

文章编号: 1006-9941(2012)06-0685-05

1-甲基-2,4-二硝基咪唑的晶体结构与热力学性质

张晓玉, 池钰, 黄明, 王军

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以咪唑为原料, 经两步硝化、热重排、甲基化等反应合成了 1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI)。用丙酮培养了单晶, 经四圆单晶 X 射线衍射仪测试得到了晶体结构: 属正交晶系, P_{212121} 空间群, $a = 6.215(12) \text{ \AA}$, $b = 9.431(19) \text{ \AA}$, $c = 23.531(5) \text{ \AA}$, $V = 1379.3(5) \text{ \AA}^3$, $\rho = 1.658 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $Z = 8$, $F(000) = 704$, $\mu = 0.149 \text{ mm}^{-1}$ 。DSC 和 TG 结果显示, 2,4-MDNI 外推起始分解温度为 $341 \text{ }^\circ\text{C}$, 具有良好的热稳定性, 在不同测试条件下, 具有不同的热力学行为。

关键词: 物理化学; 含能材料; 1-甲基-2,4-二硝基咪唑; 晶体结构; 热性质

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.005

1 引言

近几十年以来, 咪唑类含能材料的研究在火炸药领域十分活跃, 多种硝基咪唑类含能化合物先后被合成出来, 并表现出优异的性能, 如 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)^[1], 2,4,5-三硝基咪唑(TNI)^[2], 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)^[3]等。其中, MTNI 被认为是一种优良的不敏感炸药, 熔点接近 TNT, 可作为 TNT 的潜在替代物, 引起国内外研究者广泛的兴趣^[4-6]。Damavarapu 等人^[7]以 4-硝基咪唑为原料, 经中间体 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)、1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI) 四步合成得到 MTNI, 总产率达 56%, 单步产率在 75% 以上, 为 MTNI 的合成提供了一条高产率、工艺较为简单的途径。2,4-MDNI 是该合成途径的关键中间体, 然而, 关于该化合物的研究还比较少。杨威^[8]等以 4-硝基咪唑为原料, 碘甲烷为甲基化试剂合成了 2,4-MDNI, 并测试了其热稳定性和特性落高, 结果表明该化合物的感度低, 热性能良好。但是, 关于 2,4-MDNI 的晶体结构数据还未见报道。本研究以咪唑为原料, 经催化重排后以硫酸二甲酯为甲基化试剂合成了 2,4-MDNI, 培养了该化合物的单

晶, 并对其进行了晶体分析与热性能测试, 可为 2,4-MDNI 的进一步研究和应用提供数据支持。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

所有的化学试剂均为分析纯。2,4-MDNI 晶体结构用荷兰 ENRAF NONIUS CAD4 型四圆单晶 X 射线衍射仪测定。熔点用 FP 90 热系统测定。差示扫描量热仪(DSC) Pyris Diamond, 美国 PE 公司。热重-差示扫描量热同步分析仪(TG-DSC) STA 449C, 德国 NETZSCH 公司。

2.2 2,4-MDNI 的合成及单晶的制备

以咪唑为原料, 经过硝硫混酸硝化, 得到 4-硝基咪唑, 经硝酸-醋酸酐体系硝化、热重排后得到 2,4-二硝基咪唑, 再对产物用硫酸二甲酯进行甲基化, 最终得到 1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI), 产率 76%, 粗品熔点 $141 \sim 142 \text{ }^\circ\text{C}$, 与文献值^[9]一致。采用丙酮进行单晶的培养, 经过一周, 得无色透明、颗粒状晶体。

2.3 2,4-MDNI 晶体结构测试

选用尺寸为 $0.25 \text{ mm} \times 0.22 \text{ mm} \times 0.19 \text{ mm}$ 的 2,4-MDNI 单晶, 在 CAD4 型四圆衍射仪上, 以石墨单色化的 $\text{Mo K}\alpha$ 射线($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 辐射, 在 $113(2) \text{ K}$ 温度下, 用 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $1.73^\circ \leq \theta \leq 27.86^\circ$, $-7 \leq h \leq 8$, $-8 \leq k \leq 12$, $-30 \leq l \leq 30$ 范围内共收集到 11053 个衍射点, 其中独立衍射点 3236 个 ($R_{\text{int}} = 0.0390$), $I > 2\sigma(I)$ 的 695 个衍射点用于结构测定和修正。非氢原子坐标由直接法得到, 氢原子坐

