

文章编号: 1006-9941(2009)03-0374-06

咪唑类含能化合物的研究进展

杨 利, 高福磊, 凡庆涛, 张同来

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 主要介绍了咪唑类含能化合物 1,4-二硝基咪唑、2,4-二硝基咪唑、4,5-二硝基咪唑、2,4,5-三硝基咪唑、叠氮咪唑及其衍生物的研究现状与进展, 并对咪唑类含能化合物的发展方向进行了展望。

关键词: 有机化学; 咪唑; 硝基咪唑; 叠氮咪唑; 含能化合物

中图分类号: TJ55; O623.73

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.029

1 引 言

含能材料中多氮杂环化合物含氮量高, 分子中含有大量的 N—N 和 C—N 高能量的化学键, 因而具有很高的生成焓。同时由于杂环的稳定性而使以环为基础的修饰和改性成为可能, 这包括增加多个含氮量很高的杂环, 或者是叠氮基团, 或者是环上的硝基化改性等^[1]。近几十年来, 咪唑系含能材料一直是火炸药领域比较活跃的课题, 一系列新的化合物相继被合成出来^[2-4]。然而对于咪唑类含能化合物的研究比较少, 更多的是对于咪唑在医药方面的开发与研究^[5-7]。20 世纪 70 年代以来, 国外在叠氮基取代咪唑方面做了不少研究^[8-9], 并发现多硝基咪唑在含能材料方面具有许多优点^[10-12]。

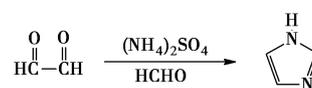
本文综述了咪唑、1,4-二硝基咪唑、2,4-二硝基咪唑、4,5-二硝基咪唑、2,4,5-三硝基咪唑、叠氮咪唑及其衍生物系列含能化合物的结构特点、制备方法、理化性质、爆炸性能及其在含能材料中的应用, 为该类含能材料的研究和发展提供参考。

2 咪 唑

咪唑又被称为甘噁啉或 1,3-二氮杂茂, 白色晶体, 熔点是 89~91 °C, 密度为 1.03 g·cm⁻³, 沸点为 257 °C, 微溶于苯、石油醚, 溶于乙醚、丙酮、氯仿、吡啶, 易溶于水、乙醇。从苯中析出者为单斜晶系棱柱状无色结晶, 有氨气味, 显弱碱性。用作环氧树脂固化剂, 铜的防锈剂, 医药、农药原料, 也用作脲醛树脂固化剂、摄影药物、粘合剂、涂料、橡胶硫化剂、防静电剂等原料及有机合成中间体。其合成方法主要有两种:

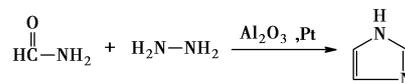
(1) 以乙二醛为原料, 在甲醛中与硫酸铵(或氨)

作用下于 85~90 °C 反应可制得(Scheme 1)。



Scheme 1

(2) 甲酰胺和乙二胺固相催化脱氢, 催化剂为以三氧化二铝为载体的铂(Scheme 2)。



Scheme 2

3 硝基取代的咪唑类化合物

硝基是一种重要的含能化合物基团, 在咪唑杂环上引入硝基可以形成 C—NO₂ 和 N—NO₂ 的含能基团, 提高化合物的能量。对硝基咪唑类含能材料的研究主要集中在 20 世纪 90 年代, 这类硝基取代的咪唑含能化合物主要有 1,4-二硝基咪唑^[13-15]、2,4-二硝基咪唑^[16-20]、4,5-二硝基咪唑^[21-22]、2,4,5-三硝基咪唑^[10,23-24]等多种, 它们所含的硝基的数目和位置不同, 在含能性能方面也有些差异。它们的热稳定性好、撞击感度低, 在含能材料领域受到了重视。

3.1 1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)

1963 年, Lnacini 等^[11]首先通过硝化 2-硝基咪唑合成 1,4-二硝基咪唑, 后来又通过硝化 4-硝基咪唑合成 1,4-二硝基咪唑。它的合成途径主要有两种^[25]: 一是把咪唑加到浓硫酸和乙酸酐的混合液中, 然后用硝酸铵硝化合成(Scheme 3); 另一种是把 4-硝基咪唑加入乙酸、乙酸酐和浓硝酸的中硝化合成(Scheme 4)。

