

文章编号: 1006-9941(2018)05-0404-06

4-硝基吡唑的一锅两步法合成及其晶体结构

李永祥, 党鑫, 曹端林, 柴笑笑

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 以吡唑为原料, 在 98%发烟硝酸/20%发烟硫酸体系下通过一锅两步法合成了 4-硝基吡唑(4-NP), 采用红外光谱、核磁共振波谱、高分辨质谱、元素分析等手段对目标产物进行了结构表征。用 X-射线单晶衍射仪测定了其单晶结构。研究了物料比、反应温度、反应时间对产品收率的影响。结果表明, 较佳的合成工艺为: $n(\text{发烟硝酸}) : n(\text{发烟硫酸}) : n(\text{浓硫酸}) : n(\text{吡唑}) = 1.5 : 3 : 2.1 : 1$, 反应温度为 50 °C, 反应时间 1.5 h, 收率最高为 85%。4-NP 的单晶结构属于三斜晶系, 空间群为 $P-1$, 晶胞参数为 $a=8.0329(11) \text{ \AA}$, $b=9.6305(8) \text{ \AA}$, $c=9.9036(8) \text{ \AA}$, $\alpha=74.393(7)^\circ$, $\beta=81.560(9)^\circ$, $\gamma=83.196(9)^\circ$, $V=727.40(13) \text{ \AA}^3$, $Z=6$, $\rho=1.549 \text{ mg} \cdot \text{mm}^{-3}$, $\mu=0.132 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=348$ 。

关键词: 4-硝基吡唑; 一锅两步法; 硝化; 晶体结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.005

1 引言

硝基吡唑类化合物是一种典型的五元氮杂环化合物, 其结构中含有大量的碳氮键和氮氮键, 具有高能量、高密度、低感度等特性, 已成为含能材料领域的研究热点^[1]。4-硝基吡唑是医药、农药中间体, 也是合成硝基吡唑类含能化合物的重要中间体, 其继续进行 C-硝化比较困难, 经过 N-硝化可合成 1,4-二硝基吡唑, 重排可得到 3,4-二硝基吡唑和 3,5-二硝基吡唑, 进一步硝化可得到 3,4,5-三硝基吡唑^[2-5]。经过其他取代反应还可获得更多硝基吡唑类衍生物^[6]。

Huttel^[7] 等以 N-硝基吡唑为原料在浓硫酸中于 90 °C 重排 24 h 得到了 4-硝基吡唑。Rao^[8] 以 N-硝基吡唑在浓硫酸中室温下重排 20 h 得到 4-硝基吡唑。Ravi 等^[9-10] 以 4-碘代吡唑为原料, 八面沸石或二氧化硅为固体催化剂在四氢呋喃溶液中以发烟硝酸为硝化剂制备了 4-硝基吡唑。直接硝化吡唑制备 4-硝基吡唑的报道^[11-12] 是在硝磺混酸 90 °C 下反应 6 h 得到, 但此方法得率只有 56%。经过重排或间接硝化吡唑制备 4-硝基吡唑的反应存在原料成本高、反应时间长、反应温度较高等不足, 且 4-硝基吡唑的晶体结构

数据也未见文献报道。

本研究以吡唑为原料, 首次采用一锅两步法, 首先将吡唑与浓硫酸反应形成吡唑硫酸盐, 再以 98%发烟硝酸/20%发烟硫酸为硝化剂直接硝化得到了 4-硝基吡唑, 并对其工艺进行优化。采用溶剂蒸发法制备了 4-硝基吡唑的单晶, 测定了其晶体结构, 获得了晶体空间群、晶体参数等信息。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 吡唑(纯度 99%), 武进康达化工有限公司; 20%发烟硫酸, 北京市李遂化工厂; 浓硫酸($w=98\%$)、发烟硝酸($w=98\%$), 天津市化学试剂三厂; 乙醚、己烷, 均为分析纯, 天津市北辰方正试剂厂。

