



(21) 申请号 202110314403.3

(22) 申请日 2021.03.24

(65) 同一申请的已公布的文献号
申请公布号 CN 115124471 A

(43) 申请公布日 2022.09.30

(73) 专利权人 中国工程物理研究院化工材料研究所

地址 621000 四川省绵阳市绵山路64号

(72) 发明人 王毅 张庆华 陈方 宋思维

(74) 专利代理机构 四川省天策知识产权代理有限公司 51213

专利代理师 胡慧东

(51) Int. Cl.

C07D 231/16 (2006.01)

C07D 231/38 (2006.01)

C07D 231/18 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 104710364 A, 2015.06.17

US 2009186931 A1, 2009.07.23

US 5766576 A, 1998.06.16

CN 108752349 A, 2018.11.06

US 2013281710 A1, 2013.10.24

US 6143892 A, 2000.11.07

CN 110330484 A, 2019.10.15

肖忠良.《火炸药导论》.国防工业出版社, 2019, (第1版), 第45页.

高滋,等.《固体酸催化》.复旦大学出版社, 2016, (第1版), 第238页.

(54) 发明名称

一类具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药及其合成方法

(57) 摘要

本发明公开了一类具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药及其合成方法,其结构特点是以吡唑环为基本骨架,硝基和其它基团为取代基,所述其它基团选自甲基、甲氧基、甲基硝酸酯基、

天津大学有机化学教研室,等.《有机化学》.人民教育出版社,1979, (第1版), 第346页.

Yajin Li,等.Theoretical Calculation of the Detonation Parameters of Nitropyrazoles Explosives. Advanced Materials Research. 2013, 第8531卷第396页图1、第397页表1、第398-399页表2.

I. L. Dalinger,等.Nitropyrazoles Selective nucleophilic substitution of a nitro group in 3,4-dinitropyrazoles. Nitropyrazoles Selective nucleophilic substitution of a nitro group in 3,4-dinitropyrazoles. 2010, 第59卷(第9期), 第1787页左栏Scheme 2.

Yajin Li,等.Theoretical Calculation of the Detonation Parameters of Nitropyrazoles Explosives. Advanced Materials Research. 2013, 第8531卷第396页图1、第397页表1、第398-399页表2.

Ping Yin,等.3,6-Dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-Based Multipurpose Energetic Materials through Versatile N-Functionalization Strategies. Angewandte Chemie-International Edition. 2016, 第55卷(第41期), 第12895页右栏第2段及第12896页左栏Scheme 2.

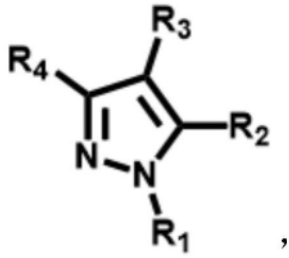
田均均,等.含能分子合成最新进展.含能材料. 2016, 第24卷(第1期), 第1-9页.

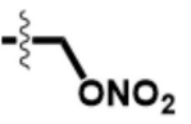
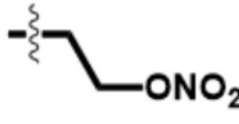
审查员 汪欢

权利要求书1页 说明书9页

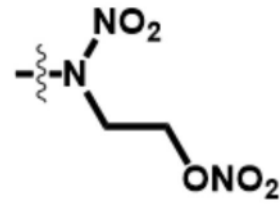
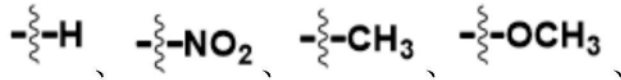
乙基硝酸酯基、硝胺乙基硝酸酯基中的一类或多种。本发明还提供了该类化合物的合成方法。此类化合物具有能量均比TNT高、熔点适宜、合成简单等特点,在熔铸载体炸药方面具有应用潜力。

