

文章编号: 1006-9941(2012)01-0040-04

1-甲基-4,5-二硝基咪唑的晶体结构与感度性能

王小军¹, 鲁志燕¹, 王建龙², 尚凤琴¹, 张广源¹, 杨琰鹏¹, 秦亮¹

(1. 甘肃银光化学工业集团研究所, 甘肃 白银 730900; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 制备了1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI), 培养了4,5-MDNI的单晶。用X射线衍射仪测定了单晶结构。结果表明, 该晶体属于正交晶系, 空间群为 $Pna2(1)/n$ 。晶体学参数为: $a=0.8412(2)$ nm, $b=1.2646(3)$ nm, $D_c=0.6563(1)$ nm, $V=0.6982(3)$ nm³, $Z=4$, $D_c=1.637$ g·cm⁻³, $\mu=0.15$ mm⁻¹, $F(000)=352$ 。采用 GJB772A-1997 方法测试了4,5-MDNI 的撞击感度和摩擦感度均为0, 表明, 4,5-MDNI 对撞击和摩擦是不敏感的, 接近 TATB 的撞击/摩擦不敏感性水平。

关键词: 物理化学; 1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI); 晶体结构; 感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.010

1 引言

现代武器要求含能材料在具有尽可能高能量的同时, 应具有尽可能好的安全性^[1]。因此必须寻找感度较低, 能量较高的炸药或降低现有炸药的感度, 使其对危险性刺激具有较高的承受能力而难以爆炸, 从而提高武器在战场上生存能力。

多硝基咪唑由于咪唑环具有芳香性, 热安定性良好, 并且热分解的主要产物主要是小分子, 能量高, 在含能材料领域已引起研究者关注^[2]。韩国国防开发局 Jin Rai Cho^[3] 等人用硝酸硝化 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI) 制备中间体三硝基咪唑钾盐, 再通过甲基化得到 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)。虽然 MTNI 有诸多优点, 但 MTNI 需要首先合成 2,4-二硝基咪唑, 使 MTNI 的合成路线长, 成本较高。

1-甲基-4,5-二硝基咪唑(4,5-MDNI) 也是一种性能良好的不敏感含能材料。中北大学曹端林^[4] 等以甲基咪唑为原料通过硝磺混酸硝化, 完成了该化合物的合成及热分解性能研究。宋磊^[5] 等以咪唑为原料通过硝磺混酸硝化得到 4,5-二硝基咪唑(4,5-DNI), 然后再通过甲基化成功制备 4,5-MDNI。笔者也参与完成了以上两种 4,5-MDNI 的合成研究。4,5-MDNI 的晶体结构数据还未见者报道, 为了更好地表征 4,5-MDNI 的结构, 充分开发 4,5-MDNI 的用途, 为今

后理论和应用研究提供基础数据, 本研究制备了 4,5-MDNI 的单晶, 测定了晶体结构, 并研究了感度。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

4,5-MDNI 唑, 自制; 甲醇, 天津化工试剂厂。

德国 Bruker Smart APEXCCD X 射线衍射仪, U-340 分光光度计, 半导体激光器。WL-1 型撞击感度测试仪, WM-1 型摩擦感度仪。

2.2 4,5-MDNI 制备和分析

以甲基咪唑为原料, 通过硝磺混酸硝化合成 4,5-MDNI。采用重结晶的方法制备 4,5-MDNI 的单晶。在室温下将合成出的 4,5-MDNI 配制成饱和甲醇溶液, 过滤。在室温下静置, 缓慢蒸发溶剂。放置 20 天后得到黄色的 4,5-MDNI 晶体。从中挑选出合适的单个结晶颗粒进行 X-ray 单晶分析。

2.3 4,5-MDNI 晶体结构测定

选取尺寸为 0.24 mm × 0.30 mm × 0.43 mm 的单晶, 置于射线衍射仪上进行衍射实验。Mok_α ($\lambda = 0.071073$ nm), 石墨单色器。衍射测试温度 293 K, ω - θ 方式扫描, 扫描范围为 2.9° ~ 27.6°。衍射指标 $h = -10 \sim 10$, $k = -16 \sim 16$, $l = -8 \sim 8$ 。衍射点数目 3573, 其中 648 个 $I > 2I(\alpha)$ 的衍射点用于结构解析和校正, 参数确定的衍射点数目为 871 个, 数据经 Lp 和经验吸收校正, 由直接法和 Fourier 合成法求解, 经全矩阵 F^2 最小二乘法对 4,5-MDNI 结构进行修正, 基于

