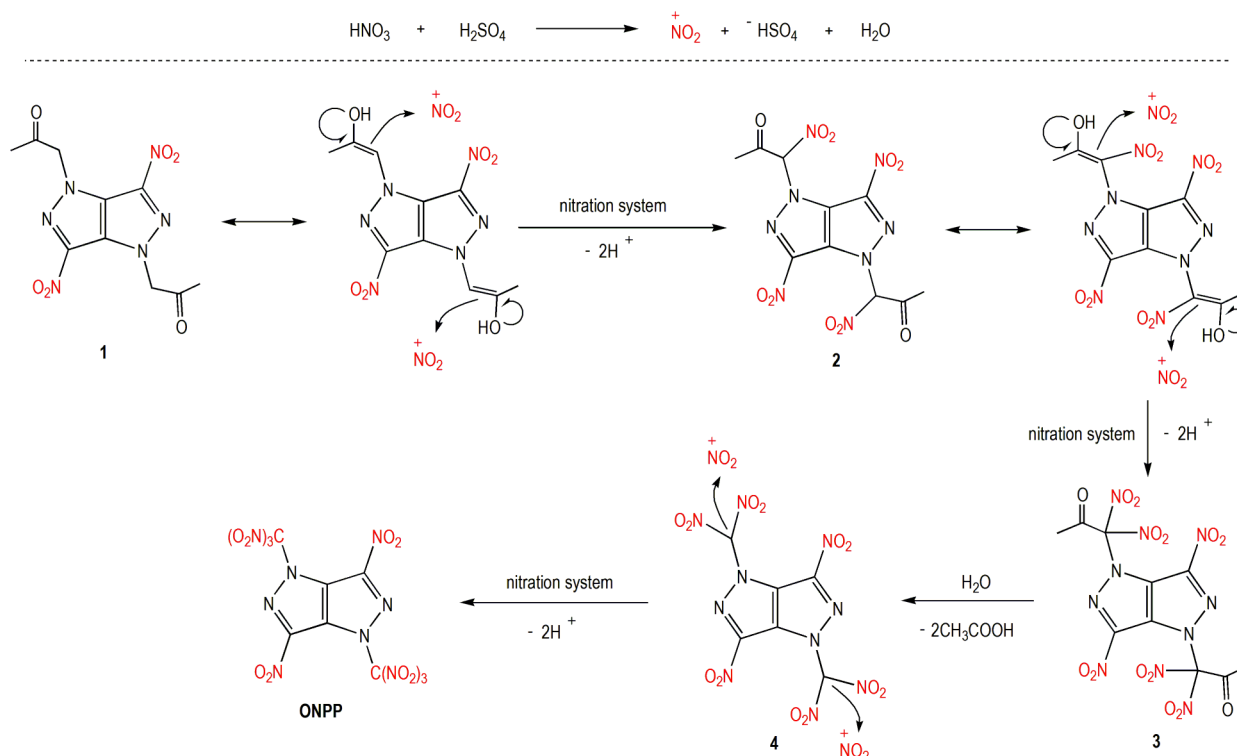
硫酸具有强酸性,可以使硝酸质子化,然后部分脱水,形成硝酰阳离子(NO₂⁺),如 Scheme 2 所示。当使用 Fuming HNO₃/H₂SO₄、100% HNO₃/H₂SO₄ 等硝化体系对化合物 1 硝化时,均未获得 ONPP。五氧化二磷是强脱水试剂,将其加入到硝硫混酸中可以使反应正向进行,增加了硝化体系中 NO₂⁺ 的浓度,增强了其硝化能力。因此,使用 Fuming HNO₃/H₂SO₄/P₂O₅ 硝

化体系成功硝化得到了 ONPP。硝化转化过程如 Scheme 2 所示。化合物 1 首先会转变成其烯醇式构型,然后 NO₂⁺ 进攻其烯碳,形成二硝基取代的中间体 2;中间体 2 继续转化成其烯醇式构型后,体系中的 NO₂⁺ 进一步进攻其烯碳,形成了四硝基取代的中间体 3;接下来中间体 3 发生水解反应,脱掉两分子乙酸后,形成偕二硝基甲基取代的中间体 4;而化合物 4 可以进一步被硝化,最终生成目标产物 ONPP。

