文章编号：1006-9941(2014)05-0654-04

1-氨基-3,5-二硝基吡唑的合成、晶体结构及热性能

蒋 涛[1,2]，张晓玉[2]，景 梅[1,2]，舒远杰[2]，王 军[2]
(1. 西南科技大学材料科学与工程学院，四川 绵阳 621010；2. 中国工程物理研究院化工材料研究所，四川 绵阳 621900)

摘 要：以3,5-二硝基吡唑为原料，三甲基苯磺酰羟胺(MSH)为胺化剂，合成了1-氨基-3,5-二硝基吡唑(ADNP)，收率60.7%。用IR、^{1}H NMR、^{13}C NMR、MS和元素分析表征了其结构。在乙醇中培养了单晶。用四圆X射线衍射仪测定了它的单晶结构：ADNP属正交晶系，$P2(1)/n$空间群，a=5.543(2)Å，b=9.866(4)Å，c=11.745(5)Å，Z=4，D_c=1.79 g·cm^{-3}。DSC结果表明，两个吸热峰温度分别为110 ℃和264 ℃；TG结果表明，在170～268 ℃之间为急剧失重过程，失重99.1%。

关键词：有机化学；1-氨基-3,5-二硝基吡唑(ADNP)；合成；晶体结构；热性能
中图分类号：TJ55；O62 **文献标志码**：A **DOI**：10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.014

1 引 言

近年来，硝基吡唑类含能材料由于具有高生成热，良好的热稳定性和爆轰性能，得到了广泛关注[1-3]。多种硝基吡唑类含能化合物已经相继被合成出来。比如，3,4-二硝基吡唑[4-5]，3,5-二硝基吡唑(3,5-DNP)[4,6-7]，3,4,5-三硝基吡唑[8-10]，但关于硝基吡唑氮氨化物的研究还比较少。硝基吡唑的1位N上H比较活泼，因此在1位引入氨基等官能团成为可能[11]。引入氨基可以形成分子内和分子间氢键，提高化合物的热稳定性，降低感度；同时由于N—N键的存在，可以增加生成热。硝基吡唑氮氨化物还是重要的中间体，因为氨基可以进一步形成硝氨基[12]、三硝基乙氨基[13]等含能基团，因此对硝基吡唑氮氨化物研究具有重大意义。

2014年，ZHAO Xiu-xiu等人[14]报道了1-氨基-3,5-二硝基吡唑(ADNP)的合成方法，以3,5-DNP为原料，对甲基苯磺酰羟胺(THA)作为胺化试剂与3,5-DNP的铵盐反应，得到ADNP，收率50%，该法存在反应时间长，后处理麻烦，产率低等不足。本研究对其合成方法进行了改进，以3,5-DNP为原料，三甲基苯磺酰羟胺(MSH)为氨化试剂与3,5-DNP的钠盐反应得到ADNP，并研究了其晶体结构及热性能。

收稿日期：2014-03-10；**修回日期**：2014-03-25
基金项目：中物院科学技术发展基金(2012B0302036，2013B0302039)
作者简介：蒋涛(1988-)，男，硕士研究生，主要从事新型含能材料的合成及性能研究。e-mail：jiangtao19880706@sina.com
通信联系人：王军(1970-)，男，副研究员，主要从事先进含能材料的设计、合成及性能研究。e-mail：wj19701023@sina.com

2 实验部分

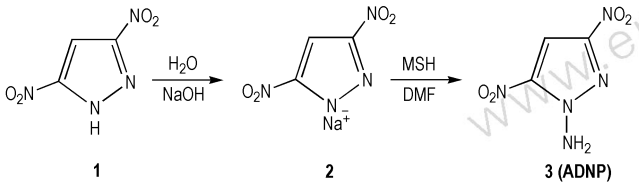
2.1 仪器和试剂

3,5-DNP，自制[4]，MSH，自制[15]，*N*，*N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯、NaOH均为分析纯，以上试剂均来自成都市联合化工试剂厂。熔点用Büchi B-545熔点仪测定，温度未校正，ADNP的晶体结构用德国Bruker SMART APEX CCD Ⅱ型单晶X射线衍射仪测定，元素分析、红外、质谱及核磁分别用德国Elementar公司Vario EL Ⅲ型自动微量有机元素分析仪、美国热电公司Nicolet 6700红外光谱仪(KBr压片)、美国瓦里安公司Varian 325 LC-MS液相色谱-质谱联用仪及德国Bruker AV II-400 MHz核磁共振波谱仪。热性能用美国PE公司差示扫描量热仪(DSC) PE Diamand、TA公司TGAQ500型热分析仪测定。