1. 一类具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药,其特征在於,其结构式为



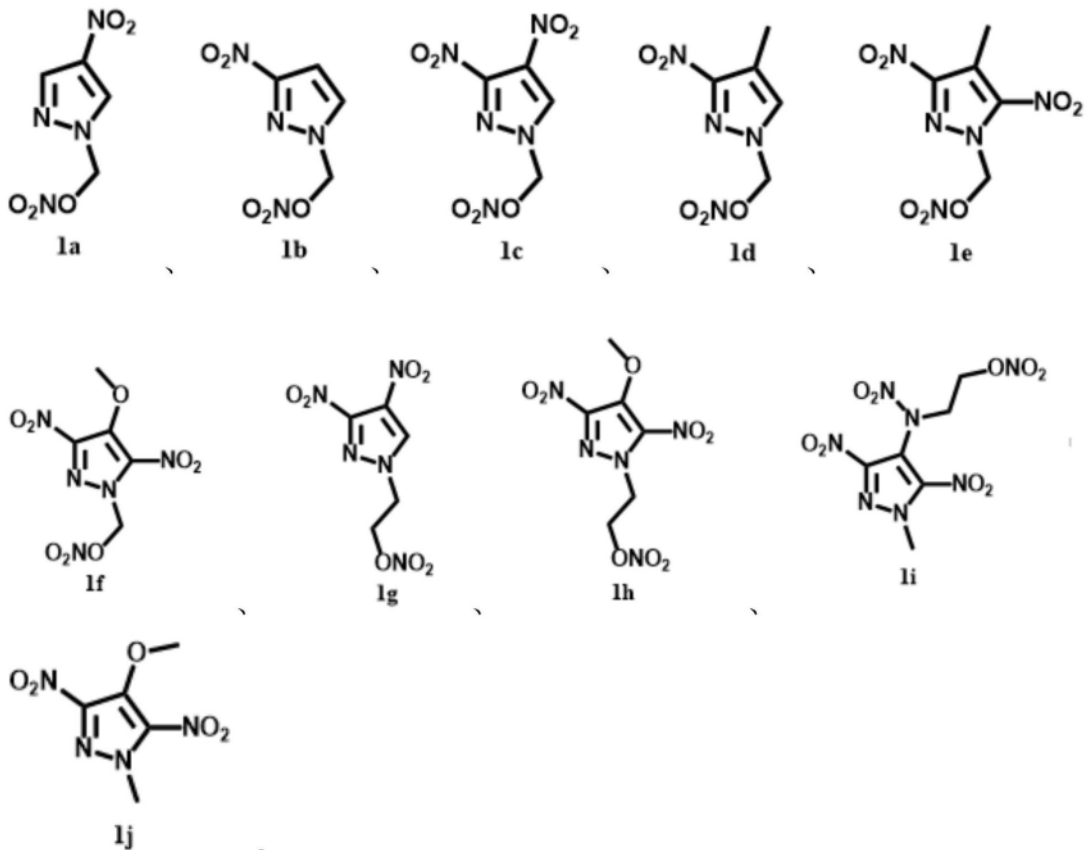
其中R₁选自 、 中的任意一类,

R₂、R₃、R₄选自



中的任意一类。

2. 具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药,其特征在於,所述吡唑环类炸药的结构式为下述化合物之一:



一类具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药及其合成方法

技术领域

[0001] 本发明涉及含能材料技术领域,尤其涉及一类具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药及其合成方法。

背景技术

[0002] 熔铸炸药是一类在熔化后的液相载体炸药(如TNT)中加入固相高能主炸药(如三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX)等,再固化成型的混合炸药,这类炸药在军用混合炸药中能占到90%。

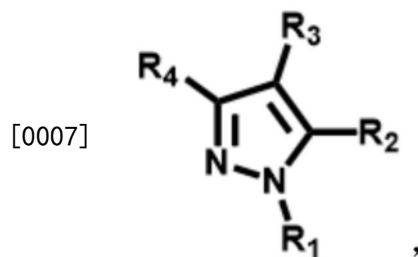
[0003] 传统的熔铸载体炸药TNT存在诸多缺点,如能量偏低、力学性能不理想、安全性能差、毒性大等。为此,各国都在不断探索,寻找新的液相载体炸药替代当前所用的TNT。虽然目前已经开发了以2,4-二硝基苯甲醚(DNAN),1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)和1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)为代表的新型熔铸载体炸药,但总体来讲,熔铸载体炸药的种类仍很有限,亟需设计研发综合性能优异的新型熔铸载体炸药。

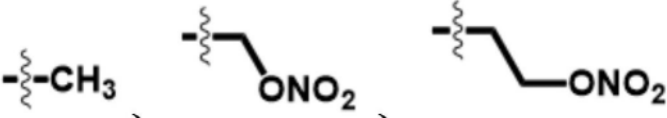
发明内容

[0004] 本发明的目的在于设计了一类具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药,其结构特点是以吡唑环为基本骨架,硝基和其它基团(如甲基、甲氧基、甲基硝酸酯基、乙基硝酸酯基等)为取代基。本发明还提供了该类化合物的合成方法。此类化合物具有能量均比TNT高、熔点适宜、合成简单等特点,在熔铸载体炸药方面具有应用潜力。