2.2 晶体结构分析

将所得 ONPP 固体产物溶于乙酸乙酯后,于室温下采用缓慢溶剂挥发法制备出 ONPP 的单晶,晶体参数列于表 1。所得晶体的晶胞参数稍大于文献[15]所给晶体学参数数值。晶胞参数的差异是由测试单晶 X-射线衍射温度不同等因素所导致的。ONPP 的晶体属于单斜晶系,空间群为 P2₁/c。该实验培养的晶体在 293 K 下的晶体密度为 1.983 g·cm⁻³,略小于文献值(1.997 g·cm⁻³, 298 K),而 ONPP 在室温下的实测密度为 1.974 g·cm⁻³,小于其晶体密度。

ONPP 的晶体结构图及堆积图分别见图 1a 和图 1b。ONPP 分子为中心对称结构,三硝基甲基基团占据的空间较大,其上的硝基横跨吡啶环呈上下对称分布,这种分子结构使其分子间或晶体堆积的作用力



Scheme 2 The nitration mechanism of ONPP

表 1 ONPP 的晶体学参数

Table 1 The crystallographic parameters of ONPP

parameters	values	values in Ref [15]
empirical formula	C ₆ N ₁₂ O ₁₆	C ₆ N ₁₂ O ₁₆
formula weight	496.18	496.18
temperature/ K	293	298
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>	<i>P</i> 2 ₁ / <i>c</i>
<i>a</i> /Å	9.6848(19)	9.6672(6)
<i>b</i> /Å	9.6570(19)	9.6302(5)
<i>c</i> /Å	9.0734(18)	9.0564(6)
α /(°)	90.0	90.0
β /(°)	101.74(3)	101.776(3)
γ /(°)	90.0	90.0
volume/Å ³	830.9(3)	825.38(9)
<i>Z</i>	2	2
calculated density/ g·cm ⁻³	1.983	1.997
<i>F</i> (000)	496.0	496.0
<i>R</i> (reflections)	0.0451(1102)	0.0381(1719)
<i>wR</i> ² (reflections)	0.1736(1321)	0.1077(2027)

