

文章编号: 1006-9941(2010)01-0001-03

## 微波辅助合成 2,4-二硝基咪唑

刘慧君<sup>1</sup>, 樊月琴<sup>1</sup>, 冯峰<sup>1</sup>, 孟双明<sup>1</sup>, 郭永<sup>1</sup>, 卢珍<sup>1</sup>, 曹端林<sup>2</sup>

(1. 山西大同大学 化学与化工学院, 山西 大同 037009; 2. 中北大学化学与环境工程学院, 山西 太原 030051)

**摘要:** 由 1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)重排为 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI),以微波加热代替常规加热,可在一定程度提高得率,并可重排时间由 4~50 h 缩短为 10 min。研究了加热用微波功率、加热时间、溶剂及 1,4-DNI 浓度对 2,4-DNI 得率的影响。重排适宜的反应条件是:微波功率 375 W,加热时间 10 min,氯苯为溶剂,1,4-DNI 的浓度为 10%,这时所得 2,4-DNI 的得率可达 95%,熔点 265~268 °C(分解)。

**关键词:** 有机化学; 1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI); 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI); 微波加热; 重排

**中图分类号:** TJ55; O626

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.001

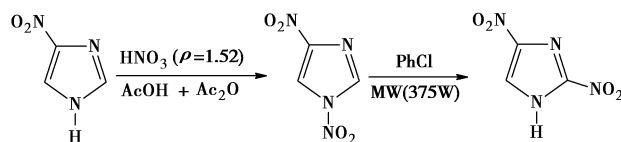
## 1 引言

炸药和推进剂研究者一直致力于寻找能量高、感度低的新型含能材料,2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)便是候选物之一<sup>[1-4]</sup>。2,4-DNI 也可作为合成其它含能材料的中间体,例如: Jin Rai Cho 等人<sup>[5-6]</sup>合成 2,4,5-三硝基咪唑、1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑含能材料, F. Forohar 等人<sup>[7]</sup>合成 1-氟-2,4-二硝基咪唑既是含能材料也是高效的氟化剂。

关于 2,4-DNI 的合成,目前,最好的方法是由 1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)在氯苯中经过加热重排制得 2,4-DNI<sup>[4-5,8-11]</sup>,此法由于采用常规加热致使反应时间较长,一般 4~50 h。本研究采用微波辐射加热的方式,由 1,4-二硝基咪唑经过重排合成了 2,4-DNI,优化了微波合成条件,并与常规方法进行了比较。实验结果表明,采用微波辐射加热的方式,反应速度快,产率高。

## 2 反应原理

以 4-硝基咪唑为原料,经过硝化,微波加热重排得到 2,4-二硝基咪唑,反应路线如下:



## 3 实验部分

## 3.1 试剂与仪器

仪器: 250 mL 的四口烧瓶,油浴烘箱,旋转蒸发器, X-6 精密熔点仪, arx400 核磁共振仪, ZAB-HS 质谱仪, NJL07-3 型微波反应器(南京杰全微波设备有限公司)。

药品: 4-硝基咪唑,自制; 98%的硝酸,工业品; 乙酸酐,分析纯,天津化学试剂一厂; 冰醋酸,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心; 氯苯,分析纯,上海试剂一厂; 苯甲腈,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心; 苯甲醚,分析纯,天津市科密欧化学试剂开发中心。

## 3.2 实验过程

## 3.2.1 1,4-DNI 的制备

按文献<sup>[4]</sup>,用把 22.6 g(0.2 mol)4-硝基咪唑加入盛有 60 mL 冰醋酸 250 mL 的四口烧瓶中,并用冰水浴将 4-硝基咪唑和冰醋酸的混合物冷却到 0 °C,在 0 °C 滴加 98%( $\rho = 1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )的硝酸 20 mL,然后在 5 °C、2 h 内滴加乙酸酐 30 mL,水浴升温至 25 °C 反应 8 h,反应完后将反应液倾入到冰水混合液中,过滤,干燥,制得白色的 1,4-DNI 26.3 g 得率 83%,用甲醇重结晶,精制得到 1,4-DNI 25.90 g,得率 82%,熔点 91~92.5 °C(文献值<sup>[1]</sup> 91~92 °C)。MS(EI)  $m/z$ :

收稿日期: 2009-06-03; 修回日期: 2009-09-21

基金项目: 山西大同大学青年科学研究项目(2007Q09)

作者简介: 刘慧君(1977-),男,讲师,硕士,主要从事含能材料和精细有机化学品的合成及应用研究。e-mail: lhj\_1977\_student@sina.com