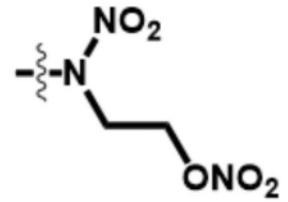
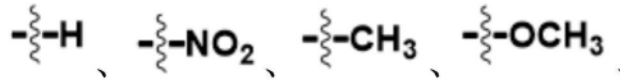
[0005] 为了达到上述技术效果,本发明提供了如下技术方案:

[0006] 一类具有高能和低熔点特性的吡唑环类炸药,其结构特点是以吡唑环为基本骨架,硝基和其它基团为取代基,所述其它基团选自甲基、甲氧基、甲基硝酸酯基、乙基硝酸酯基、硝胺乙基硝酸酯基中的一类或多种,其结构式为



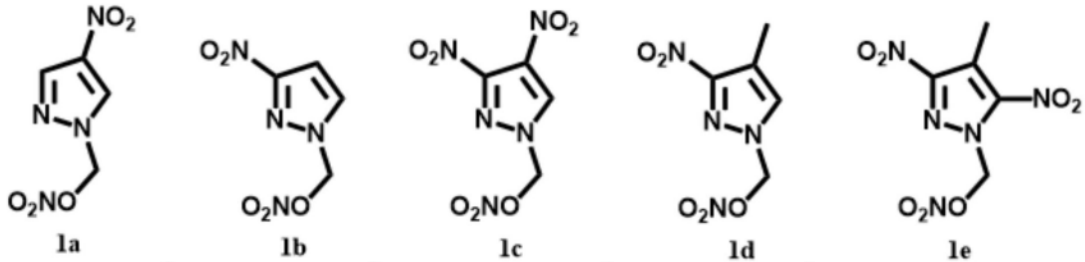
[0008] 其中R₁选自  中的任意一类,

[0009] R_2, R_3, R_4 选自

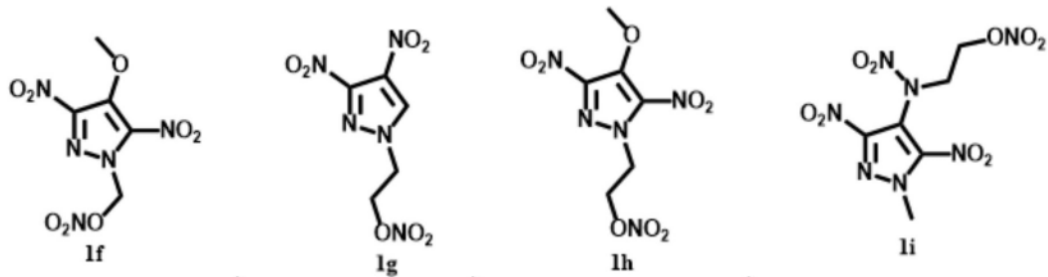


中的任意一类,其中取代基 R_2, R_3 和 R_4 在五元唑环上可单独出现,也可以同时出现。

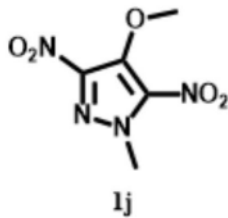
[0010] 进一步的技术方案为,所述吡唑环类炸药的结构式包括以下几种:



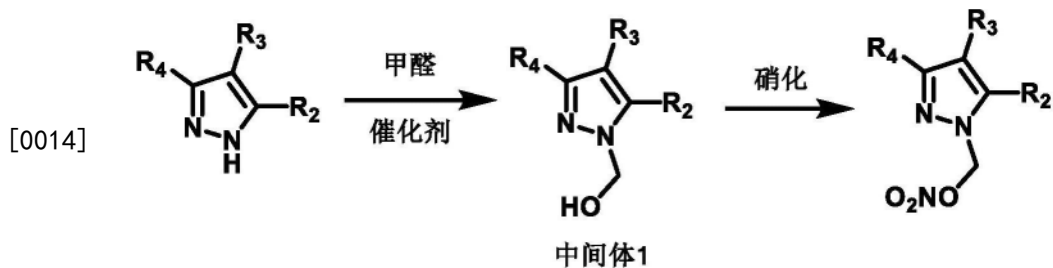
[0011]



[0012]

