

文章编号: 1006-9941(2013)02-0276-02

2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑的合成及热分解

贾凯, 刘祖亮, 侯可辉

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘要: 将 2-氨基-4-硝基咪唑和 2,4,6-三硝基氯苯缩合, 合成出耐热性能较好的 2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑, 收率 30.9%。用核磁共振、红外、质谱对其结构进行了结构表征, 并利用差示扫描量热仪(DSC)研究了 2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑的热分解情况, 分解温度为 285.92℃。

关键词: 有机化学; 含能化合物; 咪唑衍生物; 热分解

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.025

1 引言

硝基咪唑及其衍生物作为药物^[1]和钝感炸药^[2]被广泛研究, 如 2-硝基咪唑被用做合成麻醉剂的重要中间体^[3], 3-羟乙基-2,4-二硝基咪唑常用于治疗癌症的放射增感剂^[4], 4,5-二硝基咪唑^[5]、2,4,5-三硝基咪唑^[6]被用作钝感高能炸药。密度泛函理论(DFT)研究指出氨基硝基咪唑^[7]是一种潜在的高能钝感材料。由于氨基存在, 氨基硝基咪唑可以作为亲核试剂与其他物质发生缩合反应。2,4,6-三硝基氯苯^[8]因为其苯环上的氯原子受到苯环上三个硝基的影响而变得很活泼, 它很容易被其它亲核基团取代, 而且据文献^[9]报道在苯环上引入氨基可以增强硝基苯及其衍生物的耐热性。

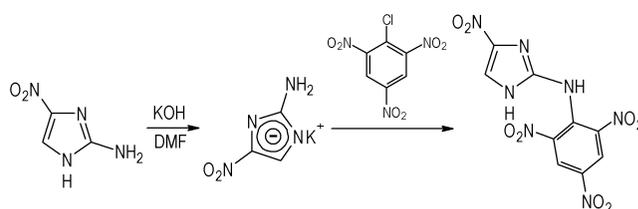
本研究参考 2-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑^[10]的合成, 用 2-氨基-4-硝基咪唑和 2,4,6-三硝基氯苯经缩合反应合成出比 2-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑耐热性能更好的新型含能材料 2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑(Scheme 1)。

2 试剂与仪器

试剂: 2,4,6-三硝基氯苯^[8], 2-氨基-4-硝基咪

唑^[10]自制; 二甲基甲酰胺(DMF), 氢氧化钾为分析纯。

仪器: Bruker-Avance DRX 500 MHz 核磁共振仪(瑞士); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪(美国); 岛津 IRPrestige-21 型傅立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 METTLER TOLED 公司)。



Scheme 1 Synthetic route of 2-(2',4',6'-trinitro)phenylamino-4-nitroimidazole

3 2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑合成

将 0.26 g (2.0 mmol) 2-氨基-4-硝基咪唑溶于 10 mL DMF, 加入 0.1 g KOH, 室温搅拌 1 h, 分批加入 0.5 g 2,4,6-三硝基氯苯(2.0 mmol), 搅拌 4 h, 倒入冰水中, 过滤, 干燥得 0.30 g 粗产品, 柱层析(EA/PE = 1:1)分离得到 0.21 g, 收率 30.9%, m. p. 285.92 °C (dec.)。¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 8.15 (s, 1H, C_{imid5}-H), 8.95 (s, 2H, C5-H), 10.68 (br, 1H, NH), 12.83 (br, 1H, NH imid); IR (cm⁻¹): 3372 (NH), 3264, 3167 C-H, 3082 (C-H), 1620 (NH 面内弯曲), 1538 (NO₂), 1493, 1338 (NO₂), 1303, 1183, 1098, 925, 854, 830, 813,

收稿日期: 2012-07-15; 修回日期: 2012-11-03

作者简介: 贾凯(1987-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能化合物的合成。e-mail: mr_kj@yahoo.cn

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: njstzlz723@hotmail.com

723, 681, 652; MS (ESI): 337.83 (M-H)。

4 热分解研究

在 N_2 流速为 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10.00 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为 $50 \sim 500 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下测试 2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑的 DSC 曲线, 结果如图 1 所示。从 DSC 曲线可以看出, 2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑在 $278.15 \sim 349.76 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间有一个大的放热峰, 峰值温度为 $285.92 \text{ }^\circ\text{C}$, 曲线积分计算得其分解热为 $329.93 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。与 2-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑 (dec. $244.86 \text{ }^\circ\text{C}$)^[10] 相比, 有更好的耐热性能和更高的分解放热量。

