

文章编号: 1006-9941(2009)05-0531-03

1-甲基-4,5-二硝基咪唑的合成及表征

宋 磊, 王建龙, 李永祥, 王小军, 曹端林

(中北大学 化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要:以咪唑为原料, 两步硝化得 4,5-二硝基咪唑, 再在 DMF 中与硫酸二甲酯反应得目标化合物 1-甲基-4,5-二硝基咪唑, 采用红外光谱、元素分析、质谱和核磁共振氢谱对其进行了表征。优化了合成工艺, 讨论了 4,5-二硝基咪唑的硝化机理。实验测得目标产物的总得率为 62%, 熔点为 77 °C, 最佳反应条件为: 温度 45 ~ 50 °C, 时间 4 h, 4,5-二硝基咪唑和硫酸二甲酯的摩尔比 1 : 6。在 25 °C, pH 值由 4,5-二硝基咪唑(0.63 mol · L⁻¹ 的丙酮溶液)的 3.74 升到 1-甲基-4,5-二硝基咪唑(0.63 mol · L⁻¹ 的丙酮溶液)的 6.77, 酸性显著降低。

关键词:有机化学; 1-甲基-4,5-二硝基咪唑; 不敏感炸药; 合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.008

1 引 言

20 世纪 80 年代初提出发展低易损性炸药以来, 不敏感火炸药技术的研究一直受到各国的普遍重视^[1]。多硝基咪唑虽长期被作为药物而研究^[2-3], 但在 1995 年, Damavarpu^[4] 发现 2,4-二硝基咪唑也是一种很好的不敏感炸药, 至此对多硝基咪唑及其衍生物如 2,4-二硝基咪唑、4,5-二硝基咪唑、1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑^[5] 等在含能材料领域的研究受到重视。1979 年, Novikov S S^[6] 等人通过硝化 4-硝基咪唑首次合成出 4,5-二硝基咪唑, 1998 年, Bracutin^[7] 等人发现 4,5-二硝基咪唑也是一种很好的不敏感炸药。4,5-二硝基咪唑环上两个硝基具有较强的吸电子作用, 导致 N—H 显酸性, 而且 4,5-二硝基咪唑熔点较高(189 °C), 得率较低, 这些影响了它的应用。2006 年, 杨国臣^[8] 等以咪唑为原料一步法硝化得到 4,5-二硝基咪唑。这种方法提高了 4,5-二硝基咪唑的得率, 但酸性强、熔点高的问题没有得到根本解决。为了克服这难题, 本研究以咪唑为原料, 进一步提高 4,5-二硝基咪唑得率的同时, 将 4,5-二硝基咪唑甲基化变成 1-甲基-4,5-二硝基咪唑, 消除 4,5-二硝基咪唑酸性, 降低它的熔点。

2 实验部分

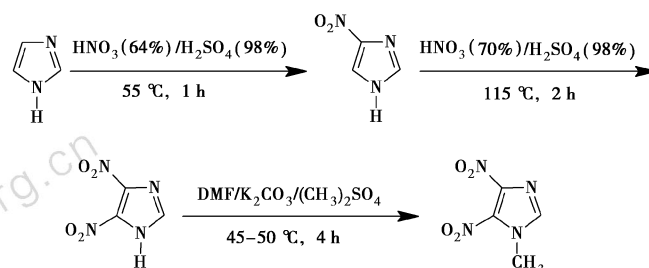
2.1 仪器和试剂

IR-8400S 型红外光谱仪; X6 型精密熔点测定仪; DSC204S 型热分析仪, 样品量约 2.5 mg 左右, N₂ 流速

为 20 mL · min⁻¹, 参比坩埚为空坩埚, 温度范围为 20 ~ 300 °C, 升温速度为 10 °C · min⁻¹; 德国 varioEL 型元素分析仪; pHS-3C 型 pH 精密测定仪; DRX-300 型超导核磁共振仪; ZAB-HS 质谱仪。