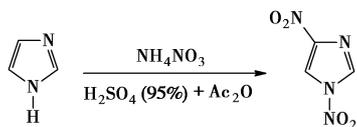
1995 年, Reddy 等^[14]人对 1,4-二硝基咪唑的合成工艺进行改进, 产率提高到 82%, 测得其熔点 91~92.5 °C, MS(EI) *m/z*: 158(M⁺), 46(NO₂⁺), 30(NO⁺), ¹H NMR

收稿日期: 2008-07-21; 修回日期: 2008-11-13

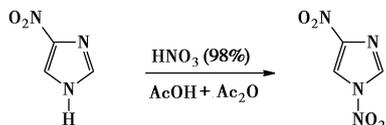
作者简介: 杨利(1972-), 女, 副教授, 主要从事含能材料的研究。

e-mail: yanglibit@bit.edu.cn

(CDCl_3) δ : 8.9 (s, H, C2—H), 9.2 (s, H, C5—H)。



Scheme 3



Scheme 4

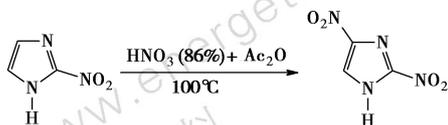
2005年,曹端林、刘慧君等^[25]研究了1,4-二硝基咪唑的热分解和稳定性。分析表明:1,4-二硝基咪唑在89.4~100℃有一个相变吸热峰,在135~175℃之间有一个较大的放热峰,这是由于其分解放热所致,表明其稳定性不是很好。在247~317℃之间仍有一放热峰,可能是1,4-二硝基咪唑的分解产物造成的。通过计算可得它的熔化热为14.52 kJ·mol⁻¹,分解热为151.11 kJ·mol⁻¹。同时优化了1,4-二硝基咪唑的合成工艺,得到较优的工艺条件:硝酸钠34 g,乙酸酐75 mL,反应时间3 h,反应温度30~40℃,产率87%。

3.2 2,4-二硝基咪唑

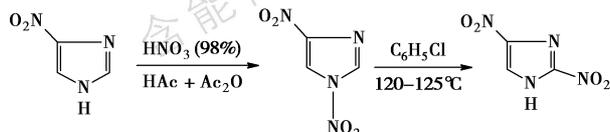
2,4-二硝基咪唑是一种黄色固体物质,有无定型和晶体两种状态,不溶于一般的溶剂,如水、甲醇等。

1963年,意大利米兰 Lepetit. P. A 实验室的 Lancici 等^[11]人首次采用2-硝基咪唑硝化法合成2,4-二硝基咪唑,得率56%(Scheme 5)。由于2-硝基咪唑的价格昂贵,反应生成的副产物比较多,而且纯度低,得率低,因此这种方法很难工业化。

1983年,前苏联 Grigoreva Valentina 等^[26]人利用1,4-二硝基咪唑经过热重排得到2,4-二硝基咪唑。反应机理见 Scheme 6。



Scheme 5



Scheme 6

1987年,波兰格利维茨西里西亚阶技术大学有机化学技术研究院的 Jerzy Suwinski 等^[27]人把2-硝基咪

唑加入到醋酸中,然后滴加发烟硝酸,加完后再加乙酸酐,温度则上升到40~45℃,持续反应1 h,把反应液冲到冰水混合液中,过滤,用氯乙烯提纯,得率88%。

1995年美国劳伦斯利弗莫尔国家研究所的 Urtiew 等^[20]人通过冲击小隔板实验对2,4-二硝基咪唑冲击波感度进行了研究,分别在2,4,6 GPa的冲击波压力下试验,2,4-二硝基咪唑在6 GPa的冲击波压力下才发生爆轰。在6 GPa的冲击波压力,50%的试样被起爆时,2,4-二硝基咪唑冲击波感度均值是6 mm,而以HMX为基的炸药的冲击波感度均值是4 mm,以TATB为基的炸药冲击波感度均值大于6 mm,所以2,4-二硝基咪唑冲击波感度优于TATB。

