

文章编号: 1006-9941(2013)04-0449-06

3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP)百克量合成及 DNPP · H₂O 晶体结构

李亚南, 王伯周, 罗义芬, 杨 威, 王友兵, 李 辉

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了 3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP)的百克量级合成工艺,总收率由 9.3% 提高到 17.9%。采用 IR、¹H NMR、¹³C NMR、元素分析、质谱等方法对中间体及 DNPP 的结构进行了表征。探讨了环化、还原“一锅法”反应机理及反应安全性;改进了重氮盐中间体的后处理方法:采用冷冻结晶法代替萃取法,操作简单,避免大量使用有机溶剂,收率从 77.0% 提高到 86.1%;培养了 DNPP · H₂O 单晶,晶体结构分析表明,DNPP · H₂O 为单斜晶系,空间群为 *P2(1)/c*,晶体学参数为: $a = 0.3480(4) \text{ nm}$, $b = 1.4134(16) \text{ nm}$, $c = 0.9027(11) \text{ nm}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.327(16)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.4427(9) \text{ nm}^3$, $Z = 4$, $D_c = 1.756 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $\mu = 0.164 \text{ mm}^{-1}$, $F(000) = 240$, $R_1 = 0.0503$, $wR_2 = 0.1391$ 。

关键词: 有机化学; 3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP); 百克量合成; 晶体结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.009

1 引言

富氮含能化合物包括吡唑、三唑、四唑、三嗪以及四嗪类含能化合物,因其具有高生成焓、高密度、高氧平衡等特点,成为含能材料合成领域的热点^[1]。这类化合物分子中含有大量的 N—N 和 C—N 键,分解时释放大氮,产生较高能量,可用于气体发生器、低特征信号推进剂、烟火药和高能低感炸药等,成为含能材料研究者普遍关注的领域^[2-3]。3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP)是一种吡唑类富氮化合物,密度为 $1.865 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,氮含量 42.42%,生成焓 $273 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,特性落高为 68 cm,预测其能量为 HMX 的 85%,DSC 分解点为 $330.8 \text{ }^\circ\text{C}$,热稳定性好、感度低,是一种性能优良的新型含能材料^[4]。以 DNPP 为前驱体,经 *N*-氯化反应^[5-6]可生成 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(LLM-119),其晶体密度为 $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,氮含量达 49.12%,预测其能量为 HMX 的 104%,对摩擦、电火花刺激不敏感^[7];DNPP 经硝化反应可生成 1,3,4,6-四硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(TNPP),采用 Gaussian 09 程序中的

B3LYP 方法^[8]预测其密度为 $2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速为 $9376 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为 49.3 GPa,生成热为 $32.34 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$;同时,DNPP 结构中含有亚氨基,分子带有一定的酸性,可与有机胺形成一系列胺盐,DNPP-胺盐具有较高的氮含量和生成热,可作为火焰配方抑制剂和燃速调节剂,用作枪支发射药和推进剂^[9]。因此,开展 DNPP 的百克量合成工艺放大研究,将为其进一步应用研究奠定基础。

本文参考文献[10-13]的小试合成方法,以 2,4-戊二酮为原料,经脞化、环化、还原、重氮化、环化、硝化、氧化、脱羧硝化等反应进行了 DNPP 百克量合成研究,总收率从文献[4]的 9.3% 提高到 17.9%;改进了关键中间体 4-重氮-3,5-二甲基吡唑内盐的后处理方法:采用低温冷冻结晶工艺代替传统的萃取工艺;初步探讨了环化、还原“一锅法”反应机理,并结合实验现象分析了容易造成此反应喷料的原因;培养了 DNPP · H₂O 单晶,经 X 射线单晶衍射仪测试了其晶体结构,并进行了单晶结构解析。

