

文章编号: 1006-9941(2015)03-0222-04

# 1-甲基-3,4-二硝基吡唑合成与表征

张巧玲<sup>1</sup>, 李雅津<sup>1</sup>, 焦清介<sup>2</sup>, 任惠<sup>2</sup>, 李永祥<sup>1</sup>

(1. 中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051; 2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:** 以 3-硝基吡唑为原料, 通过硝化、甲基化得到 1-甲基-3,4-二硝基吡唑(MDNP), 优化了合成工艺, 得到较优的甲基化反应的工艺条件: 反应温度 90 °C; 反应时间 6.5 h; 3,4-二硝基吡唑、碳酸二甲酯与无水碳酸钾的摩尔比为 1 : 10.5 : 1.5, 目标产物总得率 55.6%。采用熔点测定、元素分析、红外光谱、核磁共振等对目标产物进行了结构表征, 利用 DSC 研究了其热分解性能。结果表明, 热分解温度为 298 °C, 熔点为 20 °C, 在常温下为液体单质炸药, 热稳定性好。

**关键词:** 含能材料; 1-甲基-3,4-二硝基吡唑(MDNP); 合成**中图分类号:** TQ56; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.004

## 1 引言

氮杂环类含能化合物<sup>[1-2]</sup>因其具有生成焓高、密度高以及环境友好等特征, 近年来受到各国研究者的青睐。含氮化合物的氮、氧原子电负性高, 氮杂芳环体系能形成类苯结构的大  $\pi$  键, 具有钝感、热稳定性好的性质。国内外对硝基氮杂环含能化合物进行了大量的研究<sup>[3-6]</sup>, 并合成出了一系列的新型低感高能炸药, 如 1-甲基-3,4-二硝基吡唑(MDNP)等。MDNP 的熔点为 20 °C, 常温下(25 °C)为液态, 在 300 °C 下的热力学状态稳定, 可作为一种液体单质炸药, 在熔铸炸药中可降低液相载体的熔点。含能增塑剂<sup>[7]</sup>的发展方向是高能量、低感度、液化, 因此 MDNP 也是一种潜在的含能增塑剂、添加剂。Grimmett 等<sup>[8]</sup>以 *N*-甲基吡唑为原料, 硝硫混酸硝化, 生成 1-甲基-4-硝基吡唑和 1-甲基-3,4-二硝基吡唑(MDNP)的混合物, 二者摩尔比为 4 : 1, MDNP 得率仅为 20%, 未对该物质进行相关性能研究。Pasupala Ravi<sup>[9]</sup>采用蒙脱石 K-10/硝酸铋法合成出包括 MDNP 的一系列吡唑类衍生物, 其反应条件苛刻, 反应时间较长, 成本较高, 且后续分离困难。为此, 有必要探索一种新的合成路线, 以期提高得率、降低成本。

收稿日期: 2014-01-25; 修回日期: 2014-04-29

作者简介: 张巧玲(1965-), 女, 副教授, 主要从事有机物的合成及过程强化研究。e-mail: zhangqiaoling@nuc.edu.cn

通信联系人: 李永祥(1964-), 男, 教授, 主要从事含能材料及其应用的研究。e-mail: liyongxiang@nuc.edu.cn

目前, 国内鲜有关于 MDNP 的合成工艺的研究报道。因此, 本研究基于文献[10]的工艺, 以 3-硝基吡唑为原料, 硝硫混酸为硝化剂, 得到 3,4-二硝基吡唑(DNP), 对于 DNP 的重结晶溶剂进行了优化, 提高了产品品质。采用绿色甲基化试剂碳酸二甲酯进行甲基化反应, 合成目标化合物 MDNP, 并优化了甲基化反应条件, 探讨了甲基化反应机理, 对其进行了结构表征。

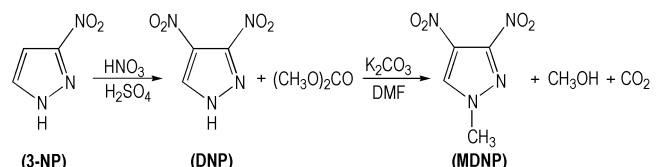
## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

3-硝基吡唑、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、碳酸二甲酯(DMC)、碳酸钾、二氯甲烷、苯; X-4 型数字显示显微熔点测试仪, 北京泰克仪器有限公司; FTIR-7600S 红外光谱仪(KBr 压片), 天津分析仪器厂; P1201 高效液相色谱仪, 大连依利特分析仪器厂; Elementar Vario EL CUBE 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司。

