

文章编号: 1006-9941(2009)03-0293-03

4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)缩合物的合成与表征

王伯周, 汪营磊, 张志忠, 熊存良, 张叶高

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:以 2,4,6-三硝基氯苯、三氯三聚氰与 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)为原料,设计、合成了 1-苦基-4-氨基-3,5-二硝基吡唑(I)和 2,4,6-三(4-氨基-3,5-二硝基吡唑-1-基)-1,3,5-均三嗪(II)两种未见文献报道的 LLM-116 缩合产物,其熔点分别为: 234~236 °C、296.5 °C(dec.),并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等进行了结构表征。探讨了缩合反应机理,合成 1-苦基-4-氨基-3,5-二硝基吡唑适宜的反应介质为 *N*-甲基吡咯烷酮,较佳反应温度为 70 °C,时间 16 h。

关键词:有机化学; 4-氨基-3,5-二硝基吡唑; 合成; 缩合反应

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.010

1 引言

富氮化合物已成为含能材料合成研究领域的热点之一^[1-2]。国外研究富氮含能材料起步较早,已经合成了一系列性能优越的唑、嗪类富氮含能化合物^[3-7]。美国 Livermore 国家实验室于 2001 年首次合成了 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)^[8-9]。LLM-116 是一种性能优异的新型含能材料,其感度较低,能量是 TATB 的 1.38 倍,在不敏感弹药中具有潜在的应用前景。LLM-116 分子结构中存在酸性 H,可以与胍、三氨基胍、脒基脒等形成有机胺盐,也可合成铅、铜、铋等重金属盐,作为推进剂的含能催化剂,调节燃速^[10]。此外,LLM-116 也可以作为重要的含能中间体,与卤代硝基化合物进行缩合反应,设计、合成出未见文献报道的新型含能化合物。

本文以三硝基氯苯、三氯三聚氰及 LLM-116 为原料,经缩合反应合成了 1-苦基-4-氨基-3,5-二硝基吡唑(I)和 2,4,6-三(4-氨基-3,5-二硝基吡唑-1-基)-1,3,5-均三嗪(II)两种未见文献报道的含能化合物,并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等进行了结构表征。探讨了 LLM-116 与三硝基氯苯缩合反应机理,研究了反应介质、温度及时间等关键因素的影响,确定了缩合反应的适宜条件。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

NEXUS870 型傅立叶变换红外光谱仪; 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 型差示扫描量热仪。

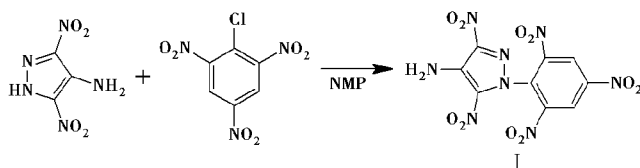
N-甲基吡咯烷酮(NMP),氯化钠,三氯三聚氰均为分析纯;苦基氯为工业品;LLM-116 自制^[11-12]。

2.2 实验

2.2.1 1-苦基-4-氨基-3,5-二硝基吡唑(I)的合成

室温下,将 0.60 g(3.48 mmol) LLM-116 加至 15 mL *N*-甲基吡咯烷酮中,搅拌下,依次加入 0.43 g(10.5 mmol)氯化钠、0.80 g(3.23 mmol)苦基氯,升温至 70 °C,反应 16 h。反应完毕,倒入足量的碎冰中,析出固体,过滤,冰水洗涤滤饼,水重结晶后得 1-苦基-4-氨基-3,5-二硝基吡唑 0.68 g,收率 52.6%,m.p. 234~236 °C。

¹H NMR(DMSO-*d*₆), δ: 7.897(s, 2H, —NH₂); 9.358(s, 2H, C—H); ¹³C NMR(DMSO): 125.709(吡唑环 4-C), 145.119(吡唑环 5-C), 145.910(吡唑 3-C), 128.680, 130.237, 132.467, 148.392(苯环 C); IR(KBr, cm⁻¹): 3478, 3364(—NH₂), 1549, 1340(—NO₂), 1645, 1619, 921, 773(苯环)。元素分析(%), C₉H₄N₈O₁₀, 实测值(计算值): C 28.13(28.02), H 1.04(0.98), N 29.17(29.01)。



