

文章编号: 1006-9941 (2015)03-0304-03

# 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的一步法合成及热性能

郭俊玲, 李永祥, 王建龙, 曹端林, 王艳红, 王少林

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 以 1-甲基吡唑为原料、硝酸与发烟硫酸为硝化剂, 一步硝化得到了不敏感单质炸药 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑 (MTNP), 采用熔点、红外光谱、核磁共振、元素分析及质谱对其进行了结构表征, 优化了反应条件。结果表明, 反应温度 90 °C、反应时间 6 h、摩尔比  $n(\text{硝酸}) : n(\text{发烟硫酸}) = 1 : 8$  为最优反应条件, 此时目标物 MTNP 收率为 15.2%。采用差示扫描量热法 (DSC) 分析了热性能, 分解温度为 272.0 °C, 其热稳定性良好。

**关键词:** 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑 (MTNP); 合成优化; 硝化; 热稳定性

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.019

## 1 引言

氮杂环化合物结构中含有大量 N—N、C—N 键, 环张力较大, 因而具有生成焓大、密度高以及对环境友好等特征。该类化合物中氮、氧原子的电负性高, 尤其是氮杂芳环体系还能形成类苯结构的大  $\pi$  键, 因而钝感、热稳定性好, 在含能材料的研究中备受重视<sup>[1-2]</sup>。仪建红等<sup>[3]</sup>设计并计算了一系列的硝基吡唑化合物, 其中 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑 (MTNP) 的密度为  $1.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速为  $8520 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、爆压 32.37 GPa, 是一种优良的不敏感单质炸药, 是一种可替代 TNT 的有潜在应用价值的熔铸炸药载体<sup>[4]</sup>。

Ravi 等<sup>[5-8]</sup>采用碘代法、硝硫混酸法和硝酸铋蒙脱石催化等方法合成得到 MTNP。李雅津等<sup>[9-10]</sup>借鉴 Ravi 的碘代法改变条件合成得到 MTNP, 但该法的成本较高, 污染较严重, 步骤较多。为此, 本研究采用发烟硫酸与硝酸为硝化剂, 一步合成得到 MTNP, 避免了碘代过程的高成本、步骤繁琐及污染环境的缺点。并采用红外、核磁共振、质谱和元素分析对其结构进行了表征, 优化了合成反应条件, 采用差示扫描量热技术 (DSC) 研究了其热性能。

## 2 实验部分

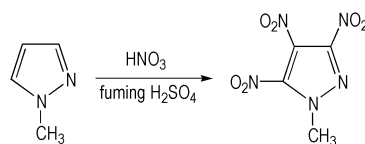
### 2.1 仪器与试剂

仪器: X-4 型数字显示熔点测定仪, 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; Bruker-400MPa 核磁共振仪, 瑞士; Elementar Vario MICRO CUBE 型元素分析仪, 德国 elementar 公司; Micromass GCT 高分辨 EI 质谱仪, 美国 Waters 公司; DSC200F3 型热分析仪, 德国 NETZSCH 公司。

试剂: 1-甲基吡唑, 常州市武进康达化工有限公司; 硝酸, 天津市化学试剂三厂; 20% 发烟硫酸, 北京市李遂化工厂, 以上试剂均为分析纯。

### 2.2 合成路线

合成路线如 Scheme 1 所示。



**Scheme 1** Synthesis of MTNP

### 2.3 实验方法

向装有搅拌器和温度计的 100 mL 四口瓶中加入 12.5 mL (0.30 mol) 98% 的 HNO<sub>3</sub>, 在 0 ~ 10 °C 恒温水浴中连续搅拌下逐滴加入 40 mL (2.4 mol) 的 20% 发烟 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, 保温 15 min 后向该混酸中逐滴加入 5 mL (0.06 mol) 的 1-甲基吡唑, 滴加完毕后升温至

收稿日期: 2014-06-08; 修回日期: 2014-08-01

作者简介: 郭俊玲 (1988-) 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料及精细化学品的合成。e-mail: gjunling@yeah.net

