

文章编号:1006-9941(2005)03-0141-03

## 由1,4-DNI热重排制备2,4-DNI的研究

刘慧君<sup>1,2</sup>, 杨林<sup>3</sup>, 曹端林<sup>1</sup>

(1. 中北大学化学工程系, 山西太原 030051;

(2. 雁北师范学院化学系, 山西大同 037000;

(3. 焦作大学生化与环境工程系, 河南焦作 454003)

**摘要:** 研究由1,4-二硝基咪唑在氯苯中经过热重排制备2,4-二硝基咪唑的工艺过程, 讨论了反应时间、反应温度对2,4-二硝基咪唑得率的影响, 得到较优的条件: 反应温度为125℃, 反应时间为3.5~4h, 得率95%。

**关键词:** 有机化学; 1,4-二硝基咪唑; 2,4-二硝基咪唑; 热重排

**中图分类号:** TJ55; O626.23

**文献标识码:** A

### 1 引言

上世纪末, 多硝基咪唑在含能材料领域受到重视, 如2,4-二硝基咪唑<sup>[1]</sup>, 4,5-二硝基咪唑<sup>[2]</sup>, 2,4,5-三硝基咪唑<sup>[3]</sup>等。2,4-二硝基咪唑(2,4-dinitroimidazole)简称2,4-DNI, 是含有两个C—NO<sub>2</sub>五元杂环化合物, 其热稳定性好、撞击感度低, 冲击波感度比一般的粘接炸药低(TATB为基的炸药例外), 能量是HMX的80%, 比TATB高20%, 接近RDX, 摩擦、撞击感度和TATB相近, 是高能不敏感单质炸药的候选物。

其首次由Lnacini et al<sup>[4]</sup>通过硝化2-硝基咪唑合成; 后来通过硝化4-硝基咪唑得到1,4-二硝基咪唑<sup>[1,5-7]</sup>(1,4-DNI), 1,4-二硝基咪唑再经过热重排获得2,4-DNI<sup>[1,8]</sup>, 此法生产成本低。本文研究了1,4-二硝基咪唑经过热重排获得2,4-DNI的工艺条件。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验仪器与试剂

**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, arx 400核磁共振仪, ZAB-HS质谱仪。

**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)。

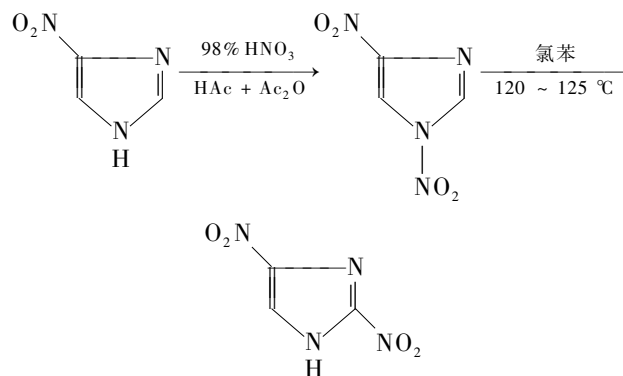
收稿日期:2004-12-01; 修回日期:2005-02-02

基金项目:省自然科学基金资助项目(2003-52364)

作者简介:刘慧君(1977-), 男, 硕士, 从事含能材料和精细化学品合成及应用研究。

e-mail: lhj\_1977\_student@sina.com

#### 2.2 实验原理



#### 2.3 实验步骤

##### 2.3.1 1,4-DNI的制备<sup>[1]</sup>

用60 ml冰醋酸把22.3 g 4-硝基咪唑溶解, 冷却到0℃, 在0℃滴加98% ( $\rho = 1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )的硝酸20 ml, 然后在5℃滴加乙酸酐30 ml, 反应2 h, 再升温至25℃反应8 h, 反应完后将反应液倾入冰水混合液中, 过滤, 干燥, 制得白色的1,4-DNI 26.1 g(以原料4-硝基咪唑计), 得率83%, 用甲醇重结晶, 精制得到1,4-DNI 25.80 g, 得率82%(以原料4-硝基咪唑计), 熔点91~92.5℃(文献值<sup>[1]</sup>91~92℃), MS(EI) m/z: 158(M<sup>+</sup>), 46(NO<sub>2</sub><sup>+</sup>), 30(NO<sup>+</sup>), <sup>1</sup>HNMR(CDCl<sub>3</sub>)  $\delta$  (ppm): 8.9(s, H, C<sup>2</sup>-H), 9.2(s, H, C<sup>5</sup>-H)。

##### 2.3.2 2,4-DNI的制备<sup>[8]</sup>

将15 g 1,4-DNI加到300 ml氯苯中, 并且加热升温到125℃, 在此温度下反应3.5~4 h, 并不断搅拌, 反应完后, 降温至室温, 过滤, 干燥, 得到2,4-DNI 14.5 g(以原料1,4-DNI计), 得率97%, 用甲醇重结晶, 精制得到2,4-DNI 14.3 g, 得率95%(以原料1,4-DNI计)熔点(分解点)265~270℃(文献值<sup>[1]</sup>264~