### 2.2 合成路线

以 3-硝基吡唑为原料, 在发烟硫酸及硝酸中反应 1 h 得到 DNP, 然后以 DNP 为原料, DMF 为溶剂, DMC 为甲基化试剂反应得到目标产物, 合成路线见 Scheme 1。



**Scheme 1** Synthesis route of 1-Methyl-3,4-dinitroazole(MDNP)

## 2.3 合成实验

### 2.3.1 DNP 的合成<sup>[14]</sup>

向装有温度计及搅拌装置的 100 mL 四口烧瓶中加入 16 mL 20% 发烟硫酸,称取 3 g 3-硝基吡唑分批加入,搅拌至全溶,缓慢滴加 4.9 mL 96.5% 发烟硝酸,升温控制在 95 ~ 110 °C,反应 0.5 h。冷却,倒入碎冰,待碎冰全溶之后,乙醚多次萃取(25 mL×4),合并有机相,蒸去溶剂,干燥,得到 2.43 g 粗品。利用芳烃类溶剂重结晶,采用甲苯和苯两种溶剂对目标产物进行精制,在 65 °C 下,用 10 mL 苯将粗品重结晶,提高了产品的品质。得率 57.93%, m. p. 83 ~ 85 °C (文献值<sup>[10-14]</sup> 85 °C), IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3435 (N—H), 3152 (N—H), 2928 (C—H), 1555 (C—NO<sub>2</sub>), 1382 (C—NO<sub>2</sub>), 1348 (C—NO<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 8.71 (t,  $J=8$  Hz, 3H)。

### 2.3.2 1-甲基-3,4-二硝基吡唑 (MDNP) 的合成

量取 50 mL DMF 于 250 mL 四口烧瓶中,将 4.36 g (0.028 mol) DNP 逐渐加入烧瓶中,加快搅拌速度,待 DNP 完全溶解后,将 5.75 g (0.041 mol) 碳酸钾缓慢加入其中,水浴升温到 90 °C 后,开始向反应液中滴加 25 mL (0.297 mol) 碳酸二甲酯,控制滴加速度 1 mL·min<sup>-1</sup>。滴加完毕,水浴保温反应 6.5 h。停止反应,将其倒入 300 mL 蒸馏水中,搅拌,静置一段时间,得深红色液体,并有少量油珠。二氯甲烷多次萃取混合液(25 mL×4),合并有机相,减压旋蒸,得 5 mL 黄红色油状液体。用 50 mL 苯于 15 °C 下将粗品重结晶,得到淡黄色晶体,真空低温干燥,得 MDNP 4.54 g,得率 95.7%,液相色谱测得纯度达 96% 以上, m. p. 20 °C (文献值<sup>[8]</sup> 20 ~ 21 °C), IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3435 (N—H), 3152 (N—H), 2930 (N—CH<sub>3</sub>), 1555 (C—NO<sub>2</sub>), 1382 (C—NO<sub>2</sub>), 1348 (C—NO<sub>2</sub>); <sup>1</sup>H NMR (CDCl<sub>3</sub>, 300 MHz)  $\delta$ : 8.01 (t,  $J=8$  Hz, 3H), 4.14 (t,  $J=8$  Hz, 3H); Anal. calcd for C<sub>4</sub>H<sub>4</sub>N<sub>4</sub>O<sub>4</sub>: C 27.92, H 2.34, N 32.55; found C 28.02, H 2.52, N 32.39。

## 3 结果与讨论

### 3.1 DNP 甲基化反应条件优化

#### 3.1.1 反应温度对 MDNP 得率的影响

文献<sup>[14]</sup>已给出了 DNP 的合成优化工艺,本研究重点对 DNP 甲基化反应的工艺条件进行优化。

DNP 4.36 g (0.028 mol), DMC 25 mL (0.297 mol),

碳酸钾 5.75 g (0.041 mol), DMF 50 mL, 反应 6.5 h, 甲基化反应温度对目标化合物 MDNP 得率影响的实验结果见表 1。

表 1 甲基化反应温度对 MDNP 得率的影响

Table 1 Effect of methylating temperature on the yield of MDNP

temperature/°C	45	65	85	90	95
yield/%	12.5	33.6	78.8	95.6	92.0

从表 1 可看出:随着反应温度的升高,产物得率呈先增大后减小的趋势,当温度达到 90 °C 时得率最高(95.6%),之后随着温度的升高,得率反而下降。其原因为甲基化试剂 DMC 的沸点为 90.2 °C,在低于沸点的温度范围,随着温度的升高,反应速率加快,原料的转化率提高,产物得率增加。当温度高于 90 °C 时,随着温度的升高,加剧 DMC 的蒸发,导致目标产物的得率出现下降趋势。因此,本研究的较佳反应温度为 90 °C。

