

文章编号: 1006-9941(2009)06-0678-03

1-甲基-4,5-二硝基咪唑合成工艺

曹端林, 王小军, 杨彩云, 宋 磊, 韩 豪, 周俊峰, 常俊芳

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:以甲基咪唑为原料,通过一步硝化法制备了 1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI),解决了 4,5-二硝基咪唑(4,5-DNI)显酸性的问题,并以元素分析,红外光谱,核磁共振光谱,质谱对其结构进行了表征,通过正交实验研究了温度、反应时间、发烟硝酸与发烟硫酸的体积比对 4,5-MDNI 的收率的影响,结果表明,合成 4,5-MDNI 的最佳工艺条件为:温度 105 ~ 115 °C,反应时间 2 h,发烟硝酸与发烟硫酸的体积比为 1 : 1,此时收率达 60% (以 4,5-MDNI 计)。利用 DSC 对目标产物进行了热分解研究,表明目标产物熔点为 78 °C,热安定性良好。

关键词:有机化学; 含能材料; 1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI); 合成; 热分解

中图分类号:TJ55; O62

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.009

1 引 言

硝基咪唑在医药领域得到广泛应用,如 4-硝基咪唑是合成抗菌抗原虫菌素罗硝唑的重要中间体^[1], 2-硝基咪唑和 5-硝基咪唑作为合成麻醉剂的主要中间体^[2]。自从 Dr. Damavarpu 首次发现 2,4 二硝基咪唑的能量比 TATB 高 30%,摩擦感度、撞击感度、爆发点、真空热稳定性优于 RDX 和 HMX 后,多硝基咪唑衍生物在含能材料领域才受到重视^[3]。4,5-二硝基咪唑可作为推进剂氧化组分,Novikov 等人^[4]通过硝化 4-硝基咪唑首次合成出 4,5-二硝基咪唑。杨国臣等人^[5]以咪唑为原料,混酸为硝化剂,通氮气条件下,采用正加法、二次加料的方式合成 4,5-二硝基咪唑。但由于咪唑环两个硝基的强吸电子作用,导致咪唑环上 N—H 键显酸性,在一定程度上腐蚀弹体。本实验则自主设计一条以 N-甲基咪唑为原料合成 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的路线,使甲基占据咪唑环上 N—H 键的氢位,从而解决硝基咪唑衍生物显酸性的问题。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

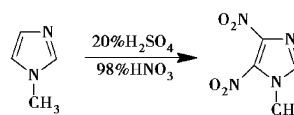
试剂: 甲基咪唑(上海元吉化工有限公司)、20% 发烟硫酸(工业品)、98% 发烟硝酸(工业品)、二氯甲烷(分析纯,天津化工试剂厂)、丙酮(分析纯,天津化

工试剂厂)、无水硫酸钠、无水碳酸钠、去离子水。

仪器: X-4 型数字显示显微熔点测试仪; FT-IR8400S 红外光谱仪(KBr 压片); Elementar Vario EL 元素分析仪; DRX3000 超导型核磁共振谱仪(CD₂Cl₂, TMS); 质谱仪(MS): 美国 Finnigan 公司 LCQ^{DUO}-MS 系统,电喷雾(ESI)电离,离子源喷射电压 4.5 kV,鞘气(N₂)流速为 20 个单位; DSC204 型热分析仪(德国耐驰公司)。

2.2 实验过程

4,5-MDNI 的合成原理如下:



在 15 ~ 20 °C 下中速搅拌,将 5.0 g(0.061 mol)的甲基咪唑滴加到 100 mL 的混酸中(发烟硝酸与发烟硫酸的体积比 1 : 1),控制滴加时间约 0.5 h,滴加完后油浴加热升温至 105 ~ 115 °C,反应 2 h,待反应液冷却后倾倒在约 150 mL 的碎冰上,用二氯甲烷萃取,萃取液通过碳酸钠和无水硫酸钠干燥,减压蒸馏得到黄色的晶体 7.61 g,用丙酮和去离子水重结晶得到 6.25 g,得率 60% (以 1-甲基-4,5-二硝基咪唑计),熔点 78 ~ 79 °C。¹H NMR(CD₂Cl₂): δ 4.14 (d, 3H, CH₃), 8.01 (d, 1H, C₂H)。IR(KBr, ν/cm⁻¹): νCH₃ 2900(m), 1461(m), νCH 3152(s), νCN 1141(s), νC = C 1528(s), νNO₂ 1560(s)。MS: m/z(%): 172 (M⁺, 100)。元素分析 C₄H₄N₄O₄(%): 理论值(实测值) C 27.91(27.87), H 2.33(2.41), N 32.56(32.51)。

