

文章编号: 1006-9941(2013)01-0016-03

## 2,4,5-三硝基咪唑铵盐新法合成及性能

侯可辉, 刘祖亮, 张华燕, 成健

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

**摘要:** 设计了2,4,5-三硝基咪唑铵盐新的合成方法,以4-硝基咪唑为原料,经碘代、硝化得到2,4,5-三硝基咪唑,再与氨水成盐合成了目标化合物,总收率33.3%,并采用质谱、红外光谱等进行了结构表征。利用DSC和TG研究了2,4,5-三硝基咪唑铵盐的热性能,其溶解温度为254.52℃,分解温度为308.31℃,热重变化范围为203.6~399.9℃,总共失重94%。2,4,5-三硝基咪唑铵盐摩擦感度2%,撞击感度为18%,是一种低感炸药。

**关键词:** 有机化学; 含能材料; 2,4,5-三硝基咪唑; 热分解; 感度

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.004

### 1 引言

近年来,国内外学者对各种含能氮杂环类化合物的合成以及性能进行了一系列研究报道,相继合成出一系列含一个、两个或多个氮原子的五元氮杂环(三唑、四唑、呋唑)和六元氮杂环(三嗪、四嗪)化合物,其应用涉及到低特征信号推进剂、低残渣烟火药和新型高能钝感炸药等含能材料领域<sup>[1-2]</sup>。与传统含能材料相比,此类氮杂环含能材料具有更多高能N—N和C—N键及更大的环张力,尤其是在新型高能钝感炸药的应用上具有特殊的优势。其中,多硝基氮杂环化合物表现出优良的爆炸性能和对撞击、摩擦钝感的特性,因此多硝基氮杂环化合物的合成是近年高能材料的研究热点,已相继合成出一系列化合物如1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)、黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW, CL-20)。2007年, Gao Haixiang<sup>[3]</sup>等人通过理论计算研究表明,2,4,5-三硝基咪唑盐具有“高氮”阳离子,具有高的氢键键合能,生成焓高达616 kJ·mol<sup>-1</sup>,其密度、氧平衡和热稳定性都优于2,4,5-三硝基咪唑。

2,4,5-三硝基咪唑的合成主要有两种方法。第一

种方法<sup>[4]</sup>以2,4,5-三硝基咪唑为原料,在硝酸作用下,生成2,4,5-三硝基咪唑,该法收率低,副产物多。第二种方法<sup>[5]</sup>以2,4-二硝基咪唑为中间体,通过硝磺混酸硝化,生成2,4,5-三硝基咪唑,该法具有较高的收率,但是原料不易获得,且2,4-二硝基咪唑本身就是高能炸药<sup>[6]</sup>,以其为原料进行反应具有潜在的危险,不易进行大量生产。

为了克服上述缺点,本课题组设计了一种新的合成方法:以4-硝基咪唑为原料,经碘代<sup>[7]</sup>,制得中性中间体2,5-二碘代-4-硝基咪唑,再经硝解,得到2,4,5-三硝基咪唑,最后与氨水成盐,得到2,4,5-三硝基咪唑铵盐。

### 2 实验部分

#### 2.1 试剂与仪器

试剂:4-硝基咪唑,工业品;乙酸、碘化钾、发烟硝酸、浓硝酸、氨水等均为分析纯。

仪器:X-4熔点仪(温度未校正);Finnigan TSQ Quantum ultra AM型质谱仪(美国);岛津IRPrestige-21型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱仪;DSC823e差示扫描量热仪(瑞士);TGA/SDTA851e热分析仪(瑞士METTLER TOLED公司);HGZ型落锤仪(南京理工大学);MGY-1型摩擦感度仪(陕西应用物理化学研究所)。

