

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.05.006

3,4-二硝基吡唑合成放大工艺研究*

汪莹磊 高福磊 丁峰 陆婷婷 闫峥峰
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘要] 以吡唑为原料,经N-硝化、热重排、C-硝化等反应合成了3,4-二硝基吡唑(DNP)。进行了DNP的放大工艺研究,优化了硝化工艺条件,考察了C-硝化的工艺稳定性及重结晶溶剂苯甲腈的循环利用。研究发现:DNP较佳反应温度为55~57℃,反应时间45 min,收率86.8%;DNP的放大硝化工艺具有较好的稳定性,重结晶溶剂可以循环利用5次以上,重结晶纯度99%以上。该放大合成工艺得到的DNP具有良好的物理化学性能,有望应用于混合炸药的研制。

[关键词] 有机化学;3,4-二硝基吡唑;硝化;放大合成工艺

[分类号] TQ564

Study on the Up-sizing Synthesis Technology of 3, 4-Dinitropyrazole

WANG Yinglei, GAO Fulei, DING Feng, LU Tingting, YAN Zhengfeng
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] 3, 4-dinitropyrazole (DNP) was synthesized from pyrazole by N-nitration, thermal rearrangement and C-nitration reactions. Large scale process was studied, and nitrification process conditions were optimized. Process stability of C-nitration and the recycling of recrystallization solvent were investigated. It was found that the ideal reaction temperature and reaction time is 55-57 °C and 45 min, yielding DNP up to 86.8%. Up-sizing nitrification process of DNP is stable, in which the recrystallization solvent could be recycled more than 5 times, and the purity of recrystallization product is above 99%. DNP obtained from this process exhibits good physical and chemical properties, and it is expected to be applied to the development of composite explosives.

[KEYWORDS] organic chemistry; 3, 4-dinitropyrazole; nitration; up-sizing synthesis technology

引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)是一种最常用的熔铸炸药载体,它具有价格低廉、感度较低、装药工艺简单等优点,在各种装药中得到大量应用。但是,随着高性能武器技术的发展,TNT也暴露了自身存在的一些问题,例如,其爆轰能量偏低,影响毁伤威力;毒性较大,给生产过程中带来了较大的安全问题^[1-2]。因此,近年来,世界各国竞相开展TNT替代物的研究开发,并取得了一系列的可喜成绩^[3-6]。

硝基吡唑是一类性能独特的含能化合物,具有能量密度高、感度较低、热稳定性较好等优点,备受研究者的广泛关注^[7-9],取得了不菲的研究成果。在

研究过程中发现,3,4-二硝基吡唑^[10-11](DNP)是一种性能优异的氮杂环类熔铸炸药载体,具有熔点低(91~92℃)、氮含量高(质量分数35.44%)、氧平衡好(-30.33%)、密度高(1.81g/cm³)、爆速较高(8104m/s)等诸多优点。近年来,各国竞相开展DNP的合成及应用研究。西安近代化学研究所、中北大学、中国工程物理研究院和北京理工大学等均合成了DNP,并研究了其热分解动力学、晶体结构、物理化学性能及应用等^[11-14]。Price等^[15]计算了DNP与奥克托今(HMX)质量比30:70的混合炸药的爆速为9012m/s。

2010年,国内首次合成了DNP,并优化了其合成条件,使其总收率高达55%。近期,为满足混合炸药研究者对DNP的应用需求,开展了DNP放大合成

* 收稿日期:2018-01-23

基金项目:国家自然科学基金(21173163)

作者简介:汪莹磊(1983-),男,副研究员,主要从事含能功能材料合成及性能研究。E-mail: wyl-204@163.com

技术研究,考察了 DNP 百克量合成工艺的稳定性及重结晶溶剂的循环利用情况,为其工程化生产提供依据。

1 实验

1.1 仪器与试剂

仪器: NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪; AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪; GC-2010 型高效液相色谱仪; PE-2400 型元素分析仪; DSC-60 型差示扫描光谱仪; WRS-1B 型数字熔点仪。

试剂: 冰醋酸、醋酸酐、浓硫酸、苯甲腈、无水乙醚等试剂均为分析纯; 浓硝酸、吡唑为工业用品。

1.2 实验方法

DNP 的合成路线如图 1 所示。

1.2.1 N-硝基吡唑的百克量合成

先将 75 g (1.1 mol) 吡唑溶于 200 mL 冰醋酸中, 备用。将 310 mL 乙酸酐加入 1 L 的三口瓶中, 冰水浴冷却下, 用滴液漏斗缓慢滴加 56.3 mL 浓硝酸, 控制反应瓶内温度 10 ~ 15 °C, 将预先溶解的吡唑-乙酸溶液缓慢滴加至上述硝化剂中, 于 20 ~ 22 °C 下保温搅拌 1 h, 终止搅拌, 将反应液倒入碎冰中, 搅拌, 过滤, 冰水洗涤至洗涤液 pH 约 6.5 ~ 7.0, 干燥得白色固体 107 g。收率 86.1%; 熔点 90 ~ 92 °C (文献值 91 ~ 92 °C); 纯度 99.7% (HPLC)。

