

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-08

# 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)的简易合成

张莉<sup>1</sup>, 邹佳<sup>1</sup>, 陈政国<sup>1</sup>, 余思佳<sup>1</sup>, 李浩然<sup>1</sup>, 石海川<sup>1</sup>, 黄明<sup>2</sup>, 杨海君<sup>1</sup>

(1. 西南科技大学材料与化学学院, 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 621999)

**摘要:** 为解决1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)旧有合成中的高温、高压等问题,开发了一种简易合成MTNP的新方法,即以4-氯吡唑(**1**)为原料,通过硝化、*N*-甲基化、苄胺氨基化及氧化等反应合成MTNP。考察了物料比、温度、溶剂、脱苄试剂、氧化条件等因素对4-苄氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(**4**)、4-氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(**5**)和MTNP得率的影响;采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振(NMR)、高效液相色谱(HPLC)等对中间体及目标物进行结构表征。结果表明:合成中间体**4**时,采用摩尔比 $n(\text{苄胺}):n(4\text{-氯-1-甲基-3,5-二硝基吡唑}, \text{3})=6:1$ ,反应温度35℃,石油醚/水为溶剂的反应条件,得率为89.6%;合成中间体**5**时,采用浓硫酸(98%)为脱苄试剂,得率为95.2%;合成目标物MTNP时,采用中间体**4**为底物以及脱苄/氧化“一锅法”,得率为60.5%。通过优化反应条件,从原料**1**经一锅法合成MTNP的总得率为41.5%,纯度为98%(面积归一法)。

**关键词:** 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP);一锅法合成;苄胺化;氧化反应

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025025

## 0 引言

硝基吡唑类含能化合物具有高生成焓、低感度、高密度、热稳定性好以及环境友好等特性<sup>[1-2]</sup>,其中,1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)是一种综合性能优异的熔铸炸药载体,MTNP的爆速 $8.96\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ( $1.81\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),爆压34 GPa,熔点91℃,相较于TNT的爆速 $6.94\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ( $1.65\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),爆压20 GPa,熔点81℃,其能量密度和爆轰性能具有显著优势<sup>[3-4]</sup>。

目前,MTNP的合成方法主要有1-甲基吡唑硝化法、三硝基吡唑甲基化法和氨基氧化法等,其中,1-甲基吡唑硝化法又分为直接硝化法<sup>[5]</sup>、碘代硝化法<sup>[6-7]</sup>及催化硝化法<sup>[8-9]</sup>等,这些方法存在:①高温(直接硝化法);②产率低、杂质多(碘代硝化法);③难以重复(催化硝化法)<sup>[10]</sup>等问题。三硝基吡唑甲基化法需先合成

三硝基吡唑(TNP),而其合成存在工艺复杂、安全风险大等问题<sup>[11-14]</sup>。氨基氧化法需先合成中间体4-氨基-3,5-二硝基吡唑(LLM-116)或4-氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(AMDP),LLM-116等中间体合成中存在高温、高压等问题<sup>[15-17]</sup>。概而言之,以上MTNP合成方法中存在的弊端,限制了MTNP的工程化和规模应用。

本研究以4-氯吡唑(**1**)为原料,经硝化、甲基化、氨基化、脱苄/氧化等反应,获得了一种简易合成MTNP的新方法,新方法采用苄胺化/脱苄策略,避免了旧有方法中存在的高温、高压等弊端,具有反应条件温和、操作简易等特点,为MTNP工程化提供了研究基础。

## 1 实验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:4-氯吡唑、三氟乙酸(上海阿拉丁生化科技股份有限公司);无水硫酸镁、过硼酸钠四水合物( $\text{NaBO}_3\cdot 4\text{H}_2\text{O}$ )、碳酸氢钠( $\text{NaHCO}_3$ )、过硫酸氢钾(Oxone)(上海麦克林生化科技有限公司);发烟硝酸(98%)、浓硫酸(98%)、甲醇、乙醇、乙腈、石油醚(上海皓鸿生物医药科技有限公司);乙酸、硫酸二甲酯、4-甲基苄胺、苄胺、叔丁胺、叔辛胺、*N,N*-二甲基甲酰胺

收稿日期:2025-02-17;修回日期:2025-03-22

网络出版日期:2025-04-07

基金项目:国家自然科学基金(22075260);四川省自然科学基金面上项目(2022NSFSC0288)

作者简介:张莉(1999-),女,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail:1915814962@qq.com

通信联系人:杨海君(1976-),男,教授,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:yanghaijun@swust.edu.cn

引用本文:张莉,邹佳,陈政国,等. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)的简易合成[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025025.

ZHANG Li, ZOU Jia, CHEN Zheng-guo, et al. A Simple Synthesis Method of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole(MTNP)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2025025.