2 实验部分

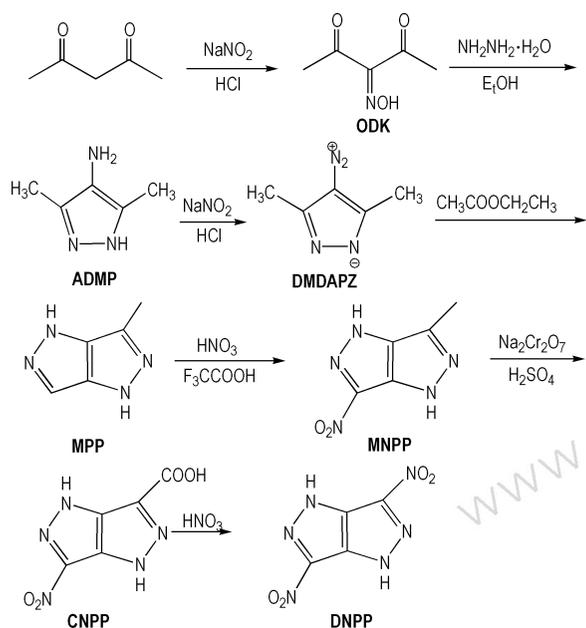
2.1 合成路线

以 2,4-戊二酮为原料,经脞化、环化、还原、重氮化、环化、硝化、氧化、脱羧硝化等反应合成了 DNPP,合成路线如 Scheme 1 所示。

收稿日期: 2012-10-22; 修回日期: 2012-12-05

作者简介: 李亚南(1984-),男,工程师,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: lyn2003080094@126.com

通讯联系人: 王伯周(1967-),男,博士,研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。



Scheme 1 Synthetic route of DNPP

2.2 试剂及仪器

2,4-戊二酮、水合肼,分析纯,天津市化学试剂厂;三氟乙酸,分析纯,姜堰市环球化工厂;重铬酸钠,化学纯,天津市化学试剂三厂;乙酸乙酯、亚硝酸钠、冰醋酸,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;浓盐酸(36%~38%)、浓硫酸(95%~98%)、浓硝酸(98%),工业级,西安福晨化学试剂有限公司。

ZF-II型三用紫外仪,上海市安亭电子仪器厂;NEXUS 870型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司;GCMS-QP2010型质谱仪,日本岛津公司;AV 500型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士BRUKER公司;VARIO-EL-3型元素分析仪,德国EXEMENTAR公司;LC-2010A型高效液相色谱仪(归一化法),日本岛津公司;X-6型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司;Smart APEX II CCD衍射仪,瑞士BRUKER公司。

2.3 合成过程

2.3.1 3-肟基戊二酮(ODK)的合成

将300 mL 95% 2,4-戊二酮(2.79 mol)加入反应瓶,在温度0~5℃下,依次滴加1161 mL 16.6%亚硝酸钠(2.79 mol)水溶液和283.2 mL 36%浓盐酸(3.00 mol),滴加完毕后反应20 min,过滤、水洗、干燥得白色粉晶3-肟基戊二酮348.1 g,收率92.6%,纯度99.3%,m.p.:59~61℃。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 12.92 (s, 1H, OH), 2.33 (s, 3H, CH₃), 2.25 (s, 3H, CH₃);

$^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 200.23, 194.98, 156.48, 30.41, 25.47; IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3025, 2861 (—CH₃), 1721, 1655 (C=O). Anal. Calcd for C₅H₇NO₃: C 46.51, H 5.426, N 10.85; found C 46.58, H 5.473, N 10.68。

2.3.2 4-氨基-3,5-二甲基吡唑(ADMP)的合成

室温搅拌下,将373.3 mL 85%水合肼(6.15 mol)加入到1157.5 mL 95%的乙醇中,在0~5℃下加入280.0 g(2.17 mol) 3-肟基戊二酮,升温至回流反应2 h,过滤、水洗、干燥得白色固体4-氨基-3,5-二甲基吡唑186.7 g,收率77.5%,纯度98.7%,m.p.:191.1~192.6℃。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 11.42 (s, 1H, NH), 3.21 (s, 2H, NH₂), 1.99 (s, 6H, 2CH₃); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 136.36, 125.57, 123.80, 9.78; IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3347 (—HN₂), 3163 (—NH—), 3058, 2822 (—CH₃), 1607 (吡唑环骨架); Anal. Calcd for C₅H₉N₃: C 54.05, H 8.108, N 37.84; found C 53.72, H 8.132, N 37.97。