1996年,Bracuti 等^[28]人对2,4-二硝基咪唑的晶体结构进行了分析,分析表明:2,4-二硝基咪唑的晶胞间群为正交晶系,晶胞参数: $a = 10.127$, $b = 18.497$, $c = 6.3337$, $Z = 8$,晶胞密度为1.770 g·mL⁻¹,部分结构与1,4-二硝基咪唑相似。

1996年,美国陆军军械研究发展中心 Leanne Minier 等^[19]人用热重-质谱联用仪对2,4-二硝基咪唑的固相热分解进行了研究,认为其热分解的温度范围为200~255℃;用同位素示踪法对2,4-二硝基咪唑分解产物进行了研究,得到的主要是NO、HNCO、CO₂、H₂O、CO、NHC等小分子气体产物和极其少量的固体产物(未分解的2,4-二硝基咪唑),并且提出了2,4-二硝基咪唑的固相热分解机理。

Reddy 等^[14]人对2,4-二硝基咪唑的爆炸性能进行了测试。用2.5 kg落锤,在50~200 cm落高下对其撞击感度进行测试,8次试验都未发生爆炸。2,4-二硝基咪唑与HMX、RDX、TNT的撞击感度和摩擦感度见表1,可以看出2,4-二硝基咪唑的撞击感度和摩擦感度均比HMX、RDX、TNT低。

表1 2,4-二硝基咪唑与HMX、RDX、TNT的性能对比^[14]

Table 1 Properties comparison of 2,4-DNI with HMX, RDX and TNT

compounds	impact sensitivity/cm	friction sensitivity/kg
HMX	25	10
RDX	30	
TNT	65	6
2,4-DNI (crystalline)	> 100	14

2005年,刘慧君等^[29]研究了由1,4-二硝基咪唑热重排制备2,4-二硝基咪唑的合成工艺,并发现当热重排温度在95~130℃时,2,4-二硝基咪唑的得率随温度的

升高而增大,但当高于 130 °C 时会进行热分解,产生大量气体,导致转化率降低;而热重排时间在 3.5 ~ 4 h 时,由 1,4-二硝基咪唑重排生成 2,4-二硝基咪唑最多。

表 2 2,4-二硝基咪唑与 HMX、RDX、TATB、TNT 的爆炸能量对比^[14]

Table 2 Comparison of energy performance of 2,4-DNI with HMX, RDX, TATB, and TNT

compounds	energy performance with respect to HMX (calculated)
HMX	1.0
RDX	0.9
2,4-DNI (crystalline)	0.8
TATB	0.6
TNT	0.5

由表 2 数据可知,2,4-二硝基咪唑能量是 HMX 的 80%,接近于 RDX 的能量,能量大大高于 TATB;感度与 TATB 相近,是 TATB 的候选代替品。随着对其合成工艺不断改进,成本一定会大大降低,再加上其优越的性能,2,4-二硝基咪唑在含能材料中的应用前景将十分广阔。

3.3 4,5-二硝基咪唑

4,5-二硝基咪唑是含有两个 C—NO₂ 的五元杂环化合物,在含能材料方面主要用作推进剂。

1979 年,Novikov 等^[30]人通过 2-硝基咪唑的硝化合成了 4,5-二硝基咪唑。但合成是以价格昂贵的 4-硝基咪唑为原料。

1997 年,Bracuti^[31]研究了 4,5-二硝基咪唑分子结构。对其单晶结构分析得出:晶系单斜晶系,空间群为 *P2(1)/n*,晶胞参数: $a = 11.536(8)$, $b = 9.071(1)$, $c = 11.822(1)$, $\beta = 107.640(6)^\circ$, $Z = 8$, $D_c = 1.718 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。同时发现,硝基的取代在碳原子上比在氮原子上容易。4,5-二硝基咪唑的分子是由氢原子绑定的一维空间结构,在每个链中相邻两个咪唑环形成的平面角是 42.5°,并发现 4,5-二硝基咪唑的理论分子结构和 X 射线衍射结构不同是由于相邻分子的堆积作用造成的。

