

文章编号: 1006-9941 (2014)02-0270-02

2-叠氨基-4-硝基咪唑的合成

侯可辉, 刘祖亮

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 分别以 2-氨基-4-硝基咪唑和 2-叠氨基咪唑为原料, 合成出未见报道的 2-叠氨基-4-硝基咪唑, 收率分别为 87% 和 78%; 采用质谱、红外、核磁共振进行了结构表征; 计算其爆速和爆压分别为 $7.59 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 24.39 GPa 。

关键词: 有机化学; 合成; 叠氨基咪唑; 高氮化合物

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.029

1 引言

近年来, 以 2,4-二硝基咪唑和 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑为代表, 咪唑类高能钝感含能化合物备受关注, 其可广泛用于炸药和推进剂^[1-6]。将叠氨基引入到硝基咪唑中, 可大幅增加含氮量, 从而改变其爆轰性能。然而, 该类化合物的合成却鲜有报道, 仅有少数文献报道过 2-叠氨基咪唑类化合物的合成^[7-9], 因此叠氨基取代的硝基咪唑类含能化合物的合成路线也一直处于探索中。本研究分别以 2-氨基-4-硝基咪唑和 2-叠氨基咪唑为原料, 合成出文献未见报道的 2-叠氨基-4-硝基咪唑, 并利用高斯软件^[10]对其爆速和爆压进行了理论计算。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 叠氮化钠, 工业品; 亚硝酸钠、硝酸钾、硫酸等均为分析纯; 2-氨基-4-硝基咪唑, 自制^[11]; 2-叠氨基咪唑, 自制。

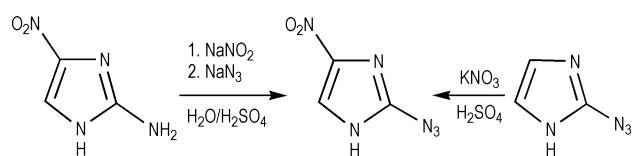
仪器: X-4 熔点仪 (温度未校正, 中国); Bruker-Avance DRX 500MHz 核磁共振仪 (瑞士); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪 (美国); 岛津 IRPrestige-21 型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱仪 (日本)。

收稿日期: 2013-07-08; 修回日期: 2013-08-21

作者简介: 侯可辉 (1987-), 男, 博士研究生, 主要从事含能化合物的合成研究。e-mail: dengxiaren@163.com

通信联系人: 刘祖亮 (1951-), 男, 博士生导师, 主要从事含能材料制备、配方与应用技术研究。e-mail: liuzl@mail.njust.edu.cn

2.2 实验原理



Scheme 1

2.3 实验步骤

2.3.1 以 2-氨基-4-硝基咪唑为原料制备 2-叠氨基-4-硝基咪唑

在 10 mL 单口烧瓶中加入 3 mL 水和 0.3 mL 浓硫酸, 室温搅拌下加入 0.19 g (1.5 mmol) 2-氨基-4-硝基咪唑, 分批加入 0.10 g (1.5 mmol) 亚硝酸钠, 室温搅拌 0.5 h。将 0.10 g (1.5 mmol) 叠氮化钠溶于 1 mL 水中, 并缓慢的滴加到上述溶液中, 0.5 h 后, 将混合物倒入冰水中, 用乙酸乙酯 (3×6 mL) 萃取, 无水硫酸钠干燥, 旋干得 0.2 g 产物, 收率 87%。

2.3.2 以 2-叠氨基咪唑为原料制备 2-叠氨基-4-硝基咪唑

冰盐浴下, 将 0.4 g 硝酸钾分批加入到 2 mL 浓硫酸和 10 mL 硝基甲烷的混合溶液中, 缓慢加入 0.2 g 2-叠氨基咪唑, 室温反应 2 h, 冷却, 倒入冰水中, 乙酸乙酯萃取, 饱和盐水洗涤有机相, 无水硫酸钠干燥, 旋干得 0.22 g 产物, 收率 78%。

m. p. 141 ~ 143 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 8.27 (s, 1H), 13.46 (s, 1H); IR: 3093 (C—H), 2139 (N₃), 1622, 1537 (NO₂), 1444, 1371

