

文章编号: 1006-9941(2013)06-0702-04

2,4-二硝基咪唑二甲基铵盐的制备及晶体结构

景梅^{1,2}, 舒远杰¹, 王军¹, 张晓玉¹, 马卿¹, 黄奕刚¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010)

摘要: 以 2,4-二硝基咪唑为原料, 经中和、取代两步反应合成出了 2,4-二硝基咪唑二甲基铵盐 $[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$, 产率为 62.7%。用 IR、¹H NMR 及 ¹³C NMR、元素分析和单晶 X-射线衍射对其分子和晶体结构进行了表征。结果表明: 该晶体属于单斜晶系, 空间群 $C2/c$, $a=31.403(5) \text{ \AA}$, $b=6.7133(7) \text{ \AA}$, $c=22.769(4) \text{ \AA}$, $\alpha=90.00^\circ$, $\beta=126.80(3)^\circ$, $\gamma=90.00^\circ$, $V=3843.6(10) \text{ \AA}^3$, $Z=16$, $D_c=1.404 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000)=1696.0$, $\mu(\text{MoK}\alpha)=0.121 \text{ mm}^{-1}$ 。分子内及分子间氢键作用微弱, 分子堆积不紧密, 密度较小。并用 TG-DSC 对 $[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ 进行了热分解研究, 表明其分解经过两步, 熔点 190.7°C , 热稳定性良好。

关键词: 有机化学; 含能化合物; 2,4-二硝基咪唑; 制备; 晶体结构; 热性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.002

1 引言

研究表明^[1-4], 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)能量接近 RDX, 作功能力为 TNT 的 160%, 其感度和安定性与 TATB 接近, 是一种高能、低感、耐热的含能材料, 可作为 TNAZ 熔铸的添加剂^[5], 使之成型更加容易, 也可做推进剂组分。但 2,4-二硝基咪唑酸性较强, 限制了其应用。对此, 科研工作者对 2,4-二硝基咪唑衍生物展开了很多研究, 以期在这些衍生物中寻求有应用前景的含能材料, 如郑晓东等^[6]研究了 2,4-二硝基咪唑铅盐的合成及性能; 崔荣等^[7]合成了 2,4-二硝基咪唑铜盐, 并测试了其晶体结构; 张国防等^[8]研究了 2,4-二硝基咪唑的钾盐 $[\text{K}(2,4\text{-DNI})]$ 、铷盐 $[\text{Rb}(2,4\text{-DNI})]$ (2,4-HDNI) $(\text{H}_2\text{O})_2$ 和钡盐 $[\text{Ba}(2,4\text{-DNI})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 等的晶体结构及部分盐的热性能; 杨威等^[9]合成了 2,4-二硝基咪唑的胍盐(GDNI)、三氨基胍盐(TAGDNI)、咪基胍盐(GUDNI)和胍盐(HDNI), 并计算了其生成焓、爆速和爆压。本工作探索了 2,4-二硝基咪唑二甲基铵盐 $[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ 的制备、晶体结构和热分解。

收稿日期: 2013-03-21; 修回日期: 2013-06-09

基金项目: 中国工程物理研究院预研专题(KZ-10, 2012B0302036, 2013B0302039)

作者简介: 景梅(1987-), 女, 硕士研究生, 主要从事新型含能材料的合成及性能研究。e-mail: jingmei19871025@163.com

通讯联系人: 舒远杰(1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料研究。e-mail: syjfree@sohu.com

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

2,4-二硝基咪唑, 自制^[10]; 三甲基苯磺酰羟胺(MSH), 自制^[11-12]; 甲醇, *N,N*-二甲基甲酰胺, 乙酸乙酯均为市售分析纯; 蒸馏水; KOH(分析纯, 含量 $\geq 82\%$, 成都化学试剂厂)。

$[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ 晶体结构用荷兰 ENRAF NONIUS CAD4 型 X 射线单晶衍射仪测定。红外、核磁及元素分析分别用美国热电公司 Nicolet 6700 红外光谱仪(KBr 压片)、瑞士 Bruker 公司 Bruker, AV II-400 MHz 核磁共振波谱仪及美国利曼-徕伯斯公司 EA 3000 元素分析仪测定。热性能用德国 NETZCH 公司热重-差示扫描量热同步分析仪(TG-DSC) STA449C 测定。