通讯联系人: 郭永(1958-),男,教授,主要从事波谱分析的研究。

e-mail: ybsy\_g@263.net

158 ( $M^+$ ), 46 ( $NO_2^+$ ), 30 ( $NO^+$ ),  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ : 8.9 (s, H,  $C_2-H$ ), 9.2 (s, H,  $C_5-H$ )。

### 3.2.2 2,4-DNI 的制备

将 22 g 1,4-DNI (0.14 mol) 加到盛有 200 mL 氯苯 500 mL 的微波反应专用的烧瓶中, 在微波操作功率为 375 W, 加热 10 min, 反应完后, 稍冷后减压浓缩至 10 mL, 降温至室温, 过滤, 干燥, 得到 2,4-DNI 21.5 g, 得率 98%, 用甲醇重结晶, 精制得到 2,4-DNI 20.9 g, 得率 95%, 熔点 (分解点) 265 ~ 268  $^{\circ}C$  (文献值<sup>[1]</sup> 264 ~ 267  $^{\circ}C$ )。MS (EI)  $m/z$ : 158 ( $M^+$ ), 46 ( $NO_2^+$ ), 30 ( $NO^+$ ),  $^1H$  NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$ :  $^1H$  NMR 8.5 (s, H,  $C-H$ ), 11.3 (s, H,  $N-H$ )。

## 4 结果与讨论

### 4.1 微波辐射功率对反应时间和反应收率的影响

在实验中发现, 微波辐射时间对产率有较大影响。在 200 mL 氯苯作溶剂, 1,4-二硝基咪唑 0.14 mol 条件下, 考察了不同微波辐射功率对反应的影响, 结果见表 1。

表 1 微波辐射功率对反应时间和反应收率的影响

Table 1 Effect of MW power on reaction time and yield of 2,4-dinitromidazole

MW power/W	reaction time/min	yield/%
150	60	0
300	30	56
375	10	92
525	8	58
675	5	51

### 4.2 不同溶剂对反应时间和反应收率的影响

通过大量文献的查阅, 重排所用的溶剂有三种, 分别是氯苯、苯甲醚、苯甲腈; 通过实验, 在辐射功率为 375 W 的条件下, 用不同溶剂: 氯苯、苯甲醚、苯甲腈, 对反应结果的影响进行研究, 实验结果见表 2。通过表 2 可以看出三种溶剂中, 氯苯的重排效果最好, 反应时间最短, 而苯甲醚的重排效果最不好, 反应时间最长。在利用微波技术时, 选用的溶剂往往是沸点比较高, 极性比较大, 黏度比较小的溶剂, 这样有利于微波辐射能量的快速传递; 氯苯、苯甲醚、苯甲腈的沸点都比较高, 但是苯甲醚和苯甲腈的黏度比氯苯大, 不利于微波能量的快速传递, 导致收率偏低, 后处理比较难。

### 4.3 与常规加热、熔融加热的比较

通过表 3, 可以看出微波比一般加热或熔融方式反应时间缩短 24 ~ 300 倍, 收率高。

表 2 溶剂对反应时间和反应收率的影响

Table 2 Effect of different solvent to reaction time and yield of 2,4-dinitromidazole

No.	solvent	reaction time/min	yield/%
1	anisole	15	47
2	chlorobenzene	8	95
3	benzonitrile	12	52

表 3 微波辅助加热、常规加热、熔融加热的效果比较

Table 3 Comparative results of reaction time and yield with common heating, melt heating, microwave heating

manner	solvent	reaction time	yield/%
common heating	chlorobenzene	3.5 h <sup>[3]</sup> , 4 h <sup>[4]</sup> , 5-8 h <sup>[10]</sup> , 20-50 h <sup>[11]</sup>	87.5-91.3
	benzonitrile	3.5 h <sup>[12]</sup>	60
melt heating	-	25 min <sup>[4,13]</sup>	little
microwave heating	chlorobenzene	10 min	95

### 4.4 浓度对反应收率的影响

在 200 mL 氯苯, 微波辐射功率 375 W, 重排时间为 10 min 的条件下, 对浓度进行单因素试验, 试验结果见图 1。由于 1,4-DNI 在热的氯苯中有一定的溶解度, 而 2,4-DNI 微溶于热的氯苯, 如果 1,4-DNI 加入量多的, 生成的 2,4-DNI 会把没有溶解的 1,4-DNI 包裹住, 这样会导致重排的不完全, 因此 10% 的质量比是最合适的, 同时需要缓慢搅拌, 并且在加 1,4-DNI 前, 应将其研碎。