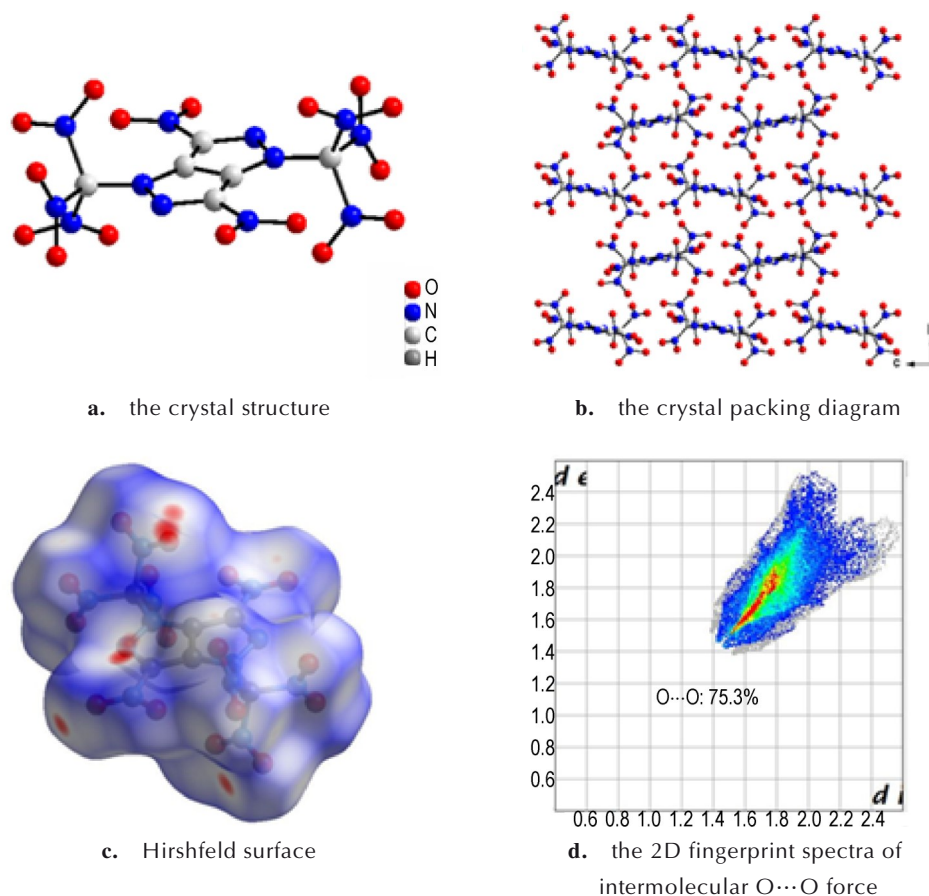


图 1 化合物 ONPP

Fig.1 The compound ONPP

以硝基上氧原子间的作用力(O...O)为主。使用 Crystalexplorer17.5 软件^[19]对 ONPP 分子进行分子间作用力分析,其产生的 Hirshfeld surface(图 1c)和指纹图(图 1d)显示 ONPP 分子间 O...O 作用力占比高达 75.3%。相比氢键等强作用力而言,O...O 作用力是比较弱的相互作用力,占比较高会降低分子稳定性,并且吡唑稠环间的 $\pi \cdots \pi$ 相互作用由于三硝基甲基的引入而近乎消失(从晶体堆积图 1b 看出,上下层吡唑稠环之间交替排列),也会导致 ONPP 分子稳定性的下降。

2.3 热性能分析

ONPP 的 TG-DSC 曲线如图 2 所示。ONPP 的起始热分解温度为 143 °C。从 TG 曲线可以看出 ONPP 的分解主要分 3 个阶段。第一阶段分解速度快,失重比例为 57.82%,为三硝基甲基的分解;DSC 曲线显示其放热峰比较弱,说明该分解阶段放热量较小。第二阶段分解速度变慢,失重比例为 22.49%,应为吡唑环的环解离;DSC 曲线显示该阶段放热峰很强,放热量较大。最后一个阶段分解过程缓慢,失重比例为

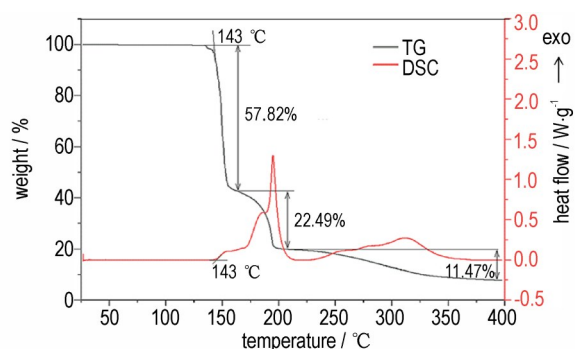


图2 ONPP的TG-DSC曲线

Fig.2 TG-DSC curves of ONPP

11.47%,为前2个分解阶段所产生固体碎片的进一步分解。整个过程质量损失为91.78%,分解较为彻底。Khaja M等^[15]报道的ONPP的分解温度为160 °C,但从文献[15]所提供的ONPP的DSC曲线分析,其起始分解温度为143 °C。

2.4 能量性能分析

运用NASA-CEA程序^[20]对黏合剂端羟基聚丁二烯(HTPB)(占比10%)、Al粉(占比20%)和氧化剂(占比70%)的配方体系(1#~5#组氧化剂为双组分,6#~8#组氧化剂为单一成分)进行能量估算,结果如表2所示。当氧化剂为单一成分时,ONPP配方(sample 5#)的比冲和密度比冲分别为254.61 s和4656.00 N·s·kg,能量水平均低于AP配方(sample 7#)以及ADN配方(sample 8#)。将ONPP与AP作为氧化剂复配使用,经过计算,其较佳配比为ONPP(占比40%)、AP(占比30%)、Al(占比20%)和HTPB(占比10%),其比冲和密度比冲分别为264.01 s和4804.61 N·s·kg(sample 3#),显著高于他们作为单一氧化剂时的配方能量水平。

表2 ONPP基固体推进剂的配方性能

Table 2 The performance of ONPP-based solid propellant formulations

samples	ONPP / %	AP / %	ADN / %	I_{sp} / s	ρ / g·cm ⁻³	I_p / N·s·kg
1#	30	40	-	263.59	1.854	4789.22
2#	35	35	-	263.91	1.855	4797.62
3#	40	30	-	264.01	1.857	4804.61
4#	50	20	-	263.25	1.860	4798.52
5#	60	10	-	259.98	1.863	4746.56
6#	70	-	-	254.61	1.866	4656.00
7#	-	70	-	260.03	1.845	4701.60
8#	-	-	70	272.31	1.756	4686.13

Note: I_{sp} is specific impulse. ρ is formula density. I_p is density specific impulse.