收稿日期: 2011-02-18; 修回日期: 2011-05-22

作者简介: 王小军(1982-), 男, 助理工程师, 从事含能材料与精细有机合成研究。e-mail: 02056401@163.com

F^2 的拟合优度 $I > 2\alpha(I)$ 数据最终残差因子 $R_1 = 0.046$, $wR_2 = 0.112$ 。

3 结果与讨论

3.1 4,5-MDNI 晶体结构描述析

衍射数据经 SHELXTL 程序解析计算得,4,5-MDNI 晶体属于正交晶系, $Pna2(1)/n$ 空间群。晶体的数据见表 1。4,5-MDNI 晶体的分子结构、晶胞堆积如图 1 和图 2 所示。

3.2 晶体结构讨论

4,5-MDNI 的键角与键长、二面角数据分别见表 2、表 3 和表 4。

表 1 4,5-MDNI 晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for 4,5-MDNI

parameter	results
chemical formula	$C_4H_4N_4O_4$
formula weight	172.11
crystal size/mm	0.24 × 0.30 × 0.43
θ rang for data collection/(°)	2.9 ~ 27.6
crystal system	orthorhombic
space group	$Pna2(1)/n$
a/nm	0.8412(2)
b/nm	1.2646(3)
c/nm	0.6563(1)
volume/nm ³	0.6982(3)
Z	4
calculated density/g · cm ⁻³	1.637
F(000)	352
absorption coefficient/mm	0.15
reflections collected	3573
unique	648
μ /mm ⁻¹	0.147
S	0.95
wR(F_2)	0.112
P	$P = (F_0^2 + 2F_C^2) / 3$

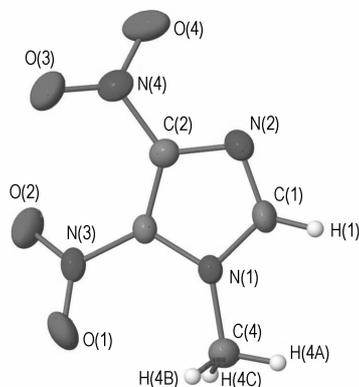


图 1 4,5-MDNI 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of 4,5-MDNI

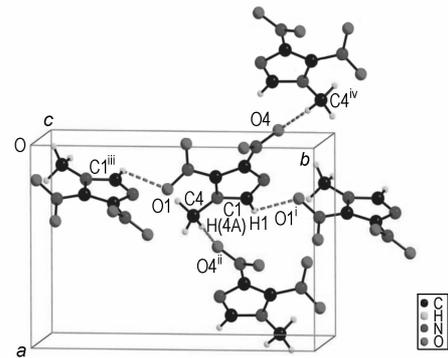


图 2 4,5-MDNI 晶胞堆积图

Fig. 2 Packing of 4,5-MDNI in crystal structure

由图 1 可见,4,5-MDNI 的分子结构比较规整,4,5-MDNI 分子结构中五元环的组成原子 N(1)、C(1)、N(2)、C(2)、C(3) 在同一平面上。C(2) 位的硝基与咪唑环呈 35° 和 34.1°, C(3) 位的硝基与咪唑环呈 24.8° 和 23.5°。孤立的 C—N 之间的单键键长为 0.1423 ~ 0.1436 nm, C(2)—N(4) 键长在所有的 C、N 单键和双键中最长,这预示着在热分解中, C(2) 位所连硝基将最先离去。这与研究者普遍认为炸药爆炸首先是从 N—NO₂、C—NO₂ 基团上失去 NO₂ 是一致的。

由图 1 可知,4,5-MDNI 结构中存在两种氢键类型,邻近分子间通过 C(1)—H(1)—O(1) 氢键形成一维链结构,氢键参数见表 5,由图 2 可知,一维链间相互平行,链和链之间通过氢键 C(4)—H(4A)—O(4) 作用相连,形成二维面结构。

