

文章编号: 1006-9941(2016)01-00064-05

1,4-二氨基-3,5-二硝基吡唑的合成

赵丹, 蔡春

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以吡唑为原料,经卤化、硝化反应合成出重要前体 4-氯-3,5-二硝基吡唑(CDNP),然后胺化得到目标物 1,4-二氨基-3,5-二硝基吡唑(DADNP),收率 58.0%。采用红外、质谱、核磁及元素分析表征了 DADNP 的结构。用差示扫描量热法研究了 DADNP 的热行为。研究了影响胺化和硝化反应的因素。结果表明,较佳的胺化反应条件为:胺化试剂为 2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH),室温, $n(\text{ADNP-NH}_4^+) : n(\text{MSH}) = 1 : 1.5$,反应时间 12 h。最佳硝化反应条件为: $V(\text{硫酸}) : V(\text{硝酸}) = 2 : 1$,反应温度 110~115 °C,反应时间 4 h,收率 72.0%。DADNP 的熔点为 192 °C,分解峰温度为 247 °C。

关键词: 合成; 硝化; 1,4-二氨基-3,5-二硝基吡唑(DADNP)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.010

1 引言

近年来,含两个及两个硝基以上吡唑类含能化合物由于其高能量,爆轰性能优异及低敏感度的特性得到了广泛关注^[1]。1-氢-3,5-二硝基吡唑,熔点 173 °C,分解温度 317 °C,密度 1.80 g·cm⁻³,爆热 800.45 kJ·mol⁻¹^[2],具有较高的热稳定性和化学稳定性,是典型的二硝基吡唑类化合物的含能结构单元^[3]。除硝基的引入外,氨基的引入也可以提高吡唑类含能化合物的性能。引入的氨基,很可能与硝基形成分子内和分子间的氢键,进一步提高化合物的密度,降低其感度^[4]。其中 N—NH₂ 的引入可以提高化合物的生成热,降低其感度; C—NH₂ 的引入可以提高其密度、爆速、爆压等^[5]。美国 Livemore 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)。LLM-116 感度较低,能量是 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)的 1.38 倍,是一种性能优异的新型含能材料,在不敏感弹药中具有潜在的应用前景^[6]。

1971 年,4-溴-3,5-二硝基-1-甲基-吡唑首次被合成^[7],成为合成其他 3,5-二硝基吡唑化合物的重要中

间体,但是该反应步骤繁琐,收率仅有 26%。本实验以吡唑为原料通过卤化、硝化反应得到合成 3,5-二硝基吡唑类化合物的重要中间体 4-氯-3,5-二硝基吡唑(CDNP),获得较高收率。再以 CDNP 为前体经过胺化反应合成 1,4-二氨基-3,5-二硝基吡唑(DADNP)。DADNP 在 LLM-116 结构中引入 N—NH₂,消除了 LLM-116 的酸性,也提高了 LLM-116 的热安定性。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 对甲基苯磺酰羟胺(THA),2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH),自制^[8-9];吡唑、N-氯代丁二酰亚胺、羟胺-O-磺酸,均为分析纯,安耐吉化学;氢氧化钠、氨水、二氯甲烷、乙酸乙酯等试剂均为分析纯,南京化学试剂有限公司。

仪器: Bruker Avance-III 500 MHz 数字化核磁共振仪(瑞士),Thermo Fisher Scientific Trace 1300 气质联用仪(美国),Vario EL-III 元素分析仪(德国),Agilent 1200 高效液相色谱仪(美国),TA Q-200 差式扫描量热仪(美国)。

2.2 合成路线

合成路线见 Scheme 1。

2.3 实验过程

2.3.1 4-氯吡唑的合成

将 3.40 g (50 mmol) 吡唑加入盛有 100 mL 四氯化碳的 250 mL 单口烧瓶中,在室温搅拌下,加入

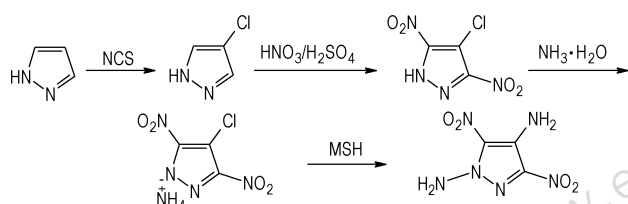
收稿日期: 2014-10-18; 修回日期: 2015-02-08

基金项目: 086 专项课题(00402040103)