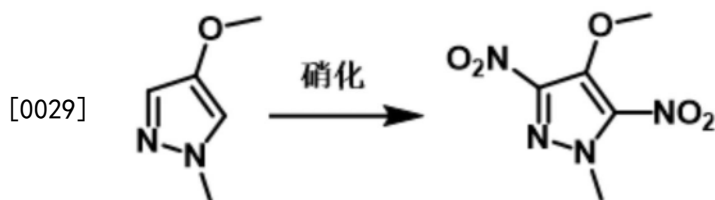


[0013] 进一步的技术方案为,化合物1a-1f的合成路线为:



[0015] 取代吡唑与甲醛在第一催化剂作用下,制备羟甲基取代的中间体1,再通过硝化试剂进行硝化反应,得到目标化合物1a-1f。

[0016] 进一步的技术方案为,化合物1g-1h的合成路线一为:



[0030] 4-甲氧基-1-甲基-吡唑通过硝化试剂进行硝化反应,得到目标化合物1j。

[0031] 进一步的技术方案为,所述第一催化剂为酸性催化剂。

[0032] 进一步的技术方案为,,所述第二催化剂为碱性催化剂。

[0033] 下面对本发明的化合物的合成方法进行进一步的说明。

[0034] 化合物1a-1f合成步骤如下:

[0035] (1) 合成中间体1;

[0036] 将取代吡唑(10mmol)加入30mL水中。然后,将两到三倍摩尔当量的甲醛和少量催化剂(稀酸),加入到反应混合物中,溶液逐渐澄清,并将反应液在室温下再搅拌48小时。反应结束后,用有机溶剂萃取,真空蒸馏并在空气中干燥,收集白色固体,得到羟甲基取代的中间体1,所用稀酸为盐酸、醋酸、三氟乙酸、硫酸,萃取所用有机溶剂为乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、甲苯等。

[0037] (2) 合成化合物1a-1f;

[0038] 在0℃下,将中间体1(5mmol)加入到乙酸酐(2mL)和发烟硝酸(0.5mL)的混合物中进行搅拌。反应完成后,将其倒入冰水中,将沉淀物过滤并干燥以获得相应的目标化合物1a-1f。

[0039] 化合物1g-1h合成路线一步骤如下:

[0040] (1) 合成中间体2;

[0041] 将取代吡唑(10mmol)加到20mL乙腈中,将等摩尔量的有机/无机碱和一定量催化剂加入反应混合物中,溶液逐渐澄清,然后加入一到两倍摩尔量的2-溴乙醇,在80℃下再搅拌反应48小时。反应结束后,用有机溶剂萃取,MgSO₄干燥,并在减压下除去溶剂,得到羟乙基取代的中间体2,所用有机/无机碱为吡啶、三甲基吡啶、四甲基氢氧化铵五水化合物,氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠,所用催化剂为四丁基溴化铵、15-冠-4、18-冠-6,所用有机溶剂为乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、甲苯等。

[0042] (2) 合成化合物1g-1h;

[0043] 在0℃下,将中间体2分批加入到乙酸酐和硝酸的硝化体系中,将反应混合物在该温度下搅拌1小时,倾倒在冰水上,并用有机溶剂萃取,合并有机层,经Na₂SO₄干燥,并将溶剂真空浓缩。通过柱层析分离得到固体产物化合物1g-1h,所用酸为发烟硝酸、68%硝酸,所用有机溶剂为乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、甲苯等。

[0044] 化合物1g-1h合成路线二步骤如下:

[0045] 将取代吡唑(10mmol)加到20mL甲醇中,将等摩尔量的有机/无机碱和一定量催化剂加入反应混合物中,溶液逐渐澄清,然后加入一到两倍摩尔量的2-溴乙基硝酸酯,在80℃下再搅拌反应48小时。反应结束后,通常获得产物和副产物的混合物,用有机溶剂萃取,MgSO₄干燥,并在减压下除去溶剂,通过柱色谱分离得到相应的化合物1g-1h,所用有机/无机碱为吡啶、三甲基吡啶、四甲基氢氧化铵五水化合物、氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠,所

用催化剂为四丁基溴化铵、15-冠-4、18-冠-6,所用有机溶剂为乙酸乙酯、二氯甲烷、氯仿、甲苯等。

[0046] 化合物1i合成步骤如下:

[0047] (1)合成中间体3;

[0048] 向碱性水溶液中加入4-氯-3,5-二硝基吡唑,将混合物搅拌10分钟,然后加入两倍摩尔当量的甲基化试剂,在40℃下继续搅拌2小时。抽滤,收集沉淀物,并在空气中干燥,得到白色固体中间体3,所用碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠,所用的甲基化试剂为硫酸二甲酯、碘甲烷。