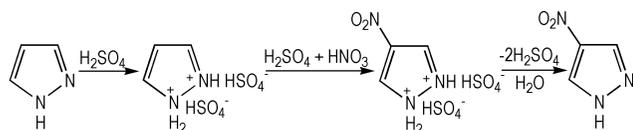
仪器: X-4 型数字显示熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司; FTIR-7600S 红外光谱仪, 天津分析仪器厂; P230 型高效液相色谱仪, 大连伊利特分析仪器厂; Bruker 400 MPa 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; Elementar Vario MICRO CUBE 型元素分析仪, 德国 elementar 公司; Micromass GCT 高分辨 EI 质谱仪, 美国 Waters 公司; Gemini E 单晶衍射仪, 安捷伦科技有限公司。

2.2 合成路线

合成路线如 Scheme 1 所示。

收稿日期: 2017-09-22; 修回日期: 2017-11-17

作者简介: 李永祥(1964-), 男, 教授, 主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail: liyongxiang@nuc.edu.cn



Scheme 1 Synthesis route of 4-nitroparazole

2.3 合成方法步骤与表征

(1) 硝硫混酸的配制

量取 19.3 mL (0.30 mol) 20% 发烟硫酸加入到 100 mL 的四口瓶中,冰水浴下边搅拌边用滴液漏斗将 6.3 mL (0.15 mol) 发烟硝酸缓慢加入四口瓶中,控制温度在 0~10 °C。

(2) 4-硝基吡唑的制备

第一步:室温下,向装有搅拌器和温度计的 100 mL 四口瓶中依次加入 11 mL (0.21 mol) 浓硫酸和 6.8 g (0.1 mol) 吡唑,加料完成后室温搅拌 30 min。

第二步:冰水浴下将 25 mL 硝硫混酸逐滴加入四口瓶中,滴加完毕后升温至 50 °C,反应 1.5 h。将反应液倒入 200 mL 的冰水中,有大量白色固体析出。经抽滤、冰水洗涤后真空干燥。用乙醚/己烷重结晶得产物 4-硝基吡唑,收率 85%, m. p.: 163–164 °C, 纯度: 99.8% (HPCL); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 8.292 (s, 5C—H), 8.808 (s, 3C—H), 13.924 (s, N—H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 400 MHz) δ: 129.83 (3C, 5C), 135.84 (4C); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3186 (N—H), 1538, 1346 cm^{-1} (C—NO₂); HRMS calcd for C₃H₃N₃O₂Na 136.0123, C₃H₂N₃O₂Na₂ 157.9931, found 136.0120, 157.9938; 元素分析 (C₃H₃N₃O₂, %), 实测值: C 31.78, H 2.71, N 37.09; 计算值: C 31.85, H 2.68, N 37.17。

2.4 4-硝基吡唑单晶培养和晶体结构的测定

50 °C 下,将 4-硝基吡唑溶于乙酸乙酯中,过滤后溶液置于干净的烧杯中,于室温 (20~25 °C) 下静置缓慢蒸发溶剂,30 天后得到白色透明块状单晶。选取尺寸为 0.65 mm×0.45 mm×0.03 mm 的单晶,用单晶衍射仪进行结构分析,结果表明 4-硝基吡唑的分子结构比较规整,属三斜晶系 *P*-1 空间群。

3 结果与讨论

3.1 4-硝基吡唑合成工艺优化

3.1.1 发烟硝酸与吡唑摩尔比对产物收率的影响

在 $n(\text{发烟硫酸}) : n(\text{浓硫酸}) : n(\text{吡唑}) = 3 : 2.1 : 1$,

反应温度 50 °C,反应时间 1 h 的条件下,考察了发烟硝酸与吡唑的摩尔比对产物收率的影响,结果如图 1 所示。从图 1 中可以看出,4-硝基吡唑的收率随着发烟硝酸用量的增加先增加后基本不变,当 $n(\text{发烟硝酸}) : n(\text{吡唑}) = 1.5 : 1$ 时,收率最大为 85%。在反应前期硝酸起主要硝化作用,发烟硫酸一方面吸收硝化生成的水,保持硝化体系的浓度,一方面起催化作用促使硝酸转变为硝酰阳离子 NO²⁺。增加硝酸用量,相当于提高硝酸的浓度,增加 NO²⁺ 的转化率,由于 NO²⁺ 的浓度增大硝化反应速度加快,产物收率增加。根据硝化理论,在硫酸浓度为 90% 以上时,硝酸的转化率已达 100%,进一步增加硝化剂用量硫酸浓度稍有增加,而将生成物转为其质子加成产物,这样硝化反应的总值稍有减少。