1.2.2 3-硝基吡唑的百克量合成

将 550 mL 苯甲腈加入 1 L 三口瓶中, 搅拌下加入 120 g (1.06 mol) N-硝基吡唑至全溶, 油浴升温至 175 ~ 178 °C, 保温 3.5 h, 终止加热, 降温至 50 ~ 60 °C, 将反应液缓慢倒入预先准备好的 3.0 L 正己烷中, 保持搅拌, 有大量白色固体析出, 过滤, 干燥得白色固体 111.5 g。收率为 92.9%; 用水重结晶后, 熔点为 173 ~ 175 °C (文献值 173 ~ 175 °C); 纯度为 99.4% (HPLC)。

1.2.3 DNP 的百克量合成

预先将 96.8 g (0.857 mol) 3-硝基吡唑溶解在 170 mL 浓硫酸中。将 300 mL 浓硫酸加入 1 L 反应

瓶中, 冰水浴冷却下, 滴加 100 mL 浓硝酸 (温度控制 < 20 °C), 将预先制好的 3-硝基吡唑-浓硫酸溶液缓慢滴入硝硫混酸中, 保持滴加温度在 25 °C 以下, 滴加完毕后, 水浴升温至 55 ~ 57 °C, 保温反应 45 min, 终止搅拌, 将反应液倒入碎冰中, 用 300 mL 乙醚萃取 3 次, 冷水洗涤乙醚相 5 次, 至水相 pH 约为 6.5 ~ 7.0 时, 除去乙醚。得 DNP 黄色固体 117.5 g。收率 86.8%; 纯度 93.6%。

1.2.4 DNP 的重结晶

将 1.2.3 得到的 117.5 g DNP 加入 4.0 L 的苯中, 搅拌, 加热至回流, 保温 0.5 h, 终止搅拌, 将苯相分离, 搅拌下冷却, 有大量固体析出, 过滤, 得 DNP 淡黄色固体 105.4 g。重结晶收率 89.7%; 熔点为 89 ~ 91 °C (文献值 91 ~ 92 °C); 纯度 99.2% (HPLC)。

FT-IR (KBr, cm^{-1}): 1 555, 1 520, 1 374, 1 345 ($\text{C}-\text{NO}_2$), 3 146 ($\text{C}-\text{H}$), 3 301, 3 264 ($\text{N}-\text{H}$), 1 488, 847, 738 (吡唑环)。

^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6, \delta$): 9.136 (s, 1H, $-\text{CH}$), 14.853 (s, 1H, $-\text{NH}$)。

^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$): 123.312 (-5 位 C), 132.570 (-4 位 C), 148.126 (-3 位 C)。

元素分析 $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4$ (%) 的实测值 (计算值): C, 22.85 (22.78); H, 1.269 (1.266); N, 35.35 (35.44)。

2 结果与讨论

2.1 3-硝基吡唑合成中苯甲腈的循环利用

在 3-硝基吡唑合成过程中, 要用到昂贵试剂苯甲腈作为反应介质。该溶剂不仅价格昂贵, 且对环境污染较为严重, 在使用过程中, 必须考虑苯甲腈回收利用问题。在 3-硝基吡唑合成反应进行完成以后, 反应体系为均一体系, 需倒入正己烷中, 利用溶剂-非溶剂法获得 3-硝基吡唑固体。如果正己烷用量过少, 会导致 3-硝基吡唑难以从体系中完全分离, 少量 3-硝基吡唑留在溶剂中, 势必影响苯甲腈

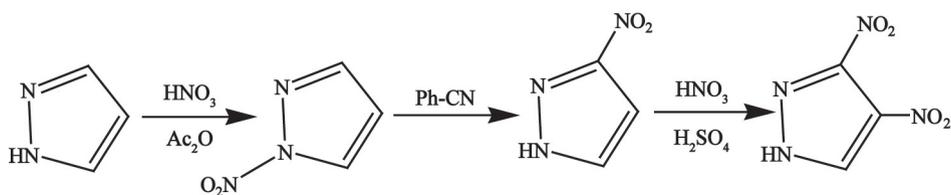


图 1 DNP 的合成路线

Fig. 1 Synthetic route of DNP

的重复利用。笔者通过使用大量正己烷,使反应体系中的3-硝基吡唑完全沉淀,经过滤将3-硝基吡唑分离,再利用正己烷洗涤。

母液正己烷-苯甲腈体系进行蒸馏,回收正己烷,作为后续反应的沉淀剂。通过高效液相法测试苯甲腈体系中是否含有3-硝基吡唑,测试了4次苯甲腈循环使用,发现苯甲腈相中无3-硝基吡唑,证明了经该工艺处理的苯甲腈溶液中无3-硝基吡唑,且收率、纯度平稳,该溶剂可以循环利用。