作者简介: 赵丹(1991-),女,硕士研究生,主要从事含能化合物的合成研究。e-mail: zhaodanend@163.com

通信联系人: 蔡春(1965-),男,博士,主要从事高能量密度化合物的设计与合成研究。e-mail: caichunh@njjust.edu.cn

6.80 g (50 mmol) *N*-氯代丁二酰亚胺(NCS), 反应 12 h, 析出白色固体, 过滤, 滤液用水洗涤(2×20 mL), 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏得 4.21 g 白色固体产物, 收率 82.5%, 纯度 99.5% (HPLC)。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 13.07 (Br, NH), 7.76 (s, CH)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 132.33, 108.62。



Scheme 1 Synthesis route of 1,4-diamino-3,5-dinitropyrazole

2.3.2 4-氯-3,5-二硝基吡唑(CDNP)的合成

冰浴搅拌下, 将 4.10 g (40 mmol) 4-氯吡唑加入盛有 15 mL 20% 发烟硫酸的 100 mL 三口烧瓶中, 缓慢滴加由 20 mL 浓硝酸和 25 mL 浓硫酸组成的混酸, 控制滴加温度不超过 45 °C。滴加完毕, 反应体系升温至 110~115 °C, 反应 5 h, 冷却, 倒入 100 mL 冰水中, NaOH 水溶液调节 pH=7, 乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥, 减压蒸馏得 5.53 g 白色固体, 收率 72.0%, 纯度 99.0% (HPLC)。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 8.56 (Br, NH)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 151.49, 100.61。

2.3.3 4-氨基-3,5-二硝基吡唑铵盐一水合物(ADNP-NH₄⁺)的合成

将 0.96 g (5 mmol) 4-氯-3,5-二硝基吡唑加入盛有 15 L 浓氨水的 35 mL 耐压管中, 加热至 130 °C, 反应 12 h, 冷却, 倒入冰水中, 析出橙色晶体, 抽滤, 冰水洗涤, 真空干燥得 0.74 g 橙色针状固体, 收率 77.8%, 纯度 99.9% (HPLC)。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 7.08 (s, NH₄⁺), 6.56 (s, NH₂)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 144.15, 132.49。

2.3.4 1,4-二氨基-3,5-二硝基吡唑(DADNP)的合成

室温搅拌下, 将 1.90 g (10 mmol) 4-氨基-3,5-二硝基吡唑铵盐加入盛有 125 mL 乙腈的 250 mL 单口烧瓶中, 逐滴加入预先配制好的 MSH (3.23 g, 15 mmol) 的乙腈溶液, 室温反应 12 h, 减压蒸馏, 得粗产物, 用乙醇重结晶, 得 1.04 g 橙色粉末, 收率 58.0%, 纯度 99.0% (HPLC)。m.p. 192~194 °C。¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz)δ: 7.91 (Br, N—NH₂), 7.25 (s, C—NH₂)。

¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 125 MHz)δ: 133.48, 129.69, 127.46。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3469, 3343, 3249, 1621 (—NH₂), 1557, 1500, 1371, 1308 (—NO₂), 1462, 855, 773 (Pyrazole)。MS (EI, m/z): 188 (M⁺)。元素分析 (%), C₃H₄N₆O₄: 实测值(计算值) C 19.12 (19.16), H 2.09 (2.14), N 44.62 (44.68)。