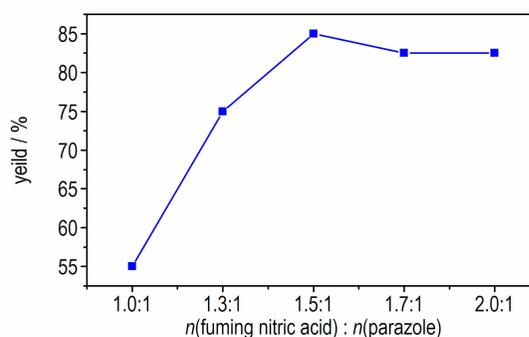


图 1 发烟硝酸与吡唑摩尔比对产物收率的影响

Fig. 1 Effect of molar ratio of fuming nitric acid and parazole on the yield of product

3.1.2 反应温度对产物收率的影响

在料比 $n(\text{发烟硝酸}) : n(\text{发烟硫酸}) : n(\text{浓硫酸}) : n(\text{吡唑}) = 1.5 : 3 : 2.1 : 1$, 反应时间 1 h 的条件下,考察反应温度对产物收率的影响,结果如图 2 所示。由图 2 可见,反应温度对产物收率的影响较大。随着温度的升高,4-硝基吡唑的收率呈现出先增加后

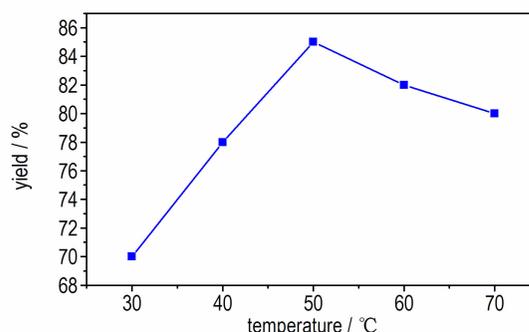


图 2 反应温度对产物收率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on the yield of product

减小的趋势, 50 °C 时, 收率最大为 85%。随着温度的继续升高, 收率显著下降。根据 Arrhenius 方程^[13], 反应温度的升高使得反应速度剧烈增大。当温度升高时, 硫酸粘度降低, 分子动能增加, 碰撞次数也增加; 同时, 温度升高也使具有较高能量的活化分子数增多, 这些都促进了硝化反应的进行, 从而促使产物的收率增大。但是硝化温度只能提高一定的程度, 因为 4-硝基吡唑在强酸体系下随着温度升高会发生部分分解, 这是引起 4-硝基吡唑收率降低的主要原因。

3.1.3 反应时间对产物收率的影响

在料比 n (发烟硝酸) : n (发烟硫酸) : n (浓硫酸) : n (吡唑) = 1.5 : 3 : 2.1 : 1, 反应温度 50 °C 的条件下, 探究反应时间对 4-硝基吡唑收率的影响, 实验结果如图 3 所示。由图 3 可见, 随着反应时间的延长, 4-硝基吡唑的收率也随之增大, 当反应时间为 1.5 h 时, 收率达到最大值 85%, 继续延长反应时间, 反应体系水的增加导致硝化体系的硝化能力减弱, 产物收率稍有下降。

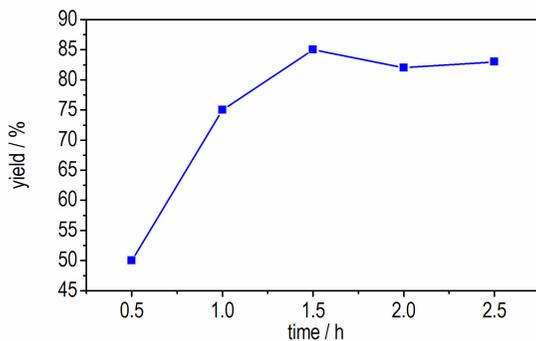


图 3 反应时间对产物收率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the yield of product