2.3.3 4-重氨基-3,5-二甲基吡唑内盐(DMDAPZ)的合成

室温搅拌下,将222.0 g(2.02 mol) ADMP加入到630.0 mL蒸馏水,缓慢滴加352.0 mL冰醋酸,冰水浴降温至0~5℃下,再缓慢滴加140.2 g(2.03 mol) NaNO₂与630.0 mL蒸馏水的溶液(控制温度在0~5℃下滴加NaNO₂溶液),滴加完毕后反应4.5 h,用氨水中和至pH=8后,反应液放入冰箱冷冻过夜,低温快速过滤,真空干燥得黄色固体209.9 g,收率86.1%,纯度98.4%,m.p.:63.1~65.2℃。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 2.376 (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 12.51 (d), 76.18 (d), 154.70 (s); IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3457 (—NH), 2168 (—N₂⁺), 1411, 1365, 1015 (吡唑环骨架). Anal. Calcd for C₅H₆N₄: C 48.78, H 5.691, N 45.53; found C 48.08, H 5.420, N 45.02。

2.3.4 3-甲基吡唑[4,3-c]并吡唑(MPP)的合成

室温搅拌下,将140.0 g(1.12 mol) DMDAPZ加入到7700.0 mL乙酸乙酯中,固体溶解后加入30.0 mL CH₃COOH,加热至回流反应5.5 h,停止加热,搅拌冷却至室温,过滤除去不溶物,蒸出乙酸乙酯、水洗、干燥得黄色固体111.5 g,收率79.7%,纯度

98.3%, m. p.: 224.1 ~ 226.7 °C。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 2.353 (s, 3H), 7.429 (s, 1H), 11.895 (s, 1H), 12.309 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 12.09 (s), 117.96 (s), 126.15 (s), 137.51 (s), 138.89 (s); IR (KBr, cm⁻¹), ν: 3150 (—NH), 3083 (—CH), 2989, 2915 (—CH₃), 1263, 1188, 1063 (吡唑并吡唑环骨架)。Anal. Calcd for C₅H₆N₄(%): C 49.18, H 4.918, N 45.90; found C 48.94, H 4.921, N 45.22。

2.3.5 3-甲基-6-硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(MNPP)的合成

室温搅拌下,向 1630.0 mL 三氟乙酸中分批加入 157.0 g (1.28 mol) MPP,待溶解后,冰水浴控制体系温度约 20 °C,向体系中滴加 285.0 mL 浓硝酸,升温至 30 °C 反应 9 h,将反应液倒入冰水中,过滤、水洗、干燥得黄色固体 138.6 g,收率 67.4%,纯度 98.5%, m. p.: 264.0 ~ 265.9 °C。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 2.413 (s, 3H), 13.952 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 11.54 (s), 128.73 (s), 130.26 (s), 136.73 (s), 139.94 (s); IR (KBr, cm⁻¹), ν: 3582 (—NH), 2918, 2853 (—CH₃), 1504, 1374 (—NO₂), 1264, 1188, 1051 (吡唑并吡唑环骨架)。Anal. Calcd for C₅H₅N₅O₂(%): C 35.93, H 2.994, N 41.92; found C 35.67, H 2.687, N 41.53。

2.3.6 6-硝基吡唑[4,3-c]并吡唑-3-羧酸(CNPP)的合成

冰水浴搅拌下,将 138.6 g (0.83 mol) MNPP 加入到 1538.5 mL 浓硫酸中,控制加料温度约 20 °C,分批加入 292.0 g (0.97 mol) Na₂Cr₂O₇·2H₂O,在 25 ~ 30 °C 反应 4 h,将反应液倒入冰水中,过滤、水洗、干燥得黄色固体 122.0 g,收率 74.6%,纯度 98.1%, m. p.: 262.1 ~ 263.9 °C。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 14.271 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 1125.48 (s), 131.07 (s), 137.61 (s), 139.28 (s), 161.83 (s); IR (KBr, cm⁻¹), ν: 3596 (—OH), 3552, 3236 (—NH), 1699 (—C=O), 1506, 1378 (—NO₂), 1234, 1131, 1042 (吡唑并吡唑环骨架)。Anal. Calcd for C₅H₃N₅O₄(%): C 30.46, H 1.523, N 35.53; found C 30.83, H 1.452, N 35.13。

