

文章编号:1006-9941(2005)04-0269-04

2,4-DNI 的研究进展

刘慧君^{1,2}, 曹端林¹, 李永祥¹, 王建龙¹

(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 037009)

摘要:综述了高能不敏感单质炸药——2,4-二硝基咪唑的两种合成方法: 2-硝基咪唑硝化法、1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)的热重排法; 详细介绍了其热分解性能、晶体结构特征、爆炸性能、摩擦感度、撞击感度等方面的性能; 简述了其在合成和含能材料方面的应用前景。

关键词: 有机化学; 含能材料; 2,4-硝基咪唑(2,4-DNI); 合成方法; 不敏感单质炸药; 综述

中图分类号: TJ55; O621

文献标识码: A

1 引言

目前,不敏感单质炸药是炸药合成领域重要的研究方向之一^[1]。2,4-二硝基咪唑(2,4-dinitroimidazole 2,4-DNI), Dr. Damavarpu^[2]首次发现它的能量比TATB高30%,摩擦感度、撞击感度、爆发点、真空热稳定性优于RDX和HMX,此优点被发现以后,2,4-DNI在含能材料领域即被广泛研究,俄罗斯、韩国、日本、印度、澳大利亚等国都对它的爆炸性能进行了研究,而美国对此研究处于领先地位。

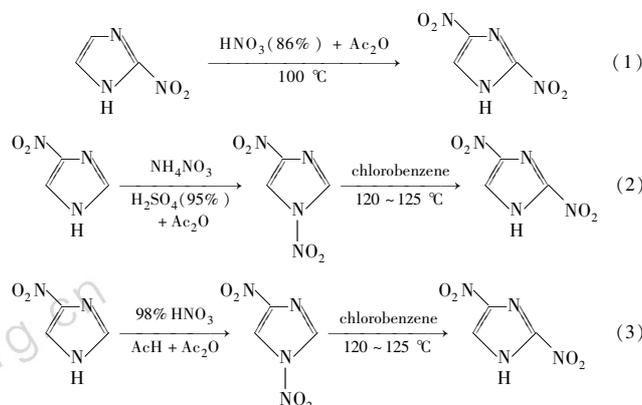
硝基咪唑及其衍生物一直作为药物被广泛研究,如2-硝基咪唑,4(5)-硝基咪唑;直到1993年发现2,4-DNI是一种很好的不敏感炸药,并且具有很好的推进能力,硝基咪唑在炸药领域才受到重视,如2,4-二硝基咪唑,4,5-二硝基咪唑^[3],2,4,5-三硝基咪唑^[4]等。本文主要对2,4-DNI的研究进展作一论述。

2 合成工艺路线

2,4-DNI是咪唑的2位和4位氢被硝基取代的一种硝基五元杂环化合物,有芳香性。到目前为止,2,4-DNI有两种合成工艺路线:一种是2-硝基咪唑硝化法,另一种是1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)的热重排法。

2-硝基咪唑硝化法:意大利米兰 Lepetits. P. A 实验室的 Lancici 等人^[5]在1963年首次采用2-硝基咪唑硝化法合成2,4-DNI。具体的工艺路线是将2-硝基咪唑加到0℃的硝酸(86%)和乙酸酐混合液中,然后升

温至100℃反应2h,再升温至115℃反应30min,反应完后,将反应液冷却至室温,然后倾入冰水混合液中,并用乙酸乙酯萃取,获得2,4-二硝基咪唑,得率56%,合成路线见式(1)。由于2-硝基咪唑的价格昂贵,反应生成的副产物比较多,而且纯度低,得率低,因此这种方法很难工业化。



1,4-DNI的热重排法:通过中间体1,4-DNI经过热重排得到2,4-二硝基咪唑。合成1,4-DNI的方法主要有以下几种。

1983年前苏联 Grigoreva Valentina N 等人^[6]将4-硝基咪唑,95%的硫酸和乙酸酐混合,升温至35~40℃,在此温度下反应3h,再降温到10~15℃后加硝酸铵,加完后升温至35~40℃,并在此温度下反应3h,反应完后将反应液冷却至室温,然后将其倾入到冰水混合液中,用溶剂1,2-二氯乙烷萃取,蒸馏溶剂,得到固体,干燥,获得1,4(5)-DNI,最高得率83%,合成路线见式(2)。此工艺的条件比较苛刻,加入硝酸铵易于成团,反应不易控制,容易发生冲料的危险。