N,N-二甲基甲酰胺, 硫酸二甲酯, 二氯甲烷, 乙醚, 碳酸钾, 均为分析纯; 咪唑, 浓硝酸(64%, 70%), 浓硫酸(98%), 均为工业纯。

2.2 合成路线



2.3 实 验

2.3.1 4-硝基咪唑的合成

将 40 mL 浓硫酸(98%) 加到 250 mL 三口瓶中, 30 °C 滴加浓硝酸(64%) 配成混酸。室温下将 22 mL 浓硫酸(98%) 加到 250 mL 四口瓶中, 然后加入 13.6 g(0.2 mol) 咪唑, 加完后继续反应 30 min。升温到 55 °C, 缓慢滴加配制好的混酸, 反应 1 h。将反应液倒入冰水中, 加热沸腾 30 min, 冷却至室温, 抽滤, 干燥得黄白色晶体 20.9 g, 得率 92.5%。其熔点 308 ~ 309 °C(文献得率为 90%, 熔点为 309 °C^[4])。IR (cm⁻¹): C=N 3149; C=C 1510, 1494; C—N 1244; C—NO₂ 1555, 1328; >N—H 2886。元素分析(%): C₃H₃N₃O₂ 理论值(实测值): C 31.86(31.85), H 2.65(2.51), N 37.17(37.02)。

收稿日期: 2009-03-05; 修回日期: 2009-04-12

作者简介: 宋磊(1983-), 男, 硕士, 主要从事钝感含能材料方面的研究。e-mail: wangwanlong02@163.com

2.3.2 4,5-二硝基咪唑的合成

将 78.2 mL 浓硝酸(70%)加到 250 mL 四口瓶中,加入 17.0 g(0.15 mol)4-硝基咪唑,油浴升温到 80 °C,回流反应 30 min,冷却至室温,加入 97.7 mL 浓硫酸(98%),升温到 115 °C,反应 2 h。将反应液倒入 2000 g 冰水中,抽滤,干燥得 3.2 g 晶体。用 300 mL 乙醚分三次(每次 100 mL)萃取滤液,得晶体 16.6 g。共得 4,5-二硝基咪唑 19.8 g,得率 83.3%。其熔点为 188 ~ 189 °C(文献得率为 68%,熔点为 189 °C^[6])。IR(cm^{-1}): C=N 3153; C=C 1513,1490; C—N 1244; C—NO₂ 1558,1336; >N—H 3009。元素分析(%): C₃H₂N₄O₄ 理论值(实测值): C 22.78(22.71), H 1.27(1.33), N 35.44(35.21)。

2.3.3 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的合成

将 20 mL DMF 加到 100 mL 三口瓶中,加入 5.0 g(0.0316 mol)4,5-二硝基咪唑,待其溶解后加入 K₂CO₃ 1.1 g,在 45 ~ 50 °C 下,反应 1 h,然后加入 18 mL(0.19 mol)硫酸二甲酯,继续反应 4 h,倒入 100 g 冰水中,用 50 mL 二氯甲烷萃取得 1-甲基-4,5-二硝基咪唑晶体 4.4 g,得率为 80.5%。其熔点为 77 °C。IR(cm^{-1}): C=N 3437; C=C 1502; C—N 1185; C—NO₂ 1547,1328; —CH₃ 1423。元素分析(%): C₄H₄N₄O₄ 理论值(实测值): C 27.92(28.21), H 2.34(2.52), N 32.55(32.36)。

3 结果与讨论

3.1 1-甲基-4,5-二硝基咪唑质谱和核磁共振氢谱分析

MS m/z : 172[M⁺],157[M⁺—CH₃],126[M⁺—NO₂],80[M⁺—2NO₂];¹H NMR(DMSO-d₆), δ : 4.24(3H,s,—CH₃),8.02(1H,d,—C₃H)。由此可知原来 1 位氮上的氢被甲基所取代,咪唑环两 C 位上的氢被硝基取代。结合红外和元素分析的结果,可知产物为 1-甲基-4,5-二硝基咪唑。

3.2 硝化机理

混酸硝化咪唑时不同的加料方式会得到不同的产物,咪唑 2 位、4 位、5 位的氢都可被硝基取代,但是咪唑属于氮杂环胺类,环上有两个氮原子,一个参与共轭,在用混酸进行硝化时,硝酰阳离子在 C—4, C—5 位的进攻优先于 C—2 位,咪唑环上存在的亚胺使 C—2 活性大大降低,使其亲电反应较 4,5 位更难,通过采用反加法加料,硝酰阳离子的浓度始终大于咪唑的浓度,C—4, C—5 上的 H 被硝基充分取代。