2.3.7 3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(DNPP)的合成

冰水浴搅拌下,将 190.0 g (0.96 mol) CNPP 分

批加入到 1100.0 mL 浓硝酸中,加完 CNPP 继续低温(冰水浴)搅拌 20 min,撤去冰水浴,升温至 45 °C 反应 6 h,将反应液倒入冰水中,过滤、水洗、干燥得微黄色固体 137.1 g,收率 72.3%,纯度 99.2%, m. p.: 293.9 ~ 295.4 °C。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 15.058 (s, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 131.58 (d), 137.89 (d); IR (KBr, cm⁻¹), ν: 3266 (—NH), 1548, 1521, 1373, 1348 (—NO₂), 1244, 1145, 1038 (吡唑并吡唑环骨架)。Anal. Calcd for C₄H₂N₆O₄(%): C 24.24, H 1.010, N 42.42; found C 24.38, H 1.167, N 42.71; MS (EI): 198 [M⁺]

2.4 DNPP·H₂O 单晶培养

称取 1.0 g 纯度为 99.2% 的 DNPP 自制样品,将其分散于适量的蒸馏水中,加热至 60 °C,使 DNPP 完全溶解,得到淡黄色澄清溶液,冷却至室温,过滤出不溶物,滤液置于干净的锥形瓶中,室温(25 ~ 30 °C)下放置 1 周后,得到淡黄色柱状晶体。从中挑选适当大小的单晶颗粒进行晶体结构测试及分析。

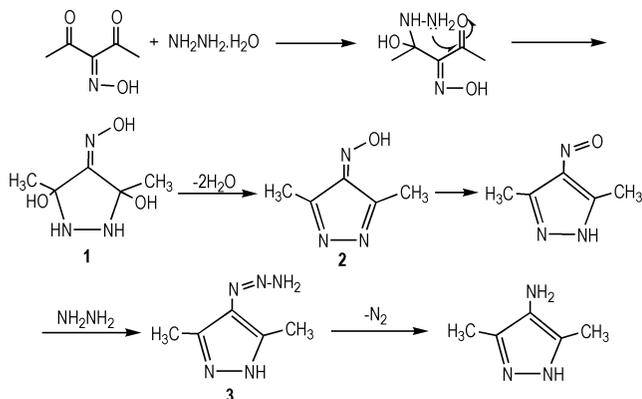
2.5 DNPP·H₂O 晶体结构测定

选取尺寸为 0.20 mm × 0.18 mm × 0.25 mm 的单晶,在 Smart APEX II CCD 衍射仪上,用 MoK_α 射线(λ = 0.071073 nm),石墨单色器,在 296(2) K 温度下,以 ω 扫描方式扫描,扫描范围: 2.68° ≤ θ ≤ 28.39°, -4 ≤ h ≤ 4, -18 ≤ k ≤ 9, -11 ≤ l ≤ 11,共收集衍射点 2631 个,其中独立衍射点 1081 个,选取 l > 2σ(l) 的 1081 个点用于结构的测定和修正,全部数据均经 Lp 因子和半经验吸收校正,所有计算工作均用 SHELXTL-97 程序包完成。

3 结果与讨论

3.1 4-氨基-3,5-二甲基吡唑(ADMP)合成机理

3-肟基戊二酮与水合肼环化、还原“一锅法”合成 4-氨基-3,5-二甲基吡唑的反应机理为:3-肟基戊二酮与肼发生加成反应得到中间体 1,中间体 1 不稳定,容易脱去两分子的水得到中间体 2,中间体 2 发生分子内的重排得到 4-亚硝基-3,5-二甲基吡唑溶液(蓝色);4-亚硝基-3,5-二甲基吡唑被肼还原为偶氮化合物 3,在回流条件下脱去一分子的氮气得到目标化合物 4-氨基-3,5-二甲基吡唑(ADMP),合成机理如 Scheme 2。