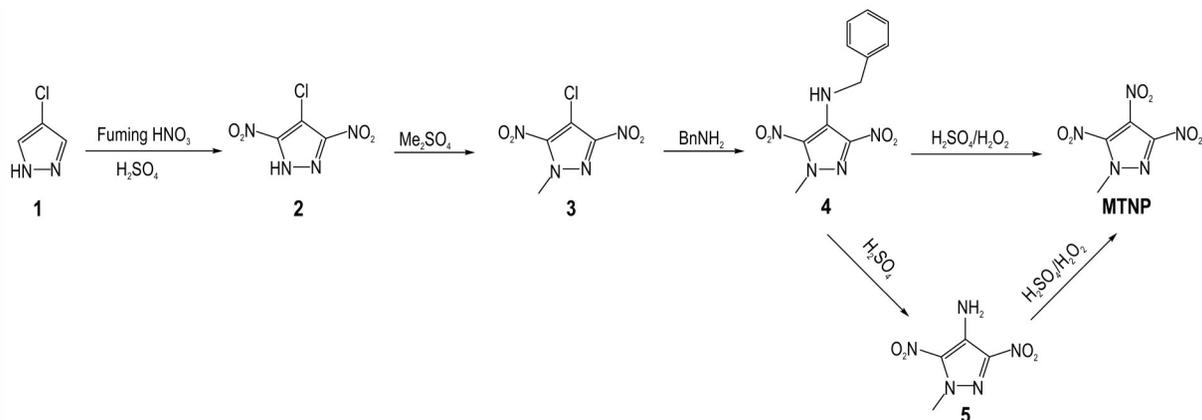
(上海鼎森化学科技有限公司); 过氧化氢(50%)、1,4-二氧六环、乙酸乙酯、六氟异丙醇(HFIP)、三氯化铝( $\text{AlCl}_3$ ) (成都科隆化学品有限公司)。

仪器: Spectrum 傅里叶变换红外吸收光谱仪, 美国 Perkin Elmer 公司, KBr 压片; Avance III 600 的超导核

磁共振波谱仪, 瑞士 Bruker 公司,  $\text{DMSO}-d_6$  为溶剂; Agilent 1260 型的高效液相色谱仪, 美国 Agilent 公司。

## 1.2 MTNP 的合成路线

以 4-氯吡唑(1)为原料, 通过硝化、甲基化、氨基化、脱苄/氧化等反应合成得到 MTNP (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthetic route of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP)

## 1.3 合成过程

### 1.3.1 4-氯-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(3)

参考文献[18-19]合成 4-氯-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(3)。在双颈烧瓶中加入 30 mL 浓硫酸(98%), 缓慢加入 4-氯吡唑(1, 3.06 g, 30.30 mmol)。待完全溶解后, 缓慢滴加 4 mL 发烟硝酸(98%), 滴加完毕后, 梯度升温到 100 °C。反应结束后, 冷却到室温, 将反应液倒入碎冰中, 乙酸乙酯萃取, 水洗, 无水硫酸镁干燥, 减压浓缩, 得到白色固体 4-氯-3,5-二硝基吡唑(2), 产率 80.1%。熔点: 158.2~159.6 °C。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3440, 2930, 1635, 1572, 1556, 1532, 1486, 1421, 1337, 1210, 1117, 1003, 839, 818, 762。

将化合物 2(1.16 g, 6.04 mmol) 加入到  $\text{NaHCO}_3$  (1.02 g, 12.14 mmol) 和 10 mL 水的溶液中, 搅拌 10 min。然后加入硫酸二甲酯(1.52 g, 12 mmol), 在室温下搅拌 4 h。过滤析出的沉淀, 水洗, 干燥得到白色固体 3, 产率 95.6%。熔点: 97.7~98.1 °C。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3447, 2870, 1560, 1504, 1437, 1376, 1331, 1304, 1046, 880, 760;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 4.28(s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR(101 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 148.32(s), 143.45(s), 106.09(s), 43.97(s)。

### 1.3.2 4-苄氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(4)

将化合物 3(0.52 g, 2.52 mmol) 溶于 20 mL 石油醚和适量水的混合液中, 加入苄胺(1.64 g, 15.31 mmol) 和碳酸钾(0.14 g, 1.01 mmol)。35 °C 反应直至原料消失(薄层色谱法监测), 用 10% HCl 酸化至 pH=1, 冷

却, 抽滤, 水洗, 得到第一部分产品。滤液用乙酸乙酯萃取, 水洗, 旋蒸, 干燥得第二部分产品。烘干得到。合并两部分产品, 得亮黄色固体 4。产率 89.6%。熔点: 89.8~90.3 °C。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3447, 2938, 2846, 1615, 1518, 1478, 1456, 1408, 1387, 1315, 1299, 1069, 896, 784;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 7.74(s, 1H), 7.23(d, 5H), 4.65(s, 2H), 4.13(s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR(101 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 141.63(s), 138.88(s), 134.27(s), 129.03(s), 127.66(s), 48.64(s), 43.56(s)。