[0049] (2)合成中间体4;

[0050] 在有机溶剂中,将中间体3与两倍摩尔当量的乙醇胺混合,并在80℃下反应2小时。反应结束后,将反应液冷却至室温后倒入冰水中,过滤沉淀并从乙醇中重结晶,得到黄色晶体形态的中间体4,所用有机溶剂为甲醇、乙腈、二氯乙烷。

[0051] (3)合成化合物1i;

[0052] 在0℃下,将中间体4在发烟硝酸和乙酸酐的硝化体系下进行硝化。搅拌3小时后,倒入冰水中搅拌,并抽滤出沉淀物。产物用水洗涤并在室温下干燥,得到乳白色固体化合物1i。

[0053] 化合物1j合成路线一的步骤如下:

[0054] 在碱性水溶液中加入4-甲氧基-3,5-二硝基吡唑,将混合物搅拌10分钟,然后加入两倍摩尔当量的甲基化试剂,在40℃下继续搅拌12小时。抽滤,收集沉淀物,并在空气中干燥,得到白色固体化合物1j,所用无机碱为氢氧化钠、氢氧化钾、碳酸氢钠,所用的甲基化试剂为硫酸二甲酯、碘甲烷。

[0055] 化合物1j合成路线二的步骤如下:

[0056] 在0℃左右,在硫酸和硝酸的硝化体系下进行硝化,搅拌3小时后,倒入冰水中搅拌,并抽滤出沉淀物。产物用水洗涤并在室温下干燥,得到白色固体化合物1j,所用酸为98%浓硫酸、发烟硝酸、68%硝酸。

[0057] 与现有技术相比,本发明具有如下有益效果:本发明制备出了一类具有高能和低熔点特性的吡唑类炸药,具有能量均比TNT高(爆速 $>7.3\text{km s}^{-1}$,爆压 $>22.0\text{GPa}$)、熔点适宜(65~115℃)、合成简单等特点,在熔铸载体炸药方面具有应用潜力。

具体实施方式

[0058] 为使本发明的目的、技术方案和优点更加清楚,下面将对本发明的技术方案进行详细的描述。显然,所描述的实施例仅仅是本发明一部分实施例,而不是全部的实施例。基于本发明中的实施例,本领域普通技术人员在没有做出创造性劳动的前提下所得到的所有其它实施方式,都属于本发明所保护的范围。

[0059] 实施例1:化合物1a的合成

[0060] 将4-硝基-1H-吡唑(3g,26.52mmol)加入90mL水中。然后,将4.47mL,60mmol的甲醛和少量盐酸加入到反应混合物中。溶液逐渐变成澄清,并将反应在80℃下再搅拌48小时。用乙酸乙酯萃取,真空蒸馏并在空气中干燥后,收集白色固体,得到1g(26.4%)中间体1-羟甲基-4-硝基吡唑。

[0061] 在0℃下,将中间体1-羟甲基-4-硝基吡唑(1g,7mmol)加入到乙酸酐(2.8mL)和发烟硝酸(0.7mL)的混合物中进行搅拌。2小时后,将反应液倒入冰水中淬灭。并通过柱色谱法分离(石油醚:乙酸乙酯=4:1),得到0.71g(54%)浅黄色蜡状固体产物化合物1a。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm:6.55(br.s,2H),8.14(br.s,1H),8.59(br.s,1H)。¹³C NMR(100MHz,DMSO-d₆):δppm:75.34,122.30,138.95,147.89.

[0062] 实施例2:化合物1b的合成

[0063] 将3-硝基-1H-吡唑(1g,8.84mmol)加入30mL水中。然后,将1.34mL,18mmol的甲醛和少量盐酸加入到反应混合物中。溶液逐渐变成澄清,并将反应在室温下再搅拌48小时。用乙酸乙酯萃取,真空蒸馏并在空气中干燥后,收集白色固体,得到1.1g(87%)中间体1-羟甲基-3-硝基吡唑。

[0064] 在0℃下,将中间体1-羟甲基-3-硝基吡唑(1g,7mmol)加入到乙酸酐(2.8mL)和发烟硝酸(0.7mL)的混合物中进行搅拌。2小时后,将反应液倒入冰水中淬灭,沉淀物过滤并干燥以获得0.65g(49.4%)相应的白色固体产物化合物1b。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm:6.68(br.s,2H),7.16(br.s,1H),8.32(br.s,1H)。¹³C NMR(100MHz,DMSO-d₆):δppm:79.52,103.99,137.08,157.26.