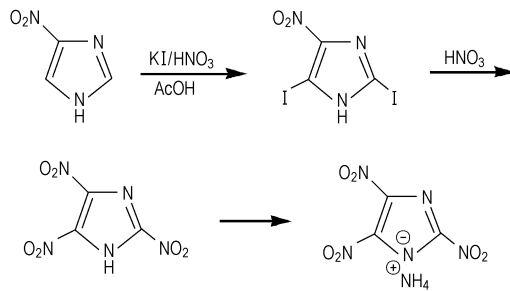
#### 2.2 实验原理

合成路线见Scheme 1。

收稿日期:2012-02-27;修回日期:2012-03-26

作者简介:侯可辉(1987-),男,博士研究生,主要从事含能化合物的合成。e-mail: dengxiaren@163.com

通讯联系人:刘祖亮(1951-),男,博士生导师,主要从事含能材料制备、配方与应用技术研究。e-mail: njustlz1723@hotmail.com



Scheme 1

## 2.3 实验步骤

### 2.3.1 2,5-二碘代-4-硝基咪唑的制备

将溶有 2.26 g (20 mmol) 4-硝基咪唑、20 mL 浓  $\text{HNO}_3$ 、15 mL 乙酸的混合溶液冷却到  $10\text{ }^\circ\text{C}$ ，分批加入 10.0 g (60 mmol) KI，控制温度不超过  $30\text{ }^\circ\text{C}$ ，加完后升温至  $120\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应 4 h，冷却，用氨水调节 pH 至 5.0~6.0，过滤，滤液用乙酸乙酯萃取，无水硫酸镁干燥，旋干，与滤饼合并，干燥，得 5.83 g 淡黄色固体，收率 79.9%，m. p.  $223\sim 225\text{ }^\circ\text{C}$ 。

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 1621 (NH 面内弯曲), 1533 ( $\text{NO}_2$ ), 1494, 1444, 1395, 1341 ( $\text{NO}_2$ ), 1291, 1250, 1184, 1044, 955, 851, 823, 754, 663, 644, 633, 586 (C—I), 573; MS (ESI): 364 (M—H)。

### 2.3.2 2,4,5-三硝基咪唑及其铵盐的制备

将 2,5-二碘代-4-硝基咪唑 1.00 g (2.7 mmol) 缓慢加入到 10 mL 发烟硝酸中，控制温度不超过  $5\text{ }^\circ\text{C}$ ，加完后搅拌反应 1 h，然后升温到  $100\text{ }^\circ\text{C}$ ，反应 2 h，冷却，倒入冰水中，用氨水调节 pH 到中性，乙酸乙酯萃取，无水硫酸镁干燥，旋干，用少量甲醇溶解，缓慢滴加氨水至强碱性，静置至固体析出，过滤得 0.25 g 黄色固体，收率 41.7%，m. p.  $249\sim 251\text{ }^\circ\text{C}$ 。

IR ( $\text{cm}^{-1}$ ): 3264 ( $\text{NH}_4$ ), 3042 ( $\text{NH}_4$ ), 1532 ( $\text{NO}_2$ ), 1406, 1312 ( $\text{NO}_2$ ), 1109, 1041, 828, 809, 869, 754, 715, 754, 699; MS (ESI): 202 (M— $\text{NH}_4$ )。

## 3 性能

### 3.1 热性能

在  $\text{N}_2$  流速为  $30.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ ，升温速率为  $20.0\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ，升温区间为  $50\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$  条件下测试 2,4,5-三硝基咪唑铵盐的 DSC 和 TG 曲线。DSC 测

试的样品量为 0.63 mg，TG 测试样品量为 0.5 mg，二者所用样品池分别为带盖铝坩埚和陶瓷坩埚。由图 1 可知：其 DSC 曲线上有两个明显的吸热放热峰， $254.52\text{ }^\circ\text{C}$  时为样品的熔解放热峰，对该峰积分可得它的熔化热为  $24\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ； $308.31\text{ }^\circ\text{C}$  时为样品的分解放热峰，分解热为  $68.97\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

TG 曲线表明，2,4,5-三硝基咪唑铵盐的热分解分为三个阶段：第一阶段为  $203.6\sim 248.4\text{ }^\circ\text{C}$ ，失重 25%；第二阶段为  $248.4\sim 308.3\text{ }^\circ\text{C}$ ，失重 60%；第三阶段为  $308.3\sim 399.9\text{ }^\circ\text{C}$ ，失重 9%，从开始分解到结束共失重 94%。

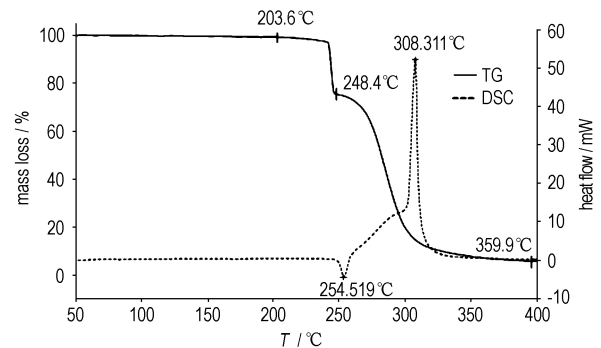


图 1 2,4,5-三硝基咪唑铵盐的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 1 TG and DSC curves of ammonium 2,4,5-trinitroimidazole