2.2 $(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$ 的合成和表征

将 1.58 g (0.01 mol) 2,4-二硝基咪唑溶于 15 mL 甲醇中, 加入 0.86 g (0.015 mol) KOH, 在 65°C 下搅拌、回流 35 min, 除去溶剂得到黄色固体。然后在 0°C 下将其溶于 35 mL DMF 中, 再逐滴加入溶有 MSH (2.18 g) 的 DMF (35 mL 0°C) 溶液, 冰水浴反应 3 h。随后升至室温反应 20 h, 除去 DMF, 乙酸乙酯萃取, 抽滤, 滤饼为三甲基苯磺酸钾盐, 取滤液, 减压蒸馏得到 1.27 g 黄色固体粉末, 产率为 62.7%。m. p. 190.7°C , ¹H NMR ($\text{DMSO}-d_6$), δ : 6.758(s, 2H, $-\text{NH}^{2+}-$), 8.314(s, 1H, $-\text{C}_5\text{H}$), 2.156

(s, 6H, $-\text{CH}_3$)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6), δ : $-\text{NH}_2^+$ (CH_3) $_2$ (45.150), C5 (135.473), C4 (141.928), C2 (152.275)。IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3148, 758 ($=\text{CH}$), 1603 ($\text{C}=\text{C}$), 1500, 1358 ($-\text{NO}_2$), 2507, 2453 ($-\text{NH}_2^+$)。元素分析 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_5\text{O}_4$, %): 计算值 (实测值), C 29.56 (29.52), H 4.47 (4.43), N 34.47 (34.53)。

2.3 [(DNI)NH₂(CH₃)₂] 的单晶培育

称取 0.5 g [(DNI)NH₂(CH₃)₂] 溶于 10 mL 甲醇中, 室温将其充分溶解, 过滤, 收集滤液, 放入培养皿中, 缓慢挥发甲醇, 析出浅黄色 [(DNI)NH₂(CH₃)₂] 晶体。

2.4 晶体结构测试

选用尺寸为 0.40 mm × 0.18 mm × 0.10 mm 的单晶, 在 X 射线单晶衍射射仪上, 以石墨单色化的 MoK α 射线 ($\lambda = 0.121$ nm) 辐射, 在 293.15 K 下用 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $6.28^\circ \leq 2\theta \leq 52.74^\circ$, $-38 \leq h \leq 35$, $-5 \leq k \leq 8$, $-28 \leq l \leq 26$ 范围内共收集到 8833 个衍射点, 其中独立衍射点 3918 个 ($R_{\text{int}} = 0.0236$), 其中 $l > 2\sigma(l)$ 的 3661 个可观察点用于结构解析和修正。所有非氢原子由直接法直接得到, 氢原子由差值 Fourier 合成法确定。用最小二乘法修正数轮后, 非氢原子用各向同性热参数、氢原子用各向异性热参数进行全矩阵最小二乘法精修。晶体结构的解析和结构修正分别用 SHELXS (Sheldrick, 2008) 和 SHELXL (Sheldrick, 2008) 程序完成。

3 结果讨论

3.1 晶体结构分析

[(DNI)NH₂(CH₃)₂] 的分子结构和其在晶胞中的堆积方式及氢键排列方式如图 1 ~ 图 3 所示。键长和键角数据分别列于表 1、表 2。

晶体结构分析表明: [(DNI)NH₂(CH₃)₂] 属于单斜晶系, 空间群 $C2/c$, $a = 31.403(5)$ Å, $b = 6.7133(7)$ Å, $c = 22.769(4)$ Å, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 126.80(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 3843.6(10)$ Å³, $Z = 16$, $D_c = 1.404$ g · cm⁻³, $F(000) = 1696.0$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.121$ mm⁻¹; $w = 1/[s^2(Fo^2) + (0.0716P)^2 + 0.6545P]$, $P = (Fo^2 + 2Fc^2)/3$, $P = 0.046$ 。最终偏离因子 $R_1 = 0.0600$, $wR_2 = 0.1692$ 。最终的差值 Fourier 合成图上电子密度峰的最小高度 $(\Delta\rho)_{\text{min}} = -222$ e · nm⁻³, 最大高度 $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 453$ e · nm⁻³。