#### 3.1.2 反应时间对 MDNP 得率的影响

90 °C 条件下反应,反应时间对目标化合物 MDNP 收率影响的实验结果见表 2。由表 2 可知,当反应时间达到 6 h 时,产物得率可达到 95%,随着反应时间的延长,得率增长趋势变缓。而随着反应时间延长,能耗会增大。因而本研究较佳反应时间为 6.5 h。

表 2 甲基化反应时间对 MDNP 得率的影响

Table 2 Effect of methylating time on the yield of MDNP

time/h	4	5	6	6.5	7
yield/%	56.5	77.8	95.0	95.9	94.2

#### 3.1.3 物料比对 MDNP 得率的影响

物料比是影响甲基化反应得率的一个非常重要的因素,尤其是对甲基化能力相对较弱的 DMC。如果甲基化试剂使用量少,会降低其甲基化能力,产品得率降低;如果甲基化试剂使用过多,除了浪费原料外,还会使目标化合物的纯度不够,给产物分离造成不便。

90 °C, DMF 50 mL, 反应 6.5 h, DNP、DMC 与 K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 的物料比对目标化合物 MDNP 得率影响的实验结果见表 3,由表 3 可以看出较佳摩尔比:  $n(\text{DNP}) : n(\text{DMC}) : n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1 : 10.5 : 1.5$ 。

综上所述:以 DNP 为原料、DMF 为溶剂、DMC 做甲基化试剂、K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 为催化剂合成 MDNP 的较佳工

艺条件为: 反应温度 90 °C, 反应时间 6.5 h, 物料比  $n(\text{DNP}) : n(\text{DMC}) : n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1 : 10.5 : 1.5$ 。甲基化产品得率达 95.7%。综合前一步 DNP 的得率 57.93%, 目标产物总得率 55.6%。

表 3 物料摩尔比对 MDNP 得率的影响

Table 3 Effect of molar ratio of raw materials on the yield of MDNP

$n(\text{DNP}) : n(\text{DMC}) : n(\text{K}_2\text{CO}_3)$	yield/%
1 : 4 : 1.5	46.7
1 : 6 : 1.5	82.2
1 : 8 : 1.5	90.6
1 : 10.5 : 1.5	95.7
1 : 12 : 1.5	94.9

### 3.1.4 甲基化试剂的选择

甲基化反应是有机和药物合成中的常用步骤, 是有机化合物分子中的氢被甲基 ( $-\text{CH}_3$ ) 取代的反应, 这个过程一般都会使用亲电子的甲基源, 如碘代甲烷、硫酸二甲酯、碳酸二甲酯, 但是较少用亲电性更强的甲基化试剂, 如三氟甲基磺酸甲酯或氟代磺酸甲酯。不同的甲基化试剂由于亲电性的不同, 反应得率不同。本研究甲基化试剂采用绿色试剂碳酸二甲酯<sup>[15-16]</sup>, 代替了传统的甲基化试剂硫酸二甲酯、卤代甲烷等剧毒物质, 符合绿色化的研究方向。DMC 作为绿色化学试剂, 有以下特点: 可生物降解, 无毒, 无诱变刺激性气味, 避免了操作人员吸入毒性气体的危险。在进行试验操作时, 无需像  $\text{CH}_3\text{I}$ , DMS, 光气等采取特殊防护措施。在上述的较佳工艺条件下进行了实验验证, 实验结果见表 4, 可以看出, 采用碳酸二甲酯 (毒性最低) 作为甲基化试剂时, 目标产物的得率比采用硫酸二甲酯提高 5%。因此, 本研究较优的甲基化试剂为碳酸二甲酯。

表 4 甲基化试剂对反应的影响

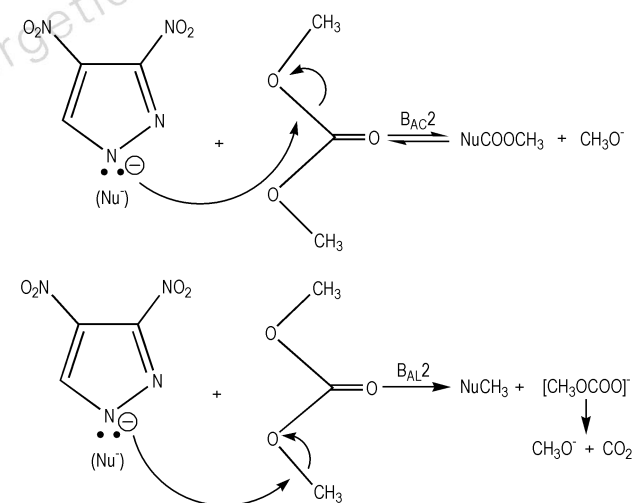
Table 4 Effect of methylating agent on reaction

methylating agent	$\text{Me}_2\text{SO}_4$	$\text{CH}_3\text{I}$	$\text{Me}_2\text{CO}_3$
yield/%	89	55	95
toxicity	violent	higher	lower

