

文章编号: 1006-9941(2012)03-0289-03

2-氨基-4-硝基咪唑及其衍生物的合成及热分解研究

侯可辉, 刘祖亮, 张华燕, 成 健

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 4-硝基咪唑为原料, 经硝化, 重排, 还原, 得到 2-氨基-4-硝基咪唑, 并与 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺进行缩合合成出 2-(3-氨基-2,4,6-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑, 收率 15%, 采用核磁共振、质谱、红外进行了结构表征。探讨了还原的选择性和缩合的机理, 结果表明, 2,4-二硝基咪唑的 2 位硝基优先被还原。利用 DSC 研究了 2-氨基-4-硝基咪唑和 2-(3-氨基-2,4,6-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑的热分解, 分解温度分别为 236.32 °C 和 244.86 °C。

关键词: 有机化学; 2-氨基-4-硝基咪唑; 热分解; 含能化合物

中图分类号: Tj55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.005

1 引言

近年来, 多硝基咪唑在含能材料领域受到越来越多的关注, 如 2,4-二硝基咪唑^[1-3], 4,5-二硝基咪唑^[4], 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑^[5], 1-苦基-2,4,5-三硝基咪唑^[6]等, 其首要原因是: 与只含碳的芳香族硝基化合物相比, 杂环硝基化合物具有更为有利的氧平衡、密度、以及较好的耐热性^[7]。三硝基间氯苯胺是合成耐热炸药的主要中间体。由于氨基的存在, 可与化合物中的硝基形成氢键。如果形成分子内氢键, 可使其特性密度增大; 如果形成分子间氢键, 可缩短分子间距, 使堆积系数值升高, 这均会较大幅度提高化合物的熔点。密度泛函理论(DFT)研究指出氨基硝基咪唑^[8]是一种潜在的高能钝感材料, 但是其合成方法的报道却很少^[9]。本工作旨在探索氨基硝基咪唑及其衍生物的合成、耐热性能, 为咪唑类高能钝感耐热炸药的开发应用提供参考。

本课题组以 4-硝基咪唑为原料, 经硝化、重排、还原, 合成出 2-氨基-4-硝基咪唑, 并与 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺进行缩合, 合成出尚未见文献报道的新型含能材料 2-(3-氨基-2,4,6-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑。

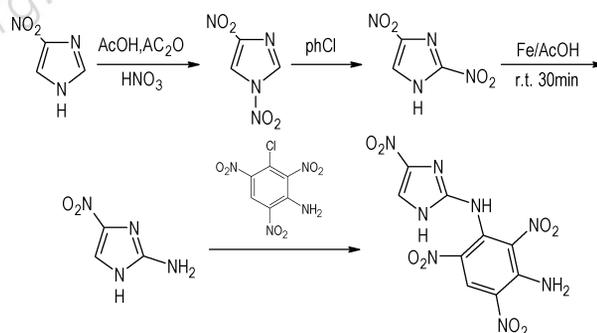
2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 4-硝基咪唑, 工业品; 乙酸、乙酸酐、发烟硝酸、氯苯、铁粉等均为分析纯; 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺^[10], 自制。

仪器: Bruker-Avance DRX 500 MHz 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; DSC823e 差示扫描量热仪(瑞士 METTLER TOLEDO 公司)。

2.2 实验原理



Scheme 1

2.3 实验步骤

2.3.1 1,4-二硝基咪唑的制备

将 4.0 g (35.4 mmol) 4-硝基咪唑加入到 7.1 mL AcOH 和 6.8 mL Ac₂O 的混合溶液中, 室温下缓慢滴加 3.0 mL 发烟硝酸, 滴加完毕室温反应

收稿日期: 2011-10-14; 修回日期: 2011-11-23

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。e-mail: houkehui11@126.com

通讯联系人: 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: njustlz1723@hotmail.com

10 h, 倒入冰水中, 过滤, 滤液用二氯甲烷萃取, 旋干, 与滤饼合并, 空气干燥得 5.26 g, 收率 94%。

$^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) δ : 8.40 (s, 1H, $\text{C}^2\text{-H}$), 8.53 (s, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$)。

2.3.2 2,4-二硝基咪唑的制备

将 3.00 g (19 mmol) 1,4-二硝基咪唑加入到 30 mL 氯苯中, 120 $^\circ\text{C}$ 下回流 8 h, 静置冷却, 过滤, 水洗, 干燥得 2.64 g, 收率 88%。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.46 (s, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$); MS (ESI): 157 (M-H)。

2.3.3 2,4-二硝基咪唑的还原

将 0.37 g (6.6 mmol) Fe 加入到 25 mL 溶有 0.32 g (2.0 mmol) 2,4-二硝基咪唑的冰乙酸中, 室温下搅拌 30 min, 过滤, 滤液倒入冰水中, 调 pH 至弱酸性, 乙酸乙酯萃取, 无水硫酸钠干燥, 旋干得 0.14 g, 收率 54%, m. p. 236.32 $^\circ\text{C}$ (dec.)。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ : 5.96 (s, 2H, NH_2), 7.75 (s, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 11.49 (s, 1H, N-H); IR (cm^{-1}): 3477 (NH_2), 3372 (NH_2), 3156 (C-H), 1633 (NH 面内弯曲), 1537 (NO_2), 1444, 1372 (NO_2), 1298, 1230, 1105, 965, 804, 715; MS (ESI): 127 (M-H)。