收稿日期: 2009-02-27; 修回日期: 2009-05-19

作者简介: 曹端林(1963 -),男,教授,主要从事含能材料与精细化学品研究。e-mail: edl@nuc.edu.cn

通讯联系人: 王小军(1982 -),男,硕士,主要从事含能材料与精细化学品研究。e-mail: 02056401@163.com

3 结果与讨论

3.1 正交实验及其结果分析

经过大量的单因素实验,发现反应时间(A),反应温度(B),硝化剂发烟硝酸与发烟硫酸的体积比(C)对产物的得率有较大的影响,因此安排了上述三个因素的正交实验,(5.0 g 投料量)每一个因素都考察三个水平,不考虑交互作用,按照 L9(3⁴) 正交表进行实验,实验因素及水平和正交实验结果见表1和表2。

表1 实验因素及水平

Table 1 Experimental factors and levels

level	t/h A	T/°C B	H ₂ SO ₄ /HNO ₃ C
1	1	95 - 105	1 : 2
2	2	105 - 115	1 : 1.5
3	3	115 - 125	1 : 1

表2 正交实验结果

Table 2 Results of orthogonal test

No.	A	B	C	mass of product/g	yield/%
1	1	1	1	4.52	43.1
2	1	2	2	5.37	51.2
3	1	3	3	5.66	54.0
4	2	1	2	5.49	52.3
5	2	2	3	6.25	60.0
6	2	3	1	5.68	54.1
7	3	1	3	5.29	50.4
8	3	2	1	5.74	54.8
9	3	3	2	5.96	56.8
K1	148.3	145.8	152.0	Σ = 49.9	
K2	166.4	166.0	160.3		
K3	162.0	164.9	164.4		
R	6.2	6.7	4.1		

由表2可以看出:(1)以MDNI得率为指标,因素A、B、C的极差值分别为6.2,6.7,4.1,故影响反应因素的主次关系为B > A > C。(2)随着反应温度的升高,可以提高反应速率,缩短反应达到平衡的时间,提高原料的转化率,但同时会导致发烟硝酸分解加剧,实验选择105~115℃为最佳的反应温度。(3)反应时间对得率的影响也较大,时间较短时反应进行不完全,随着反应时间的增加,由于硝酸的分解,硝化体系的氧化性增加,导致甲基咪唑环的破裂,甲基的氧化,副产物也相应增加,因此反应时间为2 h为最佳的反应时间。(4)发烟硫酸与发烟硝酸的比例对得率的影响相对较小,随着发烟硝酸量的增加,混酸中产生的硝酰阳离子减少,C(5)的H不能完全被硝基取代,反应进

行不完全,4,5-MDNI的收率也较低。

通过以上分析可以确定,较优的工艺为A₂B₂C₃,验证实验表明,反应温度为105~115℃,反应时间2 h,发烟硝酸与发烟硝酸的体积比为1:1,MDNI的得率最高。

3.2 硝化机理分析

甲基咪唑属于氮杂环胺类,环上有两个氮原子,一个参与共轭,在用混酸硝化时,硝酰阳离子在C(4),C(5)位的进攻优先于C(2)位,在C(5)位进攻有两个正电荷邻接于吸电子氮原子的极限式,比较不稳定,因此C(4)位进攻又优先于C(5)^[6]。当C(4)位的H被硝基取代后,硝酰阳离子进攻C(5),通过采用反加法加料,硝酰阳离子的浓度始终大于甲基咪唑的浓度,C(4),C(5)上的H被硝基充分取代。在实验中经减压蒸馏得到7.61 g粗品,远比理论产率小,这是因为在硝化过程中甲基咪唑环上甲基被氧化,甲基咪唑环破裂生成了副产物,而粗品重结晶后得率仅60%(以1-甲基-4,5,-二硝基咪唑计),这是由于在粗品中含有1-甲基-4-硝基咪唑(4-MNI),4-MNI上C(5)的H未被硝基取代。

3.3 4,5-MDNI的热分解研究

采用DSC204型热分析仪,样品量约1 mg左右,N₂流速20 mL·min⁻¹,样品盘采用带盖的铝坩埚,参比坩埚使用空坩埚,温度范围:25~450℃,升温速率10℃·min⁻¹的条件下对热稳定性进行测试,结果如图1所示。

