

文章编号: 1006-9941(2006)05-0349-03

4,5-二硝基咪唑的制备

杨国臣¹, 刘慧君¹, 曹端林²

(1. 山西大同大学化学与生命科学学院, 山西 大同 037009;

2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 以咪唑为原料, 混酸为硝化剂, 通氮气条件下, 采用正加法、二次加料的方式: 先滴加混酸(发烟硫酸 20% 和硝酸 98%), 硝化硫酸咪唑盐; 再在反应液中滴加硝酸 98% 反应, 合成出 4,5-二硝基咪唑。对第二次反应所用的硝酸(98%)量、反应温度和反应时间进行了试验, 得到了较佳的实验条件: 第二次硝酸滴加量为 1.6 mol (咪唑为 1 mol), 反应温度为 90~95 °C, 反应时间为 5~5.5 h。

关键词: 有机化学; 4,5-硝基咪唑; 硝化; 含能化合物

中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

1 引言

20 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^[1-3], 4,5-二硝基咪唑^[4], 2,4,5-三硝基咪唑^[5] 等。4,5-二硝基咪唑(4,5-dinitroimidazole) 简称 4,5-DNI, 是含有两个 C—NO₂ 五员杂环化合物, 在含能材料用作推进剂^[2]。

1979 年, Novikov S S 等人^[6] 通过硝化 4-硝基咪唑首次合成出 4,5-二硝基咪唑; 其随后的研究均以价格昂贵的 4-硝基咪唑为原料。以价格低廉的咪唑为原料,

制备 4,5-二硝基咪唑尚未见报道。为此, 本研究以咪唑为原料, 一次制备出 4,5-二硝基咪唑。

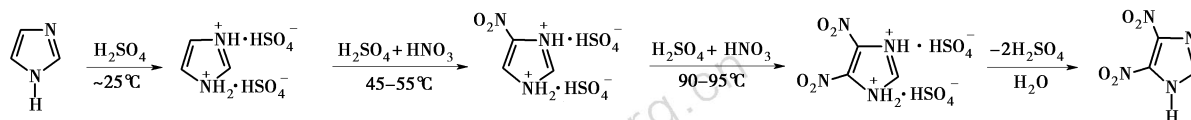
2 实验部分

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, arx400 核磁共振仪, ZAB-HS 质谱仪。

试剂: 咪唑(工业品含量 98%), 20% 发烟硫酸(工业品), 98% 的浓硫酸(分析纯), 98% 硝酸(工业品)。

2.2 实验原理



2.3 实验步骤

2.3.1 硝硫混酸的制备

将 40 mL 20% 的发烟硫酸加入到 250 mL 的四口烧瓶, 然后用冰水浴冷却, 在温度不超过 50 °C 的条件下滴加 12.8 mL 98% 的硝酸, 并且不断的搅拌。

2.3.2 咪唑硫酸盐的制备

在 250 mL 的四口圆底烧瓶中加入浓硫酸 22 mL (98%), 在 25 °C 以下慢慢加入咪唑 13.6 g (0.2 mol), 并不断搅拌, 加完后搅拌 30 min, 制得硫酸咪唑盐溶液。

2.3.3 4,5-二硝基咪唑的制备

将装有上述配置的硫酸咪唑盐溶液的四口烧瓶,

用油浴加热升温到 45~55 °C, 通氮气, 滴加硝硫混酸, 在 2~2.5 h 内加完, 恒温反应 2 h^[7], 用油浴加热升温 90~95 °C, 再滴加浓硝酸(98%) 17.1 mL, 在此温度下恒温反应 5~5.5 h, 冷却, 将反应液倒入装有 1000 g 冰的烧杯中, 不断搅拌。然后用氯仿进行萃取, 将萃取液进行减压蒸馏得到黄色固体物质 28.25 g, 熔点为 187~189 °C, 用水重结晶得 27 g, 熔点为 188~189 °C (文献值^[7] 187~189 °C)。MS(EI) *m/z*: 158(M⁺), 46(NO₂⁺), 30(NO⁺), ¹H NMR(CDCl₃) δ(ppm): ¹H NMR 8.9(s, H, C²-H), 11.3(s, H, N-H)^[6]。

3 结果与讨论

3.1 加料方式对咪唑的硝化产物影响

在用混酸硝化咪唑时, 不同的加料方式, 会得到不

收稿日期: 2006-03-07; 修回日期: 2006-08-07

基金项目: 山西大同大学青年基金资助(2006714)