2.2 DNP 硝化工艺优化

2.2.1 硝化温度对 DNP 收率和纯度的影响

选取硝化反应时间为45 min,硝酸与硫酸的质量比为1:4,考察了硝化温度对产物DNP收率和纯度的影响,结果见表1。

表1 反应温度对DNP收率和纯度的影响

Tab.1 Effect of reaction temperature on the yield and purity of DNP

$t / ^\circ\text{C}$	40~42	48~50	55~57	60~62
收率/%	65.4	79.8	86.8	78.7
纯度/%	83.2	88.7	93.6	90.3

由表1可知,随着硝化温度的升高,DNP收率和纯度均有提高;55~57 $^\circ\text{C}$ 时,收率最高(86.8%);但继续升高反应温度,收率和纯度均呈下降趋势。认为当温度较低时,硝化反应不能完全进行;而温度过高时,DNP在强酸条件下可能不稳定,会造成缓慢分解,导致收率和纯度下降。因此,确定较佳硝化反应温度为55~57 $^\circ\text{C}$ 。

2.2.2 硝化时间对 DNP 收率和纯度的影响

选取硝化反应温度为55~57 $^\circ\text{C}$,硝酸与硫酸的质量比为1:4,考察了硝化时间对产物DNP收率和纯度的影响,结果见图2。

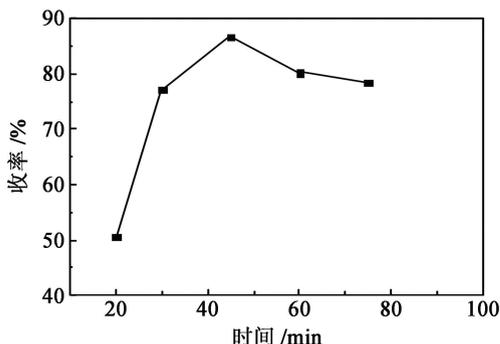


图2 反应时间对DNP收率的影响

Fig. 2 Effect of reaction time on the yield and purity of DNP

由图1可知,随着硝化时间的延长,DNP收率和纯度均有提高;当反应时间达到45 min时,收率

最高(86.8%);但继续延长保温时间,收率开始下降。认为保温较短时,硝化反应尚未完成,造成收率较低;而保温时间超过45 min之后,DNP在长时间高温强酸条件下会造成缓慢分解,导致收率下降。因此,确定较佳硝化反应时间为45 min。

2.3 DNP 百克量硝化工艺的稳定性

按照较佳硝化工艺,在实验室进行了8批次百克量硝化平行实验,实验结果见表2。

表2 DNP百克量硝化放大实验结果

Tab.2 Results of DNP nitration amplification experiment

实验编号	收率/%	纯度/%
DNP-1405	86.8	93.6
DNP-1406	86.5	93.7
DNP-1407	87.3	92.9
DNP-1408	86.2	94.2
DNP-1409	88.0	92.0
DNP-1410	86.4	93.7
DNP-1411	87.0	93.2
DNP-1412	86.0	94.0

由表2可知,各批次DNP收率和纯度均较为平稳。结果表明,百克量工艺平稳,所得产品质量稳定,为今后工业化打下了良好的基础。

2.4 重结晶溶剂的重复利用

按照1.2.4的DNP重结晶工艺,将重结晶溶剂苯甲腈进行循环利用,考察了溶剂苯甲腈的循环利用次数对DNP外观、纯度和重结晶纯度的影响。实验结果如表3。

表3 苯甲腈的循环利用对DNP品质的影响

Tab.3 Effects of benzonitrile recycling on DNP quality

实验编号	收率/%	纯度/%	产物颜色
DNP-1	89.7	99.2	浅黄
DNP-2	89.2	99.1	浅黄
DNP-3	89.5	99.3	浅黄
DNP-4	89.4	98.9	浅黄
DNP-5	90.1	99.0	浅黄
DNP-6	89.7	98.7	黄
DNP-7	89.0	98.6	黄

由表3可知,当重结晶溶剂苯甲腈循环利用时,DNP的百克量收率基本不受影响;但当苯甲腈循环5次以后时,DNP外观颜色会加重,且纯度略有下降。因此,苯甲腈的最佳使用次数为5次。主要因为DNP的粗品中含有少量残酸,会溶解在苯甲腈中,影响了苯甲腈的多次使用。笔者在百克量重结晶过程中,当苯甲腈使用5次以后,采用蒸馏方式,