1987年波兰格利维茨西里西亚技术大学有机

收稿日期:2004-10-18;修回日期:2005-01-31

基金项目:山西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的研究。e-mail:lhj_1977_student@sina.com

化学技术研究院的 Jerzy Suwinski 等人^[7]把 4-硝基咪唑加入到冰醋酸中,然后滴加发烟硝酸,加完后再加乙酸酐,此时反应温度会上升到 40~45℃,在此温度下持续反应 1 h,把反应液冲到冰水混合液中,过滤,用氯乙烯提纯,得率为 88%。

1989 年新西兰达尼丁的 OTAGO 大学化学系 M. Ross Grimmitt 等人^[8]将 4-硝基咪唑加入到冰醋酸中,然后滴加硝酸($\rho = 1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),滴完后温度上升到 50℃,冷却并加乙酸酐,加完后再反应 1 h,最后把反应液冲到冰水混合液中,用二氯甲烷萃取,得率 85%。

1995 年 Reddy Damavarpu 等人^[2]受美国陆军机要处委托,在 Jerzy Suwinski 和 M. Ross Grimmitt 合成方法的基础对工艺进行了改进,用冰醋酸把 4-硝基咪唑溶解,冷却到 0℃,滴加 98% ($\rho = 1.52 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 的硝酸,然后在 5℃滴加乙酸酐,并在此温度下反应 2 h,再升温至 25℃,并在此温度下反应 8 h,反应完后将反应液倾入冰水混合液中,过滤,干燥,1,4-DNI 得率 83%,合成路线见式(3)。此工艺原料便宜,操作简单,能量损耗低,纯度和得率高,目前国外均采用此方法小批量生产。

热重排有两种方式,一种是溶剂热重排法,另一种是微波重排法。将 1,4-DNI 加到氯苯中,并且加热到 120~125℃,并在此温度反应 3~4 h,经重排得 2,4-DNI^[9],2004 年 Bhaumik K^[10]等人通过微波加热的方式,将 1,4(5)-DNI 热重排得 2,4-DNI,这种方法取代溶剂,加热均匀,转化率高,但目前这种方法主要用于实验室小试制备 2,4-DNI,工业化还需进一步研究。

到目前为止,制备 2,4-DNI 一般采用将 1,4(5)-DNI 经过热氯苯溶液、热重排的工艺路线,由于此合成路线原料易得,价格低廉,适合工业化生产,美国现已实现小规模生产^[2]。

3 性 能

2,4-DNI 是一种黄色固体物质,有无定型和晶体两种状态^[2],不溶于一般的溶剂,如水、甲醇等,分子量为 158.1,爆速 $8.13 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 28.1 GPa,其感度和安定性与 TATB 接近;美国陆军军械所研究发展工程中心的 Vladimiroff T. 等人^[11]认为咪唑随着被硝基取代其酸性逐渐增强,碱性逐渐减弱,酸性较强。其它的一些性质见表 1。

美国陆军军械研究发展中心 Leanne Minier 等人^[12]用可同时进行热重分析的质普仪(STMBMS)对 2,4-DNI 的固相热分解进行了研究,认为 2,4-DNI

热分解的温度范围为 200~255℃;用同位素示踪法对 2,4-DNI 分解产物进行了研究,得到的主要是 NO、HNCO、CO₂、H₂O、CO、NHC 等小分子气体产物和极其少量的固体产物(未分解的 2,4-DNI);并且提出了 2,4-DNI 的固相热分解机理;对诱导期进行动力学分析得到 $E_a = (11.2 \pm 0.17) \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\log(A) = 16.3 \pm 0.3$,诱导期为 1×10^6 年。Behrens 等人^[13]对 2,4-DNI 固相热分解的物理和化学过程进行研究,并建立了 2,4-DNI 固相热分解的数学模型。