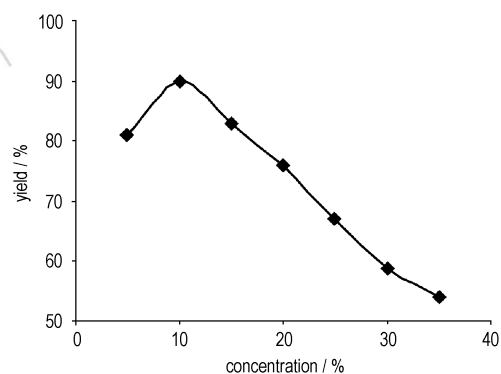


图 1 1,4-二硝基咪唑质量百分比对产物收率的影响

Fig. 1 Effect of concentration on yield of 2,4-dinitromidazole

## 5 结论

利用微波辅助加热重排, 可以很快的得到高纯度的产品, 与传统的合成方法相比, 操作时间短 24 倍以上, 操作简单, 但是微波辅助加热大大缩短加热时间的原理还在争论, 值得更进一步的研究。

## 参考文献:

- [1] Jayasuriya K, Daamavarapu R, Simpson R L, et al. 2,4-Dinitroimidazole: A practical insensitive high explosive [R]. UCRL-ID-113364; 1993.
- [2] Urtiew P A, Tarver C M, Simpson R L. Shock initiation of 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI) [C] // Proceedings of the 1995 APS Tropical Conference Shock Compression of Condensed Matter, Seattle, USA, 1995; 887 – 890.
- [3] 刘慧君, 曹端林, 李永祥, 等. 2,4-DNI 的研究进展 [J]. 含能材料, 2005, 15(4): 269 – 272.  
LIU Hui-jun, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Progress in 2,4-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 269 – 272.
- [4] Damavarpu R, Jayasuriya K, Theodore V, et al. 2,4-Dinitroimidazole less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole [P]: USP 5387297. 1995.
- [5] Jin Rai Cho, Soo Gyeong Cho, Kwang Joo Kim, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) [J]. *J Heterocyclic Chem*, 2002, 141(39): 141 – 147.
- [6] Jin Rai Cho, Soo Gyeong Cho, Kwang Joo Kim, et al. A candidate of new insensitive high explosive MTNI [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium Enschede, Netherlands in May 2000: 393 – 400.
- [7] Forohar F, Damavarpu R, Jayasuriya K, et al. Substituted N-fluoroimidazoles [C] // Abstract 13th Winter Conference, Fluorine, St. Petersburg, Florida. 1997: 19 – 24.
- [8] 刘慧君, 杨林, 曹端林. 由 1,4-DNI 热重排制备 2,4-DNI 的研究 [J]. 含能材料, 2005, 13(3): 141 – 143.  
LIU Hui-jun, YANG Lin, CAO Duan-lin. Preparation of 2,4-dinitroimidazole by thermal rearrangement of 1,4-DNI [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 141 – 143.
- [9] Jerzy Suwiński, Ewa Salwińska. Nitroimidazoles, part IX some reactions of 1,4-DNI's [J]. *Pol J Chem*, 1987, 61: 613 – 920.
- [10] M Ross Grimmitt, Sio-Tiok Hua, Kuei-Choo Chang, et al. 1,4-Dinitroimidazole and derivatives: Structure and thermal rearrangement [J]. *Aust J Chem*, 1989, 42(8): 1281 – 1289.
- [11] Bulusu S, Damavarpu R, Autera J R, et al. Thermal rearrangement of 1,4-dinitroimidazole to 2,4-dinitroimidazole: Characterization and investigation of the mechanism by mass spectrometry and isotope labeling [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(14): 5009 – 5014.

## Synthesis of 2,4-Dinitroimidazole by Microwave Heating

LIU Hui-jun<sup>1</sup>, FAN Yue-qin<sup>1</sup>, FENG Feng<sup>1</sup>, MENG Shuang-ming<sup>1</sup>, GUO Yong<sup>1</sup>, LU Zhen<sup>1</sup>, CAO Duan-lin<sup>2</sup>

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Shanxi Datong University, Datong 037009, China; 2. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** For synthesis of 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI) from the rearrangement of 1,4-dinitroimidazole (1,4-DNI), microwave heating instead of conventional heating can improve yield of the product and shorten the reaction time from 4 ~ 50 h to 10 min. The authors investigated the effects of microwave power for heating, reaction time, solvent type and concentration of 1,4-DNI in chlorobenzene on the yield of 2,4-DNI. Based on this investigation the optimal rearrangement conditions would be as follows: microwave power: 375 W, heating time: 10 min, solvent: chlorobenzene, concentration of 1,4-DNI: 10%. Under the conditions listed above, the yield of resulting 2,4-DNI can be up to 95% with a melting point of 265 – 268 °C (decomposition).

**Key words:** organic chemistry; 1,4-dinitroimidazole (1,4-DNI); 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI); microwave heating; rearrangement

**CLC number:** Tj55; O626

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.001