### 1.3.3 MTNP

#### (1) 分步法

室温下, 将化合物 4(0.61 g, 2.20 mmol) 溶于 3 mL 浓硫酸(98%) 中, 搅拌直至原料消失。将反应液倒入冰水中, 用饱和  $\text{NaHCO}_3$  水溶液调 pH=7~8, 乙酸乙酯萃取, 饱和食盐水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 真空浓缩得到 4-氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(5), 产率 95.2%。熔点: 159.7~163.2 °C。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3476, 3457, 3361, 3336, 2928, 1644, 1634, 1569, 1478, 1437, 1391, 1352, 1112, 1035, 887, 835, 783, 757, 665, 621;  $^1\text{H}$  NMR(400 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 7.26(s, 2H), 4.20(s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR(101 MHz,  $\text{DMSO}-d_6$ , 25 °C)  $\delta$ : 139.64(s), 132.70(s), 130.80(s), 43.41(s)。

在 0 °C 下, 将化合物 5(0.10 g, 0.52 mmol) 溶于 1.3 mL 浓硫酸(98%) 中, 缓慢滴加 0.65 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$

(50%),控制反应温度在10℃左右。加料完毕后,将温度升温到20℃,薄层色谱法监测反应完毕后,冷却到室温,将反应液倒入碎冰中,乙酸乙酯萃取,干燥,旋蒸得到淡黄色固体**6**,产率:48.7%。熔点:90.4~92.4℃。IR(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ):2860,1581,1338,1051,904,844,777; $^1\text{H}$  NMR(400 MHz, DMSO- $d_6$ , 25℃)  $\delta$ :4.27(s, 3H);  $^{13}\text{C}$  NMR(101 MHz, DMSO- $d_6$ , 25℃)  $\delta$ :155.60(s),147.29(s),108.39(s),43.48(s)。

## (2) 一锅法

室温下,将化合物**4**(0.06 g, 0.22 mmol)溶于0.8 mL浓硫酸(98%)中,搅拌约30 min,此时TLC显示原料反应完毕,向其中缓慢加入0.4 mL  $\text{H}_2\text{O}_2$ (50%)。溶液于0℃下搅拌约3 h,转入室温,在搅拌过程中会出现升温,随着反应进行待溶液由亮黄色转为淡黄色,直至原料消失(薄层色谱法监测),将反应液倒入碎冰中,过滤,水洗,干燥,得到淡黄色固体**6**,产率:60.5%。

## 2 结果与讨论

### 2.1 氨基化反应研究

参考文献[18-19],以4-氯吡唑(**1**)为原料,经硝化、甲基化合成得到4-氯-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(**3**)。在此基础之上,考察了氨基化试剂、溶剂、投料比、反应温度等对化合物**3**氨基化反应的影响。

#### (1) 氨基化试剂

以氨水为氨基化试剂时,化合物**3**的氨基化需要在高温高压条件,从而限制其工程放大<sup>[20]</sup>。为了避免高温高压反应,本研究选用活性更高的4-甲氧基苄胺、苄胺、叔丁胺、叔辛胺等为氨基化试剂,在常压下对化合物**3**进行了氨基化反应研究(表1)。结果表明,以叔辛胺和叔丁胺为氨基化试剂时,因为空间位阻大等原因,并未得到氨基化产物。使用4-甲氧基苄胺和苄胺作为氨基化试剂时,均可得到氨基化产物。比较而言,以苄胺为氨基化试剂的产率相对较好,故在后续的

表1 氨基化试剂筛选

Table 1 Screening of amination reagents

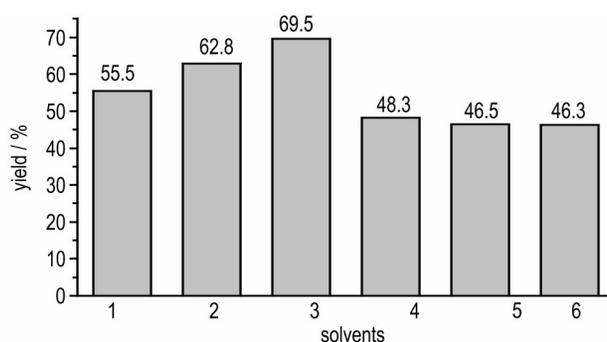
number	reagent	yield / %
1	4-methoxybenzylamine	46.0
2	benzylamine	52.0
3	<i>tert</i> -butylamine	-
4	<i>tert</i> -octylamine	-