267 °C), MS(EI)  $m/z$ : 158 ( $M^+$ ), 46 ( $NO_2^+$ ), 30 ( $NO^+$ ),  $^1H$ NMR ( $CDCl_3$ )  $\delta$  (ppm):  $^1H$ NMR 8.5 (s, H, C<sup>5</sup>-H), 11.3 (s, H, N-H)。

### 3 结果与讨论

#### 3.1 1,4-二硝基咪唑的热稳定性的研究

用 DSC 204 型热分析仪(德国耐驰公司)对 1,4-二硝基咪唑的热稳定性进行了研究,样品量约 1.928 mg 左右,  $N_2$  流速  $20 \text{ ml} \cdot \text{min}^{-1}$ , 样品盘采用带盖的铝坩埚, 参比坩埚使用空坩埚, 温度范围: 室温 ~ 450 °C, 升温速率  $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ , 结果如图 1。

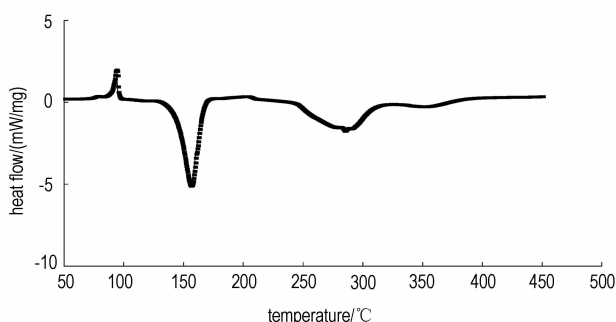


图 1 1,4-二硝基咪唑的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of 1,4-dinitroimidazole

从图 1 中可以看出, 曲线在 89.4 ~ 100 °C 之间有一个吸热峰, 该吸热峰的最高点 92 °C 是 1,4-二硝基咪唑的熔点, 与文献报道值相符<sup>[1]</sup>; 在 130 ~ 175 °C 之间有一个较大的放热峰, 这是由于其分解放热所致, 说明其热稳定性比较差; 在 247 ~ 317 °C 之间有一个较宽的放热峰, 这是由于 1,4-二硝基咪唑一次分解的碎片分解放热所致; 317 °C 以后, 燃烧完毕, 停止放热, 曲线重回到基线位置。对 1,4-二硝基咪唑热解曲线进行积分计算后得知它的熔化热为  $14.524 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 分解热  $151.111 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

#### 3.2 热重排温度对 2,4-二硝基咪唑转化率的影响

由于 1,4-二硝基咪唑及其衍生物中有一个  $N-NO_2$ , 一个  $C-NO_2$ ,  $N-NO_2$  的键能比  $C-NO_2$  小, 易于发生迁移或分解<sup>[7]</sup>。根据重排反应机理: 首先是 1 位上的硝基进行 1,5- $\sigma$  迁移, 即硝基从 1 位迁移到 5 位; 如果 C-2 位是 H, 硝基将继续进行 1,3- $\sigma$  迁移, 即硝基从 5 位迁移到 2 位。1,4-二硝基咪唑的 C-2 位上是 H, 所以 1 位上的硝基最终迁移到 C-2 位<sup>[8]</sup>。在热重排时间为 3.5 h, 15 g 1,4-DNI 和 300 ml 氯苯的条件下对温度进行单因素试验, 试验结果见表 1。从表 1 中可以看出, 2,4-二硝基咪唑的得率从 95 °C 开始随着温

度的升高而增大, 但是如果温度高于 130 °C, 达到其分解温度后, 其会进行热分解, 产生大量气体, 导致转化率降低。

表 1 转化温度对 2,4-二硝基咪唑得率的影响

Table 1 Influence of rearrangement temperature on yield of 2,4-dinitroimidazole

reaction temperature/°C	90	95	100	105	110	115	120	125	130	135
yield/%	0	15	31	46	63	74	83	97	86.4	70.4

#### 3.3 热重排时间对 2,4-二硝基咪唑转化率的影响

在热重排温度 125 °C, 15 g 1,4-DNI 和 300 ml 氯苯的条件下对时间进行单因素试验, 试验结果见表 2。由于 1,4-DNI 溶于热的氯苯, 而 2,4-DNI 不溶于热的氯苯, 在大约 1 h, 观察到有黄色固体出现, 并随着时间的延长固体越来越多, 当在 3.5 ~ 4 h, 固体物不再产生, 反应结束, 生成的 2,4-DNI 最多, 即转化率最高。

表 2 转化时间对 2,4-二硝基咪唑得率的影响

Table 2 Influence of rearrangement time on yield of 2,4-dinitroimidazole

reaction time/h	0.5	1	1.5	2	2.5	3	3.5	4	4.5	5
yield/%	0	5	20	50	73.5	93.5	97	96	95.8	95.4