表 2 4,5-MDNI 部分键角

Table 2 Selected bond angles of 4,5-MDNI

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(2)—C(1)—N(1)	112.9(3)	H(4A)—C(4)—H(4C)	109.5
N(2)—C(1)—H(1)	123.5	H(4B)—C(4)—H(4C)	109.5
N(1)—C(1)—H(1)	123.5	C(1)—N(1)—C(3)	105.7(2)
N(2)—C(2)—C(3)	111.0(3)	C(1)—N(1)—C(4)	124.1(3)
N(2)—C(2)—N(4)	119.5(3)	C(3)—N(1)—C(4)	130.2(2)
C(3)—C(2)—N(4)	129.2(3)	C(1)—N(2)—C(2)	104.5(2)
N(1)—C(3)—C(2)	105.9(2)	O(2)—N(3)—O(1)	125.1(3)
N(1)—C(3)—N(3)	122.7(2)	O(2)—N(3)—C(3)	117.8(3)
C(2)—C(3)—N(3)	131.3(3)	O(1)—N(3)—C(3)	117.2(3)
N(1)—C(4)—H(4A)	109.5	O(3)—N(4)—O(4)	123.9(4)
N(1)—C(4)—H(4B)	109.5	O(3)—N(4)—C(2)	118.8(3)
H(4A)—C(4)—H(4B)	109.5	O(4)—N(4)—C(2)	117.3(3)
N(1)—C(4)—H(4C)	109.5		

表 3 4,5-MDNI 部分键长

Table 3 Selected bond lengths of 4,5-MDNI

bond	length/nm	bond	length/nm
C(1)—N(2)	0.1318(5)	C(4)—N(1)	0.1470(4)
C(1)—N(1)	0.1344(4)	C(4)—H(4A)	0.09600
C(1)—H(1)	0.09300	C(4)—H(4B)	0.09600
C(2)—N(2)	0.1337(4)	C(4)—H(4C)	0.09600
C(2)—C(3)	0.1365(4)	N(3)—O(2)	0.1212(3)
C(2)—N(4)	0.1436(4)	N(3)—O(1)	0.1218(3)
C(3)—N(1)	0.1361(4)	N(4)—O(3)	0.1220(5)
C(3)—N(3)	0.1423(3)	N(4)—O(4)	0.1222(4)

表 4 4,5-MDNI 部分二面角

Table 4 Selected torsion angles of 4,5-MDNI

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(2)—C(2)—C(3)—N(1)	0.7(3)	C(3)—C(2)—N(2)—C(1)	-0.3(4)
N(4)—C(2)—C(3)—N(1)	-174.1(3)	N(4)—C(2)—N(2)—C(1)	174.8(3)
N(2)—C(2)—C(3)—N(3)	-179.5(3)	N(1)—C(3)—N(3)—O(2)	-155.1(3)
N(4)—C(2)—C(3)—N(3)	5.4(4)	C(2)—C(3)—N(3)—O(2)	24.8(3)
N(2)—C(1)—N(1)—C(3)	6.0(5)	N(1)—C(3)—N(3)—O(1)	23.5(4)
N(2)—C(1)—N(1)—C(4)	0.2(4)	C(2)—C(3)—N(3)—O(1)	-156.6(3)
C(2)—C(3)—N(1)—C(1)	179.3(3)	N(2)—C(2)—N(4)—O(3)	-143.7(4)
N(3)—C(3)—N(1)—C(1)	-0.3(3)	C(3)—C(2)—N(4)—O(3)	30.5(5)
C(2)—C(3)—N(1)—C(4)	179.6(3)	N(2)—C(2)—N(4)—O(4)	34.1(4)
N(3)—C(3)—N(1)—C(4)	0.5(5)	C(3)—C(2)—N(4)—O(4)	-151.8(3)
N(1)—C(1)—N(2)—C(2)	0.1(4)		

表 5 4,5-MDNI 的氢键参数

Table 5 H-Bonding parameters of 4,5-MDNI

D—H...A	d(D—H) /nm	H...A /nm	D...A /nm	D—H...A /(°)
C(1)—H(1)...O(1)	0.093	0.249	0.3150(4)	128
C(4)—H(4A)...O(4)	0.096	0.248	0.3428(5)	170