[0065] 实施例3:化合物1c的合成

[0066] 将3,4-二硝基-1H-吡唑(3g,18.98mmol)加入65mL水中。然后,将2.83mL,38mmol的甲醛和少量盐酸加入到反应混合物中。溶液逐渐变成澄清,并将反应在室温下再搅拌48小时。用乙酸乙酯萃取,真空蒸馏并在空气中干燥后,收集白色固体,得到2.82g(68.7%)中间体1-羟甲基-3,4-二硝基吡唑。

[0067] 在0℃下,将中间体1-羟甲基-3,4-二硝基吡唑(2.82g,15mmol)加入到乙酸酐(6mL)和发烟硝酸(1.5mL)的混合物中进行搅拌。3小时后,将反应液倒入冰水中淬灭,沉淀物过滤并干燥以获得2.4g(68.7%)白色固体产物化合物1c。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm:6.65(br.s,2H),9.40(br.s,1H)。¹³C NMR(100MHz,DMSO-d₆):δppm:79.30,127.48,136.73,148.52.

[0068] 实施例4:化合物1d的合成

[0069] 将4-甲基-3-硝基-1H-吡唑(1g,7.87mmol)加入30mL水中。然后,将1.2mL,16mmol的甲醛和少量盐酸加入到反应混合物中。溶液逐渐变成澄清,并将反应在室温下再搅拌24小时。用乙酸乙酯萃取,真空蒸馏并在空气中干燥后,收集白色固体,得到1.01g(81.7%)中间体1-羟甲基-3-硝基-4-甲基吡唑。

[0070] 在0℃下,将中间体1-羟甲基-3-硝基-4-甲基吡唑(0.5g,3.18mmol)加入到乙酸酐(1.3mL)和发烟硝酸(0.32mL)的混合物中进行搅拌。1小时后,将反应液倒入冰水中淬灭,沉淀物过滤并干燥以获得0.33g(51.3%)白色固体产物化合物1d。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm:2.27(br.s,3H),6.61(br.s,2H),8.13(br.s,1H)。¹³C NMR(100MHz,DMSO-d₆):δppm:9.64,79.49,114.99,135.67,155.14.

[0071] 实施例5:化合物1e的合成

[0072] 将4-甲基-3,5-二硝基-1H-吡唑(0.3g,1.74mmol)加入6mL水中。然后,将0.3mL,4mmol的甲醛和少量盐酸加入到反应混合物中。溶液逐渐变成澄清,并将反应在40℃下再搅拌48小时。用乙酸乙酯萃取,真空蒸馏并在空气中干燥后,收集白色固体,得到0.15g

(21.4%) 中间体1-羟甲基-4-甲基-3,5-二硝基吡唑。

[0073] 在0℃下,将中间体1-羟甲基-4-甲基-3,5-二硝基吡唑(0.15g,0.74mmol)加入到乙酸酐(0.3mL)和发烟硝酸(0.1mL)的混合物中进行搅拌。1小时后,将反应液倒入冰水中淬灭。并通过柱色谱法分离(石油醚:乙酸乙酯=10:1),得到0.113g(61.7%)白色固体产物化合物1e。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm:2.56(br.s,3H),6.90(br.s,2H)。¹³C NMR(100MHz,DMSO-d₆):δppm:10.10,79.17,115.96,144.64,152.71。

[0074] 实施例6:化合物1f的合成

[0075] 将4-甲氧基-3,5-二硝基-1H-吡唑(1g,5.32mmol)加入20mL水中。然后,将0.75mL,10mmol的甲醛和少量盐酸加入到反应混合物中。溶液逐渐变成澄清,并将反应在80℃下再搅拌48小时。用乙酸乙酯萃取,真空蒸馏并在空气中干燥后,收集淡黄色固体,得到0.65g(56%)中间体1-羟甲基-4-甲氧基-3,5-二硝基吡唑。

[0076] 在0℃下,将中间体1-羟甲基-4-甲氧基-3,5-二硝基吡唑(0.319g,1.46mmol)加入到乙酸酐(0.6mL)和发烟硝酸(0.15mL)的混合物中进行搅拌。1小时后,将反应液倒入冰水中淬灭。并通过柱色谱法分离(石油醚:乙酸乙酯=6:1),得到0.35g(91%)白色固体产物化合物1f。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm:4.03(br.s,3H),6.86(br.s,2H)。¹³C NMR(100MHz,DMSO-d₆):δppm:63.84,79.62,136.24,138.42,146.13。