Scheme 1

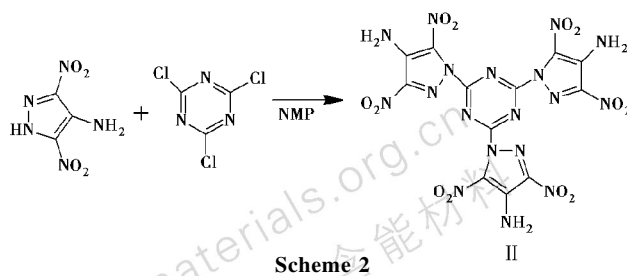
收稿日期: 2008-07-23; 修回日期: 2008-10-09

作者简介: 王伯周(1967-), 男, 副研究员, 博士, 从事含能材料合成研究。e-mail: wbz600@163.com

2.2.2 2,4,6-三(4-氨基-3,5-二硝基吡唑-1-基)-1,3,5-均三嗪(II)的合成

室温下,将 0.60 g (3.48 mmol) LLM-116 加至 15 mL 无水 *N*-甲基吡咯烷酮中,搅拌下,依次加入 0.43 g (10.5 mmol) 氟化钠、0.20 g (1.084 mmol) 三氯三聚氰,升温至 90 °C,反应 6 h。反应完毕,倒入足量的碎冰中,析出固体,过滤、水洗、水-NMP 混合溶液重结晶,得 2,4,6-三(4-氨基-3,5-二硝基吡唑)-1,3,5-均三嗪 0.32 g, 收率 50%, m. p. 296.5 °C (dec.)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 7.777 (s, 6H, 3-NH $_2$); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6): 117.346 (C-NH $_2$), 130.496 (5-C-NO $_2$), 131.437 (3-C-NO $_2$), 163.787 (三嗪环 C); IR (KBr, cm^{-1}): 3351, 3340 (—NH $_2$), 1528, 1328 (—NO $_2$); 1653, 1559, 897, 803, 722 (苯环)。元素分析(%), C $_{12}\text{H}_6\text{N}_{18}\text{O}_{12}$, 实测值(计算值): C 24.24 (24.18), H 1.01 (0.98), N 42.42 (41.85)。

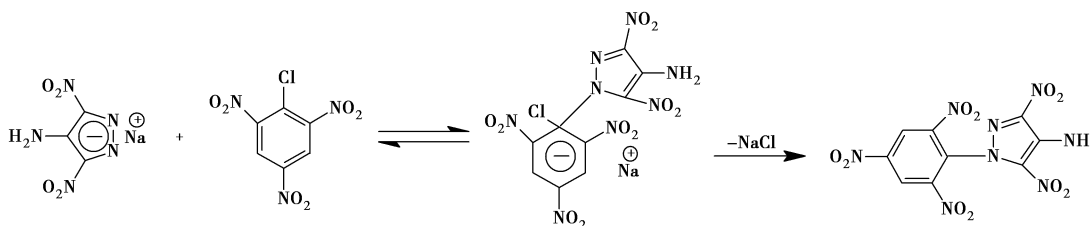


Scheme 2

3 结果与讨论

3.1 缩合反应历程探讨

卤代芳烃一般反应活泼性较差,但在卤原子的邻、对位引入强吸电子的硝基,卤代芳烃的亲电性大大增强^[13]。本文以三硝基氯苯与 LLM-116 缩合反应为例,探讨了反应历程。首先 LLM-116 与 NaF 作用形成 LLM-116 的钠盐,接着与三硝基氯苯进行亲核取代反应形成缩合物,最后脱去 1 分子的 NaCl 得到目标化合物。其反应历程如下:



3.2 反应介质的选择

LLM-116 与氯代物缩合反应时,反应介质对反应影响显著。以 LLM-116 与三硝基氯苯缩合反应为例,选择二甲亚砜、二甲基甲酰胺、*N*-甲基吡咯烷酮三种不同

的反应介质,采用薄层跟踪反应速度,发现在 *N*-甲基吡咯烷酮中反应最快。究其原因:由于反应过渡态具有五元环结构,依据相似相容原理,过渡态在 *N*-甲基吡咯烷酮中的溶剂度显著增加,反应有利于向产物方向进行,因此,确定适宜反应介质为 *N*-甲基吡咯烷酮。

3.3 反应温度的影响

反应时间为 24 h、溶剂为 *N*-甲基吡咯烷酮,考察了不同的反应温度对合成 1-苦基-4-氨基-3,5-二硝基吡唑的影响,结果见表 1。

表 1 反应温度对收率的影响

Table 1 The effect of reaction temperature on yield

temperature/°C	40	50	60	70	80	90
yield/%	0	20	33.8	52.6	37.6	-

从表 1 可以看出,当反应温度为 40 °C 时,没有获得目标产物,缩合反应无法顺利进行;随着反应温度的升高,收率逐渐增加,当升温至 70 °C 时,收率为 52.6%,达到最高;继续提高反应温度,收率反而有所下降,因此,适宜反应温度为 70 °C。