Scheme 2 Synthetic mechanism of ADMP

3.2 4-氨基-3,5-二甲基吡唑 (ADMP) 合成安全性分析

实验中发现,合成4-氨基-3,5-二甲基吡唑的反应开始时反应剧烈放热,在低温(0~5℃)状态下加完反应物料后,保持低温稳定搅拌约10 min,将反应体系转移到室温条件下,继续搅拌,反应体系经过剧烈放热升温至回流状态,回流约5 min后体系开始降温,温度下降约20℃再开启加热至回流。由以上推测的反应机理可以看出,实验开始时因剧烈放热过程产生氮气,且无法及时排出,容易发生喷料现象。

实验操作过程中发现,反应物料的加入总体积(V_1)与反应容器体积(V_2)的比例,对此反应的安全性(即是否发生喷料)影响较大。当加入反应物料的体积(V_1)与反应容器体积(V_2)的比例(V_1/V_2)大于或等于2/3时,没有足够的空间缓冲释放出来的氮气,体系会发生喷料现象;当 V_1/V_2 小于或等于1/2时,反应体系发生剧烈回流,有足够空间缓冲释放出的氮气,不会发生喷料。因此,为了保证此反应平稳、安全的进行, V_1/V_2 应保持小于或等于1/2。

3.3 重氮化反应的后处理方法探讨

3.3.1 萃取法

4-重氮基-3,5-二甲基吡唑内盐(DMDAPZ)属于分子内盐,其极性大,在水中的溶解度较大,且因为分子中含有重氮基,使其不稳定,在室温条件下,存放时间越长,分解变质越严重,而制备过程要在水溶液中进行,提取产品存在较大难度,造成收率偏低,因此后处理方式对产物的收率影响很大,文献[4,13,14]采用低沸点溶剂萃取及低温减压蒸馏的方式,获取产物。因此,实验中考察了不同萃取次数对化合物收率的影响,结果见表1。结果表明,随着萃取次数的增加,重氮盐的收率逐渐增大;当萃取次数大于9次时,再增加萃取次数,产物收率变化很小,纯度基本保持不变。

因此,实验中选择萃取次数为9次。从上述实验结果可以看出,即使将萃取次数增大到9次,收率也仅仅从文献[14]的77.0%提高到81.9%,但增加了萃取试剂的使用量和延长了后处理时间。

表1 萃取次数对收率的影响

Table 1 Influence of extraction times on yield

extraction times	yield/%	purity/%
3	37.4	98.5
5	52.3	98.4
7	74.1	98.6
9	81.9	98.5
10	82.2	98.6

3.3.2 冷冻结晶法

针对4-重氮基-3,5-二甲基吡唑内盐传统的后处理方法-萃取法,存在后处理时间长、萃取剂使用量大、操作过程繁杂等缺点。研究过程中采用新的后处理方法-冷冻结晶法,将重氮化反应后的反应液用氨水中和至pH=8,反应液放入冰箱中,冷冻过夜,析出大量黄色晶体,保持低温状态下快速过滤,真空干燥得黄色固体,收率86.1%,纯度98.4%,较工艺优化后的传统方法收率高。冷冻结晶法具有操作过程简单、后处理时间短、避免使用大量试剂、绿色环保等优点,适宜作为新的工艺方法放大推广应用。

3.4 DNPP·H₂O 晶体结构分析

DNPP·H₂O晶体的分子结构和分子在晶胞中的堆积分别示于图1和图2,非氢原子坐标和等效温度因子、部分键长和键角、部分二面角、氢键及各向异性移动参数分别列于表2~表5。

晶体分析结果表明,该晶体为单斜晶系,空间群为 $P2(1)/c$ 。晶体学参数为: $a = 0.3480(4)$ nm, $b = 1.4134(16)$ nm, $c = 0.9027(11)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.327(16)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.4427(9)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.756$ g·cm⁻³, $\mu = 0.164$ mm⁻¹, $F(000) = 240$ 。该晶体结构由Patterson直接法解出,原子位置均由差值Fourier合成法得到。分子结构用82个参数,由块矩阵最小二乘法进行优化(对于氢原子采用各向同性热参数,对于非氢原子采用各向异性热参数)。对于 $l > 2\sigma(l)$ 数据的最终偏差因子 $R_1 = 0.0503$, $wR_2 = 0.1391$;对所有数据的偏差因子 $R_1 = 0.0622$, $wR_2 = 0.1534$,最佳拟合度 $s = 0.996$,消光系数为0.060(16),最终差值电子云密度的最高峰为405 e·nm⁻³,最低峰为-355 e·nm⁻³。