3.2 4-硝基吡唑的晶体结构分析

4-硝基吡唑的晶体结构数据见表 1, 分子结构及晶胞堆积图分别见图 4 和图 5, 原子坐标和等效温度因子、键长、键角和扭角数据分别见表 2~表 5。

由图 5 和表 3 可知, 该化合物中, 吡唑环上的 C(1)—C(2)、C(2)—C(3) 的键长分别为: 1.3870, 1.3820 Å, 介于 C—C 单、双键键长之间 (1.5400, 1.1340 Å), C(3)—N(2)、N(1)—C(1) 的键长分别为: 1.3290, 1.3240 Å, 介于 C—N 单、双键键长 (1.4700, 1.2700 Å) 之间, N(2)—N(1) 的键长为: 1.3605 Å, 介于 N—N 单、双键键长 (1.4500, 1.2500 Å), 表明, 吡唑环产生了共轭效应。C(2)—N(3) 的键长为 1.4240 Å, 介于 C—N 单、双键键长之间, 说明吡唑环与环外硝基的

N(3) 原子形成了共轭。使得 4-硝基吡唑化合物的稳定性增强。且在该分子结构中, C(2)—N(3) 的键长最长, 可预知在热分解中 C(2) 位所连的硝基最先离去。

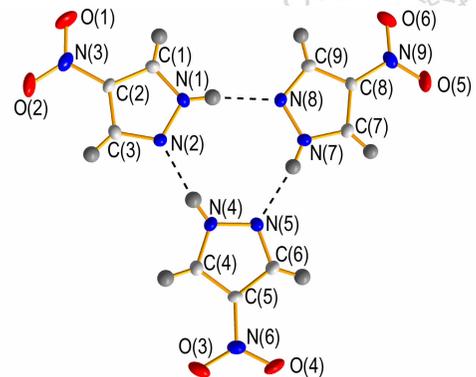


图 4 4-硝基吡唑的分子结构图

Fig. 4 Molecular structure of 4-nitropyrazole

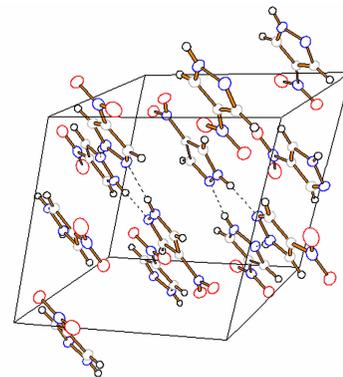


图 5 4-硝基吡唑的晶胞堆积图

Fig. 5 The crystal packing of 4-nitropyrazole

表 1 4-硝基吡唑晶体结构数据

Table 1 Crystal structural data of 4-nitropyrazole

item	value
empiric formula	C ₃ H ₃ N ₃ O ₂
formula mass	113.08
temperature / K	100.8
crystal system	triclinic
space-group	<i>P</i> -1
<i>a</i> / Å	8.0329(11)
<i>b</i> / Å	9.6305(8)
<i>c</i> / Å	9.9036(8)
α / (°)	74.393(7)
β / (°)	81.560(9)
γ / (°)	83.196(9)
<i>V</i> / Å ³	727.40(13)
<i>Z</i>	6
ρ / mg · mm ⁻³	1.549
μ / mm ⁻¹	0.132
<i>F</i> (000)	348