2006 年,杨国臣等^[21]人对 4,5-二硝基咪唑的合成工艺进行了改进,在前人以 4-硝基咪唑为原料制备的方法上,研究以咪唑为原料的合成方法 (Scheme 7)。

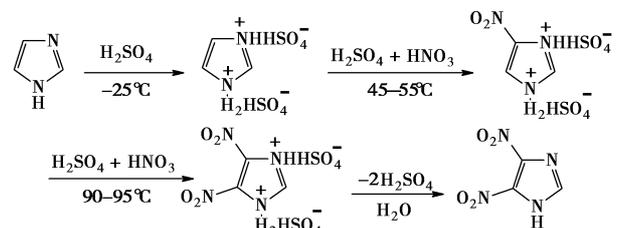
对加料方式、反应的温度和时间、发烟硝酸的加入量等因素进行了分析,得出较佳的合成工艺条件是:咪唑和二次加入硝酸的摩尔比是 1 : 1.6,反应温度是 90 ~ 95 °C,反应时间是 5 ~ 5.5 h。

3.4 硝基咪唑类含能衍生物

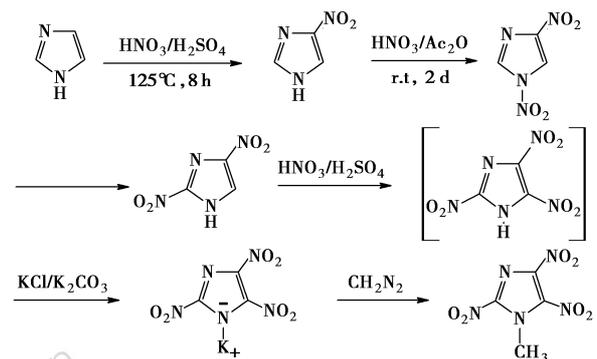
国外学者在硝基咪唑衍生物方面做了大量的研究

工作,合成了多种 5-硝基咪唑的衍生物。这些含能化合物主要有 1-甲基-5-硝基咪唑^[32]、1,2-二甲基-5-硝基咪唑^[33]、1-乙基-2-甲基-5-硝基咪唑^[34],并合成了 1,3-二甲基-5-硝基咪唑的高氯酸盐^[35]、1,2,3-三甲基-5-硝基咪唑的高氯酸盐^[36]、1,2,3-三甲基-5-硝基咪唑的硝酸盐^[36]、1-乙基-2,3-二甲基-5-硝基咪唑的硝酸盐等含能衍生物。

2002 年, Jin Rai Cho 等^[37]人报道了关于 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑 (MITI) 的合成和表征,认为 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑是一种高能、高密度的含能物,其性能和 2,4-二硝基咪唑相似。其合成过程见 Scheme 8。



Scheme 7



Scheme 8

1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑与其它含能化合物的感度性能、密度的对比见表 3。

2006 年, Jadhav 等^[10]人以 2,4,5-三硝基咪唑为原料,通过反应得到相对应的 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑、1-乙酰乙基-2,4,5-三硝基咪唑、1-间三硝苯基-2,4,5-三硝基咪唑然后通过硝化的方式得到相应的产物,它们分别是 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑、1-乙酰乙基-2,4,5-三硝基咪唑、1-间三硝苯基-2,4,5-三硝基咪唑。合成这些化合物的主要反应历程如下 (Scheme 9)。

对 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑、1-乙酰乙基-2,4,5-三硝基咪唑、1-间三硝苯基-2,4,5-三硝基咪唑进行 TG-DTA 热分析,研究表明:三种衍生物热分解的最高温度在 196 ~ 226 °C,活化能在 150 ~ 170 kJ · mol⁻¹。在感度方面,这三种物质的撞击感度 50% 发火高度均大于 100 cm,对摩擦均不敏感。1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑,1-乙酰乙基-2,

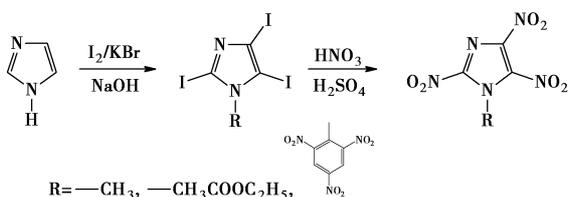
4,5-三硝基咪唑的爆热分别是 $4472, 4275 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 高于 TATB ($2598 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$), TNT ($2685 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)。以上测得 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑、1-乙酰乙基-2,4,5-三硝基咪唑、1-间三硝苯基-2,4,5-三硝基咪唑的爆炸性能参数表明三种化合物可作为钝感含能材料。