表 6 4,5-MDNI 与一些炸药撞击感度的比较

Table 6 Impact sensitivities of 4,5-MDNI and some explosives

explosive	4,5-MDNI	TATB	TNT	RDX	HMX
explosion probability/%	0	0	8	80	100

由表 6 看出,4,5-MDNI 的撞击感度爆炸概率值为 0,感度与 TATB 相当。文献[4]报道 4,5-MDNI 的熔点为 78 °C,与 TNT(80.2 °C)相当,但 4,5-MDNI 的得率仅有 60%,如果解决 4,5-MDNI 的得率问题,其有可能作为熔铸炸药 TNT 的替代品。

4 4,5-MDNI 的撞击感度

依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》602.2 爆炸概率法,采用 WL-1 型撞击感度测试仪测定 4,5-MDNI 的爆炸概率,药量 35 mg,落锤量 10 kg,落锤高度 25 cm,测试结果见表 6。

依据 GJB772A-1997《炸药测试方法》中摩擦感度测试方法 602.1 爆炸概率法,采用 WM-1 型摩擦感度仪测试 4,5-MDNI 的爆炸概率,测试条件为:药量 20 mg,90°摆角,表压 3.92 MPa,测得摩擦感度为 0%,同样条件下本实验测得 TNT 为 4%~8%,TATB 为 0%。

5 结论

采用溶剂缓慢挥发法在室温下培养出 4,5-MDNI 单晶,并用 X-射线衍射仪测定了单晶结构。结构中存在两种氢键类型,邻近分子间通过 C(1)—H(1)—O(1) 氢键形成一维链结构,在链和链之间通过氢键 C(4)—H(4A)—O(4) 作用相连,形成二维面结构。

测试结果表明,4,5-MDNI 的摩擦感度为 0%,10 kg 落锤撞击感度爆炸概率值为 0,较钝感,有可能作为熔铸炸药 TNT 的替代品。

参考文献:

- [1] 李海波, 聂福德, 李金山, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成及其晶体结构[J]. 有机化学, 2007, 15(3): 296-300. LI Hai-bo, NIE Fu-de, LI Jin-shan, et al. Synthesis and crystal structure of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 15(3): 296-300.
- [2] 殷明, 舒远杰, 熊鹰, 等. 硝基咪唑化合物结构与性质的理论研究[J]. 化学学报, 2008, 66(19): 2117-2123.

- YIN Ming, SHU Yuan-jie, XIONG Ying, et al. Theoretical studies on structures and properties of nitroimidazole compounds [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(19): 2117–2123.
- [3] Jin R C, Soo G C, Kwang J K, et al. A candidate of new insensitive high explosive MTNI [C] // *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*. Icheon: National Defence Industry Press, 2000: 393–400.
- [4] 曹端林, 王小军, 杨彩云, 等. 1-甲基-4,5-二硝基咪唑合成工艺 [J]. *含能材料*, 2009, 17(6): 678–680.
- CAO Duan-lin, WANG Xiao-jun, YANG Cai-yun, et al. Synthesis of 1-methy-4,5-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 678–680.
- [5] 宋磊, 王建龙, 李永祥, 等. 1-甲基-4,5-二硝基咪唑的合成及表征 [J]. *含能材料*, 2009, 17(5): 531–533.
- SONG Lei, WANG Jian-long, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methy-4,5-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 531–533.

Crystal Structure and Sensitivity of 1-Methy-4,5-dinitroimidazole

WANG Xiao-jun¹, LU Zhi-yan¹, WANG Jian-long², SHANG Feng-qin¹, ZHANG Guang-yuan¹, YANG Yan-peng¹, QIN Liang¹

(1. *Research Institute of Gansu Yinguang Chemical Industry Group, Baiyin 730900, China*; 2. *College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China*)

Abstract: 1-Methy-4,5-dinitroimidazole (4,5-MDNI) was prepared. The single crystal of 4,5-MDNI was cultivated. The single crystal structure was determined by a X-ray diffractometer. The results show that the crystal is orthorhombic, space group $Pna2(1)/n$ with crystal parameters of: $a = 0.8412(2)$ nm, $b = 1.2646(1)$ nm, $c = 0.6563(1)$ nm, $V = 0.6982(3)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.637$ g · cm⁻³, $\mu = 0.15$ mm⁻¹ and $F(000) = 352$. The impact and friction insensitvity of 4,5-MDNI were tested by GJB772–1997 method. 4,5-MDNI is insensitive to impact and friction and close to TATB.

Key words: physical chemistry; 1-methy-4,5-dinitroimidazole (4,5-MDNI); crystal structure; insensitivity

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.010