2.2 ADNP的合成和表征

将**1**(1.58 g，0.01 mol)和NaOH(0.40 g，0.01 mol)溶于40 mL蒸馏水中，常温下搅拌2 h，真空旋干，得到钠盐**2**。冰浴条件下，将**2**溶于40 mL无水DMF中，搅拌，逐滴加入预先配制好的MSH(4.3 g，0.02 mol)的无水DMF溶液，0 ℃反应3 h，然后升至室温反应20 h，减压蒸馏，用乙酸乙酯洗涤，析出沉淀，过滤，收集滤液，减压蒸馏，得粗产物**3**；用蒸馏水重结晶，得浅黄色针状晶体1.05 g，收率60.7%，

m.p.111 ~113 ℃。^{1}H NMR(DMSO-d_6)δ: 7.89 (s, 2H, NH_2); 8.01(s, 1H, C—H); ^{13}C NMR(DMSO-d_6)δ: 101.2 (s, 4—C); 141.6 (s, 3—C); 147.2 (s, 5—C)。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3355,3288,1690 (—NH_2),3154 (—NH),1508,1357(—NO_2),1556, 850,728 (Pyrazole)。MS (ESI, m/z): 172.0114 [M−H]$^-$。元素分析 $C_3H_3N_5O_4$ (%): 计算值 C 20.81,H 1.75,N 40.46,实测值 C 21.02,H 1.83, N 40.32。



Scheme 1

2.3 ADNI 晶体的培育和结构测试

取适量 ADNP 溶解于无水乙醇中,室温静置,缓慢挥发 10 天,得到淡黄色针状晶体。选用尺寸为 0.211 mm×0.175 mm×0.123 mm 的单晶,在 X 射线单晶衍射仪上,用经石墨单色器单色化的 MoK$_\alpha$ 射线(λ = 0.71073 Å)辐射,在 293(2) K 下用 $\omega/2\theta$ 方式扫描,在 2.70°≤θ≤26.00°,−6≤ h ≤6, −12≤k≤12, −11≤l≤14 范围内共收集到 3760 个衍射点,其中独立衍射点 1254 个(R_{int}=0.0692)。其中 $l>2\sigma(l)$ 的 1197 个可观察点用于结构测定和修正。晶体结构的解析和结构修正分别用 SHELXS-97(Sheldrick,1990)和 SHELXL-97(Sheldrick,1997)程序完成。

3 结果与讨论

3.1 ADNP 的晶体结构分析

单晶结构分析结果表明:ADNP 属于正交晶系,$P2(1)/n$ 空间群,a=5.543(2)Å,b=9.866(4)Å, c=11.745(5)Å,Z=4,V=642.3(4)Å^3,D_c=1.790 g·cm^{-3}, $F(000)$=352。S=1.082,μ(MoK$_\alpha$)=0.165 mm^{-1}。$w=1/[s^2(Fo^2)+(0.0415P)^2+0.045P]$,$P=(Fo^2+2Fc^2)/3$。最终偏离因子 R_1=0.0437,wR_2=0.0922。最终差值 Fourier 图上的最高峰$(\Delta P)_{max}$=0.333e·Å^{-3}, 最低峰$(\Delta P)_{mix}$=−0.313 e·Å^{-3}。