Reddy Damavarpu 等人^[2]对 2,4-DNI 的撞击感度和摩擦感度进行了研究,用 2.5 kg 落锤,在 50,60,70,80,90,120,150,200 cm 落高下测试 2,4-DNI 撞击感度,8 次试验都未发生爆炸,从表 2 可以看出 2,4-DNI 的撞击感度和摩擦感度比 HMX、RDX、TNT 都低。

表 1 2,4-DNI 与 TNAZ、CL-20、HMX、RDX、TNT 物理化学性能的对比^[14]

Table 1 Comparison of physico-chemical properties of 2,4-DNI and TNAZ, CL-20, HMX, RDX, TNT

compound	2,4-DNI	TNAZ	CL-20	HMX	RDX	TNT
$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.770	1.84	2.04	1.96	1.82	1.64
$T_m/^\circ\text{C}$	277.9	101	247	>240	204	80.8
$T_d/^\circ\text{C}$	>200	>240	213	>240	204	300
$\Delta H_f/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	290	280	1049	353	416	185
$Q/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	4000	1900	2200	5711	5757	3335
$O_v/\%$	-30.4	-16.7	-10.9	-21.6	-21.6	-73.5

表 2 2,4-DNI 与 HMX、RDX、TNT 的威力、撞击、摩擦感度的比较^[2]

Table 2 Comparison of power, impact and friction sensitivity of 2,4-DNI and HMX, RDX, TNT

compound	impact sensitivity /cm	friction sensitivity /kg	power (comparison with HMX)
HMX	25	10	1.0
RDX	30		0.9
TNT	65	6	0.6
2,4-DNI	>100	14	0.8

美国劳伦斯利弗莫尔国家研究所的 P. A. Urtiew 等人^[15]在 1995 年通过冲击小隔板实验对 2,4-DNI 冲击波感度进行了研究,在 6 GPa 的冲击压力下才发生爆轰,认为其冲击感度与以 TATB 为基的炸药相似。

美国洛斯阿拉莫斯国家实验室的 L. G. Hill 等人^[16]认为 2,4-DNI 的爆轰速度为 $7.8 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,并且它的金属盐的推进能力很强。美国陆军军械研究发展中心 A. J. Bracuti^[17]用单晶 X 衍射对 2,4-DNI 的晶体结构进行了研究,认为是斜方晶系,晶胞参数 $a = 1.0127(2) \text{ nm}$, $b = 1.8497(2) \text{ nm}$, $c = 0.63337(2) \text{ nm}$,

$Z = 8$, 密度 $1.770 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 并且存在着较强的氢键。

4 应用

一方面, 2,4-DNI 的酸性较强, 可与氨或铅化合生成盐^[18], 用醚或醚和乙醇的混合液将 2,4-DNI 溶解, 然后通入氨气, 反应过程中出现固体沉淀, 反应完后, 过滤, 用丙酮或乙酸乙酯重结晶, 得到它的铵盐, 其盐与其他炸药混合, 生成低共融混合物, 可以提高炸药的性; 它可以与碱性较强的炸药 (例如 DNAZ, $pK_b = 6.5$) 反应得到含能盐^[19]。

另一方面它具有低的感度, 可以作为 TNAZ 的添加剂^[19], 使 TNAZ 的熔点明显降低, 熔铸成型更加容易。

Jin Rai Cho 等人^[4]将 2,4-DNI 经过硝化合成 2,4,5-TNI, 然后将其制成钾盐, 将其钾盐和 CH_2N_2 反应得到 MTNI (1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole), MTNI 的爆炸性能与 RDX 相当, 感度低, 熔点低, 韩国国防开发局认为将可代替 TNT。此外用它作为原料, 可以合成炸药 FDIA (1-fluoro-2,4-dinitroimidazole), NTDNIA (*N*-(2-nitroimidazo-2,4-dinitroimidazole), PTIA (1-picryl-2,4,5-trinitroimidazole)^[21]。