表 2 4-硝基吡唑的原子坐标和等效温度因子

Table 2 Atomic coordinates and isotropic thermal parameters of 4-nitropyrazole

atom	x/a	y/b	z/c	$U/\text{Å}^2$
N(4)	1.3402(18)	-0.5403(15)	0.4404(13)	
H(4)	1.2934	-0.4548	0.4093	0.0220
O(3)	1.3088(18)	-0.8772(14)	0.7997(12)	
N(7)	1.5885	-0.5091	0.1823	0.0240
O(1)	0.9321(18)	0.1675(13)	0.1348(13)	
O(4)	1.5131(18)	-0.9824(13)	0.6816(13)	
O(2)	0.8446(16)	0.0666(14)	0.3549(13)	
N(9)	1.8851(19)	-0.3811(17)	-0.2329(14)	
N(2)	1.2104(19)	-0.2549(15)	0.3080(13)	
H(2)	1.2489	-0.3371	0.3576	0.0240
N(8)	1.5580(18)	-0.3238(14)	0.0350(13)	
H(8)	1.4740	-0.2762	0.0713	0.0230
N(1)	1.2688(19)	-0.1936(15)	0.1713(13)	
H(1)	1.34940	-0.2301	0.1206	0.0240
N(5)	1.4683(18)	-0.6083(15)	0.3693(13)	
H(5)	1.5155	-0.5718	0.2854	0.0220
N(6)	1.4089(2)	-0.8802(15)	0.6931(14)	
O(6)	1.8790(18)	-0.2707(15)	-0.3313(12)	
N(3)	0.9389(19)	0.0692(15)	0.2444(15)	
O(5)	1.9856(17)	-0.4878(16)	-0.2348(13)	
C(8)	1.7665(2)	-0.3850(18)	-0.1100(16)	
C(3)	1.0855(2)	-0.1693(18)	0.3538(17)	
H(3)	1.0253	-0.1866	0.4436	0.0240
C(9)	1.6425(2)	-0.2771(18)	-0.0914(16)	
H(9)	1.6222	-0.1886	-0.1557	0.0230
C(5)	1.4052(2)	-0.7560(17)	0.5749(16)	
C(2)	1.0622(2)	-0.0495(17)	0.2422(16)	
C(6)	1.5098(2)	-0.7393(17)	0.4490(16)	
H(6)	1.5933	-0.8069	0.4245	0.0220
C(7)	1.7509(2)	-0.4969(18)	0.0123(16)	
H(7a)	1.8181	-0.5839	0.0299	0.0240
C(4)	1.3005(2)	-0.6291(17)	0.5660(16)	
H(4a)	1.2172	-0.6098	0.6359	0.0210
C(1)	1.1800(2)	-0.0681(18)	0.1298(16)	
H(1a)	1.19410	-0.0037	0.0411	0.0240

表 3 4-硝基吡唑的部分化学键键长

Table 3 Selected chemical bond lengths of 4-nitropyrazole

bond	length/Å	bond	length/Å
N(4)—H(4)	0.8600	N(1)—H(1)	0.8600
N(4)—N(5)	1.3641(18)	N(1)—C(1)	1.3240(2)
N(4)—C(4)	1.3250(2)	N(5)—H(5)	0.8600
O(3)—N(6)	1.2337(18)	N(5)—C(6)	1.3300(2)
N(7)—H(7)	0.8600	N(6)—C(5)	1.4320(2)
N(7)—N(8)	1.3613(19)	N(3)—C(2)	1.4240(2)
N(7)—C(7)	1.3250(2)	C(8)—C(9)	1.3810(2)
O(1)—N(3)	1.2370(18)	C(8)—C(7)	1.3890(2)
O(4)—N(6)	1.2331(18)	C(3)—H(3)	0.9300
O(2)—N(3)	1.2327(17)	C(3)—C(2)	1.3820(2)
N(9)—O(6)	1.2353(19)	C(9)—H(9)	0.9300
N(9)—O(5)	1.2316(19)	C(5)—C(6)	1.3790(2)
N(9)—C(8)	1.4270(2)	C(5)—C(4)	1.3890(2)
N(2)—H(2)	0.8600	C(2)—C(1)	1.3870(2)
N(2)—N(1)	1.3605(18)	C(6)—H(6)	0.9300
N(2)—C(3)	1.3290(2)	C(7)—H(7)A	0.9300
N(8)—H(8)	0.8600	C(4)—H(4)A	0.9300
N(8)—C(9)	1.3240(2)	C(1)—H(1)A	0.9300