收稿日期: 2012-09-09; 修回日期: 2012-10-09

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术发展基金(2012B0302036)

作者简介: 张晓玉(1981-), 女, 助理研究员, 博士, 现主要从事含能材料的合成及性能研究。e-mail: zhangxycaep@qq.com

通讯联系人: 王军(1970-), 男, 硕士, 副研究员, 主要从事先进含能材料的设计、合成及性能研究。e-mail: wj19701023@sina.com

标由差值 Fourier 合成法得到。结果由全矩阵最小二乘法优化, 氢原子采用各向同性热参数, 其它原子均采用各向异性热参数修正。晶体结构的解析和结构修正分别用 SHELX97 (Sheldrick, 1990) 和 SHELX97 (Sheldrick, 1997) 程序完成。

3 结果与讨论

3.1 2,4-MDNI 的晶体结构

采用四圆单晶 X 射线衍射仪测得 2,4-MDNI 晶体的分子结构及其在晶胞中的堆积方式如图 1~3 所示。非氢原子坐标和等效温度因子列于表 1, 键长和部分键角数据列于表 2 和表 3, 部分二面角列于表 4。

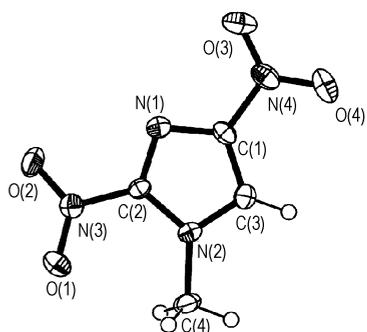


图 1 2,4-MDNI 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of 2,4-MDNI

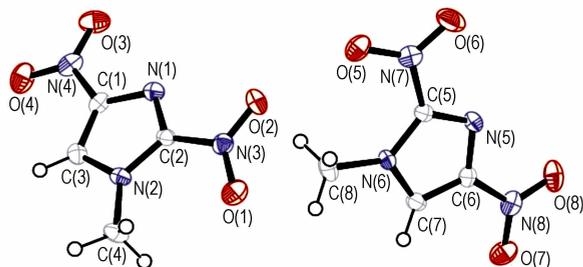


图 2 2,4-MDNI 的二维堆积图

Fig. 2 2D Packing arrangement of 2,4-MDNI

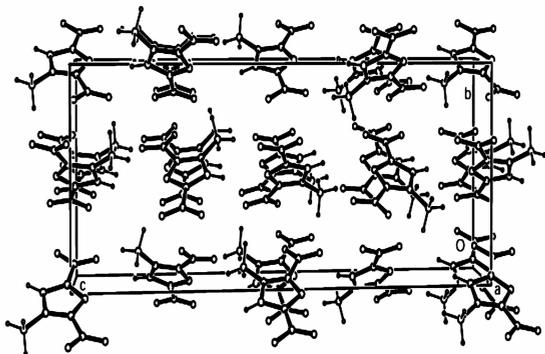


图 3 2,4-MDNI 在晶胞中的 3D 堆积图

Fig. 3 3D packing of 2,4-MDNI in crystal lattice

表 1 2,4-MDNI 的非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 与等效温度因子 ($\text{\AA}^2 \times 10^3$)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 2,4-MDNI

