

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\*

汪营磊 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 ℃ 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<sup>[1-2]</sup>。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<sup>[3-6]</sup>。

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<sup>[7-9]</sup>,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<sup>[10-11]</sup>(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(1.81 g/cm<sup>3</sup>)、爆速较高(8 104 m/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<sup>[11-14]</sup>。Price 等<sup>[15]</sup>计算了 DNP 与奥克托今(HMX)质量比 30 : 70 的混合炸药的爆速为 9 012 m/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:汪营磊(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,  $\text{cm}^{-1}$ ): 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)。

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

$^{13}\text{C}$  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

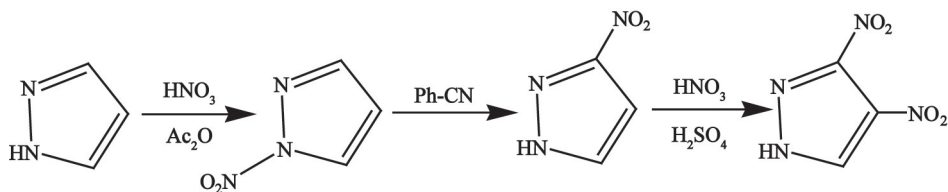


图 1 DNP 的合成路线

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

<i>t</i> / °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 °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 °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 °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。

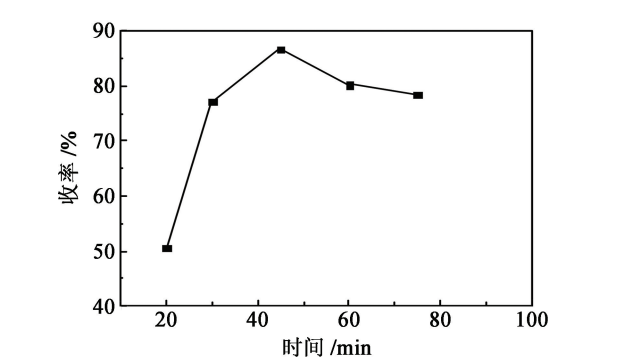


图 2 反应时间对 DNP 收率的影响  
Fig. 2 Effect of reaction time on the yield and purity of DNP

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/℃	85~87	80.9(DSC)	94~96
DSC 分解峰温 $t_p$ /℃	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℃,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.

WU Y C, SONG J P. Technology of delay compositions;a review [J]. Explosive Materials, 2000,29(2):23-27.

[2] VAIDYA S, DANDEKAR D. Delay-power performance comparison of multipliers in VLSI circuit design[J]. International Journal of Computer Networks & Communications, 2010, 2(4):47-56.

[3] 高红旭,赵凤起,罗阳,等. 纳米复合物 PbO · SnO<sub>2</sub> 的制备及对双基和 RDX-CMDB 推进剂燃烧性能的影响[J]. 火炸药学报,2012,35(6):15-18.

GAO H X, ZHAO F Q, LUO Y, et al. Synthesis of nanocomposite PbO · SnO<sub>2</sub> and its effect on the combustion properties of DB and RDX CMDB propellants[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2012, 35(6):15-18.

[4] 封雪松,田轩,冯博,等. 纳米铝粉对炸药水下爆炸能量的影响研究[J]. 爆破器材, 2016, 45(3):1-4.

FENG X S, TIAN X, FENG B, et al. Effect of nano-aluminum on the under-water detonation energy of explosives[J]. Explosive Materials, 2016, 45(3):1-4.

[5] MONTGOMERY Y C, FOCKE W W, ATANASOVA M, et al. Mn + Sb<sub>2</sub>O<sub>3</sub> thermite/intermetallic delay compositions[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2016, 41(5):919-925.

[6] 吴彬福,吴廷华,吴瑛. 纳米氧化镍的乙烷氧化脱氢催化性能研究[J]. 广州化工, 2008, 36(1):28-30.

WU B F, WU T H, WU Y. Catalytic performance of ethane oxidetive dehydrogenation of Nano NiO [J]. Guangzhou Chemical Industry, 2008, 36(1):28-30.

[7] GAJENGI A L, BHANAGE B M. NiO nanoparticles; efficient catalyst for four component coupling reaction for synthesis of substituted pyrroles[J]. Catalysis Letters, 2016, 146(8):1341-1347.

[8] 杨英,崔嘉瑞,易鹏飞,等. 纳米氧化镍浓度对磁性准固态染料敏化太阳能电池的影响[J]. 无机化学学报, 2013, 29(5):1007-1012.

YANG Y, CUI J R, YI P F, et al. Effect of NiO nanoparticles on magnetic quasi-solid dye-sensitized solar cells [J]. Chinese Journal of Inorganic Chemistry, 2013, 29(5):1007-1012.

[9] AL-BAHRANI M R, LIU L, AHMAD W, et al. NiO-NF/MWCNT nanocomposite catalyst as a counter electrode for high performance dye-sensitized solar cells[J]. Applied Surface Science, 2015, 331:333-338.

[10] 郑思友,翟廷海,夏斌,等. 钨系延期药热分解动力学研究[J]. 煤矿爆破,2010, 88(1):7-10.

ZHENG S Y, ZHAI T H, XIA B, et al. Research of thermal decomposition kinetic of a tungsten type delay composition[J]. Coal Mine Blasting,2010, 88(1):7-10.

[11] ATA S, TABASSUM A, DIN M I, et al. Novel sonochemical single step fabrication of nio nanoparticles[J]. Digest Journal of Nanomaterials & Biostructures, 2016, 11(1):65-80.

[12] 果宏,李艳春,朱绪强,等. 溶剂对 B/BaCrO<sub>4</sub> 延期药热反应过程的影响[J]. 爆破器材, 2011, 40(6):4-7.

GUO H, LI Y C, ZHU X Q, et al. The study of solvent effect on the thermal reaction of B/BaCrO<sub>4</sub> delay composition [J]. Explosive Materials, 2011, 40(6):4-7.

[13] KHALAJI A D. Preparation and characterization of NiO nanoparticles via solid-state thermal decomposition of Ni ( II ) complex[J]. Journal of Cluster Science, 2013, 24(1):189-195.



(上接第 38 页)

LIU Y Y, XU J X, WANG J L, et al. Purity analysis of 3, 4-dinitropyrazole by high performance liquid chromatography [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2018, 26(2): 173-177.

[13] 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):206-209.

TIAN X, LI J S. Thermal decomposition and non-isothermal kinetics of 3,4-dinitropyrazole[J]. Chemical Research and Application, 2013,25(2):206-209.

[14] 唐伟强,任慧,焦清介,等. 3,4-二硝基吡唑的性能表征及应用[J]. 含能材料, 2017, 25(1): 44-48.

TANG W Q, REN H, JIAO Q J, et al. Property characterization of 3, 4-dinitropyrazole and its application [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2017, 25(1):44-48.

[15] PRICE D, MORRIS J. Synthesis of new energetic melt-pour candidates [C]//2010 Insensitive Munitions and Energetion Materials Technology Symposium. Holston, 2009:50.