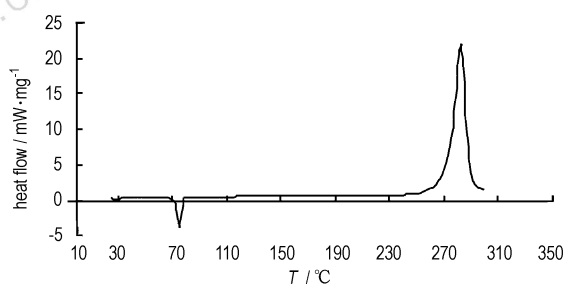


图1 4,5-MDNI的DSC曲线

Fig. 1 DSC curve of 4, 5-MDNI

从图1中可以看出,曲线在61~88℃之间有一个吸热峰,峰温为78℃,这与样品所测的熔点78~79℃基本一致,为4,5-MDNI的熔点,而4,5-DNI的熔点为187℃^[5],作为熔铸炸药的组分时熔融条件苛刻,制成4,5-MDNI更方便装药。从240℃开始剧烈放热,在259~295℃之间形成一个较大的放热峰,这是由于其分解放热所致,295℃以后停止放热,曲线重回到基线

位置,说明4,5-MDNI热安定性比较好。

4 结论

(1) 以甲基咪唑为原料,通过一步法硝化制备出了1-甲基-4,5,-二硝基咪唑,解决了4,5-二硝基咪唑显酸性的问题,其最佳的工艺条件为温度为105~115℃,反应时间2h,硝酸与硫酸的体积比为1:1。

(2) 通过红外光谱,核磁共振,元素分析,质谱表征了合成产物结构,结果表明,1-甲基-4,5,-二硝基咪唑熔点(78~79℃)比4,5,-二硝基咪唑(187℃)低,更方便熔铸装药。

参考文献:

- [1] 刘慧君,曹端林,李永祥,等. 4-硝基咪唑的合成工艺及其热安定性[J]. 中北大学学报,2006,27(4): 331-334.
LIU Hui-jun, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Production of 4-nitroimidazole and its thermal stability [J]. *Journal of North University of China*, 2006, 27(4): 331-334.
- [2] Maxime D Crozet, Ce line Botta, Monique Gasquet, et al. Lowering of 5-nitroimidazole's mutagenicity: Towards optimal antiparasitic pharmacophore[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, 17(5): 1-7.
- [3] Reddy Damavarpu, Keerti Jayasuriya, Vladimiroff Theodore, et al. 2,4-Dinitroimidazole: A less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole: USP 5387297[P].
- [4] Novikov S S, Khmel'nitskii L I, Novikova T S, et al. Dinitroimidazole and derivatives[J]. *Chem Heterocycl Compd (Engl Transl)*, 1979, 6: 614.
- [5] 杨国臣,刘慧君,曹端林. 4,5-二硝基咪唑的制备[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 349-351.
YANG Guo-chen, LIU Hui-jun, CAO Duan-lin. Preparation of 4,5-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(5): 349-351.
- [6] 邢其毅,周政,斐伟伟. 基础有机化学. 第二版[M]. 北京: 高等教育出版社, 2003: 888.
XING Qi-yi, ZHOU Zheng, FEI Wei-wei, et al. Basic Organic Chemistry [M]. Second Publication. Beijing: High Education Publication, 2003: 888.

Synthesis of 1-Methyl-4,5-dinitroimidazole

CAO Duan-lin, WANG Xiao-jun, YANG Cai-yun, SONG Lei,
HAN Hao, ZHOU Jun-feng, CHANG Jun-fang

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

Abstract: 1-Methyl-4,5-dinitroimidazole (4,5-MDNI) was synthesized from nitration of 1-methylimidazole. 4,5-Dinitroimidazole (4,5-DNI) displaying acidity was dissolved. The structure of 4,5-MDNI was characterized by IR, elemental analysis, ¹H NMR and MS. Effects of the temperature, reaction time and the ratios of fuming sulfuric acid to fuming nitric acid on its yield were studied by orthogonal test. The optimal reaction conditions for synthesizing 4,5-MDNI are obtained as follows: the yield of 4,5-MDNI is 60%, and reaction temperature is 105-115℃, and reaction time is 2h, and the ratios of sulfuric acid and nitric acid is 1:1. The thermolysis property of 4,5-MDNI was studied by differential scanning calorimetry (DSC). Results show that the melting point of 4,5-MDNI is 78℃, and 4,5-MDNI has good thermal stability.

Key words: organic chemistry; energetic materials; 1-methyl-4,5-dinitroimidazole (4,5-MDNI); synthesis; thermolysis