5 结论

2,4-DNI 比 RDX 和 HMX 更稳定, 能量是 HMX 的 80%, 接近于 RDX 的能量, 能量大大高于 TATB; 感度与 TATB 相近, 是 TATB 的候选代替品。采用 4-硝基咪唑为原料, 通过硝化合成 2,4-DNI, 成本较低, 随着对其合成工艺不断改进, 成本一定会大大降低, 再加上其优越的性能, 2,4-DNI 在含能材料中的应用前景将十分广阔。

参考文献:

- [1] 高桂萍. 钝感弹药及安全可靠起爆新技术[J]. 火炸药学报, 1999, (2): 63-66.
- [2] 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 5 387 297.
- [3] Bracuti A J. Molecular structure of a new potential propellant oxidizer 4,5-dinitroimidazole (45DNI) [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1998, 28(5): 367-371.
- [4] 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], 2000. 393-400.
- [5] Lancini G C, Maggi N, Sensi P. Synthesis of some derivatives of 2-nitroimidazole with potential anti-trichomonas activity[J]. *Ed Sci*, 1963, 18: 390-396.
- [6] Grigoreva Valentina N, Fassakhov Rafael KH, Gafarow Ajrat N, et al. Method of Producing 1,4-Dinitroimidazoles[P]. Su 1416488, 1988.
- [7] Jerzy Suwinski, Ewa Salwinska. Nitroimidazoles, part IX some reactions of 1,4-DNI's[J]. *Pol J Chem*, 1987, 61(7-12): 613-920.
- [8] 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.
- [9] Sharni G P, Fassakhov R Kh, Orlov P P. 2,4(5)-Dinitroimidazole [P]. USSR 458553, 1975.
- [10] Bhaumik K, Akamanchi K G. 2,4-dinitroimidazole; Microwave assisted synthesis and use in synthesis of 2,3-dihydro-6-nitroimidazo[2,1-b]oxazole analogues with antimycobacterial activity [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2004, (1): 51-55.
- [11] Vladimiroff T. Acidity and basicity of nitro substituted imidazoles-technical rept [R]. ADA 2939969, 1995.
- [12] Minier L, Behrens R Fr, Bulu su S. Solid-phase thermal decomposition of 2,4-dinitroimidazole [R]. DE 96003235, 1996.
- [13] Behrens R, Minier L Bulusu. Coupling experimental data and a prototype model to probe the physical and chemical processes of 2,4-dinitroimidazole solid-phase thermal decomposition [R]. DE 98051315, 1998.
- [14] Behrens R, Land T A, Bulusu S. Decomposition, combustion and detonation chemistey of energetic materials[A]. 30th JANNAF Combustion Meeting [C], Materials Research Society, Boston, Mass, 1996, vol. 418:111-117.
- [15] Urtiew P A, Tarver C M, Simpson R L. Shock initiation of 2,4-dinitroimidazole [R]. DE 95017876, 1995.
- [16] Hill L G, Seitz W L, Kramer J F, et al. Wedge test data for three new explosives: LAX112, 2,4-DNI and TNAZ [R]. DE 95016935, 1995.
- [17] Bracuti A J. Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole[J]. *Journal of Chemical Crystallography*. 1995, 25: 625.
- [18] Mary M Stinecipher, Michael D Coburn. Ammonium nitrate explosive systems[P]. USP 4300962, 1993.
- [19] 李洪珍, 舒远杰, 黄奕刚. 3,3-二硝基氮杂环丁烷和 1,1'-亚甲基双(3,3-二硝基-1-氮杂环丁烷)的合成研究[J]. *有机化学*, 2004, 24(7): 775-777.
- [20] 张光全. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ) 的工业合成现状及其应用进展[J]. *含能材料*, 2002, 12(4): 174-177.
- [21] Laali K K, Tanaka M, ForoHar F, et al. Facile one-pot fluorination of polycyclic aromatic hydrocarbons (PAHs) with *N*-fluoro-2,4-dinitroimidazole; scope and limitation[J]. *J Fluor Chem*, 1998, 91: 185-190.