从图 1、表 1 和表 2 可以看出, 2,4-DNI 环中 1 位

N 与 $-\text{NH}_2^+$ 上的 N 以离子键相连, 形成有机离子盐。分子中 C(1)、C(2)、N(1)、N(2)、C(3) 在同一平面上, 采用最小二乘法计算出分子中第一个咪唑环上 [N(1), C(1), N(2), C(3), C(2)] 的平面方程为 $-0.4358(0.0341)x + 6.7118(0.0031)y - 0.1062(0.0294)z = 5.2578$ (I), 平均偏差为 0.0022。第二个咪唑环 [N(5), C(4), N(6), C(5), C(6)] 的平面方程 $2.2500(0.0349)x + 6.6930(0.0031)y - 0.4266(0.0285)z = 6.0254$ (II), 平均偏差为 0.0033, 两个咪唑环平面的夹角为 5.58° 。

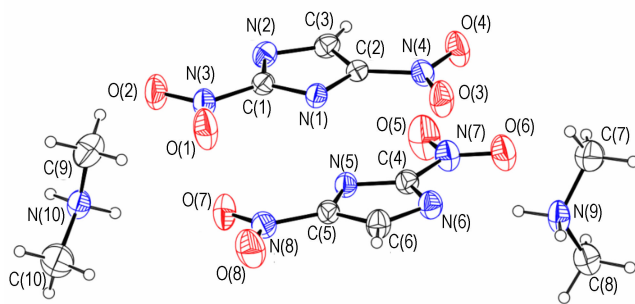


图 1 [(DNI)NH₂(CH₃)₂] 分子的晶体结构

Fig. 1 Crystal structure of [(DNI)NH₂(CH₃)₂]

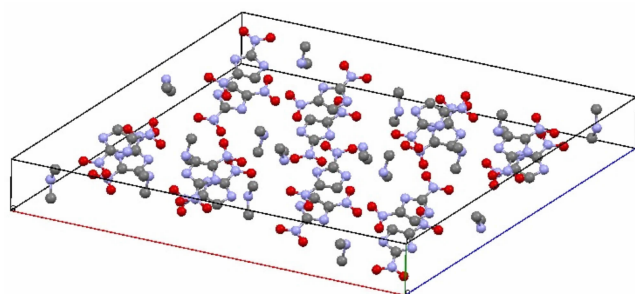


图 2 [(DNI)NH₂(CH₃)₂] 分子的三维晶胞堆积图 (甲基上氢原子省略)

Fig. 2 3D packing diagram of [(DNI)NH₂(CH₃)₂] crystal (hide hydrogen atoms of methyl)

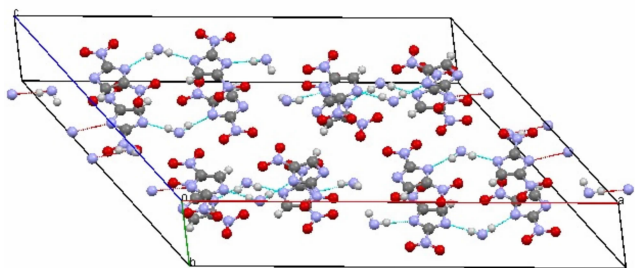


图 3 [(DNI)NH₂(CH₃)₂] 晶体中的氢键 (甲基上氢原子省略)

Fig. 3 Hydrogen bonds of [(DNI)NH₂(CH₃)₂] crystal (hide hydrogen atoms of methyl)