作者简介: 杨国臣(1957-), 男, 在读研究生, 高级实验师, 主要从事化学基础实验的研究。e-mail: ygc868458@sohu.com

同的产物。咪唑的1位、4位、5位的氢都可以直接被硝基取代,咪唑在被混酸硝化时可能有四种生成物,4-硝基咪唑、5-硝基咪唑、4,5-二硝基咪唑和1,4,5-三硝基咪唑。采用正加法的加料方式,两次加入发烟硝酸,第一次加入发烟硝酸,硝化得到4-硝基咪唑或5-硝基咪唑,第二次加入发烟硝酸,生成的4-硝基咪唑或5-硝基咪唑进一步硝化成4,5-二硝基咪唑,如果采用反加法的加料方式,由于硝酰正离子的浓度始终大于咪唑的浓度,三取代会不可避免的发生。

3.2 硝硫混酸硝化咪唑的选择性

咪唑属于氮杂环胺类,由于环上有两个氮原子,一个参与共轭,使咪唑显酸性,一个不参与共轭,使咪唑显碱性^[8]。咪唑的 $pK_a = 7.1$,在酸性条件下,咪唑易于成盐。在用混酸进行硝化反应时,硝基可以进攻C-2、C-4或C-5位。周政等^[9]认为,亲电试剂在C-4、C-5位的进攻优先于C-2位,因为咪唑环上存在亚胺,使咪唑的 α 位即C-2位失去了活性,很难在此位置上发生亲电取代。硝化咪唑分四步:第一,咪唑和浓硫酸进行酸碱反应,生成二硫酸咪唑盐;第二,硝酰正离子和二硫酸咪唑盐发生亲电取代反应,生成二硫酸4-硝基咪唑和二硫酸5-硝基咪唑盐;第三,硝酰正离子和二硫酸4-硝基咪唑、二硫酸5-硝基咪唑盐发生亲电取代反应,生成二硫酸4,5-硝基咪唑盐;第四,二硫酸4,5-硝基咪唑盐和水反应,失去两分子的硫酸,生成4,5-硝基咪唑。

3.3 发烟硝酸第二次加入量对4,5-DNI得率的影响

第一次配制的混酸把咪唑硝化成4-硝基咪唑或5-硝基咪唑,反应完后混合液中有大量的硫酸,在滴加发烟硝酸,生成的4-硝基咪唑或5-硝基咪唑继续被硝化成产物。在反应时间为5.5 h,反应温度为90~95℃的条件下,对二次硝化发烟硝酸的用量进行了实验,其结果如图1,从图1中可以看出在硝酸与咪唑的摩尔比为1.6时的收率最高。从1.6以后逐渐降低,主要由于生成的产物在强酸下一小部分发生了分解。

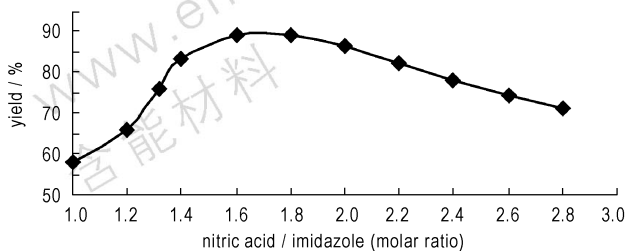


图1 硝酸的用量对4,5-二硝基咪唑得率的影响

Fig. 1 Influence of nitric acid on yield of 4,5-dinitroimidazole

3.4 第二步硝化反应的时间和温度对4,5-DNI得率的影响

在二次滴加的发烟硝酸与咪唑的比为1.6的条件下,反应温度90~95℃,对反应所需的时间进行试验,其结果如图2所示,试验结果表明,从开始随着反应时间的延长,得率逐渐升高,延长到5~5.5 h时,得率不再增加,当反应时间超过5.5 h时,得率开始下降,原因主要由于生成的产物在强酸下一小部分发生了分解。在二次滴加的发烟硝酸与咪唑的比为1.6,反应时间为5~5.5 h的条件下,对反应温度进行试验,其结果如图3所示,从图3中可以看出,从50℃的反应温度开始收率逐渐增大,当反应温度升高到90~95℃时,其收率最高,反应温度继续升高,收率开始下降。其原因有两个:一是温度高了,加进的硝酸一部份发生分解,一是温度高了硝化能力增强,生成的一部份产物被继续硝化。