| atom | X | Y | Z | U_{eq} |
|------|----------|----------|---------|----------|
| O(1) | 7720(3) | 8399(2) | 2416(1) | 30(1) |
| O(2) | 9422(2) | 8923(2) | 1638(1) | 39(1) |
| O(3) | 16377(3) | 11563(2) | 2123(1) | 39(1) |
| O(4) | 16900(3) | 11505(2) | 3037(1) | 40(1) |
| O(5) | 7281(2) | 8381(2) | -53(1) | 32(1) |
| O(6) | 5520(3) | 8434(2) | -853(1) | 41(1) |
| O(7) | -1956(3) | 11650(2) | 332(1) | 35(1) |
| O(8) | -1345(3) | 11401(2) | -577(1) | 39(1) |
| N(1) | 12614(3) | 10135(2) | 2235(1) | 22(1) |
| N(2) | 11230(3) | 9302(2) | 3055(1) | 20(1) |
| N(3) | 9263(3) | 8876(2) | 2155(1) | 24(1) |
| N(4) | 15851(3) | 11234(2) | 2606(1) | 29(1) |
| N(5) | 2366(3) | 9984(2) | -360(1) | 20(1) |
| N(6) | 3761(3) | 9542(2) | 505(1) | 21(1) |
| N(7) | 5702(3) | 8688(2) | -348(1) | 25(1) |
| N(8) | -858(3) | 11238(2) | -75(1) | 28(1) |
| C(1) | 13883(3) | 10464(2) | 2684(1) | 22(1) |
| C(2) | 11025(3) | 9441(2) | 2478(1) | 18(1) |
| C(3) | 13082(3) | 9966(2) | 3190(1) | 22(1) |
| C(4) | 9849(3) | 8535(2) | 3459(1) | 28(1) |
| C(5) | 3947(3) | 9413(2) | -70(1) | 19(1) |
| C(6) | 1103(3) | 10510(2) | 56(1) | 20(1) |
| C(7) | 1895(3) | 10258(2) | 592(1) | 22(1) |
| C(8) | 5140(4) | 8987(3) | 964(1) | 35(1) |

表 2 2,4-MDNI 的键长 (\AA)

Table 2 Bond lengths (\AA) of 2,4-MDNI

| bond | length/ \AA | bond | length/ \AA |
|------------|----------------------|------------|----------------------|
| O(1)—N(3) | 1.225(2) | O(5)—N(7) | 1.236(2) |
| O(2)—N(3) | 1.221(2) | O(6)—N(7) | 1.219(2) |
| O(3)—N(4) | 1.222(2) | O(7)—N(8) | 1.238(2) |
| O(4)—N(4) | 1.232(2) | O(8)—N(8) | 1.228(2) |
| C(1)—C(3) | 1.373(3) | C(6)—C(7) | 1.374(3) |
| C(3)—H(3) | 0.95 | C(7)—H(7) | 0.95 |
| C(4)—H(4A) | 0.98 | C(8)—H(8A) | 0.98 |
| C(4)—H(4B) | 0.98 | C(8)—H(8B) | 0.98 |
| C(4)—H(4C) | 0.98 | C(8)—H(8C) | 0.98 |
| N(1)—C(1) | 1.355(2) | N(5)—C(5) | 1.311(3) |
| N(1)—C(2) | 1.315(2) | N(5)—C(6) | 1.349(2) |
| N(2)—C(2) | 1.369(2) | N(6)—C(5) | 1.363(2) |
| N(2)—C(3) | 1.348(2) | N(6)—C(7) | 1.357(2) |
| N(2)—C(4) | 1.471(2) | N(6)—C(8) | 1.476(2) |
| N(3)—C(2) | 1.436(2) | N(7)—C(5) | 1.443(2) |
| N(4)—C(1) | 1.434(2) | N(8)—C(6) | 1.432(3) |

表3 2,4-MDNI 的部分键角

Table 3 Selected bond angles of 2, 4-MDNI

| bond | angel/(°) | bond | angel/(°) |
|----------------|------------|----------------|------------|
| C(2)—N(1)—C(1) | 102.25(15) | C(5)—N(5)—C(6) | 102.10(15) |
| C(2)—N(2)—C(4) | 129.25(18) | C(5)—N(6)—C(8) | 130.25(17) |
| C(3)—N(2)—C(2) | 105.61(16) | C(7)—N(6)—C(5) | 105.45(15) |
| C(3)—N(2)—C(4) | 125.05(16) | C(7)—N(6)—C(8) | 124.22(16) |
| C(3)—C(1)—N(4) | 126.48(19) | C(7)—C(6)—N(8) | 125.82(18) |
| N(1)—C(1)—C(3) | 112.72(17) | N(5)—C(5)—N(6) | 114.58(17) |
| N(1)—C(1)—N(4) | 120.80(18) | N(5)—C(5)—N(7) | 121.69(16) |
| N(1)—C(2)—N(2) | 114.09(17) | N(5)—C(6)—C(7) | 113.15(17) |
| N(1)—C(2)—N(3) | 121.78(16) | N(5)—C(6)—N(8) | 121.02(17) |
| N(2)—C(2)—N(3) | 124.12(18) | N(6)—C(5)—N(7) | 123.72(17) |
| N(2)—C(3)—C(1) | 105.33(17) | N(6)—C(7)—C(6) | 104.72(16) |