3 结果与讨论

3.1 4-氯-3,5-二硝基吡唑(CDNP)的合成工艺优化

对合成重要前体 4-氯-3,5-二硝基吡唑(CDNP)的硝化反应进行了研究。对影响硝化反应的三个主要因素: 反应时间、发烟硫酸用量、反应温度的条件进行了优化。

3.1.1 反应时间对 CDNP 收率的影响

反应时间是影响硝化反应的一个重要因素, 影响着反应收率及生产周期的长短。在反应温度为 110~115 °C, V(硫酸): V(硝酸)=2:1 条件下, 考察了反应时间对硝化反应收率的影响。结果如图 1 所示。

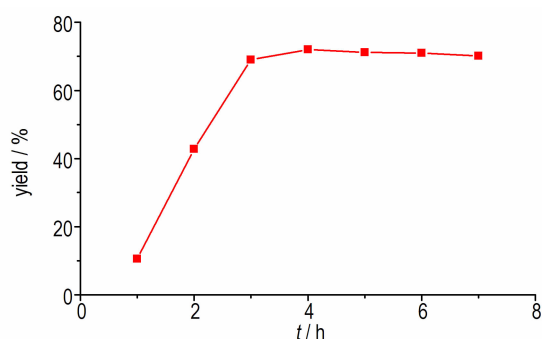


图 1 反应时间对 CDNP 收率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the yield of CDNP

图 1 表明, 随着反应时间延长, CDNP 的收率表现出先增加后稳定的趋势, 4-氯吡唑的硝化过程分两步, 反应时间过短, 导致 4-氯吡唑不能完全转化且生成一硝基取代副产物。当反应时间为 4 h 时, 收率达到 72.0%, 再延长反应时间对收率影响不大。综合产品收率和合成成本因素, 较佳反应时间为 4 h。

3.1.2 发烟硫酸用量对 CDNP 收率的影响

发烟硫酸不仅是硝化反应中硝化体系的组成部分, 也作为反应体系的溶剂, 发挥着重要作用。合适用量的发烟硫酸不仅是硝化反应进行的保障, 同时可减少后期废水处理量。在反应温度为 110~115 °C, 反应时间为 4 h 的条件下, 考察不同发烟硫酸用量对 CDNP 合成收率的影响, 结果如图 2 所示。

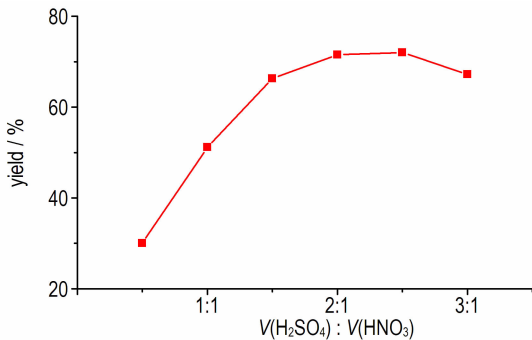


图2 发烟硫酸用量对CDNP收率的影响

Fig. 2 Effect of oleum amount on the yield of CDNP

图2表明,随着发烟硫酸用量的增大,CDNP合成收率先增大后减小,在 $V(\text{硫酸}):V(\text{硝酸})=2:1\sim 2.5:1$ 时收率较高,达到70%。发烟硫酸用量过少,不利于 NO_2^+ 的产生,收率较低。当 $V(\text{硫酸}):V(\text{硝酸})>2.5:1$,发烟硫酸量的增加可能导致体系中 NO_2^+ 浓度减小,硝化收率降低。综合以上分析,选取合适的发烟硫酸体积与发烟硝酸的体积比为2:1。