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

90 °C, 反应 6 h, 结束后将反应混合液倒入 200 mL 的冰水中, 待冰全部溶化后析出白色沉淀, 抽滤, 用水多次冲洗, 烘干, 得 MTNP, 滤液用乙醚多次萃取, 挥发溶剂, 柱色谱分离得 MTNP, 丙酮和水重结晶得 MTNP 纯品, 得率 15.2%。

m. p.: 91 ~ 92 °C; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 2884 ( $-\text{CH}_3$ ), 1581, 1338 ( $\text{C}-\text{NO}_2$ );  $^1\text{H NMR}$  (Acetone- $d_6$ ): 4.52 (s, 3H);  $^{13}\text{C NMR}$  (Acetone- $d_6$ ): 42.83 (t,  $\text{CH}_3$ ), 123.2 (t, C4), 138.48 (t, C3), 142.1 (t, C5); 元素分析 ( $\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_6$ , %), 实测值: N, 31.08; C, 21.40; H, 1.53; 计算值: N, 32.26; C, 22.12; H, 1.38; MS (EI)  $m/z$ : 217 ( $\text{M}^+$ )。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 硝酸与发烟硫酸摩尔比对 MTNP 收率的影响

将 5 mL (0.06 mol) 的 1-甲基吡唑, 加入摩尔比分别为 1:4, 1:5, 1:6, 1:7, 1:8, 1:9 及 1:10 的 98%  $\text{HNO}_3$  (NA) 与 20% 发烟  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (SA) 混酸溶液中, 90 °C 下反应 6 h, 产物收率随  $n(\text{NA}) : n(\text{SA})$  变化如图 1 所示。从图 1 中可以看出, 目标物的产率随着发烟硫酸的增加先增加后不变, 在  $n(\text{NA}) : n(\text{SA}) = 1 : 8$  时达到最大值 (15.2%)。

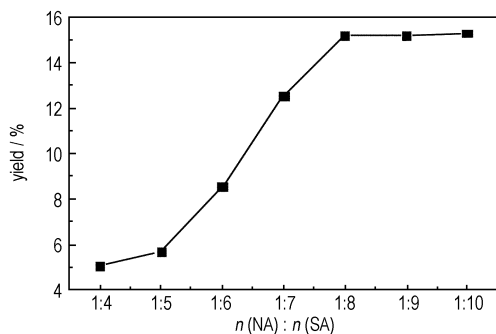


图 1 硝酸与发烟硫酸摩尔比对 MTNP 收率的影响

Fig. 1 Influence of the molar ratio of fuming  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{HNO}_3$  on the yield of MTNP

#### 3.2 反应温度对反应结果的影响

12.5 mL (0.30 mol) 98% 的  $\text{HNO}_3$ 、40 mL (2.40 mol) 的 20% 发烟  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 5 mL (0.06 mol) 的 1-甲基吡唑反应 6 h, 分别在室温 (25 °C)、60 °C 及 90 °C 下进行反应, 所得产物进行薄层色谱 (TCL) 分析检测, 结果见表 1。由表 1 可以看出, 室温下及 60 °C 下均未得到目标物, 90 °C 下得到目标物 MTNP, 故 90 °C 为最适宜

反应温度。这可能是由于反应温度较低, 反应速率较慢, 过程中生成了大量的副产物而难以进一步反应得到目标物; 随着反应温度的升高, 反应速率加快, 过程中减少了生成副产物的机会而生成目标物。

表 1 反应温度对 MTNP 合成的影响

Table 1 Influence of the reaction temperature on the result of the reaction

No.	Temperature / °C	MTNP
1	25	no
2	60	no
3	90	yes

#### 3.3 反应时间对目标物 MTNP 收率的影响

90 °C 下 12.5 mL (0.30 mol) 98% 的  $\text{HNO}_3$ 、40 mL (2.40 mol) 的 20% 发烟  $\text{H}_2\text{SO}_4$  和 5 mL (0.06 mol) 的 1-甲基吡唑反应, 反应时间对产物收率的影响见图 2。从图 2 可以看出, 随着反应时间的延长, 产物的收率增大, 6 h 达到最大, 继续延长时间收率又逐渐变小, 这可能是产物在反应混合液中部分分解的缘故。

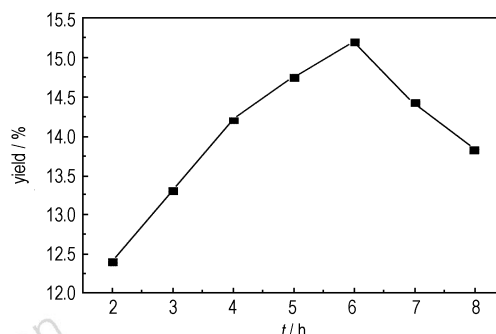


图 2 反应时间对 MTNP 得率的影响

Fig. 2 Influence of the reaction time on the yield of MTNP

### 4 热分解

在 Ar 吹扫气流速为  $12 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 保护气流速为  $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温速率  $5^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 升温区间为 24 ~ 505 °C 条件下得到 MTNP 的 DSC 曲线 (图 3), MTNP 样品的用量为 2.25 mg。由图 3 可知, DSC 曲线由一个吸热过程, 一个放热过程组成, 吸热阶段的起始温度为 90 °C, 峰顶温度为 91.9 °C, 这一阶段主要是物质的熔化吸热; 分解放热阶段起始温度为 250 °C, 峰温为 272.0 °C, 在 DSC 曲线上表现为急剧的放热过程, 说明该物质具有良好的热稳定性。