Note: The reaction was carried out in acetonitrile/water at 76℃

研究中均以苄胺为氨基化试剂。

#### (2) 反应溶剂

以苄胺为氨基化试剂,考察了不同反应溶剂对中间体**4**产率的影响(图1)。结果显示,在乙腈/水、二氧六环、甲醇、乙醇等溶剂中,中间体**4**的产率偏低。核磁分析( $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR)显示,以乙醇、甲醇或DMF为溶剂时,体系中存在乙氧基化、甲氧基化及二甲氨基化等副产物。以石油醚/水为溶剂时,中间体**4**的产率提升至69.5%,且副反应相对较少。原因在于,石油醚中饱和水浓度相对较低,可以大大减少水解等副反应。



Solvent: 1, 1,4-dioxane, 101℃; 2, DMF, rt; 3, petroleum ether/water, rt; 4, ethanol, 78℃; 5, methanol, 65℃; 6, acetonitrile/water, 76℃

图1 溶剂对中间体**4**产率的影响

Fig.1 Effects of solvents on the yields of intermediate **4**

#### (3) 投料比

在室温下,以石油醚-水为反应溶剂,反应时间为12 h,考察了苄胺投料量对反应产率的影响(图2)。结果表明,随着苄胺用量增加,化合物**4**的产率逐渐增加;当 $n(\text{苄胺}):n(\text{3})$ 为6:1时,产率最高达86.5%。分析认为,适当增加苄胺,可以提高氨基化反应速率和产率,并减少水解副产物的生成。综合考虑,苄胺与化合物**3**的适宜摩尔比为6:1。

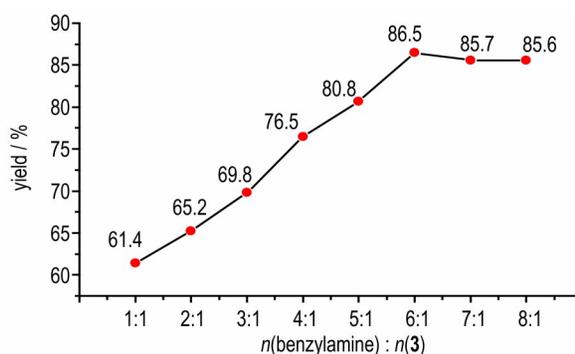


图2 投料比对中间体**4**产率的影响

Fig.2 Effects of feed ratios on the yields of intermediate **4**

#### (4) 反应温度

以苄胺为氨基化试剂, 石油醚/水为反应溶剂, 苄胺与化合物 **3** 的摩尔比为 6:1, 考察了反应温度对中间体 **4** 产率的影响(图 3)。结果显示, 随着温度的升高中间体 **4** 的产率先增加后降低, 在 35 °C 出现峰值, 产率为 89.6%, 且在 25~55 °C 内, 中间体 **4** 的产率均高于 80%。由此可见, 该氨基化反应有很好的温度适应性, 有利于工艺放大。

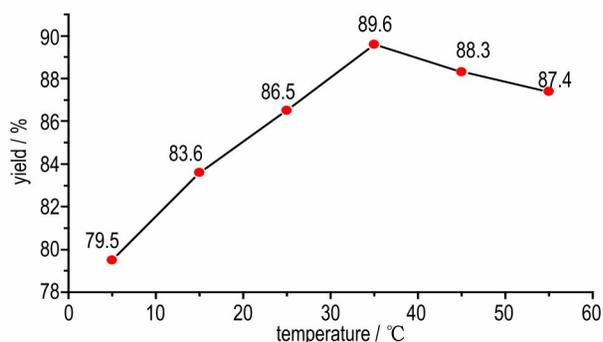


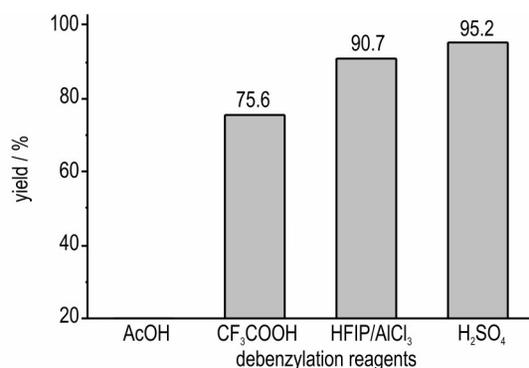
图 3 反应温度对中间体 **4** 产率的影响

Fig.3 Effects of reaction temperatures on the yields of intermediate **4**

## 2.2 MTNP 的合成研究

### (1) 分步合成

目前, 一般采用还原脱苄、氧化脱苄、酸碱脱苄等方式脱苄<sup>[21-22]</sup>。本研究尝试采用醋酸、硫酸、三氟乙酸和 HFIP/ $\text{AlCl}_3$  来催化脱苄。结果表明, 由于酸性较弱, 醋酸无法实现中间体 **4** 的脱苄反应; 使用三氟乙酸、硫酸、HFIP/ $\text{AlCl}_3$  等强酸体系时, 均可得到脱苄产物 **5**(图 4)。比较而言, 硫酸作为脱苄试剂时, 产率较高, 故实验采用硫酸作为脱苄试剂。