综合表 4 和表 5 可知,在吡唑环的骨架中: C(1)—C(2)—C(3)—N(2)、C(2)—C(3)—N(2)—N(1)、C(3)—N(2)—N(1)—C(1)、N(2)—N(1)—C(1)—C(2)、N(1)—C(1)—C(2)—C(3)的扭角分别为: -0.6° 、 0.4° 、 -0.10° 、 -0.27° 、 0.5° ,都接近 0° ,说明吡唑环中的三个碳原子和两个氮原子在同一平面上。C(2)位的硝基与吡唑环的扭角呈 $0.8^\circ(\varphi_{C(1)-C(2)-N(3)-O(1)})$ 和 $0.4^\circ(\varphi_{C(3)-C(2)-N(3)-O(2)})$,也接近于 0° 。而且,从二面角来看,C(3)—C(2)—N(3)、C(3)—C(2)—C(1)、C(1)—C(2)—N(3)的二面角分别为: 125.64° 、 107.14° 、 127.23° ,三者之和接近于 360° ,可看出硝基上的氮原子 N(3)与吡唑环在一个平面内; O(1)—N(3)—C(2)、O(2)—N(3)—O(1)、O(2)—N(3)—C(2)的二面角分别为: 117.94° 、 124.18° 、 117.88° ,三者之和为 360° ,可见硝基中的氮原子 N(3)和氧原子 O(1)、O(2)在一个平面内,则表明该分子接近于平面结构。

由图 6 可看出,分子间通过氢键连接,3 个 4-硝基吡唑分子通过氢键 N—H \cdots N 组成一个平面。氢键增加了 4-硝基吡唑的分子稳定性,平面的 4-硝基吡唑分子按层状排列,层与层之间通过范德华力结合。这种结构使分子堆积更加紧密,晶体结构更加稳定。

表 4 4-硝基吡唑的键角

Table 4 Bond angles of 4-nitropyrazole

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(5)—N(4)—H(4)	126.00	C(9)—C(8)—N(9)	125.91(15)
C(4)—N(4)—H(4)	126.00	C(9)—C(8)—C(7)	106.82(14)
C(4)—N(4)—N(5)	108.05(13)	C(7)—C(8)—N(9)	127.27(15)
N(8)—N(7)—H(7)	126.00	N(2)—C(3)—H(3)	126.60
C(7)—N(7)—H(7)	126.00	N(2)—C(3)—C(2)	106.71(14)
C(7)—N(7)—N(8)	107.92(13)	C(2)—C(3)—H(3)	126.60
O(6)—N(9)—C(8)	117.51(15)	N(8)—C(9)—C(8)	107.03(14)
O(5)—N(9)—O(6)	124.31(14)	N(8)—C(9)—H(9)	126.50
O(5)—N(9)—C(8)	118.18(14)	C(8)—C(9)—H(9)	126.50
N(1)—N(2)—H(2)	125.00	C(6)—C(5)—N(6)	125.81(15)
C(3)—N(2)—H(2)	125.00	C(6)—C(5)—C(4)	107.17(13)
C(3)—N(2)—N(1)	110.06(13)	C(4)—C(5)—N(6)	127.00(14)
N(7)—N(8)—H(8)	124.90	C(3)—C(2)—N(3)	125.64(15)
C(9)—N(8)—N(7)	110.13(13)	C(3)—C(2)—C(1)	107.14(14)
C(9)—N(8)—H(8)	124.90	C(1)—C(2)—N(3)	127.23(15)
N(2)—N(1)—H(1)	125.90	N(5)—C(6)—C(5)	106.88(14)
C(1)—N(1)—N(2)	108.11(13)	N(5)—C(6)—H(6)	126.60
C(1)—N(1)—H(1)	125.90	C(5)—C(6)—H(6)	126.60
N(4)—N(5)—H(5)	125.00	N(7)—C(7)—C(8)	108.10(15)
C(6)—N(5)—N(4)	109.94(13)	N(7)—C(7)—H(7)A	125.90
C(6)—N(5)—H(5)	125.0	C(8)—C(7)—H(7)A	125.90
O(3)—N(6)—C(5)	117.95(14)	N(4)—C(4)—C(5)	107.96(14)
O(4)—N(6)—O(3)	124.55(14)	N(4)—C(4)—H(4)A	126.00
O(4)—N(6)—C(5)	117.50(14)	C(5)—C(4)—H(4)A	126.00
O(1)—N(3)—C(2)	117.94(14)	N(1)—C(1)—C(2)	107.98(14)
O(2)—N(3)—O(1)	124.18(14)	N(1)—C(1)—H(1)A	126.00
O(2)—N(3)—C(2)	117.88(14)	C(2)—C(1)—H(1)A	126.00