[0077] 实施例7:化合物1g的合成

[0078] 将3,4-二硝基吡唑(3g,18.98mmol)加入到40mL的甲醇中。之后,将等摩尔当量的KOH和18-冠-6加入反应混合物中,溶液逐渐澄清,然后加入3.4g,20mmol的2-溴乙基硝酸酯,在80℃下再搅拌反应48小时。然后将产物用乙酸乙酯(3×40mL)萃取,并通过柱色谱法分离(石油醚:乙酸乙酯=10:1),得到1.56g(33.2%)的浅黄色晶体产物化合物1g。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm:4.71(br.s,2H),4.98(br.s,2H),9.25(br.s,1H)。¹³C NMR(100MHz,DMSO-d₆):δppm:51.51,70.88,126.73,135.16,147.65。

[0079] 实施例8:化合物1g的合成

[0080] 将3,4-二硝基吡唑(3g,18.98mmol)加到40mL乙腈中,将等摩尔当量的氢氧化钠和催化剂15-冠-4加入反应混合物中,溶液逐渐澄清,然后加入2.5g,20mmol的2-溴乙醇,在80℃下再搅拌反应48小时。反应结束后,用乙酸乙酯萃取,MgSO₄干燥,并在减压下除去溶剂,得到1.25g(32.6%)的中间体1-羟乙基-3,4-二硝基吡唑。

[0081] 在0℃下,将1-羟乙基-3,4-二硝基吡唑(1g,4.95mmol)分批加入到5mL乙酸酐和5mL发烟硝酸的混合体系中,将反应液在该温度下搅拌1小时后,倾倒在冰水上,并用有机溶剂萃取,合并有机层,经Na₂SO₄干燥,并将溶剂真空浓缩。通过柱色谱法分离(石油醚:乙酸乙酯=8:1),得到0.46g(37.6%)的浅黄色晶体产物化合物1g。¹H NMR(400MHz,DMSO-d₆):δppm:4.71(br.s,2H),4.98(br.s,2H),9.25(br.s,1H)。¹³C NMR(100MHz,DMSO-d₆):δppm:51.51,70.88,126.73,135.16,147.65。

[0082] 实施例9:化合物1h的合成

[0083] 将4-甲氧基-3,5-二硝基-1H-吡唑(0.5g,2.66mmol)加入到6mL的甲醇中。之后,将等摩尔量的KOH和18-冠-6加入反应混合物中,溶液逐渐澄清,然后加入0.6g,3.53mmol的2-溴乙基硝酸酯,在80℃下再搅拌反应48小时。然后将产物用乙酸乙酯(3×40mL)萃取,并通过柱色谱法分离(石油醚:乙酸乙酯=12:1),得到0.223g(30.3%)的白色固体产物化合物

1h. ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 4.01 (br. s, 3H), 4.99 (br. s, 2H), 5.01 (br. s, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 52.64, 63.72, 70.69, 135.96, 138.56, 144.80.

[0084] 实施例10: 化合物1h的合成

[0085] 将4-甲氧基-3,5-二硝基-1H-吡唑 (0.5g, 2.66mmol) 加到6mL乙腈中, 将等摩尔当量的氢氧化钠和催化剂15-冠-4加入反应混合物中, 溶液逐渐澄清, 然后加入0.91g, 7.3mmol的2-溴乙醇, 在80°C下再搅拌反应48小时。反应结束后, 用乙酸乙酯萃取, MgSO_4 干燥, 并在减压下除去溶剂, 得到0.452g (73.2%) 的中间体1-羟乙基-4-甲氧基-3,5-二硝基吡唑。

[0086] 在0°C下, 将1-羟乙基-4-甲氧基-3,5-二硝基吡唑 (0.45g, 1.93mmol) 分批加入到2mL乙酸酐和2mL发烟硝酸的混合体系中, 将反应液在该温度下搅拌1小时后, 倾倒在冰水上, 并用有机溶剂萃取, 合并有机层, 经 Na_2SO_4 干燥, 并将溶剂真空浓缩。通过柱色谱法分离 (石油醚: 乙酸乙酯=8:1), 得到0.2g (37.6%) 的白色固体产物化合物1h. ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 4.01 (br. s, 3H), 4.99 (br. s, 2H), 5.01 (br. s, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 52.64, 63.72, 70.69, 135.96, 138.56, 144.80.