### 4 结论

通过对反应时间、温度的研究, 得到了最佳的工艺条件是反应温度为 125 °C, 反应时间为 3.5 ~ 4 h。用氯苯作溶剂, 可以回收再利用。

#### 参考文献:

- [1] 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 [P]. USP 5387297, 1995.
- [2] Bracuti A J. Molecular structure of a new potential propellant oxidizer 4,5-dinitroimidazole(4,5-DNI) [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1998, 28(5): 367-371.
- [3] Jin Rai Cho, Soo Gyeong Cho, Kwang Joo Kim, et al. A candidate of new insensitive high explosive MTNI [A]. *Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium [C]*, Enschede. 2000. 393-400.
- [4] Lancini G C, Maggi N, Sensi P. Synthesis of some derivatives of 2-nitroimidazole with potential anti-trichomonas activity [J]. *Ed. Sci.*, 1963, 18(3): 390-396.
- [5] Григорьева В Н, Фасхов Р Х, Гафаров А Н, И Т. Д. СПОСОВ ПОЛЧЕНИЯ 1,4-ДИНИТРОИМИ-ДАВОЛОВ [P]. SU: 1416488, 1984.

- [6] Jerzy Suwinski, Ewa Salwinska. Nitroimidazoles, part IX some reactions of 1,4-DNIs[J]. *Pol. J. Chem.*, 1987, 61(7-12): 613-920. *Aust. J. Chem.*, 1989, 42(8): 1281-1289.
- [7] Ross Grimmer M, Sio-Tiok Hua, Kuei-Choo Chang, et al. 1,4-Dinitroimidazole and derivatives: Structure and thermal rearrangement[J]. [8] Sharni G P, Fassakhov R Kh, Orlov P P. 2,4(5)-Dinitroimidazole [P]. USSR: 458553, 1975.

## Preparation of 2,4-Dinitroimidazole by Thermal Rearrangement of 1,4-DNI

LIU Hui-jun<sup>1,2</sup>, YANG Lin<sup>3</sup>, CAO Duan-lin<sup>1</sup>

(1. Department of Chemistry and Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China;

2. Department of Chemistry, Education University of Yanbei, Datong 037009, China;

3. Department of Biologic-Chemistry and Environment-Engineering, Jiaozuo University of China, Jiaozuo 454003, China)

**Abstract:** The thermal decomposition of 1,4-dinitroimidazole was measured by DSC. Based on experiments, this paper studied the thermal rearrangement process for preparing 2,4-dinitroimidazole from 1,4-dinitroimidazole. The influences of reaction temperature and reaction time on the yield of 2,4-dinitroimidazole were discussed. An optional production condition was obtained by the experiments; reaction temperature 125 °C, reaction time 3.5 ~ 4 h, yield 95%.

**Key words:** organic chemistry; 1,4-dinitroimidazole; 2,4-dinitroimidazole; thermal rearrangement

### 《含能材料》2004年第6期被EI收录论文

题名	第一作者	出版年卷期页
Effect of superfine composite transition metal oxide on thermal decomposition of ammonium perchlorate	CHEN Ai-si	(2004)12-06-0321-05
Control of crystallization process for potassium picrate	WANG Zhi-xin	(2004)12-06-0326-03
Study on attenuation of detonator shock wave in PMMA	HAN Xiu-feng	(2004)12-06-0329-04
Effects of coating methods on PBX-RDX impact sensitivity	LU Ming	(2004)12-06-0333-05
Comparative study on mechanical properties of two kinds of JOB-9003 shaped separately by isostatic liquid pressing and mould pressing	WEN Mao-ping	(2004)12-06-0338-04
Calculation study on ignition of boron particle of ducted rocket secondary chamber	HU Jian-xin	(2004)12-06-0342-04
Composition analysis on deterioration of electric match charge in storage	TU Xiao-zhen	(2004)12-06-0346-04
Preparation and characterization of ultrafine HMX particles	YANG Guang-cheng	(2004)12-06-0350-03
Effect of chemical composition of wastewater on the TNT degradation with O <sub>3</sub> /H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	WU Yao-guo	(2004)12-06-0353-05
Experimental study on compressive fatigue of PBX	LAN Lin-gang	(2004)12-06-0358-03
Thermal decomposition kinetics of mixture of AN and NaNO <sub>3</sub>	GUO Zi-ru	(2004)12-06-0361-03
Determination of sensitivity of plastic explosive containing insensitive explosives	Oraechowski Andraej	(2004)12-06-0364-04
Study on environmental friendly composition for green flare	TANG Gui-lin	(2004)12-06-0368-03
Research and development of insensitive solid propellants	ZHANG Qiong-fang	(2004)12-06-0371-05
Progress in gas generating pyrotechnic composition	WANG Hong-she	(2004)12-06-0376-04
Review on non-explosive and irrestorable ammonium nitrate	SHEN Li-jin	(2004)12-06-0381-04