表4 MDNI 的部分二面角

Table 4 Selected torsion angles for 2, 4-MDNI

| bond | angle/(°) |
|---------------------|----------------|
| C(1)—N(1)—C(2)—N(2) | -0.57 (0.20) |
| C(1)—N(1)—C(2)—N(3) | -179.88 (0.16) |
| C(2)—N(1)—C(1)—C(3) | 0.52 (0.21) |
| C(2)—N(1)—C(1)—N(4) | 179.58 (0.16) |
| C(2)—N(2)—C(3)—C(1) | -0.06 (0.20) |
| C(3)—N(2)—C(2)—N(1) | 0.41 (0.21) |
| C(3)—N(2)—C(2)—N(3) | 179.71 (0.16) |
| C(4)—N(2)—C(2)—N(1) | -176.23 (0.17) |
| C(4)—N(2)—C(2)—N(3) | 3.06 (0.29) |
| C(4)—N(2)—C(3)—C(1) | 176.76 (0.17) |
| C(5)—N(5)—C(6)—C(7) | -0.30 (0.21) |
| C(5)—N(5)—C(6)—N(8) | -179.81 (0.16) |
| C(5)—N(6)—C(7)—C(6) | -0.21 (0.19) |
| C(6)—N(5)—C(5)—N(6) | 0.16 (0.21) |
| C(6)—N(5)—C(5)—N(7) | 178.96 (0.16) |
| C(7)—N(6)—C(5)—N(5) | 0.03 (0.21) |
| C(7)—N(6)—C(5)—N(7) | -178.74 (0.16) |
| C(8)—N(6)—C(5)—N(5) | 176.77 (0.19) |
| C(8)—N(6)—C(5)—N(7) | -2.00 (0.30) |
| C(8)—N(6)—C(7)—C(6) | -177.20 (0.17) |
| O(1)—N(3)—C(2)—N(1) | -171.13 (0.16) |
| O(1)—N(3)—C(2)—N(2) | 9.63 (0.27) |
| O(2)—N(3)—C(2)—N(1) | 8.18 (0.27) |
| O(2)—N(3)—C(2)—N(2) | -171.06 (0.17) |
| O(3)—N(4)—C(1)—N(1) | -1.39 (0.26) |
| O(3)—N(4)—C(1)—C(3) | 177.54 (0.19) |
| O(4)—N(4)—C(1)—N(1) | 179.20 (0.17) |
| O(4)—N(4)—C(1)—C(3) | -1.87 (0.28) |
| O(5)—N(7)—C(5)—N(5) | 168.85 (0.17) |
| O(5)—N(7)—C(5)—N(6) | -12.46 (0.26) |
| O(6)—N(7)—C(5)—N(5) | -10.73 (0.26) |
| O(6)—N(7)—C(5)—N(6) | 167.96 (0.18) |
| O(7)—N(8)—C(6)—N(5) | 177.85 (0.17) |
| O(7)—N(8)—C(6)—C(7) | -1.60 (0.28) |
| O(8)—N(8)—C(6)—N(5) | -1.51 (0.26) |
| O(8)—N(8)—C(6)—C(7) | 179.04 (0.18) |
| N(1)—C(1)—C(3)—N(2) | -0.29 (0.22) |
| N(4)—C(1)—C(3)—N(2) | -179.29 (0.16) |
| N(5)—C(6)—C(7)—N(6) | 0.33 (0.21) |
| N(8)—C(6)—C(7)—N(6) | 179.82 (0.17) |

表5 2,4-MDNI 的氢原子坐标($\times 10^4$)与等效温度因子($\text{\AA}^2 \times 10^3$)Table 5 Hydrogen coordinates ($\times 10^4$) and isotropic displacement parameters ($\text{\AA}^2 \times 10^3$) for 2, 4-MDNI

| atom | X | Y | Z | U_{eq} |
|-------|-------|-------|------|----------|
| H(3) | 13700 | 10067 | 3557 | 27 |
| H(4A) | 10539 | 8517 | 3833 | 42 |
| H(4B) | 9633 | 7561 | 3325 | 42 |
| H(4C) | 8454 | 9014 | 3487 | 42 |
| H(7) | 1274 | 10525 | 945 | 26 |
| H(8A) | 5301 | 7959 | 920 | 53 |
| H(8B) | 4477 | 9194 | 1333 | 53 |
| H(8C) | 6558 | 9439 | 944 | 53 |