2.3.4 2-(3-氨基-2,4,6-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑

将 0.25 g (2.0 mmol) 2-氨基-4-硝基咪唑溶于 10 mL DMF, 加入 0.1 g (1.8 mmol) KOH, 室温搅拌 1 h, 分批加入 0.5 g (1.9 mmol) 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺, 搅拌 8 h, 倒入冰水中, 过滤, 干燥得 0.32 g 粗产品, 柱层析 (EA/PE = 1/1) 分离, 得 0.10 g 产品, 收率 15%, m. p. 244.86 $^\circ\text{C}$ (dec.)。

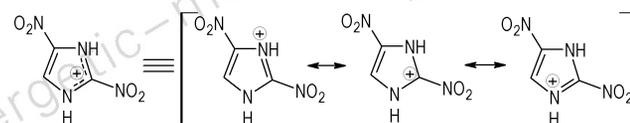
$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$) δ : 8.13 (s, 1H, $\text{C}^5_{\text{imid}}\text{-H}$), 8.41 (s, 2H, NH_2), 8.94 (s, 1H, $\text{C}^5\text{-H}$), 10.46 (br, 1H, NH), 12.79 (br, 1H, NH imid); IR (cm^{-1}): 3453 (NH_2), 3343 (NH_2), 3146 (C-H), 3092 (C-H), 1619 (NH 面内弯曲), 1575 (芳环), 1530 (NO_2), 1480 (芳环), 1441, 1356 (NO_2), 1270, 1115, 934, 811, 755, 724; MS (ESI): 353 (M-H)。

3 结果与讨论

3.1 2,4-二硝基咪唑的选择性还原

用 Fe 粉进行还原时, 还原反应通常发生在电荷密度较低的部位。根据文献[11]报告的 2,4-二硝基咪唑的晶体结构, 我们知道 2 位的 NO_2 与咪唑环共平

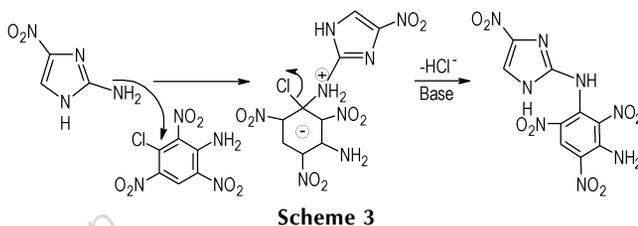
面, 而 4 位却偏离咪唑环平面。在酸性条件下, 咪唑环表现为缺电子离域 ($\text{N}_1\text{-C}_2\text{-N}_3$, Scheme 2), 因此, 2 位硝基的电荷密度比 4 位的低, 优先被还原; 而且根据文献[12]报道, 1-烷基-2,4-二硝基咪唑的还原均发生在 2 位; 通过与 2-苯胺基-4-硝基咪唑^[13] 的核磁数据 ($\text{C}^5 \delta = 7.8$) 对比, 可进一步确定 2 位被还原。



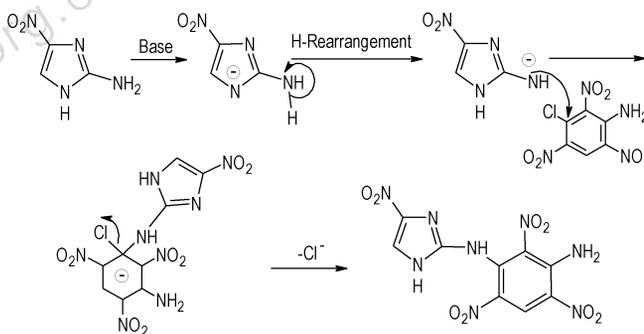
Scheme 2

3.2 缩合反应的历程探讨

根据最终产物, 我们推测了 2-氨基-4-硝基咪唑与 3-氯-苦基胺的两种可能反应历程: 一种是: 2-氨基-4-硝基咪唑中的氨基直接与 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺进行亲核取代反应, 形成缩合物, 然后在碱性条件下脱去 HCl 得到目标化合物 (Scheme 3); 第二种: 首先是 2-氨基-4-硝基咪唑在碱性条件下中和掉 1 位质子, 然后经过 H 重排, 与 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺进行亲核取代反应形成缩合物, 最后脱去 Cl^- 得到目标化合物 (Scheme 4)。



Scheme 3



Scheme 4

3.3 热分解研究

在样品量分别为 1.2100 mg 和 1.1300 mg, N_2 流速 30 $\text{mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围为 50 ~ 500 $^\circ\text{C}$, 升温速率为 10.00 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的条件下对合成的两种产物进行 DSC 分析, 其结果如图 1 所示。从图 1 可以看出, 2-氨基-4-