2007 年, Haixiang Gao 等^[23] 人合成了 2,4,5-三硝基咪唑类的含能盐, 得到了 8 种新的化合物(见表 4)。合成方法是利用 2,4,5-三硝基咪唑与相应化学计量比的碳酸胍、氨基胍碳酸盐和富氮类的化合物反应制得, 2,4,5-三硝基咪唑盐的各项性能见表 5。

表 3 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑与其它含能化合物的感度性能对比^[37]

Table 3 Comparison of impact and friction sensitivities of MITI and some other important explosives

compounds	impact sensitivity/J	friction sensitivity/J	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
MITI	14.6	N. R	1.77
TNT	47.0	N. R	1.65
RDX	7.4	16.1	1.80
HMX	6.5	10.6	1.89
PETN	4.8	4.5	1.76



Scheme 9

表 4 2,4,5-三硝基咪唑的含能盐^[23]

Table 4 Energetic trinitroimidazoleates

No.	compound	No.	compound
1		2	
3		4	
5		6	
7		8	

表 5 2,4,5-三硝基咪唑盐的各项性能^[23]

Table 5 Properties of energetic trinitroimidazoleates

salts	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	OB	p/GPa	$D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
1	1.76	-	270.2	-35	26.2	7979
2	1.86	127.0	198.1	-23	34.1	8695
3	1.70	174.2	240.7	-31	25.0	7835
4	1.75	80.7	253.4	-32	28.2	8197
5	1.76	146.4	220.5	-35	26.8	7963
6	1.86	-	207.8	-36	31.0	8416
7	1.85	182.1	238.9	-36	31.5	8450
8	1.70	-	-	-52	23.8	7691

Note: ρ is density, T_m is melting point, T_d is decomposition temperature, OB is oxygen balance $[(d-2a-b/2)Mw]$, p is detonation pressure, D is detonation velocity.

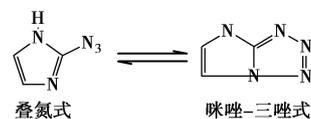
4 叠氮取代的咪唑类含能化合物

含有叠氮基的高氮化合物在能量上有很强的牵引力, 以叠氮基取代的咪唑衍生物——叠氮咪唑具有较高的生成热, 因此在含能化合物的研究方面受到重视。

1974 年, Melendez 和 Vilarrasa^[38] 在对重氮基、二重氮基、叠氮基咪唑类化合物的研究中制备了 2-叠氮咪唑, 对其进行热力学分析发现, 2-叠氮咪唑在 $140 \sim 142^\circ\text{C}$ 之间发生剧烈的分解, 有尖锐的放热峰, 说明其能量比较高, 是一种潜在的含能材料。

对其红外测定发现它在 $2140 \sim 2150 \text{ cm}^{-1}$ 有吸收峰, 说明有叠氮基的存在。紫外分析得知它的水溶液在 253 nm 处有吸收峰, 证明了咪唑环共轭结构的存在。

1975 年, Alcalde 和 Claramunt^[39] 将 2-氨基咪唑加入到 NaNO_2 与 HCl 的溶液中, 在低于 -5°C 的条件下进行重氮化反应, 然后逐渐滴加 NaN_3 溶液, 发生叠氮化反应, 得到 2-叠氮咪唑。同时发现 2-叠氮咪唑有两种相互转化的结构, 叠氮式和咪唑-三唑式 (Scheme 10)。