表 5 4-硝基吡唑的扭角

Table 5 Torsion angles of 4-nitropyrazole

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(4)—N(5)—C(6)—C(5)	0.01(19)	N(5)—N(4)—C(4)—C(5)	-0.09(18)
O(3)—N(6)—C(5)—C(6)	178.52(16)	N(6)—C(5)—C(6)—N(5)	-178.40(16)
O(3)—N(6)—C(5)—C(4)	0.50(3)	N(6)—C(5)—C(4)—N(4)	178.41(16)
N(7)—N(8)—C(9)—C(8)	0.22(19)	O(6)—N(9)—C(8)—C(9)	1.30(3)
O(1)—N(3)—C(2)—C(3)	-178.78(16)	O(6)—N(9)—C(8)—C(7)	-179.80(17)
O(1)—N(3)—C(2)—C(1)	0.80(3)	N(3)—C(2)—C(1)—N(1)	-179.14(16)
O(4)—N(6)—C(5)—C(6)	-0.90(3)	O(5)—N(9)—C(8)—C(9)	-178.16(17)
O(4)—N(6)—C(5)—C(4)	-178.94(17)	O(5)—N(9)—C(8)—C(7)	0.70(3)
O(2)—N(3)—C(2)—C(3)	0.40(3)	C(3)—N(2)—N(1)—C(1)	-0.10(19)
O(2)—N(3)—C(2)—C(1)	-179.98(16)	C(3)—C(2)—C(1)—N(1)	0.50(2)
N(9)—C(8)—C(9)—N(8)	178.85(16)	C(9)—C(8)—C(7)—N(7)	0.20(2)
N(9)—C(8)—C(7)—N(7)	-178.90(16)	C(6)—C(5)—C(4)—N(4)	0.09(19)
N(2)—N(1)—C(1)—C(2)	-0.27(19)	C(7)—N(7)—N(8)—C(9)	-0.11(19)
N(2)—C(3)—C(2)—N(3)	179.09(16)	C(7)—C(8)—C(9)—N(8)	-0.20(2)
N(2)—C(3)—C(2)—C(1)	-0.60(2)	C(4)—N(4)—N(5)—C(6)	0.05(19)
N(8)—N(7)—C(7)—C(8)	-0.05(19)	C(4)—C(5)—C(6)—N(5)	-0.06(19)
N(1)—N(2)—C(3)—C(2)	0.40(2)		

4 结 论

(1) 以吡唑为原料,以发烟硝酸(90%)/发烟硫酸(20%)为硝化剂通过一锅两步法合成了4-硝基吡唑,较佳的合成工艺为: $n(\text{发烟硝酸}):n(\text{发烟硫酸}):n(\text{浓硫酸}):n(\text{吡唑})=1.5:3:2.1:1$,反应温度为 $50\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间 1.5 h ,此时产物收率最高为 85% 。

(2) 室温下培养了4-硝基吡唑的单晶,其分子结构比较规整,属三斜晶系 $P-1$ 空间群,晶体参数: $a=8.0329(11)\text{ \AA}$, $b=9.6305(8)\text{ \AA}$, $c=9.9036(8)\text{ \AA}$, $\alpha=74.393(7)^{\circ}$, $\beta=81.560(9)^{\circ}$, $\gamma=83.196(9)^{\circ}$, $V=727.40(13)\text{ \AA}^3$, $Z=6$, $\rho=1.549\text{ mg}\cdot\text{mm}^{-3}$, $\mu=0.132\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=348$ 。

(3) 单晶衍射结果表明:吡唑环产生了共轭效应,吡唑环与环外硝基形成了共轭,4-硝基吡唑化合物的稳定性增强。4-硝基吡唑通过分子间氢键连接,呈现平面结构且按层状排列,层与层之间通过范德华力结合。

参考文献:

- [1] 高红旭,赵凤起,胡荣祖,等.六硝基六氮杂异伍兹烷的热分解反应动力学参数和热安全性评估[J].火炸药学报,2013,36(5):41-48.
GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, HU Rong-zhu, et al. Estimation of the kinetic parameters of thermal decomposition reaction and thermal safety on hexanitrohexaazaisowurtzittane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(5): 41-48.
- [2] 仪建红,胡双启,刘胜楠,等.硝基吡唑类衍生物的结构和爆轰性能的理论研究[J].含能材料,2010,18(3):252-256.
YI Jian-hong, HU Shuang-qi, LIU Sheng-nan, et al. Theoretical study on structures and detonation performances for nitro derivatives of pyrazole by density functional theory[J]. *Chinese Journal*

- of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 252-256.
- [3] 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 Jun-ling, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Review on synthesis of nitropyrazoles[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 872-879.
- [4] 赵廷兴,李磊,董战,等.硝基吡唑类含能化合物的合成研究进展[J].有机化学,2014,34(2):304-315.
ZHAO Ting-xing, LI Lei, DONG Zhan, et al. Research progress on the synthesis of energetic nitroazoles[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2014, 34(2): 304-315.
- [5] Janssen J, Koeners H J, Kruse C G, et al. Pyrazoles. XII. Preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(10): 1777-1782.
- [6] Iaroshenko V O, Gevorgyan A, Davydova O, et al. Regioselective and guided C-H activation of 4-nitropyrazoles[J]. *The Journal of organic chemistry*, 2014, 79(7): 2906-2915.
- [7] Hüttel R, Büchele F. Über N-nitro-pyrazole[J]. *Chemische Berichte*, 1955, 88(10): 1586-1590.
- [8] Rao E N, Ravi P, Tewari S P, et al. Experimental and theoretical studies on the structure and vibrational properties of nitropyrazoles[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013, 1043: 121-131.
- [9] Ravi P, Tewari S P. Faujasite catalyzed nitroiodination of iodopyrazoles[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 42: 35-39.
- [10] Ravi P. Experimental and DFT studies on the structure, infrared and Raman spectral properties of dinitropyrazoles[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1079: 433-447.
- [11] Ek S, Latypov N V. Four syntheses of 4-amino-3, 5-dinitropyrazole[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2014, 51(6): 1621-1627.
- [12] Kurpet M K, Daubrowska A, Jarosz M M, et al. Coupling of C-nitro-NH-azoles with arylboronic acids. A route to N-aryl-C-nitroazoles[J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2013, 9(1): 1517-1525.
- [13] 朱文涛.物理化学下[M].北京:清华大学出版社,1995:210-211.

One-Pot Two Steps Synthesis of 4-Nitropyrazole and Its Crystal Structure

LI Yong-xiang, DANG Xin, CAO Duan-lin, CHAI Xiao-xiao

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

Abstract: 4-Nitropyrazole(4-NP) was synthesized via a "one-pot two steps" method using pyrazole as raw material in a fuming nitric acid ($w=98\%$)/20% oleum system. The target product was characterized by IR spectrometry, nuclear magnetic resonance spectroscopy, high resolution mass spectrometry and elemental analysis. The single crystal structure was determined by X-ray single-crystal diffractometer. The effect of material ratio, reaction temperature, and reaction time on the yield of product was studied. Results show that the best synthesis process is $n(\text{fuming nitric acid}):n(\text{oleum}):n(\text{concentrated sulfuric acid}):n(\text{pyrazole})=1.5:3:2.1:1$, reaction temperature $50\text{ }^{\circ}\text{C}$, reaction time 1.5 h , the highest yield is 85% . The single crystal structure of 4-NP belongs to triclinic crystal system, its space group is $P-1$ with cell parameters of $a=8.0329(11)\text{ \AA}$, $b=9.6305(8)\text{ \AA}$, $c=9.9036(8)\text{ \AA}$, $\alpha=74.393(7)^{\circ}$, $\beta=81.560(9)^{\circ}$, $\gamma=83.196(9)^{\circ}$, $V=727.40(13)\text{ \AA}^3$, $Z=6$, $\rho=1.549\text{ mg}\cdot\text{mm}^{-3}$, $\mu=0.132\text{ mm}^{-1}$, $F(000)=348$.

Key words: 4-nitropyrazole; "one-pot two steps" method; nitrification; crystal structure

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.05.005