将苯甲腈回收,可以进行再利用。一方面,降低了成本;另一方面,也减少了苯甲腈对环境的污染。便于后期的工业化制造。

2.5 DNP 的性能

DNP 是一种性能优异的熔铸炸药载体,与 TNT 和二硝基茴香醚(DNAN)等现有熔铸炸药载体相比,具有诸多显现的优点。三者相关性能对比如表 4 所示。

表 4 DNP 与 TNT 和 DNAN 性能的对比

Tab.4 Property comparison of DNP with TNT and DNAN

名称	DNP	TNT	DNAN
含氮质量分数/%	35.44	14.09	14.14
熔点/°C	85~87	80.9(DSC)	94~96
DSC 分解峰温 t_p /°C	390.9	315.9	—
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.81	1.66	1.54
爆速/($\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$)	8 104	6 856	5 974

表 4 中数据表明,与 TNT 和 DNAN 相比,DNP 的含氮量、密度和爆速均高于 TNT 和 DNAN;DNP 熔点与 TNT 和 DNAN 接近,但能量密度远高于这两种化合物,可用蒸汽熔化加工,因此,DNP 将成为一种优良的熔铸炸药载体候选物。

3 结论

1)以吡唑为原料,经 N-硝化、热重排、C-硝化等反应合成了百克量级 DNP,利用红外光谱、核磁共振和元素分析等手段验证了其结构。

2)对百克量工艺进行了优化,研究了 C-硝化的工艺稳定性及重结晶溶剂的循环利用,确定了放大工艺的反应时间为 45 min,反应温度 55~57 °C,百克量工艺具有较好的稳定性,重结晶溶剂可以循环利用 5 次以上,重结晶纯度不低于 99%。

3)测试了 DNP 的密度、熔点等性能,计算了 DNP 的爆速。结果表明,DNP 具有熔点较低、密度和爆速较高等优点,有望作为一种优良的熔铸炸药载体用于混合炸药研制中。

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 D L, LI Y J, DU Y, et al. Review on carriers for melt-cast explosives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013,21(2): 157-165.

[2] 杜闪,赵家乐,李永祥,等. 熔铸炸药载体的研究进展及其性能比较[J]. 化工中间体,2011(6): 32-35.
DU S, ZHAO J L, LI Y X, et al. Study progress on melt-cast explosives carriers and comparison of their performance [J]. Chemical Intermediate, 2011(6): 32-35.

[3] 王亲会,张亦安,金大勇. DNTF 炸药的能量及可熔铸性[J]. 火炸药学报,2004,27(4):14-16.
WANG Q H, ZHANG Y A, JIN D Y. Energy and castibility of DNTF explosive[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2004, 27(4):14-16.

[4] CLIFF M D, WATT D S. Evaluation of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ): a high performance melt-castable explosive;DSTO-TR-1000[R]. 2000.

[5] STOLTZ C A, MANSON B P, HOOPER J. Neutron scattering study of internal void structure in RDX [J]. Journal of Applied physics, 2010, 107(10): 103527.

[6] DAMAVARAPU R, SURAPANENI R C, GELBER N, et al. Melt-cast explosive material: US7304164B1 [P]. 2007-12-04.

[7] 金大勇,王亲会,蒋秋黎,等. 一种 DNAN 基熔铸炸药压滤装药工艺安全性分析[J]. 爆破器材,2015,44(3):16-21.
JIN D Y, WANG Q H, JIANG Q L, et al. Safety analysis for filter press process of a DNAN based melt-cast explosives [J]. Explosive Materials,2015,44(3):16-21.

[8] 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 J L, CAO D L, WANG J L, et al. Review on synthesis of nitropyrazoles [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(6): 872-879.

[9] 朱双飞,张树海,苟瑞君,等. 3,4-二硝基吡唑与六硝基六氮杂异伍兹烷分子间相互作用的理论研究[J]. 含能材料,2018,26(3): 201-209.
ZHU S F, ZHANG S H, GOU R J, et al. Theoretical investigation on the intermolecular interactions of 3, 4-dinitropyrazole/hexaazaisowurtzitane [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(3): 201-209.

[10] KATRITZKY A R, SCRIVEN E F V, MAJUMDER S, et al. Direct nitration of five membered heterocycles [J]. Arkivoc, 2005(iii):179-191.

[11] 汪营磊,姬月萍,陈斌,等. 3,4-二硝基吡唑合成与性能研究[J]. 含能材料,2011,19(4): 377-379.
WANG Y L, JI Y P, CHEN B, et al. Improved synthesis of 3,4-dinitropyrazole [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2011,19(4): 377-379.

[12] 刘圆圆,许建新,王建龙,等. 3,4-二硝基吡唑纯度的高效液相色谱分析方法[J]. 含能材料,2018,26(2): 173-177.