分析结果可知, DNPP 分子属于中心对称结构, 在 DNPP 分子结构中, O(1)—N(1)—C(1)—C(2) 的二面角为 2.7°, O(2)—N(1)—C(1)—C(2) 的二面角为 -178.09°, N(2)—C(1)—C(2)—N(3) 二面角为 -179.6°, N(1)—C(1)—C(2)—N(3) 二面角为 2.5°, 故吡唑并吡唑环和两个硝基的所有原子几乎处在同一平面上。吡唑并吡唑环本身形成了 π_8^{10} 的大共轭体系, 硝基自身形成了 π_3^4 , 从而使该化合物表现出良好的热稳定性。同时, DNPP 的分子结构中氨基含有活泼氢, 在以水为体系培养 DNPP 单晶时, 由于 DNPP 和水分子之间存在分子间氢键, 一分子 DNPP 结合了一分子水(从单晶结构和晶胞堆积图也可以看出), 从而也使该物质的晶体密度小于实测密度。

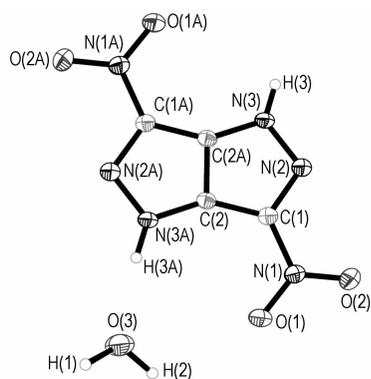


图 1 DNPP · H₂O 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of DNPP · H₂O

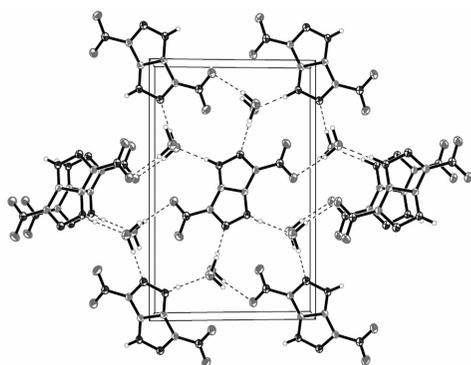


图 2 DNPP · H₂O 的晶胞堆积图

Fig. 2 Packing diagram of the unit cell of DNPP · H₂O

表 5 氢键

Table 5 Hydrogen bonds

D—H...A	<i>d</i> (D—H)/Å	<i>d</i> (H...A)/Å	<i>d</i> (D...A)/Å	∠DHA/(°)	symmetry code
O(3)—H(2)...O(1)	0.95(4)	2.65(4)	3.148(4)	113(3)	
O(3)—H(2)...O(2)	0.95(4)	2.65(4)	3.200(4)	117(3)	-x, -y+1, -z
O(3)—H(2)...O(1)	0.95(4)	2.14(4)	3.079(3)	169(4)	-x, -y+1, -z
O(3)—H(1)...N(2)	1.03(4)	1.96(4)	2.981(4)	171(3)	-x+1, y-1/2, -z+1/2
N(3)—H(3)...O(3)	0.86	1.93	2.782(3)	171.0	-x+1, -y+1, -z+1

表 2 非氢原子坐标(×10⁴)和等效温度因子(nm²×10³)

Table 2 Nonhydrogen atomic coordinates(×10⁴) and equivalent temperature factor(nm²×10³)

atom	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> (eq)
N(1)	4041(5)	6045(1)	2089(2)	36(1)
N(2)	6621(4)	6407(1)	4541(2)	33(1)
N(3)	7056(4)	5977(1)	5864(2)	31(1)
C(1)	4979(5)	5784(1)	3579(2)	30(1)
C(2)	4303(5)	4918(1)	4272(2)	28(1)
O(1)	2291(5)	5462(1)	1287(2)	50(1)
O(2)	4942(6)	6832(1)	1655(2)	59(1)
O(3)	437(7)	3283(2)	1375(2)	70(1)