3.1.3 反应温度对CDNP收率的影响

在反应时间为4 h, $V(\text{硫酸}):V(\text{硝酸})=2:1$ 条件下,考察了反应温度对硝化反应收率的影响,结果如图3所示。

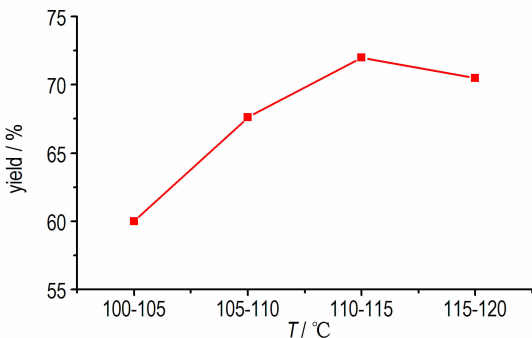


图3 反应温度对CDNP收率的影响

Fig. 3 Effect of reaction temperature on the yield of CDNP

图3表明,随着反应温度的增加,CDNP的收率先增加后有所减少。当反应温度为110~115℃时,收率达到最高。反应温度的升高可以提高反应速率,缩短反应达到平衡的时间,提高原料的转化率,但同时会导致发烟硝酸分解加剧,实验选择110~115℃为最佳的反应温度。

3.2 胺化反应影响因素

3.2.1 胺化试剂对DADNP收率的影响

目前常见的N-胺化试剂有羟胺-O-磺酸

(HOSA)、2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH)、对甲基苯磺酰羟胺(THA)等。在 $n(\text{ADNP-NH}_4^+):n(\text{胺化试剂})=1:1$,室温,反应时间为12 h条件下,考察了不同胺化试剂对DADNP收率的影响,结果见表1。

表1 胺化试剂对DADNP收率的影响

Table 1 Effect of N-amination reagents on the yield of DADNP

N-amination reagents	yield / %
HOSA	0
THA	53.6
MSH	55.0

从表1可以看出,HOSA作为胺化试剂该反应不能发生,MSH作为胺化试剂的收率稍高于THA。这是因为HOSA反应活性较低,常用于富电子氮杂环化合物的胺化^[10]。MSH、THA反应活性较高,多用于含缺电子基团氮杂环化合物的氮胺化^[11],THA在干燥状态下很不稳定,容易分解,MSH的稳定性较好,所以较佳的胺化试剂为2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH)。

3.2.1 反应时间对DADNP收率的影响

在胺化试剂为MSH, $n(\text{ADNP-NH}_4^+):n(\text{MSH})=1:1$,室温条件下,考察了反应时间对DADNP收率的影响,结果如图4所示。

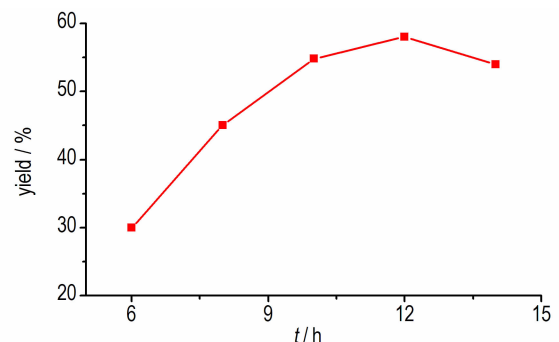


图4 反应时间对DADNP收率的影响

Fig. 4 Effect of reaction time on the yield of DADNP

图4表明,当反应时间为12 h,收率较高,达到55.0%。随着反应时间延长,收率无明显提高,因此,较适宜的反应时间为12 h。

3.2.2 物料比对DADNP收率的影响

在胺化试剂为MSH,室温条件下,反应时间为12 h,考察了MSH用量对DADNP收率的影响,结果如图5所示。

图5表明,当 $n(\text{ADNP-NH}_4^+):n(\text{MSH})=$

1:1.5时,收率最高,达到58.0%。由于MSH在室温条件下会有少量分解,且随着反应时间延长,分解量会进一步增加。因此,反应体系需要加入过量的MSH,故 $n(\text{ADNP-NH}_4^+) : n(\text{MSH}) = 1 : 1.5$ 最优。