硝基咪唑的 DSC 曲线(虚线)在 172.45 ~ 260.47 °C 之间有一个大的放热峰,峰值温度为 236.32 °C,曲线积分计算得其分解热为 84.11 kJ · mol⁻¹,曲线在 260.47 ~ 362.04 °C 之间还有一个小的放热峰,峰值温度为 315.42 °C,积分计算得其对应的分解热为 31.23 kJ · mol⁻¹; 2-(3-氨基-2,4,6-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑(实线)的 DSC 曲线在 224.08 ~ 262.16 °C 之间有一个尖的放热峰,峰值温度为 244.86 °C,其对应的分解热为 154.56 kJ · mol⁻¹,在 309.84 ~ 384.89 °C 之间有一个宽的放热峰,峰值温度为 344.55 °C,其对应的分解热为 148.44 kJ · mol⁻¹。

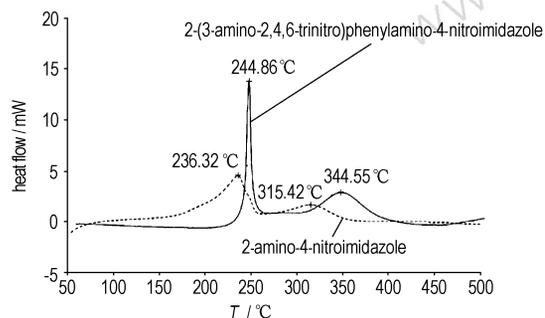


图 1 2-氨基-4-硝基咪唑和 2-(3-氨基-2,4,6-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of 2-amino-4-nitroimidazole and 2-(3-amino-2,4,6-trinitro)phenylamino-4-nitroimidazole

4 结 论

(1) 合成了 2-氨基-4-硝基咪唑,经核磁共振、质谱及红外确定了化合物结构;探讨了还原的选择性,结果表明 2,4-二硝基咪唑的 2 位硝基优先被还原;研究了其热分解,分解温度为 236.32 °C。

(2) 设计合成出 2-(3-氨基-2,4,6-三硝基)苯胺基-4-硝基咪唑,收率 15%,经核磁共振、质谱及红外确定了其结构;研究了其热分解,分解温度为 244.86 °C,具有较好的耐热性。

Synthesis and Thermal Behavior of 2-Amino-4-nitroimidazole and its Derivative

HOU Ke-hui, LIU Zu-liang, ZHANG Hua-yan, CHENG Jian

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2-Amino-4-nitroimidazole was synthesized using 4-nitroimidazole as starting materials, followed by nitration, thermal rearrangement and selective reduction. The condensation of 2-amino-4-nitroimidazole with 3-chloro-2,4,6-trinitrobenzenamine led to obtain 2-(3-amino-2,4,6-trinitro)phenylamino-4-nitroimidazole in 15% yield. Their structures were confirmed by ¹H NMR, MS and IR. Selective reduction and condensation reaction mechanism were discussed. Thermal behaviors of 2-amino-4-nitroimidazole and its derivative were studied by DSC, decomposition temperatures are 236.32 °C and 244.86 °C, respectively.

Key words: organic chemistry; 2-amino-4-nitroimidazole; thermal behavior; energetic materials

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.005

参考文献:

- [1] Damavaru 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 5387297[P], 1995.
- [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] 杨国臣,刘慧君,曹端林.4,5-二硝基咪唑的制备[J].含能材料,2006,14(5): 349-351.
YANG Guo-chen, LIU Hui-jun, CAO Duan-lin. Preparation of 4,5-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 349-351.
- [5] 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.
- [6] 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.
- [7] Duddu R, Dave P R, Damavaru R, et al. Nucleophilic substitution reactions of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) [J]. *Synthetic Communications*, 2009, 39(23): 4282-4288.
- [8] Ravi P, Gore G M, Tewari S P, et al. A DFT study of aminonitroimidazoles [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2011.
- [9] Duddu R, Dave P R, Damavaru R, et al. Synthesis of N-amino and N-nitramino-nitroimidazoles [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51: 399-401.
- [10] LU Ming, Lü Chun-xu. Synthesis of 2,6-bis(2',4',6'-trinitro-3'-aminoanilino)-3,5-dinitropyridine [J]. *Huaxue Shijie*, 2002, 41(3): 135-138.
- [11] Bracuti A J. Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole (2,4-DNI) [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1995, 25(10): 625-627.
- [12] Olender D, Żwawiak J, Zaprutko L. Selective reduction of 2,4-dinitro- and 4,5-dinitroimidazole derivatives using iron dust [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2010, 47(5): 1049-1055.
- [13] Sharnin G P, Fassakhov R Kh, Eneikina T A, et al. Studies on five-membered heterocycles. I. Synthesis of nitrochloroimidazoles [J]. *Khimiya Geterotsiklicheskich Soedinenii*, 1977(5): 653-655.