3.3 合成条件优化

通过单因素实验得出反应温度、反应时间、硫酸二甲酯用量对 1-甲基-4,5-二硝基咪唑得率影响较大,4,5-二硝基咪唑投料量为 2 g(0.013 mol)固定,把反应温度、反应时间、硫酸二甲酯用量定为影响因素,选用 L₉(3⁴)正交表进行实验,其因素表见表 1。根据各水平的情况进行正交实验设计,实验结果见表 2。

表 1 正交实验因素表

Table 1 Orthogonal experimental factors

level	A	B	C
	T/°C	reaction time/h	{n[4,5-DNI]:n[(CH ₃) ₂ SO ₄]}
1	40~45	2	1:2
2	45~50	4	1:4
3	50~55	6	1:6

表 2 正交实验结果

Table 2 Orthogonal experimental results

No.	A	B	C	production/g	yield/%
1	A ₁	B ₁	C ₁	1.67	74.69
2	A ₁	B ₂	C ₂	1.74	77.89
3	A ₁	B ₃	C ₃	1.77	79.16
4	A ₂	B ₁	C ₂	1.70	76.03
5	A ₂	B ₂	C ₃	1.80	80.50
6	A ₂	B ₃	C ₁	1.78	79.61
7	A ₃	B ₁	C ₃	1.76	78.71
8	A ₃	B ₂	C ₁	1.70	76.03
9	A ₃	B ₃	C ₂	1.75	78.26
k ₁	1.73	1.71	1.72	Σ = 15.68	
k ₂	1.76	1.75	1.73		
k ₃	1.74	1.76	1.78		
R	0.03	0.05	0.06		

通过表 2 可以看出,以得率为指标,由各个因子的极差大小可知硫酸二甲酯用量对得率的影响最大,反应时间影响次之,反应温度影响最小。得到较优的工艺条件为 A₂B₂C₃,即温度为 45 ~ 50 °C,反应 4 h,4,5-二硝基咪唑和硫酸二甲酯的摩尔比为 1 : 6,得率为 80.50%。

3.4 酸性对比和热分解研究

4,5-二硝基咪唑易溶于水,溶于乙醚、丙酮等有机溶剂,显较强的酸性。在 25 °C,4,5-二硝基咪唑(浓度为 0.63 mol · L⁻¹的丙酮溶液)pH 值为 3.74。甲基化后得到 1-甲基-4,5-二硝基咪唑,它不易溶于水,溶于乙醚、丙酮等有机溶剂,其(浓度为 0.63 mol · L⁻¹丙酮溶液)pH 值为 6.77。对比二者可看出有效地降低了 4,5-二硝基咪唑的酸性。

采用 DSC204 型热分析仪,对 4,5-二硝基咪唑和 1-甲基-4,5-二硝基咪唑热稳定性进行测试,结果如图 1 所示。

从图 1 可看出,4,5-二硝基咪唑在 176 ~ 195 °C 有

一较强的吸热峰,峰值为 186 °C,这与其熔点 189 °C 基本吻合。在 210 ~ 300 °C 之间有一放热峰,峰值为 281 °C,说明它在 210 °C 就开始分解。1-甲基-4,5-二硝基咪唑在 60 ~ 85 °C 有一熔融峰,峰值为 77 °C,这与采用熔点测定仪测得的结果是一致的。在 256 ~ 299 °C 之间有一放热峰,峰值为 286 °C,说明它从 256 °C 才开始分解。

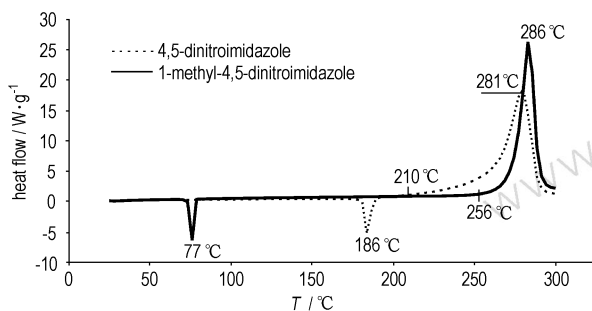


图1 4,5-二硝基咪唑和 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的 DSC 曲线
Fig.1 DSC curves of 4,5-dinitroimidazole and 1-methyl-4,5-dinitroimidazole