晶体的分子结构和晶胞堆积如图 1 和图 2 所示。键长、键角、扭转角及氢键参数分别见表 1 ~表 4。从图 1 可见,ADNP 分子中,C(1)、C(2)、C(3)、N(1)、N(2)在同一平面上。表 1 中的键长结果显示,环上碳原子与硝基相连的 N(5)—C(3)、N(4)—C(1)键长分别为 1.440(2) Å 和 1.437(2) Å,比一般的 C—N 键(1.470 Å)短,表明硝基与环的作用力比较强。整个分子中 C(3)—N(5)键长(1.440(2)Å)最长,表明环上 C(3)—NO_2 键最易断裂,发生分解。由表 3 可见,O(2)—N(4)—C(1)—C(2),O(1)—N(4)—C(1)—N(2),O(4)—N(5)—C(3)—C(2),O(3)—N(5)—C(3)—N(1)的扭转角分别是−9.6(3)°, −9.0(3)°,5.5(3)°,4.7(2)°,表明硝基的所有原子与吡唑环几乎共平面,这也预示着 ADNP 分子具有较好的稳定性。受氨基的影响,与氨基相邻的硝基与吡唑环形成的扭转角 O(2)—N(4)—C(1)—C(2)最大,为−9.6°。从分子的晶胞堆积(图 2)和氢键参数(表 4)可以看出,ADNP 中氨基上 N、H 原子与相邻分子之间形成较强的分子间氢键 N(3)—H(3)…O(1)和 N(3)—H(3)…O(3),N(3)—H(3)…N(3),这些氢键相互连接形成三维超分子拓扑结构,有助于增加分子稳定性。

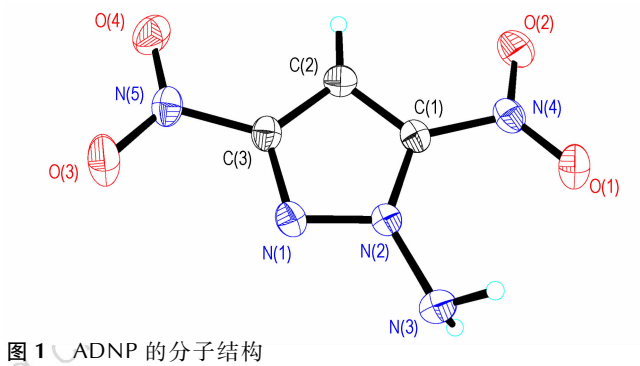


图 1 ADNP 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of ADNP

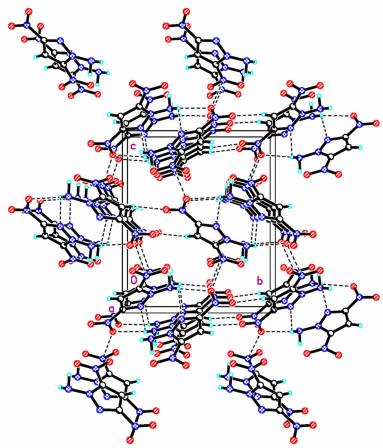


图 2 ADNP 的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of ADNP molecule in the crystal lattice

表 1 ADNP 的键长

Table 1 Bond lengths for ADNP

bond	length/Å
N(1)—C(3)	1.319(2)
N(1)—N(2)	1.324(2)
N(2)—N(3)	1.390(2)
N(3)—H(3A)	0.92(3)
C(1)—C(2)	1.354(2)
C(2)—C(3)	1.377(3)
N(2)—C(1)	1.363(2)
N(3)—H(3B)	0.88(3)
C(2)—H(2A)	0.9300

表 2 ADNP 的键角

Table 2 Bond angles for ADNP

bond	angle/(°)
C(3)—N(1)—N(2)	103.87(14)
N(1)—N(2)—C(1)	110.83(14)
C(1)—N(2)—N(3	131.66(16)
C(2)—C(1)—N(2)	108.70(15)
N(2)—C(1)—N(4)	124.22(15)
C(1)—C(2)—C(3)	102.14(16)
C(3)—C(2)—H(2A)	128.9
N(1)—C(3)—C(2)	114.47(15)
C(2)—C(3)—N(5)	126.21(16)
N(1)—N(2)—N(3)	117.49(15)
C(2)—C(1)—N(4)	127.06(17)
C(1)—C(2)—H(2A)	128.9
N(1)—C(3)—N(5)	119.31(16)