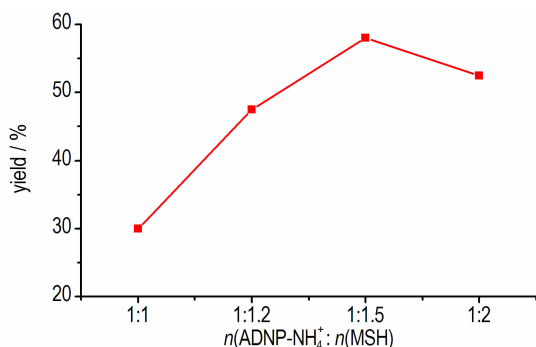


图5 物料比对DADNP收率的影响

Fig.5 Effect of materials ratio on the yield of DADNP

3.3 DADNP的热分性能分析

在 N_2 流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率为 $10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,温度为 $50 \sim 400 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下获得了DADNP的差示扫描量热(DSC)曲线,如图6所示。

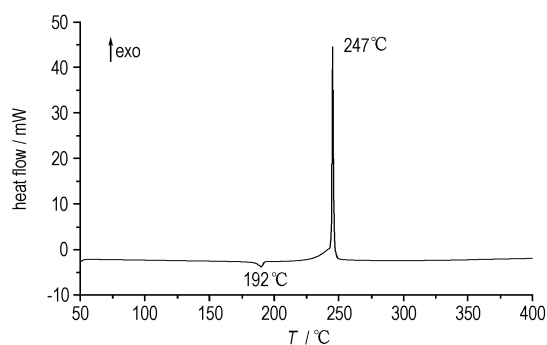


图6 DADNP的DSC曲线

Fig.6 DSC curve of DADNP

从图6可以看出,曲线在 $182 \sim 197 \text{ }^\circ\text{C}$ 有一个吸热峰,峰温为 $192 \text{ }^\circ\text{C}$,与样品所测的熔点 $192 \sim 194 \text{ }^\circ\text{C}$ 一致,为DADNP的熔点。从 $225 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始放热,在 $244 \sim 251 \text{ }^\circ\text{C}$ 形成一个较大的放热峰,峰顶温度为 $247 \text{ }^\circ\text{C}$ 。LLM-116的熔点在 $175 \sim 176 \text{ }^\circ\text{C}$,峰顶温度为 $183 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[12]。DADNP与LLM-116相比,峰顶温度提高了 $64 \text{ }^\circ\text{C}$,表明其热稳定性优于LLM-116。

4 结论

(1) 以4-氯-3,5-二硝基吡唑(CDNP)为前体,用2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH)为胺化试剂,得到了

目标产物1,4-二氨基-3,5-二硝基吡唑(DADNP),收率58.0%。DADNP的较佳合成条件:室温, $n(\text{ADNP-NH}_4^+) : n(\text{MSH}) = 1 : 1.5$,反应时间12 h。

(2) 采用DSC研究了DADNP的热分解性能,其熔点为 $192 \text{ }^\circ\text{C}$,分解峰温为 $247 \text{ }^\circ\text{C}$,表明DADNP热安定性比较好。

参考文献:

- [1] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 7377-7436.
- [2] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187-204.
- [3] 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. Synthesis of 3,5-dinitropyrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(5): 574-576.
- [4] 蒋涛, 张晓玉, 景梅, 等. 1-氨基-3,5-二硝基吡唑的合成、晶体结构及热性能[J]. *含能材料*, 2014, 22(5): 654-657.
JIANG Tao, ZHANG Xiao-yu, JING Mei, et al. Synthesis, Crystal structure and thermal property of 1-amino-3,5-dinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 2(5): 654-657.
- [5] 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.
- [6] 王伯周, 汪营磊, 张志忠, 等. 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)缩合物的合成与表征[J]. *含能材料*, 2009, 17(3): 293-295.
WANG Bo-zhou, WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, et al. Synthesis and characterization of 4-amino-3,5-dinitropyrazole (LLM-116) condensation products[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 293-295.
- [7] Coburn M D. 3,5-Dinitropyrazoles[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1971, 8: 153-154.
- [8] Willardsen, J Adam, Lockman, et al. Preparation of urea compounds as Nampt inhibitors and their use in the treatment of cancer. USP 13708235[P], 2013.
- [9] 李亚南, 李祥志, 刘宁, 等. N-胺化试剂MSH, PHA的合成、表征及热性能[J]. *化学试剂*, 2014, 36(9): 788-790.
LI Ya-nan, LI Xiang-zhi, LIU Ning, et al. Synthesis and thermal property of N-amination reagents MSH and PHA[J]. *Chemical Reagents*, 2014, 36(9): 788-790.
- [10] Thomas M K, Piercey D G, Stierstorfer J. Amination of energetic anions; high performing energetic materials[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41: 9451-9459.
- [11] PING Yin, ZHANG Qing-hua, ZHANG Jia-heng, et al. N-trinitroethylamino functionalization of nitro midazoles; a new strategy for high performance energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013(1): 7500-7510.
- [12] Schmidt R D, Lee G S, Pagoria P F, et al. Synthesis of 4-amino-dinitro-1H-pyrazole using vicarious nucleophilic substitution of hydrogen[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2001, 38(5): 1227-1230.