[0087] 实施例11: 化合物1i的合成

[0088] 将 NaHCO_3 (1.74g, 20.7mmol) 溶于40mL水中, 再加入4-氯-3,5-二硝基吡唑 (2g, 10.4mmol), 将混合物搅拌10分钟。然后加入 Me_2SO_4 (3g, 23.78mmol), 在40°C下继续搅拌2小时。抽滤, 收集形成的沉淀物, 并在空气中干燥, 得到1.8g (84%) 中间体1-甲基-4-氯-3,5-二硝基吡唑。

[0089] 在20mL乙腈中, 将1-甲基-4-氯-3,5-二硝基吡唑 (0.5g, 2.4mmol) 与0.3g, 5mmol的乙醇胺混合, 加热到80°C反应2小时。反应结束后, 将反应液冷却至室温, 再倒入冰水中, 过滤沉淀并从乙醇中重结晶。得到0.33g (59.5%) 黄色晶体形式的中间体1-甲基-4-(2'-羟乙基)氨基-3,5-二硝基吡唑。

[0090] 在0°C下, 将0.5g (2.16mmol) 的1-甲基-4-(2'-羟乙基)氨基-3,5-二硝基吡唑分批添加到1.5mL发烟硝酸和1.3mL的乙酸酐混合液中。搅拌3小时后, 用60mL碎冰淬灭反应, 并抽滤出白色固体。产物用水洗涤并在室温下干燥, 得到0.42g (60.4%) 化合物1i. ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 4.41 (br. s, 3H), 4.59 (br. s, 1H), 4.66 (br. s, 1H), 4.87 (br. s, 2H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 43.80, 50.78, 70.51, 111.81, 141.26, 146.04.

[0091] 实施例12: 化合物1j的合成

[0092] 将 NaHCO_3 (0.537g, 6.4mmol) 溶于15mL水中, 再加入4-甲氧基-3,5-二硝基吡唑 (0.6g, 3.2mmol), 将混合物搅拌10分钟。然后加入 Me_2SO_4 (0.88g, 7mmol), 在40°C下继续搅拌12小时。抽滤, 收集形成的沉淀物, 并在空气中干燥, 得到0.56g (87.3%) 白色固体产物化合物1j. ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 3.99 (br. s, 3H), 4.21 (br. s, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 43.48, 63.65, 135.69, 138.38, 143.95.

[0093] 实施例13: 化合物1j的合成

[0094] 在0°C左右下, 加入1mL98%浓硫酸, 缓慢加入1-甲基-4-甲氧基吡唑 (0.23g, 2mmol), 滴加0.5mL68%硝酸, 升温到40°C反应3小时后, 倒入冰水中淬灭反应, 并抽滤出沉淀物。产物用水洗涤并在室温下干燥, 得到0.36g (88.0%) 白色固体产物化合物1j. ^1H NMR (400MHz, DMSO- d_6): δ ppm: 3.99 (br. s, 3H), 4.21 (br. s, 3H). ^{13}C NMR (100MHz, DMSO- d_6): δ

ppm: 43.48, 63.65, 135.69, 138.38, 143.95.

[0095] 对本发明制备吡唑环类含能化合物的物理化学及爆轰性能如表1所示。

[0096] 表1吡唑环类含能化合物的物理化学及爆轰性能

	1a	1b	1c	1d	1e	1f	1g	1h	1i	1j
密度/ g cm⁻³	1.67	1.71	1.83	1.59	1.75	1.73	1.73	1.68	1.77	1.60
熔点/°C	76.2	68.4	97.1	111.5	90.2	106.9	65.2	88.2	75.9	94.8
[0097] 分解温度 °C	167.9	161.4	169.8	169.4	153.3	165.6	192.3	189.7	177.3	276.4
爆速/ km s⁻¹	7.913	8.116	8.707	7.716	8.196	8.142	8.142	7.859	8.407	7.303
爆压/GPa	26.0	27.9	33.8	22.9	29.0	28.7	28.5	25.6	31.0	22.8

[0098] 以上所述,仅为本发明的具体实施方式,但本发明的保护范围并不局限于此,任何熟悉本技术领域的技术人员在本发明揭露的技术范围内,可轻易想到变化或替换,都应涵盖在本发明的保护范围之内。因此,本发明的保护范围应以所述权利要求的保护范围为准。另外需要说明的是,在上述具体实施方式中所描述的各个具体技术特征,在不矛盾的情况下,可以通过任何合适的方式进行组合,为了避免不必要的重复,本发明对各种可能的组合方式不再另行说明。此外,本发明的各种不同的实施方式之间也可以进行任意组合,只要其不违背本发明的思想,其同样应当视为本发明所公开的内容。