(NO₂), 1267 cm⁻¹; MS(ESI): 152.96(M-H)。

3 性能计算

运用 Gaussian 09 程序中的密度泛函 DFT-B3LYP 方法,在 6-31G** 机组水平下对分子进行几何全优化计算,获得其稳定的几何构型。振动分析无虚频。应用 Monte-Carlo 方法由 0.001 e · Bohr⁻³ 等电子密度面所包围的体积求得其理论密度(ρ),结合设计的等键反应预测了其生成热,运用 Kamlet-Jacobs 公式^[12]计算了爆速(D)和爆压(p),结果见表 1。可见,此物质的爆轰性能良好,优于 TNT ($D = 7.20 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, $p = 22.49 \text{ GPa}$ ^[13])。

表 1 2-叠氨基-4-硝基咪唑的性能计算

Table 1 Calculated properties of 2-azido-4-nitroimidazole

OB /%	H_f /kJ · mol ⁻¹	ρ /g · cm ⁻³	D /km · s ⁻¹	p /GPa	Q /J · g ⁻¹
-51.94	421.75	1.67	7.59	24.39	1335.01

Note: OB is oxygen balance; H_f : heat of formation(solid phase); D is detonation velocity; p is detonation pressure; Q is chemical energy of detonation.

4 结论

分别以 2-氨基-4-硝基咪唑和 2-叠氨基咪唑为原料,合成出未见报道的 2-叠氨基-4-硝基咪唑,收率分别为 87% 和 78%。计算其爆速和爆压分别为 7.59 km · s⁻¹ 和 24.39 GPa,爆轰性能良好。

参考文献:

- [1] HOU Ke-hui, LIU Zu-liang. Synthesis and characterization of some *N*-aryl-4-nitroimidazoles as potential insensitive energy materials[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2013, 31(2): 243-246.
[2] 刘慧君, 樊月琴, 曹端林, 等. 微波辅助合成 2,4-二硝基咪唑

[J]. *含能材料*, 2010, 18(1): 1-3.

LIU Hui-jun, FAN Yue-qin, CAO Duan-lin, et al. Synthesis of 2,4-dinitroimidazole by microwave heating[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 1-3.

[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] Cho J R, Kim K J, Cho S G, et al. Synthesis and Characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2002, 39(1): 141-147.

[5] Jadhav H S, Talawar M B, Sivabalan R, et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on new derivatives of 2,4,5-trinitroimidazoles; potential insensitive high energy materials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143: 192-197.

[6] Duddu R, ZHANG Mao-xi, Damavarapu R, et al. Molten-state nitration of substituted imidazoles; new synthetic approaches to the novel melt-cast energetic material, 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole[J]. *Synthesis*, 2011, 17: 2859-2864.

[7] Hammerl A, Klapotke T M. Tetrazolylpentazoles: nitrogen-rich compounds[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(4): 906-912.

[8] TANG Zhan, YANG Li, QIAO Xiao-jing, et al. Crystal structure, thermal decomposition and sensitivity properties of (AIM) (HTNR) and (AIM) (PA) [J]. *Chem Res Chinese Universities*, 2012, 28(1): 4-8.

[9] TANG Zhan, YANG Li, QIAO Xiao-jing, et al. Crystal structure and thermal analysis of two new energetic compounds (AIM) NO₃ and (AIM) (HTNR) · H₂O [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 70(4): 471-478.

[10] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[CP]. Wallingford CT 2009.

[11] HOU Ke-hui, LIU Zu-liang, ZHANG Hua-yan, et al. Synthesis and thermal behavior of 2-amino-4-nitroimidazole and its derivative[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 289-291.

[12] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. a Simple method for calculating detonation properties of CHNO Explosives[J]. *J Chem Phys*, 1968, 48(1): 23-35.

[13] Srinivas D, Ghule V D, Tewari S P, et al. Synthesis of amino, azido, nitro, and nitrogen-rich azole-substituted derivatives of 1H-benzotriazole for high-energy materials applications [J]. *Chem Eur J*, 2012, 18(47): 15031-15037.

Synthesis of 2-Azido-4-nitroimidazole

HOU Ke-hui, LIU Zu-liang

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2-Azido-4-nitroimidazole was synthesized using 2-amino-4-nitroimidazole or 2-azidoimidazole as raw materials with yield of 87% or 78%, respectively, and its structure was confirmed by MS, IR and ¹H NMR. The calculated detonation velocity and detonation pressures are 7.59 km · s⁻¹ and 24.39 GPa, respectively.

Key words: organic chemistry; synthesis; azidoimidazole; high-nitrogen compound

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.02.029