表 3 ADNP 的扭转角

Table 3 Torsion angles for ADNP

bond	torsion angle/(°)
C(3)—N(1)—N(2)—C(1)	0.25(17)
C(3)—N(1)—N(2)—N(3)	−178.38(15)
N(3)—N(2)—C(1)—C(2)	178.16(18)
N(1)—N(2)—C(1)—N(4)	178.14(15)
O(1)—N(4)—C(1)—C(2)	169.07(17)
O(2)—N(4)—C(1)—C(2)	−9.6(3)
O(2)—N(4)—C(1)—N(2)	172.37(15)
N(2)—C(1)—C(2)—C(3)	0.08(18)
N(2)—N(1)—C(3)—C(2)	−0.20(18)
N(2)—N(1)—C(3)—N(5)	−178.98(14)
C(1)—C(2)—C(3)—N(5)	178.76(16)
O(4)—N(5)—C(3)—N(1)	−175.84(15)
O(4)—N(5)—C(3)—C(2)	5.5(3)
O(3)—N(5)—C(3)—C(2)	−173.96(17)
N(1)—N(2)—C(1)—C(2)	−0.22(19)
O(1)—N(4)—C(1)—N(2)	−9.0(3)
N(3)—N(2)—C(1)—N(4)	−3.5(3)
N(4)—C(1)—C(2)—C(3)	−178.21(15)
C(1)—C(2)—C(3)—N(1)	0.07(19)
O(3)—N(5)—C(3)—N(1)	4.7(2)

表 4 ADNP 的氢键参数

Table 4 Hydrogen bond parameters of ADNP

D—H…A	d(D—H) /Å	d(H…A) /Å	d(D…A) /Å	(D—H—A) /(°)
N(3)—H(3B)…N(1)	0.88(3)	2.60(3)	3.225(3)	128(2)
N(3)—H(3B)…O(1)	0.88(3)	2.40(3)	2.852(3)	112.3(18)
N(3)—H(3B)…O(3)	0.88(3)	2.37(3)	3.193(3)	155(2)

3.2 TG-DSC 分析

TG-DSC 测试在敞开样品池、N_2 氛围条件下进行，流速 30 mL·min^{-1}，样品质量 1.64 mg，升温速率 10 ℃·min^{-1}，温度范围 50 ~400 ℃。测试结果如图 3 所示。DSC 曲线显示，在 108 ~113 ℃范围内有一个明显熔融吸热峰，该峰值温度 110 ℃为 ADNP 的熔点，与熔点仪测试结果(111 ~113 ℃)一致。随着温度的升高，在 170 ~268 ℃之间还有一个吸热峰，该峰值温度 264 ℃。TG 曲线表现为急剧的失重过程，失重 99.1%。在氮气流开放状态下，可能随着温度的升高，氮气流的吹带下 ADNP 发生了汽化，因此未出现放热峰。

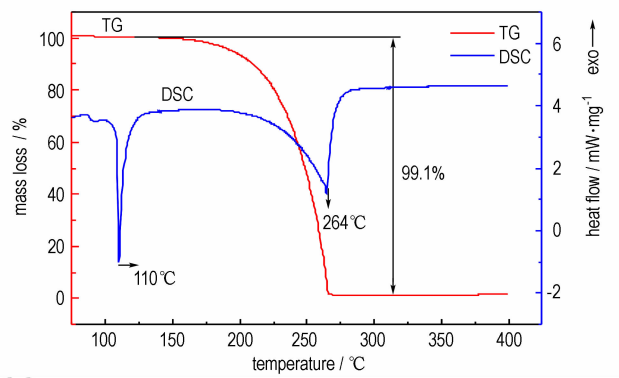


图 3 ADNP 的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of ADNP

4 结 论

以 3,5-DNP 为原料，MSH 为氨化试剂合成了 ADNP。本方法明显缩短反应时间，反应 25 h，简化了后处理过程，采用蒸馏水进行重结晶，收率从文献[14]的 50%提高到了 60.7%。采用红外、核磁、质谱和元素分析手段进行表征，晶体结构测试结果表明，ADNP 属于正交晶系，$P2(1)/n$ 空间群，a = 5.543(2) Å，b = 9.866(4) Å，c=11.745(5)Å，Z=4，D_c = 1.79 g·cm^{-3}，整个分子有较好共面性，分子间氢键作用较强，有利于增强分子稳定性，降低感度。TG-DSC 测试结果表明，ADNP 的两个吸

热峰峰温分别为110 ℃和264 ℃,在170~268 ℃之间为急剧的失重过程,失重99.1%,说明该化合物热稳定性良好,有望作为低感的含能化合物。

参考文献:

[1] Agrawal J P, Hodgson R. Organic Chemistry of Explosives[M]. John Wiley: New York, 2007: 294-296.