3.4 反应时间的影响

反应温度 70 °C,考察了反应时间的影响,结果见表 2。

表 2 反应时间对收率的影响

Table 2 The effect of reaction time on yield

time/h	8	12	16	20	24
yield/%	30	41.4	52.6	52.2	51.2

由表 2 可见,随着反应时间的延长,收率逐渐增加,当时间达到 16 h 时,收率最高,随着时间的继续延长,收率无明显提高,因此,适宜反应时间为 16 h。

4 结论

(1) 自行设计了 1-苦基-4-氨基-3,5-二硝基吡唑

和2,4,6-三(4-氨基-3,5-二硝基吡唑-1-基)-1,3,5-均三嗪的分子结构,利用LLM-116与1-苦基-4-氨基-3,5-二硝基吡唑缩合合成了目标产物,并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等表征了结构。

(2) 探讨了LLM-116与三硝基氯苯缩合反应机理,研究了反应介质、温度及时间等关键因素的影响,确定了缩合反应的适宜条件为:反应介质*N*-甲基吡咯烷酮、温度70℃、时间为16h。

参考文献:

- [1] Jadhav H S. Synthesis and characterization on nitrogen rich organic energetic compounds [C] // Theory and Practice of Energetic Materials, 2001: 495 - 504.
- [2] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D N. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics [C] // Proceeding of 27th International Pyrotechnics Seminar. July 16 - 21, USA; Colorado, 2000: 3 - 14.
- [3] Chavez D, Hiskey M. 1, 2, 4, 5-tetrazine based energetic materials [J]. *J of Energetic Materials*, 1999, 17(4): 357 - 377.
- [4] Hiskey M. Low-smoke pyrotechnic compositions based on high-nitrogen, low-carbon energetic bistetrazaoles and bis (tetrazoyl-5-yl)-amines: USP 6214139 [P], 2001.
- [5] Wartenberg Ch, charrie P. Conception, synthèse et caractérisation d'un nouvel explosif insensible et énergétique: Le DANTNP [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1995, 20(5): 23 - 25.
- [6] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high nitrogen energetic material [J]. *Angew Chem*, 2000, 112(10): 1861 - 1863.
- [7] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Propellant containing 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine or salts thereof: USP 6458227 [P], 2002.
- [8] Schmidt R D, Lee G S, Pagoria P F, et al. Synthesis and properties of a new explosive 4-amino-3, 5-dinitro-1H-pyrazole (LLM-116) [R]. Report UCRL-ID-148510, 2001.
- [9] Schmidt R D, Lee G S, Pagoria P F, et al. Synthesis of 4-amino-3,5-dinitro-1H-pyrazole using vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *J Heter Chem*, 2001, 38(5): 1227 - 1230.
- [10] 汪营磊. 4-氨基-3,5-二硝基吡唑及其衍生物合成与性能研究 [D]. 西安: 西安近代化学研究所, 2008.
- [10] WANG Ying-lei. Synthesis and properties of 4-amino-3,5-dinitropyrazole [D]. Xi'an: Xi'an Institute of Modern Chemistry, 2008.
- [11] 汪营磊, 张志忠, 王伯周, 等. 3,5-二硝基吡唑合成研究 [J]. 含能材料, 2007, 15(6): 574 - 576.
WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Study on the synthesis of 3,5-dinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 574 - 576.
- [12] 汪营磊, 张志忠, 王伯周, 等. VNS 反应合成 LLM-116 [J]. 火炸药学报, 2007, 30(6): 20 - 23.
WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis of LLM-116 by VNS [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(6): 20 - 23.
- [13] 王乃兴. 有机反应: 多氮化合物的反应及若干问题 [M]. 北京: 化学工业出版社, 2004.
WANG Nai-xing. Organic Reaction: The Reaction of Polynitrogen Compounds and Some Theoretic Questions [M]. Beijing: The Chemistry Industry Press, 2004.

Synthesis and Characterization of 4-Amino-3,5-dinitropyrazole (LLM-116) Condensation Products

WANG Bo-zhou, WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, XIONG Cun-liang, ZHANG Ye-gao
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Taking 2,4,6-trinitrochlorobenzene, 2,4,6-trichoro-1,3,5-triazine and 4-amino-3,5-dinitropyrazole (LLM-116) as primary substances, 1-(2,4,6-trinitrobenzene-1-yl)-4-amino-3,5-dinitro-pyrazole (I) and 2,4,6-tri(4-amino-3,5-dinitropyrazole-1-yl)-1,3,5-triazine (II) which have not been reported in the literature were synthesized by condensation reaction. Their structures were confirmed by IR, NMR and element analysis, and their melting point are 234 - 236 °C, 296.5 °C (dec.), respectively. The condensation reaction mechanism was discussed, and the optimal reaction conditions synthesizing 2,4,6-trichoro-1,3,5-triazine are as follows: reaction medium is *N*-methyl-2-pyrrolidone (NMP), temperature is 70 °C and time is 16 h.

Key words: organic chemistry; 4-amino-3,5-dinitropyrazole (LLM-116); synthesis; condensation reaction