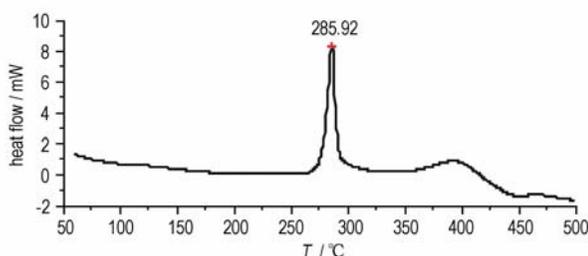


图 1 2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of 2-(2',4',6'-trinitro) phenylamino-4-nitroimidazole

5 结论

合成了 2-(2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑, 收率为 30.9%, 并用核磁共振、质谱、红外表征了其结构; 利用 DSC 研究了其热分解, 分解温度为 $285.92 \text{ }^\circ\text{C}$, 与 2-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑相比, 有更好的耐热性能。

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-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 269-272.
- [2] 杨威, 姬月萍. 多硝基咪唑及其衍生物的研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(5): 46-50.
YANG Wei, JI Yue-ping. Research progress on polynitroimidazoles and their derivatives[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2008, 31(5): 46-50.
- [3] 肖晴, 杨大成, 杨宇, 等. 2-硝基咪唑的合成工艺改进[J]. 中国医药工业杂志, 2001, 32(12): 557-558.
XIAO Qing, YANG Da-cheng, YANG Yu, et al. Improved synthesis of 2-nitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Pharmaceuticals*, 2001, 32(12): 557-558.
- [4] 何浩明. 甲硝唑合成工艺研究[J]. 中国医药工业杂志, 1989, 20(8): 337-338.
HE Hao-ming. Improved preparation of metronidazole[J]. *Chinese Journal of Pharmaceuticals*, 1989, 20(8): 337-338.
- [5] Gyeong S C, Young G C, Bang S P. A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole[J]. *Journal of Molecular Structure (Throchem)*, 1998, 432(1): 41-53.
- [6] Muthurajan H, Sivabalan R, Venkatesan N, et al. Proceedings of the fourth international high energy materials conference and exhibit [C] // India: HEMRL, 2003: 470.
- [7] Ravi P, Gore G M, Tewari S P, et al. A DFT study of aminonitroimidazoles[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18(2): 597-605.
- [8] 陈天云, 吕春绪, 姜广涛. 2,4,6-三硝基氯苯的合成研究[J]. 火炸药, 1997(2): 12-14.
CHEN Tian-yun, LU Chun-xu, JIANG Guang-tao. Synthetic study on 2,4,6-trinitro-chlorobenzene[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1997(2): 12-14.
- [9] Badgajar D M, Talawar M B, Sujata F, et al. Synthesis, characterization and evaluation of 1,2-bis(2,4,6-trinitrophenyl) hydrazine: A key precursor for the synthesis of high performance energetic materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 172(1): 276-279.
- [10] 侯可辉, 刘祖亮, 张华燕, 等. 2-氨基-4-硝基咪唑及其衍生物的合成及热分解研究[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 289-291.
HOU Ke-hui, LIU Zu-liang, ZHANG Hua-yan, et al. Synthesis and thermal behavior of 2-amino-4-nitroimidazole and its derivative[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 289-291.

Synthesis and Thermal Behavior of 2-(2,4,6-Trinitro) phenylamino-4-nitroimidazole

JIA Kai, LIU Zu-liang, HOU Ke-hui

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

Abstract: 2-(2',4',6'-trinitro) phenylamino-4-nitroimidazole was obtained by condensation of 2-amino-4-nitroimidazole with 2,4,6-trinitrochlorobenzene in yield of 30.9%. Its structure was characterized by ^1H NMR, MS and IR. And differential scanning calorimetry (DSC) was used to study the thermal behavior of 2-(2',4',6'-trinitro) phenylamino-4-nitroimidazole. The decomposition temperature was $285.92 \text{ }^\circ\text{C}$.

Key words: organic chemistry; energetic material; imidazole derivative; thermal behavior

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.025