表 3 部分键长和键角

Table 3 Selected bond lengths and angles

bond	length/Å	bond	angle/(°)
N(1)—O(2)	1.227(2)	O(2)—N(1)—O(1)	123.21(18)
N(1)—O(1)	1.228(2)	O(2)—N(1)—C(1)	119.72(16)
N(1)—C(1)	1.409(3)	O(1)—N(1)—C(1)	117.07(17)
N(2)—C(1)	1.335(3)	C(1)—N(2)—N(3)	107.14(17)
N(2)—N(3)	1.338(2)	N(2)—N(3)—C(2)#1	109.21(15)
N(3)—C(2)#1	1.354(3)	N(2)—N(3)—H(3)	125.4
N(3)—H(3)	0.8600	C(2)#1—N(3)—H(3)	125.4
C(1)—C(2)	1.401(3)	N(2)—C(1)—C(2)	111.32(17)
C(2)—N(3)#1	1.354(3)	N(2)—C(1)—N(1)	120.30(18)
C(2)—C(2)#1	1.386(4)	C(2)—C(1)—N(1)	128.34(16)
O(3)—H(1)	1.03(4)	N(3)#1—C(2)—C(2)#1	109.6(2)
O(3)—H(2)	0.95(4)	N(3)#1—C(2)—C(1)	147.67(17)
		C(2)#1—C(2)—C(1)	102.70(19)
		H(1)—O(3)—H(2)	114(3)

Note: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1, -y+1, -z+1.

表 4 部分二面角

Table 4 Selected dihedral angles

bond	angle/(°)
C(1)—N(2)—N(3)—C(2)#1	0.22(19)
N(3)—N(2)—C(1)—C(2)	0.0(2)
N(3)—N(2)—C(1)—N(1)	178.00(15)
O(2)—N(1)—C(1)—N(2)	4.3(3)
O(1)—N(1)—C(1)—N(2)	-174.98(17)
O(2)—N(1)—C(1)—C(2)	-178.09(19)
O(1)—N(1)—C(1)—C(2)	2.7(3)
N(2)—C(1)—C(2)—N(3)#1	-179.6(2)
N(1)—C(1)—C(2)—N(3)#1	2.5(4)
N(2)—C(1)—C(2)—C(2)#1	-0.2(2)
N(1)—C(1)—C(2)—C(2)#1	-178.00(19)

Note: Symmetry transformations used to generate equivalent atoms: #1 -x+1, -y+1, -z+1.

4 结 论

(1) 进行了 DNPP 百克量合成研究, 改进了重氮盐中间体的后处理方法: 采用冷冻结晶法代替传统的萃取法, 使操作工艺简单, 避免使用大量的有机溶剂, 绿色环保, 收率从文献的 77.0% 提高到 86.1%; 全程收率从文献的 9.3%^[4] 提高到 17.9%。

(2) 探讨了环化、还原“一锅法”反应机理, 结合实验, 从原理上分析了造成此反应容易喷料的原因: 反应中短时间产生大量的氮气, 没有及时、有效的释放。

(3) 培养了 DNPP · H₂O 单晶, 晶体结构分析结果表明, DNPP · H₂O 为单斜晶系, 空间群为 *P*2(1)/*c*, DNPP 分子结构中吡唑并吡唑环及两个硝基的所有非氢原子几乎处在同一平面上, 彼此间形成一个稳定的共轭体系, 从而使该化合物表现出良好的热稳定性。

参考文献:

- [1] 敖国军, 刘振华, 张同来, 等. 三氨基胍系列含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2008, 16(4): 450-456.
AO Guo-jun, LIU Zhen-hua, ZHANG Tong-la, et al. Progress in triaminoguanidine energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 450-456.
- [2] LI Sheng-hua, SHI Hong-gang, SUN Cheng-hui, et al. Synthesis and crystal structure of 2,2',5,5'-tetrachloro-1,1'-azo-1,3,4-triazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 7-9.
- [3] 阳世清, 徐松林, 雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 475-484.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-484.
- [4] 罗义芬, 葛忠学, 王伯周, 等. 二硝基吡唑并吡唑(DNPP)合成工艺研究[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 205-207.