### 3.2 甲基化反应机理探讨

3,4-二硝基吡唑环上含有两个硝基, 具有强的吸电子能力, 使吡唑环显酸性, 将其溶于 DMF, 与  $\text{K}_2\text{CO}_3$  反应, 得到 3,4-二硝基吡唑阴离子, 该阴离子为亲核

试剂, 在一定的条件下与亲电试剂 DMC 很容易进行反应得到 1-甲基-3,4-二硝基吡唑。根据不同的实验条件, DMC 表现出了不同的化学反应性质, 它可以发生羧甲基化反应, 又可以发生甲基化反应。DMC 发生的亲核取代反应, 主要有  $\text{B}_{\text{AC}}2$  (双分子亲核反应, 碱性催化, 酰基解离) 和  $\text{B}_{\text{AL}}2$  (双分子亲核反应, 碱性催化, 烷基解离) 两种机理<sup>[17]</sup>, 可能的机理见 Scheme 2。



Scheme 2 Mechanisms of methylation reaction

在反应的初始阶段, DMC 作为羧甲基化试剂发生  $\text{B}_{\text{AC}}2$  反应, 亲核试剂攻击 DMC 的羰基碳, 得到酰基转移产物, 该反应是可逆反应; 当反应达到平衡时, DMC 作为甲基化试剂发生  $\text{B}_{\text{AL}}2$  反应, 亲核试剂攻击 DMC 的甲基基团, 得到甲基化后的产物。在这两种反应机理中, 只有甲基化反应是不可逆的, 因为  $\text{CH}_3\text{OCOO}^-$  阴离子形成后会立即分解成甲氧基负离子和  $\text{CO}_2$ 。由上述分析可知, 主要反应按照  $\text{B}_{\text{AL}}2$  反应机理进行。

### 3.3 MDNP 的热分解

采用 X-4 型数字显示显微熔点测试 MDNP 的熔点为 20 °C。与文献[8]的 20 ~ 21 °C 对应。

MDNP 的热分解 DSC 曲线 (升温速率  $10\text{ °C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 样品量 2.5 mg) 如图 1 所示。MDNP 的热分解由一个吸热过程和一个放热过程组成, 首先曲线在 20 ~ 26 °C 之间有一个向上的熔融吸热峰, 吸热阶段的峰顶温度为 26 °C, 这一阶段主要是物质的熔化吸热; 第二阶段为放热过程, 在 DSC 曲线上表现为急剧的放热过程, 在 298 °C 有一个放热峰, 说明了该物质具有良好的热稳定性。

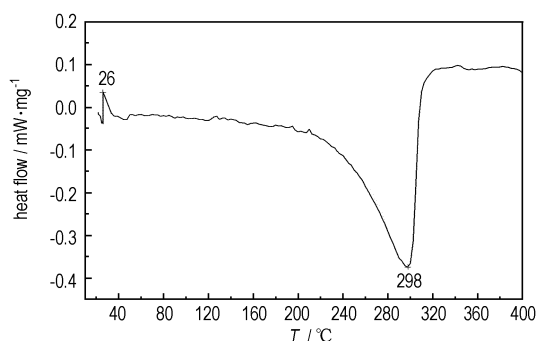


图1 MDNP的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of MDNP

## 4 结论

(1) 以3-硝基吡唑为原料,通过硝化、甲基化合成了目标产物,并对其进行了结构表征。

(2) 甲基化反应的较佳工艺条件为:反应温度90℃,反应时间6.5 h,  $n(\text{DNP}) : n(\text{DMC}) : n(\text{K}_2\text{CO}_3) = 1 : 10.5 : 1.5$ 。目标产物的总得率为55.6%。