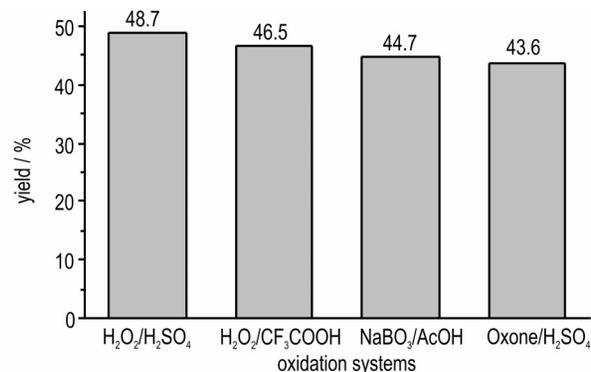


Reaction conditions (0.28 g of **4**): 1, AcOH (2 mL); 2,  $\text{CF}_3\text{COOH}$  (2 mL); 3, HFIP (5 mL)/ $\text{AlCl}_3$  (0.5 g); 4, conc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 mL), 25 °C

图 4 脱苄试剂对化合物 **5** 产率的影响

Fig.4 Effects of debenzylation reagents on the yields of compound **5**

采用 50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$ 、 $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}/\text{AcOH}$  或 Oxone/ $\text{H}_2\text{SO}_4$ -water 等氧化体系, 对化合物 **5** 进行了氨基氧化研究(图 5)。结果表明, 上述氧化体系均能氧化氨基, 得到 MTNP。其中, 以 50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$  为氧化体系时, MTNP 产率较高。



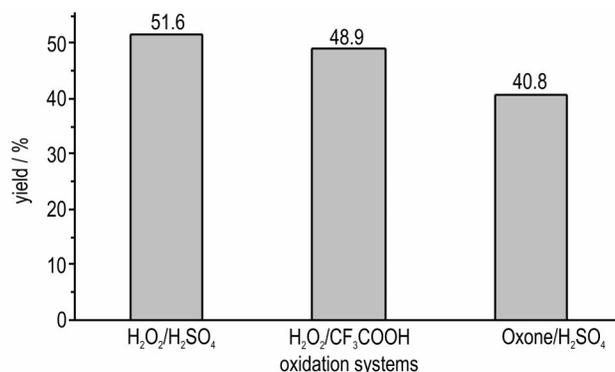
Reaction condition (0.10 g of **5**): 1, 50% $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.65 mL)/conc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.3 mL), 0 °C, 3 h; 2, 50% $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.65 mL)/ $\text{CF}_3\text{COOH}$  (1.3 mL), 0 °C, 3 h; 3,  $\text{NaBO}_3 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$  (0.41 g)/AcOH (4 mL), 55 °C, 4 h; 4, Oxone (0.83 g, )/conc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.4 mL), 40 °C, 12 h

图 5 不同氧化体系对 MTNP 产率的影响

Fig.5 Effects of different oxidation systems on the yields of MTNP

### (2) 一锅法合成

分步法虽能合成得到 MTNP, 但操作繁琐。50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 、50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{CF}_3\text{COOH}$ 、Oxone/硫酸-水等均是强酸性体系, 可望同步实现中间体 **4** 的脱苄和氧化反应, 从而减少操作步骤。实验结果表明, 采用这些氧化体系均可一锅法得到 MTNP(图 6)。以



Reaction condition (0.28 g of **4**): 1, 50% $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.65 mL)/conc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2 mL), 25 °C, 3 h; 2, 50% $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.65 mL)/ $\text{CF}_3\text{COOH}$  (2 mL), 25 °C, 3 h; 3, Oxone (1.53 g)/conc  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1 mL), 40 °C, 12 h

图 6 不同氧化体系对一锅法合成 MTNP 产率的影响

Fig.6 Effects of different oxidation systems on the yields of MTNP via one-pot method

Oxone/硫酸-水为氧化体系时,反应速度慢,产率偏低。比较而言,适宜的氧化体系为50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ ,其MTNP产率较高。

以50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 为氧化体系,参考文献[15,23]设定中间体4用量为0.06 g,过氧化氢用量为0.5 mL,考察了硫酸用量对MTNP产率的影响(图7)。结果表明,各条件下均可得到目标化合物,并且随着硫酸用量增加,MTNP产率先增加后降低;当硫酸用量为0.8 mL时,MTNP产率较高。