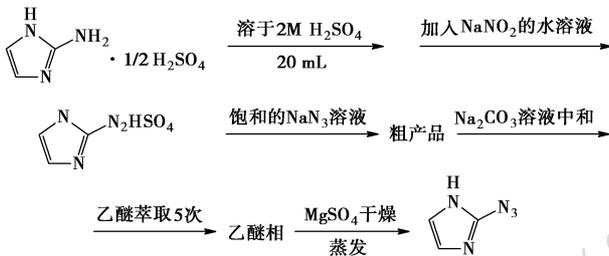


Scheme 10

1976 年, Montserrat 和 Jaume^[40] 在对 2-叠氮咪唑的咪唑-三唑式和叠氮式平衡影响中, 对 2-叠氮咪唑的合成方法进行了改进。合成过程见 Scheme 11。

1978 年, Santiago^[41] 利用半经验分子轨道计算程序 (MNDO) 计算的方法对 2-叠氮咪唑的咪唑-三唑式和叠氮式平衡进行了研究, 分析认为叠氮式和咪唑-三唑式相比, 它的芳香性更强, 因而它比咪唑-三唑式更

稳定,2-叠氮咪唑也就更倾向于叠氮式。然而却发现,它们对应的离子却是相反的,即咪唑-三唑式芳香性比叠氮式结构更强,主要是因为后者形成了离子,从而构成了更稳定的芳香体系。



Scheme 11

2002年,Hammerl和Klapotke^[42]成功报道了2-叠氮咪唑高氯酸盐和2-叠氮咪唑硝酸盐。研究发现2-叠氮咪唑高氯酸盐是一种白色固体,它的熔点是116℃,IR(KBr)3187、3038、2181、1627、1086 cm⁻¹,¹H NMR(D₂O)δ 7.04(s,2H),¹³C NMR(D₂O)δ 117.8。2-叠氮咪唑硝酸盐熔点为124℃,IR(KBr)3150、2173、1618、1387、1314 cm⁻¹,¹H NMR(D₂O)δ 7.05(s,2H),¹³C NMR(D₂O)δ 117.8。

5 结论与展望

咪唑类含能化合物具有以下优点:(1)含氮量相对较高,分子具有较高化学键能和生成热;(2)大多合成简单,进一步缩合等反应容易进行;(3)有一定的撞击感和摩擦感度,但其发火率并不是高。

可以看出,咪唑类化合物是一种潜在的含能材料。但对于咪唑类含能化合物的研究和开发,目前还仅仅局限于引入一些硝基和叠氨基等基团,其应用性能的测试工作还没有得到广泛地开展。相信不久的将来,随着研究的拓宽与深入,以咪唑环为核心,对其进行修饰或改性,增加其配位多样性,可以使其早日应用到含能材料的领域中。

参考文献:

- [1] 周阳,龙新平,王欣,等. 高氮含能化合物的研究新进展[J]. 含能材料,2006,14(4): 315-320.
ZHOU Yang, LONG Xin-ping, WANG Xin, et al. Review on high-nitrogen energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 315-320.
- [2] 陈博仁,李加荣,欧育湘. 唑类含能材料的合成进展[J]. 火炸药学报,1992(3): 26-38.
CHEN Bo-ren, LI Jia-rong, OU Yu-xiang. Synthesis development of on azolium energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propel-*

lants, 1992(3): 26-38.