Progress in 2,4-Dinitroimidazole

LIU Hui-jun^{1,2}, CAO Duan-lin¹, LI Yong-xiang¹, WANG Jian-long¹

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

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

Abstract: A high insensitive explosive compound, 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI) synthesized by nitrating 2-nitroimidazole and thermal rearrangement of 1,4-dinitroimidazole, is reviewed. The properties of 2,4-DNI, such as thermal decomposition, crystallization characteristics, explosion performance, friction sensitivity and impact sensitivity are summarized.

Key words: organic chemistry; energetic material; 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI); synthesis; insensitive explosive compound; review



吕春绪教授到日本出席国际会议并进行访问讲学

应日本火药学会主席 Ogawa 教授与日本大赛璐(Daicel)化学工业株式会社社长宫崎铁三的邀请,我国含能材料领域著名学者与专家、中国民爆学会主任、中国民爆行业协会副理事长、南京理工大学教授吕春绪先生于 2005 年 5 月 25 至 31 日参加了日本第二届含能材料及应用国际会议(The 2nd international Symposium on Energetic Materials and their Applications, ISEMA2005),并访问了日本大赛璐化学工业株式会社播磨工厂。

日本第二届含能材料及其应用国际会议由日本火药学会主办。日本火药学会会长、日本横滨国立大学 Ogawa 教授担任会议主席并主持会议。来自中国,台湾,韩国,印度,捷克,俄罗斯,泰国,比利时,以色列,伊朗,法国,美国,英国,日本等 15 个国家和地区共 100 多人参加了会议,发表了 78 篇论文。会议邀请五位国际上享有盛名的炸药专家作了重要报告。吕春绪教授作为其中之一,即是 Ogawa 教授的特邀嘉宾参加了会议,并在大会上用英语作了《膨化硝酸铵炸药理论研究》专题报告。

吕春绪教授首先介绍了高性能、低能耗、低成本、高安全并拥有中国人自己知识产权的膨化硝酸铵炸药的情况,详细介绍在中国大西北建立的海西东诺膨化炸药生产线的先进性和创新性,特别阐述了膨化硝酸铵炸药自敏化理论的形成与发展,微气泡的分布规律,自敏化理论的实验验证等。讲学过程中,双方还就长储安全性、雷管感度及吸湿性等进行了热烈讨论。日本著名火药专家吉田忠雄教授主持演讲,并向参会者介绍了吕春绪教授取得的卓越的科研成果。吕春绪教授近一个小时的成功演讲,以及他在膨化硝酸铵炸药领域深入、系统的理论研究成果,受到与会者极大的关注与高度评价。本次会议与同期举办的日本火药学会春季发表会的参加人员一同聚会,增加了各国研究者的相互了解和交流。

期间,吕春绪教授应邀参观了日本著名的大赛璐(Daicel)化学工业株式会社属下播磨工厂,听取水野雅彦厂长介绍了该厂发展历史和生产现状,并参观了厂方安全气囊用气体发生器最新的生产线和点火器、传火器、气体发生剂生产车间。在 Daicel,吕春绪教授还作了题为《含能材料制备和应用》讲演。他系统讲述了工业耐热 PBX、液体炸药、膨化硝酸铵炸药的理论与制造工艺及应用,还详尽回答了日方工程技术人员提出的各种理论与技术问题。吕春绪教授的讲演使与会者了解到含能材料制备及应用有关领域前沿水平的理论与应用研究状况,其学识与研究成就深受日方工程技术人员的钦佩。

大赛璐化学工业株式会社是日本综合性大型化工企业,主要生产有机合成品、精细化学品、医药中间体以及汽车安全气囊用气体发生器等,世界许多国家与地区都有其分部与属厂,2004 年销售额与利润分别折合人民币 234 亿元与 19 亿元。吕春绪教授的成功访问促进了南京理工大学、民爆所、中国民爆学会与日本学术界同行之间的交流,展示了我国在民用炸药领域的研究开发水平。

(部分资料由日本东京消防研究所李新蕊、日本 Daicel 化学有限公司吴建洲提供)

南京理工大学化工学院金序兰、钱华供稿