中间体4用量为0.06 g,硫酸用量为0.8 mL时,考察了过氧化氢用量对MTNP产率的影响(图8)。随着过氧化氢用量增加,MTNP产率先增加后略有降低;过

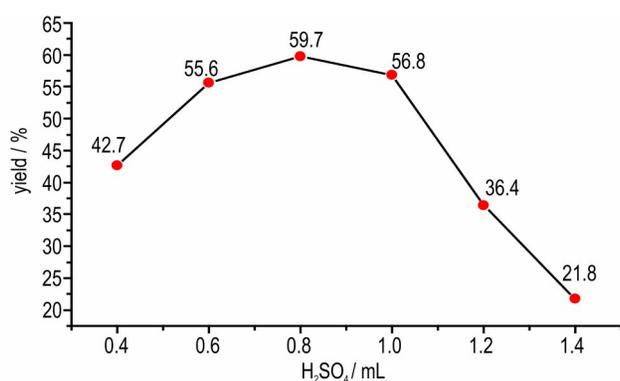


图7  $\text{H}_2\text{SO}_4$ 用量对MTNP产率的影响

Fig.7 Effects of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  dosages on the yields of MTNP

表2 MTNP合成路线比较

Table 2 Comparison of synthetic procedures for MTNP

entry	starting materials	main reactions	yield / %	process analysis
1	4-chloropyrazole	benzylamination, then oxidation	41.5	mild, easy scale-up
2 <sup>[5]</sup>	1-methylpyrazole	direct nitration	12.0	high temperature (150 °C)
3 <sup>[6]</sup>	1-methylpyrazole	iodination, then nitration	35.4	complex <sup>[24]</sup>
4 <sup>[9]</sup>	1-methylpyrazole	nitration catalyzed by $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3/\text{K}-10$	-	poor reproducibility <sup>[10]</sup>
5 <sup>[13]</sup>	3,4,5-trinitropyrazole (TNP)	methylation	92	difficult to synthesize TNP <sup>[11]</sup>
6 <sup>[17, 25]</sup>	4-amino-3,5-dinitropyrazole (LLM-116)	oxidation, then methylation	84	synthesis of LLM-116 needs high temperature (170 °C) and high pressure

### 3 结论

(1)以4-氯吡唑为原料,通过硝化、甲基化、苄胺氨基化及脱苄氧化等反应,实现了MTNP的新法合成,总产率达41.5%,纯度98.81%(HPLC面积归一法)。相较于传统方法,该方法避免了现有方法存在高温、高压等问题,具有条件温和、操作简便等特点,适于工程化放大。

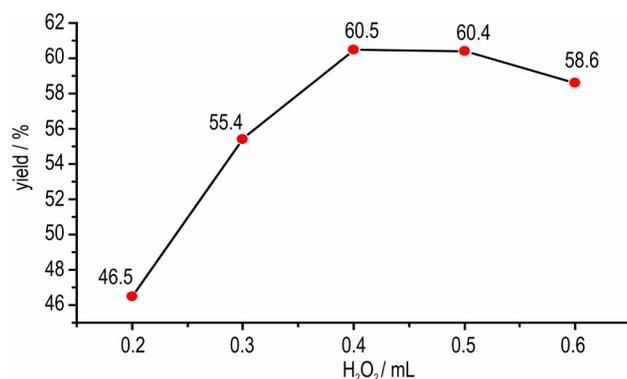


图8  $\text{H}_2\text{O}_2$ 用量对MTNP产率的影响

Fig.8 Effects of  $\text{H}_2\text{O}_2$  dosages on the yields of MTNP

氧化氢用量为0.4 mL时,MTNP产率最高达60.5%。综合考虑,硫酸用量0.8 mL,过氧化氢用量0.4 mL为中间体4最佳脱苄氧化条件。

#### (3) MTNP合成方法比较

本研究以4-氯吡唑(1)为原料,经硝化、甲基化、氨基化、脱苄/氧化等反应,成功获得了MTNP新合成方法。该方法避免了传统方法存在温度高(Table 2, entry 2)、碘代效率低、杂质多(Table 2, entry 3)、难以重复(Table 2, entry 4)、反应前体制备工艺复杂、安全风险大(Table 2, entry 5)、氨基化合成中间体存在高温、高压(Table 2, entry 6)等问题,具有条件温和、操作简便的特点,易于工程化放大。

(2)通过溶剂、物料比及温度优化,确定4-苄胺基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(4)的最佳合成条件:石油醚-水为溶剂,苄胺为氨基化试剂, $n(\text{苄胺}):n(4\text{-氯-1-甲基-3,5-二硝基吡唑},3)=6:1$ ,反应温度35 °C时,化合物4的产率为89.6%;以硫酸为脱苄试剂时,4-氨基-1-甲基-3,5-二硝基吡唑(5)产率为95.2%;采用50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 为氧化体系,实现化合物5的氨基氧化,MTNP产率为48.7%。

(3)采用脱苄/氧化一锅法,筛选获得化合物4的

适宜脱苜氧化体系为 50% $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ , 实现脱苜与氧化反应同步进行, 简化了操作过程。最佳条件为: 化合物 4 用量 0.06 g, 硫酸用量 0.8 mL, 过氧化氢用量 0.4 mL 时, MTNP 产率达 60.5%。