表 1 [(DNI)NH₂(CH₃)₂]部分键长Table 1 Selected bond lengths for [(DNI)NH₂(CH₃)₂]

bond	length/Å	bond	length/Å
O(1)—N(3)	1.215(3)	N(5)—C(4)	1.319(3)
O(2)—N(3)	1.223(3)	N(5)—C(5)	1.348(3)
O(3)—N(4)	1.229(3)	N(6)—C(4)	1.335(3)
O(4)—N(4)	1.216(3)	N(6)—C(6)	1.350(3)
O(5)—N(7)	1.217(3)	N(7)—C(4)	1.438(4)
O(6)—N(7)	1.222(3)	N(8)—C(5)	1.431(3)
O(7)—N(8)	1.226(3)	N(9)—C(7)	1.467(4)
O(8)—N(8)	1.211(3)	N(9)—C(8)	1.479(4)
N(1)—C(1)	1.320(3)	N(10)—C(9)	1.461(4)
N(1)—C(2)	1.347(3)	N(10)—C(10)	1.467(4)
N(2)—C(1)	1.332(3)	C(2)—C(3)	1.375(3)
N(2)—C(3)	1.351(3)	C(4)—C(5)	2.039(4)
N(3)—C(1)	1.447(3)	C(5)—C(6)	1.364(4)
N(4)—C(2)	1.419(3)		

表 2 [(DNI)NH₂(CH₃)₂]的部分键角Table 2 Selected bond angles for [(DNI)NH₂(CH₃)₂]

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
C(1)—N(1)—C(2)	100.0(2)	N(1)—C(1)—N(3)	120.1(2)
C(1)—N(2)—C(3)	101.7(2)	N(2)—C(1)—N(3)	121.0(2)
O(1)—N(3)—O(2)	123.7(2)	N(1)—C(2)—N(4)	120.7(2)
O(1)—N(3)—C(1)	118.2(2)	N(1)—C(2)—C(3)	111.6(2)
O(2)—N(3)—C(1)	118.1(2)	C(3)—C(2)—N(4)	127.7(2)
O(3)—N(4)—C(2)	118.8(2)	N(2)—C(3)—C(2)	107.8(2)
O(4)—N(4)—O(3)	123.0(2)	N(5)—C(4)—N(6)	118.7(2)
O(4)—N(4)—C(2)	118.3(2)	N(5)—C(4)—N(7)	120.6(2)
C(4)—N(5)—C(5)	99.7(2)	N(5)—C(4)—C(5)	40.67(14)
C(4)—N(6)—C(6)	101.7(2)	N(6)—C(4)—N(7)	120.6(2)
O(5)—N(7)—O(6)	123.4(3)	N(6)—C(4)—C(5)	78.08(17)
O(5)—N(7)—C(4)	118.4(3)	N(7)—C(4)—C(5)	161.3(2)
O(6)—N(7)—C(4)	118.2(2)	N(5)—C(5)—N(8)	120.7(2)
O(7)—N(8)—C(5)	119.0(2)	N(5)—C(5)—C(4)	39.63(13)
O(8)—N(8)—O(7)	123.2(3)	N(5)—C(5)—C(6)	112.0(2)
O(8)—N(8)—C(5)	117.8(2)	N(8)—C(5)—C(4)	160.3(2)
C(7)—N(9)—C(8)	113.7(2)	C(6)—C(5)—N(8)	127.3(3)
C(9)—N(10)—C(10)	113.4(3)	C(6)—C(5)—C(4)	72.37(18)
N(1)—C(1)—N(2)	118.9(2)	N(6)—C(6)—C(5)	107.9(2)

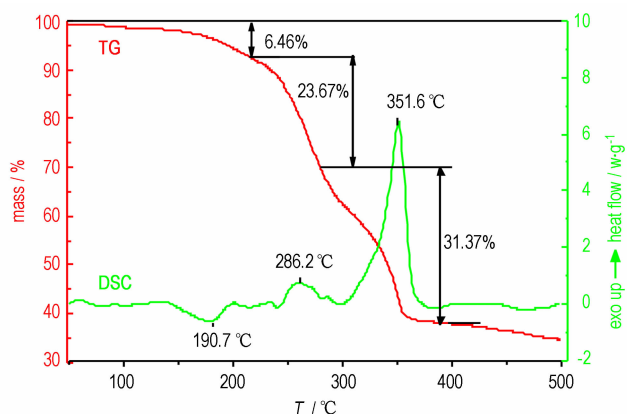
从表 1 可知,环上 C—N 键长为 1.319~1.351 Å,与咪唑环上 C—N 键长 1.300~1.357 Å^[13] 吻合。二甲基铵中 C—N 键的键长 N(9)—C(7) 1.467 Å, N(9)—C(8) 1.479 Å, C(9)—N(10) 1.461 Å, C(10)—N(10) 1.467 Å, 比孤立的 C—N 单键 0.1423~0.1436 Å 长,且比整个分子中 C—N 单键和 C=N 双键的键长都长,这说明二甲铵基中的 C—N 键易于断裂。这种现象仅发生在一部分铵盐与金属(II)卤化物配