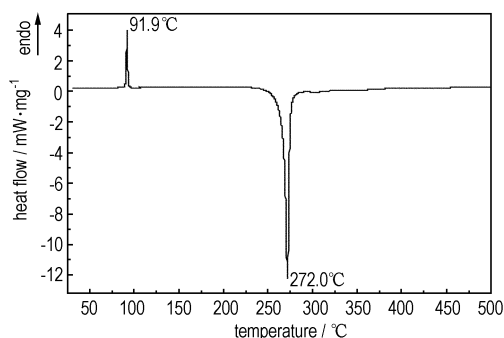


图3 MTNP的DSC曲线

Fig.3 DSC curve of MTNP

## 5 结论

(1)用硝酸与发烟硫酸硝化体系,一步合成了不敏感单质炸药MTNP。优化得到的最佳反应条件:反应温度90℃、反应时间6h、摩尔比 $n(\text{硝酸}):n(\text{发烟硫酸})=1:8$ ,此条件下MTNP收率为15.2%。

(2)用DSC研究了MTNP的热分解过程,分解温度为272.0℃,说明MTNP具有良好的热稳定性。

### 参考文献:

- [1] 徐松林, 阳世清, 岳守体. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 52-54.  
XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. The synthesis and characterization of azo tetrazole high nitrogen compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 52-54.
- [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): 475-484.
- [3] 仪建红, 胡双启, 刘胜楠, 等. 硝基吡唑类衍生物的结构和爆轰性能的理论研究[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 252-256.  
YI Jian-hong, HU Shuang-qi, LIU Sheng-nan, et al. Theoretical study on structures and detonation performances for nitro derivatives of pyrazole by density functional theory[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 252-256.
- [4] 曹端林, 李雅津, 杜耀, 等. 熔铸炸药载体的研究评述[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 157-165.  
CAO Duan-lin, LI Ya-jin, DU Yao, et al. Review on Carriers for Melt-cast Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 157-165.
- [5] Ravi P, Koti R C, Saikia A, et al. Nitrodeiodination of polyiodopyrazoles[J]. *Propellants Explosive Pyrotechnics*, 2012, 37, 167-171.
- [6] Ravi P, Girish G M, Sikder A K, et al. Thermal decomposition kinetics of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole[J]. *Thermochimica Acta.*, 2012, 528: 53-57.
- [7] Ravi P, Tewari S P. Facile and environmentally friendly synthesis of nitropyrazoles using montmorillonite K-10 impregnated with bismuth nitrate[J]. *Catalysis Communications*, 2012, 19: 37-41.
- [8] Ravi P, Tewari S P. Faujasite catalyzed nitrodeiodination of iodopyrazoles[J]. *Catalysis Communications*, 2013, 42: 35-39.
- [9] 李雅津, 曹端林, 杜耀, 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, DU Yao, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazoles[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3): 28-30.
- [10] LI Ya-jin, LI Yong-xiang, WANG Yan-hong, et al. Theoretical calculation of the detonation parameters of nitropyrazoles explosives[J]. *Advanced Materials Research*, 2014, 853: 395-400.

## One-step Synthesis and Thermal Behavior of 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole

GUO Jun-ling, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, CAO Duan-lin, WANG Yan-hong, WANG Shao-lin

(College of Chemical Engineering & Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** 1-Methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP) as an insensitive energetic compound was one-step synthesized with 1-methylpyrazole via direct nitration using mixture of nitric acid and fuming sulfuric acid for the first time. The structure of MTNP was characterized by IR, NMR, elemental analysis, and mass spectrum. The reaction conditions were optimized as following: reaction temperature 90℃, reaction time 6 h, molar ratio of  $\text{HNO}_3$  and fuming sulfuric acid 1:8. At this condition, the yield of MTNP can reach up to 15.2%. Thermal behavior of MTNP was studied by DSC. Results show that its decomposition temperature is 272.0℃, indicating a good heat stability.

**Key words:** 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole (MTNP); synthesis optimization; nitration; heat stability

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.019