#### 参考文献:

- [1] 潘永飞, 汪营磊, 赵宝东, 等. 硝基吡唑及其衍生物的合成、性能及应用研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(9): 796-812.  
PAN Yong-fei, WANG Ying-lei, ZHAO Bao-dong, et al. Research progress in synthesis, properties and applications of nitropyrazoles and their derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 796-812.
- [2] 赵界强, 张有恒, 肖小兵, 等. 硝基吡唑类含能化合物的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2022, 20(4): 1-13.  
ZHAO Jie-qiang, ZHANG You-heng, XIAO Xiao-bing, et al. Research progress of nitropyrazole energetic compounds[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2022, 20(4): 1-13.
- [3] 吴军鹏, 曹端林, 王建龙, 等. 3,4,5-三硝基吡唑及其衍生物的研究进展[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1121-1130.  
WU Jun-peng, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Progress on 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole and its derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1121-1130.
- [4] 关一兵. 全碳硝化吡唑含能化合物 TNP, ATNP, MTNP 结构与性能的理论研究[D]. 太原, 中北大学, 2024.  
GUAN Yi-Bing. Theoretical study on the structure and properties of all-carbon pyridazole nitrate energetic compounds TNP, ATNP and MTNP[D]. Taiyuan: North University of China, 2024.
- [5] 郭俊玲, 李永祥, 王建龙, 等. 超酸硝化法合成 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑[J]. 合成化学, 2015, 23(2): 161-163.  
GUO Jun-ling, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. Synthesis of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole by nitration with super acids[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2015, 23(2): 161-163.
- [6] RAVI P, TEWARI S P. Faujasite catalyzed nitrodeiodination of iodopyrazoles [J]. *Catalysis Communications*, 2013, 42: 35-39.
- [7] 李雅津, 曹端林, 李永祥, 等. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3): 28-30.  
LI Ya-jin, Cao Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazoles [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 28-30.
- [8] RAVI P, CHAGANTI K R, ANANTA S, et al. Nitrodeiodination of polyiodopyrazoles [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(2): 167-171.
- [9] RAVI P, SURYA P. Facile and environmentally friendly synthesis of nitropyrazoles using montmorillonite K-10 impregnated with bismuth nitrate [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19: 37-41.
- [10] 郭恒杰, 曹端林, 李永祥. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑合成工艺研究进展[J]. 云南化工, 2018, 45(5): 88-90.  
GUO Heng-jie, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang. Prospect on studying 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole synthesis[J]. *Yunnan Chemical Industry*, 2018, 45(5): 88-90.
- [11] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. The specific reactivity of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole [J]. *Mendeleev Communications*, 2010, 20(5): 253-254.
- [12] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. Synthesis and comparison of the reactivity of 3,4,5-1H-trinitropyrazole and its N-methyl derivative [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50(4): 911-924.
- [13] DALINGER I L, POPOVA G P, VATSADZE I A, et al. Synthesis of 3,4,5-trinitropyrazole [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(10): 2185.
- [14] HERVE G, ROUSSEL C, GRAINDORG H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole: A stable all-carbon-nitrated arene [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(18): 3177-3181.
- [15] HE Chun-lin, ZHANG Jia-heng, PARRIDH D A, et al. 4-chloro-3,5-dinitropyrazole: A precursor for promising insensitive energetic compounds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2863-2868.
- [16] WU Bo, JIANG Xiu-e, YANG Ya-lin, et al. Continuous-flow oxidation of amines based on nitrogen-rich heterocycles: A facile and sustainable approach for promising nitro derivatives [J]. *Organic Process Research & Development*, 2022, 26(10): 2823-2829.
- [17] STEFAN E K, LATYPOV N V. Four syntheses of 4-amino-3,5-dinitropyrazole [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2014, 51(6): 1621-1627.
- [18] 乔瑞, 王艳红, 李永祥. 一锅法合成 4-氯-3,5-二硝基吡唑 [J]. 化工中间体, 2014, 10(4): 42-44.  
QIAO Rui, WANG Yan-hong, LI Yong-xiang. One-pot method for synthesis of 4-chloro-3,5-dinitropyrazole [J]. *Chemical Intermediates*, 2014, 10(4): 42-44.
- [19] 王毅, 张庆华, 陈方, 等. 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: CN202110314403.3 [P], 2022.  
WANG Yi, ZHANG Qing-hua, CHEN Fang, et al. A class of pyrazole ring explosives with high energy and low melting point and their synthesis methods: CN202110314403.3 [P], 2022.
- [20] DALINGER I L, VATSADZE I A, SHKINEVA T K, et al. Efficient procedure for high-yield synthesis of 4-substituted 3,5-dinitropyrazoles using 4-chloro-3,5-dinitropyrazole [J]. *Synthesis*, 2012, 44(13): 2058-2064.
- [21] ZHOU Guan-wei, ZHANG Li-zhu, XUE Ya-han, et al. Progress of N-benzyl removal [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2019, 39(9): 2428-2442.
- [22] VINAYAGAM V, SADHUKHAN S K, BOTLA D V, et al. Mild method for deprotection of the N-benzyloxycarbonyl (N-Cbz) group by the combination of  $\text{AlCl}_3$  and HFIP [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89(8): 5665-5674.
- [23] 乔瑞. 4-氨基-3,5-二硝基吡唑及其衍生物的合成与应用 [D]. 太原: 中北大学, 2015.  
QIAO Rui. Synthesis and application of 4-amino-3,5-dinitropyrazole and its derivatives [D]. Taiyuan: North University of China, 2015.
- [24] 荆苏明, 王媛媛, 刘玉存. 一种 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑 MTNP 的合成方法: CN118619882A [P], 2024.  
JIN Su-ming, WANG Yuan-yuan, LIU Yu-cun. A synthesis