位在极性溶剂中的季铵化作用^[14]。从表 2 可以看出,分别以环上碳原子 C(1)和 C(2)为中心,形成的键角之和为 359.0°和 360.0°,表明硝基与五元环共面。

从图 2 可以看出[(DNI)NH₂(CH₃)₂]分子在晶胞中排列有序,堆积不紧密;图 3 说明了[(DNI)NH₂(CH₃)₂]分子间及分子内只有咪唑环上 N 原子和二甲铵基上 N 原子与(—NH²⁺—)中 H 原子之间的 N…H 氢键,氢键作用力较弱,这也可能是其晶体密度较小,仅为 1.404 g·cm⁻³ 的原因。

3.2 热性能分析

TG-DSC 测试在 N₂ 气氛下进行,气流速度为 30 mL·min⁻¹,升温速率为 10 °C·min⁻¹,温度范围为 50~500 °C,样品质量 1.71 mg。测试结果如图 4。

图 4 [(DNI)NH₂(CH₃)₂]的 TG-DSC 曲线(10 °C·min⁻¹)Fig.4 TG-DSC curves for [(DNI)NH₂(CH₃)₂] at 10 °C·min⁻¹

从图 4 中 DSC 曲线可看出,在 150~200 °C 范围内有一个较小的吸热峰,峰值温度为 190.7 °C,为[(DNI)NH₂(CH₃)₂]的熔化峰,与熔点仪测试结果一致(191~193 °C)。结合 TG-DSC 曲线可以看出,失重过程有三部:其中 200 °C 前失重 6.46%,考虑为样品中含的少量溶剂 DMF;第二步失重 23.67%,质量最大损失速率出现在 286.2 °C,产生第一个放热峰,起始温度为 240.7 °C,终止温度为 295.7 °C。此过程为分子中二甲铵基的分解;随着温度继续升高,继续失重 31.37%,出现第二个放热峰,峰值为 351.6 °C,推测 295.7~362 °C 过程为硝基和咪唑骨架环的分解^[10]。

4 结论

以 2,4-DNI 为原料,经过两步反应得到 [(DNI)NH₂(CH₃)₂],淡黄色固体粉末,得率为 62.7%。晶体结构表明其属于单斜晶系,空间群 C2/c,由于分子

间及分子内氢键作用较微弱,晶胞堆积不紧密,其密度仅为 $1.404 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。TG-DSC 测试结果表明 $[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ 熔点为 $190.7 \text{ }^\circ\text{C}$,热性能良好,是一种具有潜在应用前景的含能化合物

致谢: 衷心感谢四川大学罗代宾博士在晶体结构测试过程中提供的帮助。

特别声明: $(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2$ 的晶体结构已被英国剑桥晶体数据库收录,CCDC 号为 916519。

参考文献:

- [1] Simpson R, Coon C, Foltz M, et al. A new insensitive explosive that has moderate performance and is low cost: 2,4-dinitroimidazole [R], UCRL-ID-119675, 1995.
- [2] Damavarpu R, Jayasuriya K, Theodore V, et al. 2,4-dinitroimidazole: a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole; USP 5387 297 [P].
- [3] Venugopal Thottampudi, Tae Keun Kim, Kyoo-Hyun Chung, et al. Synthesis and characterization of some polynitro imidazoles [J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2009, 30(9): 2152–2154.
- [4] Duddu R, Dave P R, Damavarapu R, et al. Synthesis of N-amino- and N-nitramino- nitroimidazoles [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51: 399–401.
- [5] 李洪珍, 舒远杰, 黄奕刚. 3,3-二硝基氮杂环丁烷和 1,1'-亚氨基-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.
LI Hong-zhen, SHU Yuan-jie, HUANG Yi-gang. Study on the synthesis of 3,3-dinitro-azetidene and 1,1'-bis-(3,3-dinitroazetidene-1-yl) methane [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2004, 24(7): 775–777.
- [6] 郑晓东, 崔荣, 李洪丽, 等. 2,4-DNI 铅盐的合成及性能[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(6): 23–26.
ZHENG Xiao-dong, CUI Rong, LI Hong-li, et al. Synthesis and properties of 2,4-dinitroimidazole lead salt [J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 2006, 29(6): 23–26.
- [7] 崔荣, 郑晓东, 毛治华, 等. 2,4-二硝基咪唑铜配合物 $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ 的制备和晶体结构[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(6): 27–30.
CUI Rong, ZHENG Xiao-dong, MAO Zhi-hua, et al. Preparation and crystal structure of $[\text{Cu}(\text{DNI})_2(\text{H}_2\text{O})_2] \cdot 3\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Explosives Propellants*, 2007, 30(6): 27–30.
- [8] ZHANG Guo-fang, WANG Yong, CAI Mei-yu, et al. Synthesis, structural characterization, and thermal properties of alkaline (earth) compounds derived from 2,4-dinitroimidazole [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2010, 63(9): 1480–1491.
- [9] 杨威, 姬月萍, 汪伟, 等. 2,4-二硝基咪唑有机胺盐合成与性能[J]. *含能材料*, 2010, 18(3): 270–272.
YANG Wei, JI Yue-ping, WANG Wei, et al. Synthesis and properties of 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI) salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 270–272.
- [10] WANG Jun, DONG Han-shan, ZHANG Xiao-yu, et al. Synthesis, Thermal stability and sensitivity of 2,4-dinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 728–729.
- [11] Tamura Y, Minamikawa J, Sumoto K, et al. Synthesis and some properties of O-acyl- and O-nitrophenylhydroxylamines [J]. *J Org Chem*, 1973, 58(6): 1239–1241.
- [12] 马卿, 王军, 张晓玉, 等. 2,4,6-三甲苯磺酰羟胺的合成与性能[J]. *含能材料*, 2013, 21(1): 133–134.
MA Qing, WANG Jun, ZHANG Xiao-yu, et al. Synthesis and properties of 2,4,6-trimethylbenzenesulfonic hydroxylamine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 133–134.
- [13] Ehrlich H W. The crystal and molecular structure of pyrazole [J]. *Acta Cryst*, 1960, 13: 946.
- [14] Gao H X, Ye C F, Gupta O D, et al. 2,4,5-trinitroimidazole-based energetic salts [J]. *Chem Eur J*, 2007, 13: 3853–3860.

Preparation and Crystal Structure of N,N-dimethyl Ammonium Salt of 2,4-Dinitroimidazole

JING Mei^{1,2}, SHU Yuan-jie¹, WANG Jun¹, ZHANG Xiao-yu¹, MA Qing¹, HUANG Yi-gang¹

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. Department of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: A new energetic salt of 2,4-dinitroimidazole ($[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$) was synthesized with yield of 62.7% by using 2,4-dinitroimidazole as starting materials. The structure of $[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ was characterized by IR, elemental analysis, four-circle single crystal X-ray diffraction NMR. Results show that the crystal of title compound belongs to monoclinic system, space group C2/c with $a = 31.403(5) \text{ } \text{Å}$, $b = 6.7133(7) \text{ } \text{Å}$, $c = 22.769(4) \text{ } \text{Å}$, $\alpha = 90.00^\circ$, $\beta = 126.80(3)^\circ$, $\gamma = 90.00^\circ$, $V = 3843.6(10) \text{ } \text{Å}^3$, $Z = 16$, $D_c = 1.404 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 1696.0$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.121 \text{ mm}^{-1}$. The molecule packing of $[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ is not compacted. Intra molecular and intermolecular hydrogen bonds are weak and the density is lower. Thermal properties were tested by TG-DSC. Results reveal that the $[(\text{DNI})\text{NH}_2(\text{CH}_3)_2]$ shows good thermal stability.

Key words: organic chemistry; energetic compound; 2,4-dinitroimidazole; synthesis; crystal structure; thermal property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.002