3 结论

(1)针对高能氧化剂ONPP原合成工艺的低收率、使用剧毒试剂丁烯酮等缺点,本研究提供了ONPP的一种新合成路线:在碱和相转移催化剂TBAB的参与下,DNPP与溴丙酮反应,在吡啶环上引入2个丙酮基团,再经过Fum.HNO₃/H₂SO₄/P₂O₅硝化体系硝化,合成出了ONPP。该新合成路线中,ONPP的两步总收率为31%,较原工艺(两步总收率为10.4%),其收率提升了近3倍,并且选择了毒性较低的溴丙酮代替了剧毒物丁烯酮,更适合放大化生产。

(2)通过溶剂挥发法得到ONPP的单晶,其单晶衍射结果为:ONPP的晶体为单斜晶系, $P2_1/c$ 空间群,在293 K温度下的晶体密度为1.983 g·cm⁻³,晶体学参数为: $a=9.6848(19)\text{\AA}$, $b=9.6570(19)\text{\AA}$, $c=9.0734(18)\text{\AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=101.74^\circ(3)$, $\gamma=90^\circ$, $V=830.9(3)\text{\AA}^3$ 。

(3)经过配方能量理论计算,在HTPB(占比10%)、Al(占比20%)和氧化剂(占比70%)的配方中,将ONPP与AP作为氧化剂复配使用,当ONPP和AP分别占比40%和30%时,其配方能量水平($I_{sp}=264.01\text{ s}$, $I_p=4804.61\text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}$)达到最佳。

参考文献:

- [1] 王恒生, 张国军, 程艳婷, 等. 固体推进剂中新型含能材料研究进展[J]. 化工科技, 2012, 20(1): 76-80.
WANG Heng-sheng, ZHANG Guo-jun, CHENG Yan-ting, et al. Advances in new energetic materials of solid propellants [J]. *Science & Technology in Chemical Industry*, 2012, 20(1): 76-80.
- [2] AGRAWAL J P. High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics[M]. Wiley-VCH: Weinheim, 2010.
- [3] 雷晴, 卢艳华, 何金选. 固体推进剂高能氧化剂的合成研究进展[J]. 固体火箭技术, 2019, 42(2): 175-185.
LEI Qing, LU Yan-hua, HE Jin-xuan. Recent advances in synthesis of high energetic oxidizers for solid propellants[J]. *Solid Rocket Technology*, 2019, 42(2): 175-185.
- [4] 李猛, 赵凤起, 徐司雨, 等. 含不同氧化剂的复合推进剂能量及特征信号研究[J]. 推进技术, 2013, 34(8): 1134-1138.
LI Meng, ZHAO Feng-qi, XU Si-yu, et al. Energetic characteristics and signature of composite propellant containing different oxidizer[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2013, 34(8): 1134-1138.
- [5] DAVID E G J, QUEENIE S M K, MARIE V, et al. Characterization of ADN and ADN-based propellants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(2): 140-147.
- [6] KUMAR P. An overview on properties, thermal decomposition, and combustion behavior of ADN and ADN based solid propellants[J]. *Defence Technology*, 2018, 14(6): 661-673.
- [7] VAN DER HEIJDEN A E D M, LEEUWENBURGH A B. HNF/HTPB propellants: Influence of HNF particle size on ballistic