晶体结构分析表明,2,4-MDNI 属正交晶系,空间群为 P_{212121} , $a = 6.215(12) \text{\AA}$, $b = 9.431(19) \text{\AA}$, $c = 23.53(5) \text{\AA}$, $V = 1379.3(5) \text{\AA}^3$, $Z = 8$, $D_c = 1.658 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 704$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.149 \text{ mm}^{-1}$; $R_1 = 0.0421$, $wR_2 = 0.1034$ 。 $w = 1/[\sigma^2(F_0)^2 + (0.0593P)^2 + 0.0157P]$, $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$, $P = 0.0765$ 。最终差值 Fourier 图上: $\Delta P_{max} = 0.262 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$, $\Delta P_{min} = 0.219 \text{ e} \cdot \text{\AA}^{-3}$ 。

从图 1 可以看出,2,4-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。图 2 表明,分子结构中存在两种空间构型的分子,以二聚体的形式存在。图 3 显示,分子堆积紧密,但未出现明显的氢键,表明分子内作用力较强,而分子间作用力较弱,不足以形成氢键。表 2 中的键长结果显示,分子中甲基与环氮原子相连的 C—N 键最长,分别为 N(2)—C(4) 1.471\AA , N(6)—N(8) 1.476\AA ,表明在热分解过程中,甲基与环的 C—N 键可能最先裂解。环碳原子与硝基相连的 C(1)—N(4)、C(2)—N(3) 的键长分别为 1.434\AA 、 1.436\AA ,比普通的 C—N 键长(1.47\AA)短,表明硝基与环的作用力比较强。表 3 中的键角数据显示,分别以环碳原子 C(1) 和 C(2) 为中心,形成的键角之和为 359.98° 和 359.99° ,表明硝基与五元环共面,以环氮原子 N(2) 为中心形成的键角之和为 359.81° ,表明甲基与五元环也基本共面。表 4 中的二面角数据表明,硝基、甲基与环的二面角比较小,整个 2,4-MDNI 分子的共面性比较好,可能是其分子稳定性好的原因^[8]。受甲基的影响,与甲基相邻的硝基与环形成的扭角 O(1)—N(3)—C(2)—N(2) 在整个分子中最大,为 9.63° 。

2,4-MDNI 的分子结构共面性好,推测该化合物具有良好的稳定性,较低的机械感度,从文献[8]结果

获得证实, 5 kg 落锤条件下, 2,4-MDNI 的 H_{50} 大于 125.8 cm。

3.2 2,4-MDNI 的热性能分析

3.2.1 DSC 分析

在 N_2 气氛、样品池密封条件下进行 DSC 测试, 流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $50 \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$, 测试结果如图 4 所示。从图 4 可以看出, 在约 $131 \sim 145 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内, 有一个吸热峰, 峰值为 $142.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 为 2,4-MDNI 的熔化峰, 与熔点测试结果一致 ($141 \sim 142 \text{ }^\circ\text{C}$)。随着温度继续升高, 在 $323 \sim 388 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间有一个放热峰, 分解峰温为 $359.0 \text{ }^\circ\text{C}$, 为 2,4-MDNI 的分解峰, 表明该化合物熔化后、在液相状态仍然具有良好的热稳定性, 直至 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上才分解。

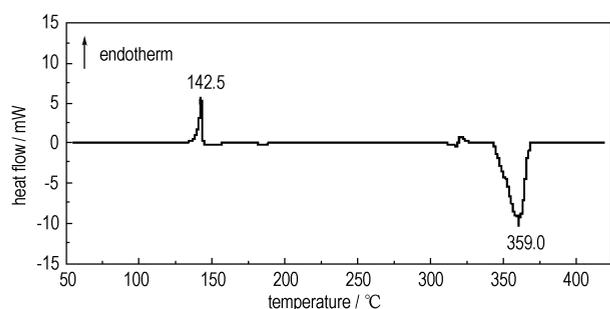


图 4 2,4-MDNI 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of 2,4-MDNI

3.2.2 TG-DSC 分析

TG-DSC 测试在 N_2 气氛、敞口样品池的条件下进行, 气体流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $50 \sim 420 \text{ }^\circ\text{C}$, 测试结果如图 5 和图 6 所示。