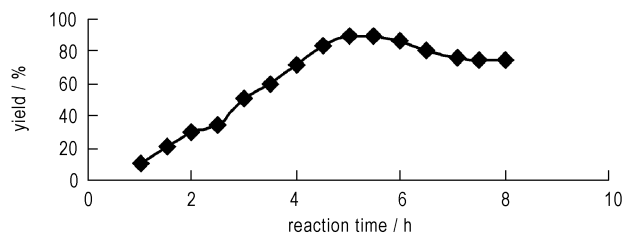


图2 反应时间对4,5-二硝基咪唑得率的影响

Fig. 2 Influence of reaction time on yield of 4,5-dinitroimidazole

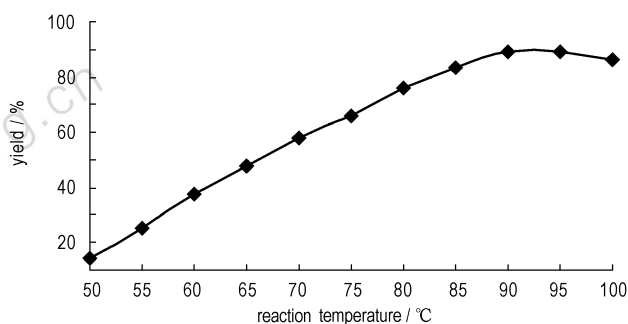


图3 反应温度对4,5-二硝基咪唑得率的影响

Fig. 3 Influence of reaction temperature on yield of 4,5-dinitroimidazole

4 结论

以原料价格低廉的咪唑为原料,通过正加法加料方式,两次加入发烟硝酸,硝化硫酸咪唑盐,成功合成目标物,第二次加入发烟硝酸,反应的较佳的工艺条件为:咪唑和二次加入硝酸的摩尔比为1:1.6,反应温度90~95℃,反应时间5~5.5 h。

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] 刘慧君, 曹端林, 李永祥, 等. 2,4-DNI 的研究进展[J]. 含能材料, 2005, 15(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.
- [3] 刘慧君, 杨林, 曹端林. 由 1,4-DNI 热重排制备 2,4-DNI 的研究[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 141–143.
LIU Hui-jun, YANG Lin, CAO Duan-lin. Preparation of 2,4-dinitroimidazole by thermal rearrangement of 1,4-DNI [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 141–143.
- [4] 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.
- [5] 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, Netherlands, 2000, 393–400.
- [6] Novikov S S, Khmel'nitskii L I, Novikova T S, et al. Dinitroimidazole and derivatives [J]. *Chem Heterocycl Compd (Engl Transl)*, 1979, 6: 614.
- [7] M Ross Grimmett, 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.
- [8] A Grimison, J H Ribb, B V Smith. Mechanisms of N-substitution in glyoxaline derivatives I introduction and study of prototropic equilibria involving 4(5)-nitroglyoxaline [J]. *J Chem Soc*, 1960(1): 1352–1356.
- [9] 周政, 邢其毅, 斐伟伟, 等编. 基础有机化学(第二版) [M]. 北京: 高等教育出版社, 2003, 888.
ZHOU Zheng, XING Qi-yi, FEI Wei-wei, et al. *Basic organic chemistry (second publication)* [M]. Beijing: High Education Publication, 2003, 888.

Preparation of 4,5-Nitroimidazole

YANG Guo-chen¹, LIU Hui-jun¹, CAO Duan-Lin²

(1. School of Chemistry and Life sciences, Shanxi Datong University, Datong 037009, China;

2. School of Chemical Engineering and Environmental, North University, Taiyuan 030051, China)

Abstract: The synthesis of the 4,5-nitroimidazole with yield of 89.4% was described; the disulfuric imidazole salt obtained from the neutralization of imidazole with concentrated sulfuric acid, was nitrated by mixture of sulfuric acid (20%) and nitric acid (98%) under condition of N₂, and then reacted with nitric acid (98%) at 90–95 °C for 5–5.5 h. The conditions for later reaction with nitric acid was discussed at same time. And the results show that the optimal are the molar ratio of nitric acid to imidazole is 1.6:1, reaction temperature 90–95 °C, and reaction time 5–5.5 h.

Key words: organic chemistry; 4,5-nitroimidazole; nitrate; energetic compound

(上接 348 页)

Preparation of HNIW from TADFIW in Nitric Acid

LIU Jin-quan, JIN Shao-hua, SHU Qing-hai, Lü He-xiang

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract: γ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) was obtained with the yield of more than 88% and the purity of larger than 99.4% by nitration of tetraacetylformylhexaazaisowurtzitane (TADFIW) in 82.48%–88.89% nitric acid. The results show that the optimal concentration of nitric acid is 86.66% as the yield is 94.0% and the purity is 99.51%. The main impurity pentanitromonoacetylhexaazaisowurtzitane (PNMAIW) in HNIW prepared by this method was separated and characterized, that is different from the main impurity pentanitromonoformylhexaazaisowurtzitane (PNMFIW) in HNIW from nitration of TADFIW in the mixture of nitric acid and sulfuric acid. It shows that nitration mechanisms in those nitrating environments are different.

Key words: organic chemistry; HNIW; TADFIW; nitration; mechanism