- properties[J]. *Combustion and Flame*, 2009, 156(7): 1365-1376.
- [8] 吴世曦, 张天福, 周重洋, 等. 新型含能材料在丁羟复合推进剂中的应用进展[J]. 含能材料, 2019, 27(4): 348-355.
WU Shi-xi, ZHANG Tian-fu, ZHOU Chong-yang, et al. Recent advances on applications of new energetic ingredients in HTPB composite solid propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(4): 348-355
- [9] ZHANG J C, WANG Z Y, WANG B S, et al. Fused-ring Nitrogen-rich heterocycles as energetic materials: Maintaining a fine balance between performance and stability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 983-990.
- [10] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. Novel highly energetic pyrazoles: N-Trinitromethyl-substituted nitropyrazoles [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2015, 10(9): 1987-1996.
- [11] SERUSHKIN V V, SINDITSKII V P, HOANG T H. Thermal and combustion behavior of novel oxygen-rich energetic pyrazoles [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 132(1): 127-142.
- [12] ZHANG Y, LI Y, HU J, et al. Energetic C-trinitromethyl-substituted pyrazoles: synthesis and characterization[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(4): 1524-1529.
- [13] DALINGER I L, SHKINEVA T K, VATSADZE I A, et al. Novel energetic CNO oxidizer: Pernitro-substituted pyrazolyl-furazan framework[J]. *FirePhysChem*, 2021, 1(2): 83-89.
- [14] DALINGER I L, SUPONITSKY K, SHKINEVA T K, et al. Bipyrazole bearing ten nitro groups-novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(30): 14780-14786.
- [15] KHAJA M, THALTIRI V, KOMMU N, et al. Octanitropyrazolopyrazole: A gem-trinitromethyl based green high-density energetic oxidizer[J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(85): 12945-12948.
- [16] 李亚南, 王伯周, 罗义芬, 等. 3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP)百克量合成及 DNPP·H₂O 晶体结构[J]. 含能材料, 2013, 21(4): 449-454.
LI Ya-nan, WANG Bo-zhou, LUO Yi-feng, et al. Synthesis of 3, 6-dinitropyrazolopyrazole (DNPP) in hectogram scale and crystal structure of DNPP·H₂O[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 449-454.
- [17] SHEVELEV S A, DALINGER I L, SHKINEVA T K, et al. Nitropyrazoles[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1993, 42(6): 1063-1068.
- [18] 佚名. 中华人民共和国国家标准 化工产品密度、相对密度测定通则 GB 4472-84[J]. 化工标准化, 1984, Z1: 85-106.
Anonymous. General rules for determination of density and relative density for chemical products, national standards of P. R. C GB 4472-84 [J]. *Chemical Standardization*, 1984, Z1: 85-106.
- [19] SPACKMAN M A, JAYATILAKA D. Hirshfeld surface analysis [J]. *CrystEngComm*, 2009, 11(11): 19-32.
- [20] GORDON S, MCBRIDGE B J. Computer program for calculation of complex chemical equilibrium compositions and applications[R]. NASA Reference Publication 1311:1996.

Synthesis and Performance of High-Energy Oxidizer ONPP

YAN Chao, SUN Rui, ZHU Jin-li, REN Xiao-ting, LU Yan-hua, HE Jin-xuan

(Science and Technology on Aerospace Chemical Power Laboratory, Hubei Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang 441003, China)

Abstract: For the problems of low nitrification yield and the use of highly toxic substances in the synthesis of high-energy oxidant 1,4-bis(trinitromethyl)-3,6-dinitropyrazole[4,3-c]pyrazole (ONPP), a new synthetic process of ONPP was developed. The single crystal of ONPP was cultivated by slow evaporation from an ethyl acetate solution. The energy levels of different formulations based on ONPP were estimated. In the presence of base and phase transfer catalyst Bu₄NBr(TBAB), 3,6-dinitropyrazole[4,3-c]pyrazole (DNPP) reacted with bromoacetone to introduce two acetone groups on pyrazole ring. Followed by nitrating with HNO₃/H₂SO₄/P₂O₅, ONPP was obtained in the total yield of 31%. Compared with the literature (10.4% total yield from two steps), the yield of new synthetic route from DNPP increase by nearly three times. Meanwhile the use of highly toxic butenone is avoided, which is more suitable for large-scale production. The crystal structure of ONPP belongs to the monoclinic crystal system, P2₁/c space group. Its crystal density is 1.983 g cm⁻³ at 293 K. Through the energy estimation of HTPB (10%), Al (20%) and oxidizer (70%) formulations, the energy level is optimal when ONPP (40%) and AP (30%) are used together as oxidizers, which is significantly higher than the formulation energy levels when they used as single oxidant.

Key words: energetic oxidizers; 1,4-bis(trinitromethyl)-3,6-dinitropyrazole[4,3-c]pyrazole (ONPP); 3,6-dinitropyrazole[4,3-c]pyrazole (DNPP); crystal structure; synthetic process

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022275

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22005090)

(责编:王馨逸)