从图 5 的 TG-DTG 曲线上可以看出, 样品从 $193 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始出现质量损失, 到 $311 \text{ }^\circ\text{C}$ 时质量损失完全, 质量损失率达 90.8%, 其中, 最大质量损失速率出现在 $305.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 。从图 6 可以发现, 样品出现两个明显的吸热峰, 第一个吸热峰起始温度为 $130 \text{ }^\circ\text{C}$, 终止温度为 $150 \text{ }^\circ\text{C}$, 峰值为 $140.2 \text{ }^\circ\text{C}$, 表明样品吸热熔化, 与熔点测试结果一致, 也与密封条件下的 DSC 结果一致。然而, 随着温度的继续升高, 大约从 $206 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始, 样品继续吸收热量, 峰值出现在 $308.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 并在 $327 \text{ }^\circ\text{C}$ 吸热结束。该结果与密闭条件下的 DSC 结果不同, 这说明, 在不同测试条件下, 2,4-MDNI 的热力学行为不同。在氮气流密闭条件下, 2,4-MDNI 进行放热分解, 而在氮气流开放状态下, 则很有可能是随着温度的升高而熔化、在高温区、在氮气流的吹带下发生了汽化, 因

此未出现放热峰。文献[8]发现, 2,4-MDNI 在 $165 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始失重, 在 $264.39 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下失重较多, 在 $165 \sim 289 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内的热力学行为为燃烧; 且其 TG-DSC 曲线图上只出现一个放热峰, 而本文发现的为两个吸热峰, 由于文献中未给出 DSC 的测试条件, 我们推测原因可能是测试条件的不同, 再次证明 2,4-MDNI 在不同分析条件下具有不同的热力学行为。

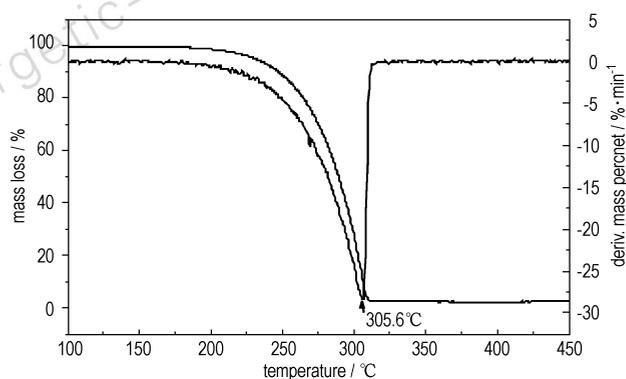


图 5 2,4-MDNI 的 TG-DTG 曲线

Fig. 5 TG-DTG curves of 2,4-MDNI

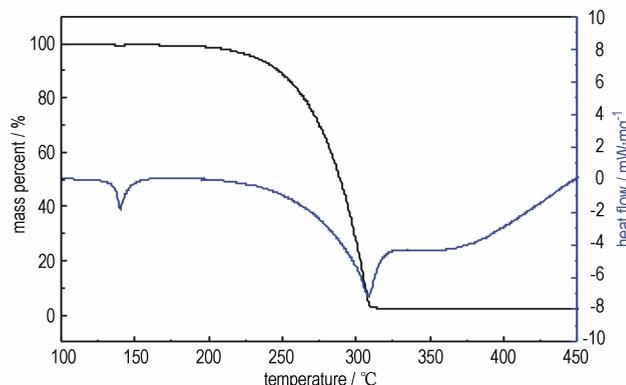


图 6 2,4-MDNI 的 TG-DSC 曲线

Fig. 6 TG-DSC curves of 2,4-MDNI

4 结 论

以咪唑为起始原料, 制备了 MTNI 合成中的关键中间体 2,4-MDNI, 培养了该化合物的单晶, 晶体测试结果显示, 2,4-MDNI 为正交晶系, 密度 $1.658 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。该化合物在分子结构中以二聚体的形式存在, 分子共面性好, 有利于其稳定性的增加。热性能研究结果显示, 该化合物在不同条件下具有不同的热力学行为, DSC 结果显示密闭条件下 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上发生分解, 开放条件下则未发生分解, 表明该分子热稳定性好, 有可能作为低感的含能化合物使用。