对比二者可知,甲基化后,不但其热稳定性有所提高(256 °C 才开始分解),而且熔融温度显著降低,这就使 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的熔铸性能大大改善。从 85 °C 到 256 °C 之间升温时 1-甲基-4,5-二硝基咪唑基本稳定,这也充分说明其具有良好的热稳定性。

4 结论

(1) 以咪唑为原料制得 1-甲基-4,5-二硝基咪唑,测得熔点为 77 °C,总得率为 62%。对产品的红外、元素分析、核磁共振氢谱、质谱检测结果分析证明为目标产品。

(2) 优化了 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的合成工艺,得到最佳工艺条件为: 温度 45 ~ 50 °C,反应 4 h, 4,5-二硝基咪唑和硫酸二甲酯的摩尔比为 1 : 6,得率为 80.5%。

Synthesis and Characterization of 1-Methyl-4,5-dinitroimidazole

SONG Lei, WANG Jian-long, LI Yong-xiang, WANG Xiao-jun, CAO Duan-lin

(Department of Chemical Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Taking imidazole as primary substance, 1-methyl-4,5-dinitroimidazole was synthesized in DMF by reaction of methyl sulfate ($(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$) with 4,5-dinitroimidazole obtained from nitration. Its structure was characterized by IR, elemental analysis, MS and ^1H NMR. The nitration mechanism of 4,5-dinitroimidazole was analyzed. Results show that the yield of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole is 62%, and its melting point is 77 °C. The optimum parameters are obtained: reaction temperature is 45 ~ 50 °C, and reaction time is 4 h, the molar ratio of 4,5-dinitroimidazole to $(\text{CH}_3)_2\text{SO}_4$ is 1 : 6. The pH value of 4,5-dinitroimidazole ($0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetone solution) is raised from 3.74 to 6.77 of 1-methyl-4,5-dinitroimidazole ($0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ acetone solution).

Key words: organic chemistry; 1-methyl-4,5-dinitroimidazole; insensitive explosive; synthesis

(3) 在 25 °C, pH 值由 4,5-二硝基咪唑 ($0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丙酮溶液) 的 3.74 升到 1-甲基-4,5-二硝基咪唑 ($0.63 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的丙酮溶液) 的 6.77,酸性显著降低。熔点从 4,5-二硝基咪唑的 189 °C 降低到 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的 77 °C。

参考文献:

- [1] 刘慧君,曹端林,李永祥,等. 2,4-DNI 的研究进展[J]. 含能材料, 2005,13(4): 269-272.
LIU Hui-jun, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Progress in 2,4-DNI [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 269-272.
- [2] Maxime D C, Celine Botta, Monique Gasquet, et al. Lowering of 5-nitroimidazole's mutagenicity: Towards optimal antiparasitic pharmacophore[J]. *European Journal of Medicinal Chemistry*, 2008, 11(7): 113-117.
- [3] 叶发青,陈莉,黄金敏,等. 1-(2'-溴乙基)-2-甲基-5-硝基咪唑工艺研究[J]. 精细化工, 2002, 19(4): 226-228.
YE Fa-qing, CHEN Li, HUANG Jin-min, et al. Synthesis of 1-(2'-ethyl bromide)-2-methyl-5-nitroimidazole [J]. *Fine Chemicals*, 2002, 19(4): 226-228.
- [4] Reddy Damavaru, 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 5 387 297[P], 1995.
- [5] 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, 2000: 393-400.
- [6] Novikov S S, Khmel' nitskii L I, Novikova T S, et al. Dinitroimidazole and derivatives[J]. *Chem Heterocycl Com pd (Engl Transl)*, 1979, 6(2): 614-617.
- [7] Bracuti A J. Molecular structure of a new potential propellant oxidizer 4,5-DNI[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1998, 28(5): 367-371.
- [8] 杨国臣,刘慧君,曹端林,等. 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, et al. Synthesis of 4,5-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 349-351.