Synthesis of 1,4-Diamino-3,5-dinitropyrazole

ZHAO Dan, CAI Chun

(Chemical Engineering College, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 1,4-Diamino-3,5-dinitropyrazole(DADNP) as target substance was synthesized by amination of the important precursor 4-chloro-3,5-dinitropyrazole(CDNP) with the yield of 58.0%, in which CDNP was obtained via halogenation and nitration reaction using pyrazole as raw material. The structure of DADNP was characterized by IR, MS, NMR and elemental analysis. The thermal behavior of DADNP was studied by differential scanning calorimetry (DSC). The factors affecting amination and nitration reactions were investigated. Results show that the optimized amination reaction conditions are determined as mesitylene sulfonyl hydroxylamine (MSH) as amination reagent, room temperature, $n(\text{ADNP-NH}_4^+) : n(\text{MSH}) = 1 : 1.5$, reaction time 12 h. The optimized nitration reaction conditions are determined as: $V(\text{oleum}) : V(\text{nitric acid}) = 2 : 1$, reaction temperature 110–115 °C, reaction time 4h, the yield 72.0%. The melting point and decomposition peak temperature of DADNP are 192 °C and 247 °C, respectively.

Key words: synthesis; nitration; 1,4-diamino-3,5-dinitropyrazole(DADNP)

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.010

读者·作者·编者

第五届固体推进剂安全技术研讨会在湖北省丹江口市胜利召开

为了进一步推动固体推进剂安全技术快速发展,建立固体推进剂安全技术交流平台,促进固体推进剂安全技术研究成果的不断推广和应用,2015年10月30日,航天工业固体推进剂安全技术研究中心主办的第五届固体推进剂安全技术研讨会在湖北省丹江口市胜利召开。本届会议得到了固体推进剂研制、生产、使用单位和相关科研院所、高等院校的积极响应,出席本届会议的有第二炮兵装备研究院,第二炮兵工程学院,北京理工大学,南京理工大学,哈尔滨工业大学,海军航空工程学院,中国科学院大连化学物理研究所,中国工程物理研究院流体研究所、化工材料研究所、应用物理与计算数学研究所,黎明化工研究院,中国兵器工业集团公司204所、59所、805厂,中国兵器装备集团公司5013厂、制导航空弹药研究开发中心,中国船舶重工集团公司374厂,中国空空导弹研究院,中国航天科技集团公司一院702所,中国航天科技集团公司四院42所、401所、7416厂,中国航天科技集团公司八院806所,中国航天科工集团公司六院8610厂等单位的90余名代表。第二炮兵装备研究院、中国工程物理研究院化工材料研究所、北京理工大学、中国兵器工业集团公司204所、中国航天科技集团公司四院42所等单位代表分别做了大会报告。

本届固体推进剂安全技术研讨会共收到论文80余篇,涉及国内固体推进剂安全技术领域的最新研究进展、研究成果以及对未来的展望。研讨会期间,与会代表们就固体推进剂领域的研究热点、难点等问题进行了深入的交流和讨论,为今后更好地开展固体推进剂领域的合作奠定了基础,会议圆满结束。

(航天科技集团公司四院42所 李军 供稿)