参考文献:

- [1] Reddy Damavaru, Keerti Jayasuriya, Vladimiroff, et al. 2,4-dinitroimidazole: A less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of 1,4-dinitroimidazole. *USP* 5 387 297[P].
- [2] 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.
- [3] 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.
- [4] 杨利, 高福磊, 凡庆涛, 等. 咪唑类含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 374–379.
- Yang Li, Gao Fu lei, Fan Qing tao, et al. Progress in imidazolium-based energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 374–379.
- [5] 杨威, 姬月萍. 多硝基咪唑及其衍生物的研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(5): 46–50.
- YANG Wei, Ji Yue-ping. Research progress on polynitro imidazoles and their derivatives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 46–50.
- [6] Cho J R, Kim K J, Cho S G, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitro-imidazole(MTNI)[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2002, 39(1): 141–147.
- [7] Damavarapu R, Surapaneni R, Duddu R, et al. Novel Synthetic Approached to Nitroimidazoles: New Class of Insensitive Explosives [C]//37th International Annual Conference of ICT, 2006, V17.
- [8] 杨威, 姬月萍, 汪伟, 等. 1-甲基-2,4-二硝基咪唑的合成及反应动力学[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 63–67.
- YANG Wei, Ji Yue-ping, WANG Wei, et al. Synthesis and kinetics of 1-methyl-2,4-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 63–67.
- [9] Suwinski J, Salwinska E, Watras Jan, et al. Nitroimidazoles, Part V. Chloronitroimidazoles from dinitroimidazoles, a reinvestigation[J]. *Polish Journal of Chemistry*, 1982, 56:1261.

Crystal Structure and Thermodynamic Properties of 1-Methyl-2,4-dinitroimidazole

ZHANG Xiao-yu, CHI Yu, HUANG Ming, WANG Jun

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: 1-Methyl-2,4-dinitroimidazole(2,4-MDNI) was synthesized via nitration, thermal rearrangement and methylation with imidazole as primary material. The single crystal of 1-methyl-2,4-MDNI was cultivated in acetone and its crystal structure was determined by a four-circle X-ray diffractometer. The results indicate that the crystal is orthorhombic, space group P_{212121} , with crystal parameters: $a=6.215(12)\text{\AA}$, $b=9.431(19)\text{\AA}$, $c=23.531(5)\text{\AA}$, $V=1379.3(5)\text{\AA}^3$, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $D_c=1.658\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $Z=8$, $F(000)=704$ and $\mu=0.149\text{ mm}^{-1}$. The results reveal that 2,4-MDNI has good thermal stability, and exhibits different thermodynamic behavior under different conditions.

Key words: physics chemistry; energetic material; 1-methyl-2,4-dinitroimidazole(2,4-MDNI); crystal structure; thermal properties

CLC number: Tj55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.005



国家能源新材料技术研发中心揭牌仪式 暨能源材料发展研讨会在绵举行

2012年10月25日,国家能源新材料技术研发中心揭牌仪式暨能源材料发展研讨会在四川绵阳顺利举行。此次揭牌仪式暨研讨会由国家能源局和中国工程物理研究院共同主办,化工材料研究所承办。

国家能源局能源节约与科技装备司副司长修炳林和中国工程物理研究院院长赵宪庚为中心揭牌并先后向大会致贺词。会上,化工材料研究所与深圳智慧科技有限公司共同签署了共建先进功能材料实验室协议。深圳智慧科技有限公司将出资与化工材料研究所共建实验室。杜祥琬院士主持召开了能源材料发展研讨会,针对美国三大核武器实验室能源材料研究情况等议题组织了深入的讨论交流。

国家能源新材料技术研发中心于2011年9月由国家能源局批准成立,依托中国工程物理研究院建设。它是国家能源局批复的唯一一个以“新材料技术”命名的研发中心。



(中国工程物理研究院化工材料研究所 张赞 供稿)