[2] Pagoria P F, Lee J S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochim Acta*, 2002, 384: 187.

[3] Shevelev S A, Dalinger I L, Shkineva T K, et al. Nitropyrazoles [J]. *Russ Chem Bull*, 1993, 42: 1063.

[4] Janssen, J W A M, Koeners H J, et al. Pyrazoles. XII. The preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles[J]. *J Org Chem*, 1973, 38 (10): 1777-1782.

[5] Stefan E K, Wahlström L Y, et al. Derivatives of 3(5),4-dinitropyrazole as potential energetic plasticisers[J]. *Chem Eng*, 2011, 5: 929-935.

[6] XI Li-min, ZHANG Xin-xin. Direct synthesis of 3,5-dinitropyrazole catalyzed by newly sulfated nanosolid superacid TiO_2/SO [J]. *Advanced Materials Research Vols*, 2012, 391: 1296-1301.

[7] Lebedev V P, Matyushim Y N, Inolemtcev Y D. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles[C]//Int ICT Conference on Energetic Materials, Russia, 1998: 180.

[8] Herve G, Roussel C, Graindorg H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1*H*-pyrazole: a stable all carbon-nitrated arene [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2010, 49: 3177-3181.

[9] Dalinger I L, Popova G P, Vatsadze I A, et al. Synthesis of 3,4,5-trinitropyrazole[J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2009, 58 (10): 2185.

[10] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K. The specific reactivity of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole[J]. *Mendeleev Commun*, 2010, 20: 253-254.

[11] Ravi P, Gore G M, Venkatesan V, et al. Theoretical studies on the structure and detonation properties of amino-, methyl-, and nitro-substituted 3,4,5-trinitro-1H-pyrazoles[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183: 859-865.

[12] Duddu R, Dave P R, Damavarapu R, et al. Synthesis of N-amino-and N-nitramino-nitroimidazoles [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51: 399-401.

[13] YIN Ping, ZHANG Qing-hua, ZHANG Jia-heng, et al. *N*-trinitroethylamino functionalization of nitroimidazoles: a new strategy for high performance energetic materials[J]. *Mater Chem A*, 2013, 1: 7500-7510.

[14] ZHAO Xiu-xiu, QI Cai, ZHANG Lu-bo, et al. Amination of nitroazoles-a comparative study of structural and energetic properties[J]. *Molecules*, 2014, 19: 896-910.

[15] 马卿, 王军, 张晓玉, 等. 2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺的合成与性能[J]. 含能材料. 2013, 21 (1): 133-134.
MA Qing, WANG Jun, ZHANG Xiao-yu, et al. Synthesis and properties of 2,4,6-trimethylbenzenesulfonic hydroxylamine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(*Hanneng Cailiao*), 2013, 21 (1): 133-134.

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Property of 1-Amino-3, 5-dinitropyrazole

JIANG Tao[1,2], ZHANG Xiao-yu[2], JING Mei[1,2], SHU Yuan-jie[2], WANG Jun[2]

(1. *School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang* 621010, *China*; 2. *Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang* 621900, *China*)

Abstract: 1-Amino-3, 5-dinitropyrazole (ADNP) was synthesized using 3, 5-dinitropyrazole as raw material and 2,4,6-trimethylbenzenesulfonic hydroxylamine (MSH) as aminating agent with a yield of 60.7%. Its structure was characterized by IR, NMR, MS and element analyses. The single crystal was cultivated in ethanol. Its single crystal structure was determined by a four-circle X-ray diffractometer. Its thermal properties were studied by TG-DSC. Results show that the crystal is orthorhombic, space group *P*2 (1)/*n* with crystal parameters of a=5.543(2)Å, b=9.866(4)Å, c=11.745(5)Å, Z=4, D_c=1.79 g·cm^{-3}, V=642.3(4)Å^3. Thermal analyses demonstrate that there is a sharp mass loss process from 170 ℃ to 266 ℃ with 99.1% mass loss. The two endothermic peaks temperatures appear at 110 ℃ and 264 ℃.

Key words: organic chemistry; 1-amino-3,5-dinitropyrazole(ADNP); synthesis; crystal structure; thermal property

CLC number: TJ55; O62 **Document code**: A **DOI**: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.014

www.energetic-materials.org.cn 含能材料