(3) 甲基化试剂采用绿色试剂碳酸二甲酯,代替了传统的甲基化试剂硫酸二甲酯、碘甲烷等剧毒物质,符合绿色化工的研究方向。

### 参考文献:

- [1] Lebedev V P, Matyushim Yu N, Inolemtcev Ya D. Thermochemical and explosive properties of nitropyrazoles [C] // Int. ICT Conference on Energetic Materials. Russia. 1998: 180.
- [2] 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): 475-480.  
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): 475-480.
- [3] Smolin E M, Lorenee R. The chemistry of heterocyclic compounds (s-triazines and derivatives) [M]. New York: Interscience Publishers Inc, 1959: 347-348.
- [4] 杨克明, 曹端林, 李永祥, 等. 1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的合成及表征[J]. 含能材料, 2011(6): 501-504.  
YANG Ke-ming, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Synthesis

and characterization of 1-methyl-3,5-dinitro-1,2,4-triazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011(6): 501-504.

- [5] 宋磊, 王建龙, 李永祥, 等. 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的合成及表征[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 531-533.  
SONG lei, WANG Jian-long, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 531-533.
- [6] Katritzky A R. Physical methods in heterocyclic chemistry [M]. New York: Academic Press, 1974.
- [7] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.  
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [8] Ross Grimmitt M, Richard Lim K H. Dinitration of 1-methylpyrazole: 1-methyl-3,4-dinitropyrazole [J]. *Aust J Chem*, 1978, 31: 68-69.
- [9] Ravi P, Surya P Tewari. Facile and environmentally friendly synthesis of nitropyrazoles using montmorillonite K-10 impregnated with bis-muth nitrate [J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19(1): 37-41.
- [10] 杜闪. 3,4-二硝基吡唑的合成及其性能研究[D]. 中北大学, 2012.  
DU Shan. Study on synthesis and properties of 3,4-dinitropyrazole [D]. Taiyuan: North University of China, 2012.
- [11] Janssen J W A M, Koeners H J. Pyrazoles XII. The preparation of 3(5)-nitropyrazoles by thermal rearrangement of N-nitropyrazoles [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1973, 38(10): 1777-1782.
- [12] Janssen J W A M, Habraken C L, Louw R. On the mechanism of the thermal N-nitropyrazole rearrangement evidence for a [1,5] Sigmatropic Nitro Migration [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1976, 41(10): 1758-1762.
- [13] LI Yong-xiang, DU Shan, WANG Jian-long. 3,4-dinitro-1H-pyrazole benzene 0.25-solvate [J]. *Acta Crystallographica Section E: Structure Reports Online*, 2011, 67(6): 1369.
- [14] Zaitsev A A, Kortusov I O, Dalinger I L, et al. The use of methoxymethyl group as a protecting group for the synthesis of  $\phi$ -methyl-3-nitro-5-R-pyrazole [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(10): 2118-2121.
- [15] 舒婷, 李光兴. 碳酸二甲酯作甲基化试剂的研究进展[J]. 化工中间体, 2008(1): 20-23.  
SHU Ting, LI Guang-xing. Progress in study of dimethyl carbonate as methylating reagent [J]. *Chemical Intermediate*, 2008(1): 20-23.
- [16] Rivetti F. In Green Chemistry: Challenging Perspectives [M]. Tundo P, Anastas P, Eds, Oxford University Press, 2001: 201.
- [17] Pietro Tundo, Alvisè Perosa. Green organic syntheses: organic carbonates as methylating agents [J]. *The Chemical Record*, 2002, 2(1): 13-23.

## Optimization on Synthesis Process and Characterization of 1-Methyl-3,4-dinitropyrazoles

ZHANG Qiao-ling<sup>1</sup>, LI Ya-jin<sup>1</sup>, JIAO Qing-jie<sup>2</sup>, REN Hui<sup>2</sup>, LI Yong-xiang<sup>1</sup>

(1. College of Chemical Engineering & Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China; 2. State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** 1-Methyl-3,4-dinitropyrazole (MDNP) was synthesized using 3-nitropyrazole as starting material via nitration and methylation, and its structure was characterized by infrared spectrum (IR), proton nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR) and differential scanning calorimetry (DSC). The methylation reaction conditions were optimized. Results show that its thermal decomposition temperature is 298 °C, and melting point is 20 °C, having good thermal stability. The optimum conditions of methylation reaction is as follows: the reaction temperature 90 °C, the reaction time 6.5 h, the molar ratio of 3,4-dinitropyrazoles, DMC (dimethyl carbonate) to anhydrous potassium carbonate 1 : 10.5 : 1.5, and the yield of target product is 55.6%.

**Key words:** energetic material; 1-methyl-3,4-dinitropyrazole (MDNP); synthesis

**CLC number:** TQ56; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.004