- LUO Yi-fen, GE Zhong-xue, WANG BO-zhou, et al. Synthetic improvement of DNPP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(3): 205-207.
- [5] Vasilii M V, Lgor L D, Svyatoslav A S. N-amination of pyrazoles: a general approach[J]. *Mendeleev Commun*, 1993: 111.
- [6] Pagoria F, Gregory S, Alexander R. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermo Chim Acta*, 2002, 384(1): 187-204.
- [7] 李亚南, 唐婷, 廉鹏, 等. 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(LLM-119)的合成、热性能及量子化学研究[J]. 有机化学, 2012, 32(3): 580-588.
LI Ya-Nan, TANG Ting, LIAN Peng, et al. Synthesis, thermal performance and quantum chemistry study on 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole(LLM-119)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(3): 580-588.
- [8] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [9] Alfred G Stem, Jesse S Mooran, R Jason Jouet, et al. Dinitropyrazolopyrazole-amine salts useful in gun propellants: USP 6706889B1[P]. 2004.
- [10] 罗义芬, 葛忠学, 王伯周, 等. 4-氨基-3,5-二甲基吡唑合成工艺改进[J]. 精细化工中间体, 2007, 37(3): 47-49.
LUO Yi-fen, GE Zhong-xue, WANG BO-zhou, et al. An improvement on synthesis of 4-amino-3,5-dimethylpyrazole[J]. *Fine Chemical Intermediates*, 2007, 37(3): 47-49.
- [11] Infantes L, Foces-foces C, Claramunt R M, et al. Aminopyrazole and their conjugated acid: An X-ray study of 3,5-dimethyl-4-aminopyrazole and the picrate of 3(5)-aminopyrazole[J]. *J Heterocycl Chem*, 1999, 36(3): 595-600.
- [12] Patel H P, Tedder J M. Heterocyclic diazo-compounds. Part III. 4-diazopyrazoles prepared by the direct introduction of the diazonium group into the pyrazole nucleus[J]. *J Chem Soc*, 1963: 4589-4591.
- [13] Gouki F, Yuichi K, Tanezo T. Reactivity of 4-diazo-3,5-dimethylpyrazole. I: Intramolecular cyclization reaction and the reaction mechanism[J]. *Yakugeku Zasshi*, 1974, 94(1): 17-22.
- [14] 张海昊, 王伯周, 罗义芬, 等. 3,5-二甲基-4-重氮吡唑的合成[J]. 化学试剂, 2007, 29(7): 437-438.
ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, et al. The synthesis of 3,5-dimethyl-4-diazopyrazole[J]. *Chemical Reagents*, 2007, 29(7): 437-438.

Synthesis of 3,6-Dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole (DNPP) in Hectogram scale and Crystal Structure of DNPP · H₂O

LI Ya-nan, WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, YANG Wei, WANG You-bing, LI Hui

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The synthesis of 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole (DNPP) was optimized at 100 g level with total yield increase from 9.3% to 17.9%. The structures of intermediates and DNPP were confirmed by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analysis and MS. The mechanism and safety of cyclization and reduction one pot method were discussed. Freezing crystallization technics, instead of extractive technics, which could avoid organic reagent and shorten operation process, was used to post-process 4-diazonium-3,5-dimethylpyrazole, increasing the yield from 77.0% to 86.1%. The single crystal of DNPP · H₂O was obtained in the water system. The crystal of DNPP · H₂O belongs to monoclinic system, space group *P*2(1)/*c*, cell parameters: *a* = 0.3480(4) nm, *b* = 1.4134(16) nm, *c* = 0.9027(11) nm, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 94.327(16)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, *V* = 0.4427(9) nm³, *Z* = 4, *D_c* = 1.756 g · cm⁻³, $\mu = 0.164$ mm⁻¹, *F*(000) = 240, *R*₁ = 0.0503, *wR*₂ = 0.1391.

Key words: organic chemistry; 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole (DNPP); hectogram synthesis; crystal structure

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.009