method for 1-*methyl*-3,4,5-trinitropyrazole MTNP: CN11861988 2A[P], 2024.

[25] ZHANG Man, GAO Hui-qi, LI CHUAN, et al. Towards im-

proved explosives with a high performance: N-(3,5-dinitro-1*H*-pyrazol-4-yl)-1*H*-tetrazol-5-amine and its salts [J] *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1769–1777.

## A Simple Synthesis Method of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole(MTNP)

ZHANG Li<sup>1</sup>, ZOU Jia<sup>1</sup>, CHEN Zheng-guo<sup>1</sup>, YU Si-jia<sup>1</sup>, LI Hao-ran<sup>1</sup>, SHI Hai-chuan<sup>1</sup>, HUANG Ming<sup>2</sup>, YANG Hai-jun<sup>1</sup>

(1. School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** In order to solve the problems of high temperature and high pressure in the synthesis of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP), a new method of simple synthesis of MTNP was developed, that is, 4-chloropyrazole (**1**) was used as raw material, and MTNP was synthesized by nitration, n-methylation, benzylamine amination and oxidation. The effects of material ratios, temperatures, solvents, debenzylation reagents, and oxidation conditions on the yields of 4-benzylamino-1-methyl-3,5-dinitropyrazole (**4**), 4-amino-1-methyl-3,5-dinitropyrazole (**5**), and MTNP were investigated. Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), nuclear magnetic resonance (NMR) and high performance liquid chromatography (HPLC) were used to characterize the structures of the intermediates and target compounds. The results showed that when the intermediate **4** was synthesized, the molar ratio of  $n(\text{benzylamine}) : n(4\text{-chloro-1-methyl-3,5-dinitropyrazole, } \mathbf{3}) = 6 : 1$ , the reaction temperature was 35 °C, and petroleum ether/water was the solvent, the yield was 89.6%. In the synthesis of intermediate **5**, concentrated sulfuric acid (98%) was used as debenzyl reagent, and the yield was 95.2%. The yield of MTNP was 60.5% by using intermediate **4** as substrate and “one-pot method” of debenzylation/oxidation. By optimizing the reaction conditions, the total yield of MTNP synthesized from raw material **1** by one-pot method was 41.5% and the purity was 98% (area normalization method).

**Key words:** 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole(MTNP); one-pot synthesis; benzylamination; oxidation reaction

**CLC number:** TJ55;O64

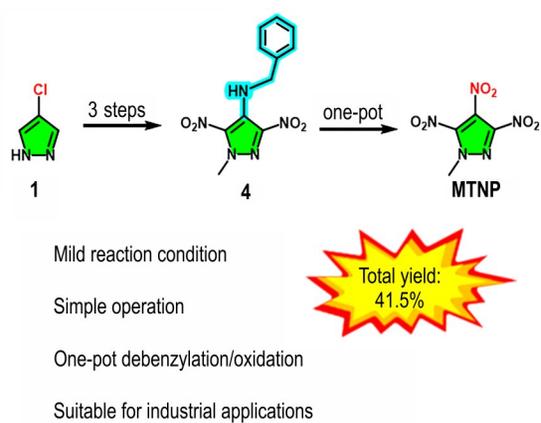
**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2025025

Grant support: The National Natural Science Foundation of China (No. 22075260); Natural Science Foundation of Sichuan Province (No. 2022NSFSC0288)

(责编:高毅)

图文摘要:



A new, simple, mild and easily scalable synthesis method of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP) was developed from 4-chloropyrazole (1) via nitration, N-methylation, benzylamination, and one-pot debenzylation/oxidation, which avoids the problems such as high temperature and high pressure in the conventional syntheses of MTNP by employing a mild benzylamination process and a one-pot debenzylation/oxidation reaction.