### 3.2 感度

根据 GJB772A—1997 标准中方法 601.1 和 602.1，对样品进行撞击感度和摩擦感度测试。撞击感度测试条件：试验用落锤 10 kg，落高 250 mm，样品重 50 mg，环境温度  $22\text{ }^\circ\text{C}$ ，环境湿度 61%。摩擦感度测试条件：摆锤重量 1.5 kg，摆角  $96^\circ$ ，表压 4.90 MPa，样品重 30 mg，环境温度  $24\text{ }^\circ\text{C}$ ，环境湿度 57%。测试结果为 2,4,5-三硝基咪唑铵盐撞击感度的爆炸概率为 18%，50 发置信区间为 (0.08, 0.28)；摩擦感度的爆炸概率为 2%，50 发置信区间为 (0.00, 0.11)。为了与其他单质炸药比较，表 1 同时给出了其它高能炸药的性。

由表 1 可以看出，2,4,5-三硝基咪唑铵盐的理论密度大于  $1.80\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ，爆炸性能接近 RDX，显著优于 TATB 和 TNT，接近 FOX-7 和 LLM-105；安全性能显著优于 RDX，与 TNT 相当。总体表明，2,4,5-三硝基咪唑铵盐的综合性能与 LLM-105 相当，是一种具有应用潜力的高能低感炸药。

表 1 2,4,5-三硝基咪唑铵盐与其它炸药的性能对比

Table 1 Comparison of performance of ammonium 2,4,5-trinitroimidazole with other important explosives

compounds	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$p/\text{GPa}$	friction sensitivity/%	impact sensitivity/%
ammonium 2,4,5-trinitroimidazole	1.81	8782	34.60	2	18
HMX	1.90	9040	39.49	100	100
RDX	1.77	8930	37.3	100	100
TNT	1.65	7000	20	17	0
TATB	1.79	7860	28.46	0	0
FOX-7 <sup>[8]</sup>	1.885	8870	34.0	0	0
LLM-105 <sup>[8]</sup>	1.913	8560	34.99	0	0

Note: The value of  $\rho$ ,  $D$  and  $p$  of ATNI were all predicted.

## 4 结 论

设计新方法合成出 2,4,5-三硝基咪唑铵盐,采用红外、质谱进行了结构表征;利用 DSC 和 TG 研究了其热分解,熔解温度为 254.52 °C,分解温度为 308.31 °C,总共失重 94%;撞击感度的爆炸概率为 18%,摩擦感度的爆炸概率为 2%,具有较优的安全性。综上所述,2,4,5-三硝基咪唑铵盐是一种具有应用潜力的高能低感炸药。

### 参考文献:

- [1] 阳世清,岳守体. 国外四嗞四唑类高氮含能材料研究进展[J]. 含能材料,2003,11(4): 231-235.  
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231-235.
- [2] 阳世清,徐松林,雷永鹏. 国外四嗞四唑类高氮含能材料研究进展[J]. 含能材料,2006,14(6): 475-484.  
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): 475-484.

- [3] Haixiang Gao, Chengfeng Ye, Om D Gupta, et al. 2,4,5-Trinitroimidazole-based energetic salts[J]. *Chem Eur J*, 2007, 13: 3853-3860.
- [4] Katritzky A R, Cundy D J, Chen J. Polyiodoimidazoles and their nitration products[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1993, 11: 345-352.
- [5] Cho J R, Kim K J, Cho S G, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI)[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2002, 39(1): 141-147.
- [6] Damavaru R, Jayasuriya K, Theodore V, et al. 2,4-Dinitroimidazole a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole: USP 5387297 [P], 1995.
- [7] Bhujanga R A, Gundu R C, Singh B B. Electrophilic iodination of 4-nitroimidazoles: A new high yielding method for the synthesis of 4-nitro-5-iodoimidazoles [J]. *Synthetic Communications*, 1994, 24(3): 353-366.
- [8] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏单质炸药[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 227-230.  
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 227-230.

## Synthesis and Performance of Ammonium 2,4,5-Trinitroimidazole

HOU Ke-hui, LIU Zu-liang, ZHANG Hua-yan, CHENG Jian

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

**Abstract:** Ammonium 2,4,5-trinitroimidazole was synthesized by a new method, using 4-nitroimidazole as primary materials, followed by iodination, nitration and salifying with ammonia in yield of 33.3%. The structure was confirmed by MS and IR. Thermal behavior of ammonium 2,4,5-trinitroimidazole was studied by DSC and TG, melting and decomposition temperatures are 254.52 °C and 308.31 °C, and the mass loss due to overall reaction (203.6-399.9 °C) is 94%. Friction and impact sensitivities are 2% and 18%, respectively, and it was a low sensitivity energetic materials.

**Key words:** organic chemistry; energetic materials; 2,4,5-trinitroimidazole; thermal behavior; sensitivity

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.004