- [3] 阳世清,徐松林,雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料,2006,14(6): 475-484.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-484.
- [4] 张同来,张志刚,张建国,等. 唑类杂环化合物及其配合物的研究概述[J]. 含能材料,2001,9(2): 90-93.
ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, ZHANG Jian-guo, et al. A review on azotic heterocyclic compounds and their coordination compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 90-93.
- [5] Wetzler M, Dockner T. Manufacture of 4-nitroimidazole: USP 4145553 [P]. 1979.
- [6] 徐兆瑜. 医药中间体中的一些重要杂环化合物[J]. 精细化工原料及中间体,2006(2): 27-33.
XU Zhao-yu. Heterocycle compound in the pharmaceutical intermediates[J]. *Fine Chemical Industrial Raw Materials & Intermediates*, 2006(2): 27-33.
- [7] Beaman A G, Tautz W, Gabriel T, et al. The synthesis of azomycin [J]. *J Am Chem Soc*, 1965, 87(2): 389-390.
- [8] Hong X, Ye G, Brendan T, et al. New energetic salts based on nitrogen-containing heterocycles[J]. *Chem Mater*, 2005, 17(1): 191-198.
- [9] Singh R P, Gao H X, Meshri D T, et al. Nitrogen-rich heterocycles [J]. *Struct Bon*, 2007, 125: 35-83.
- [10] 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.
- [11] Lancini G C, Maggi N, Sensi P. Synthesis of some derivatives of 2-nitroimidazole with potential anti-trichomonas activity[J]. *Ed Sci*, 1963, 18(3): 390-396.
- [12] 高桂萍. 钝感弹药及安全可靠起爆新技术[J]. 火炸药学报, 1999(2): 63-66.
GAO Gui-ping. New technique of insensitive ammunition and initiating explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1999(2): 63-66.
- [13] Bulusu S, Damavarapu R, Autera J R, et al. Thermal rearrangement of 1,4-dinitroimidazole to 2,4-dinitroimidazole: Characterization and investigation of the mechanism by mass spectrometry and isotope labeling [J]. *J Phys Chem*, 1995, 99(14): 5009-5015.
- [14] Damavarapu 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.
- [15] Grimmitt M R, Hua S T, Chang K C, et al. 1,4-Dinitroimidazole and derivatives: Structure and thermal rearrangement[J]. *Aust J Chem*, 1989, 42(8): 1281-1289.
- [16] 王宏社,杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. 含能材料,2005,13(3): 196-203.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in synthesis and properties

- of nitrogen-rich compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196–203.
- [17] Bhaumik K, Akamanchi K G. 2,4-Dinitroimidazole; microwave assisted synthesis and use in synthesis of 2,3-dihydro-6-nitroimidazo[2,1-b]oxazole analogues with antimycobacterial activity[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2004, 41(1): 51–55.
- [18] Akamanchi K G, Kankan B, Salagaonkar P D. Improved preparation of 2,4-dinitroimidazole: IN, 200200209-13[P]. 2005.
- [19] Minier L, Behrens R F, Bulu S. Solid-phase thermal decomposition of 2,4-dinitroimidazole[R]. 96003235, 1996.
- [20] Urtiew P A, Tarver C M, Simpson R L. Shock initiation of 2,4-dinitroimidazole[R]. 95017876, 1995.
- [21] 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. Synthesis of 4,5-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 349–351.
- [22] Bracuti A J. Crystal structure of 2,4-dinitroimidazole[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1995, 25(10): 625–627.
- [23] 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.
- [24] Cho J R, Cho S G, Kim K J, et al. A candidate of new insensitive high explosive MITI[C] // *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*, Enschede, 2000: 393–400.
- [25] 曹端林, 刘慧君, 李永祥. 1,4-二硝基咪唑的合成及其热分解[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 60–62.
CAO Duan-lin, LIU Hui-jun, LI Yong-xiang. Synthesis and decomposition characteristics of 1,4-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(3): 60–62.
- [26] Grigoreva V N, Fassakhov R K, Gafarow A N, et al. Method of preparing 1,4-dinitroimidazoles: Su, 1416488[P]. 1988.
- [27] Suwinski J, Salwinska E. Nitroimidazoles, part IX some reactions of 1,4-DNI[J]. *Pol J Chem*, 1987, 61(7–12): 613–920.
- [28] Bracuti A J. Molecular structure of a new potential propellant oxidize 4,5-dinitroimidazole[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1996, 28(5): 367–371.
- [29] 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): 141–144.
LIU Hui-jun, YANG Lin, CAO Duan-lin. Synthesis of 2,4-dinitroimidazole by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 141–144.
- [30] Novikov S S, Khmel'nitskii L I, Novikova T S, et al. Dinitroimidazole and derivatives[J]. *Chem Heterocycl Compd*, 1979(6): 614.
- [31] Bracuti A J. Crystal structure of 4,5-dinitroimidazole(4,5-DNI)[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1998, 28(5): 367–371.
- [32] Licht H H, Ritter H J. New energetic materials from triazoles and tetrazines[J]. *Energetic Mater*, 1994(12): 223–235.
- [33] Vitan Marin; Camarasu Constantin. 2-Dimethyl-5-nitroimidazole; RO, 51896[P]. 1969.
- [34] Novikov S S, Khmel'nitskii L I, Novikova T S, et al. Nitration of imidazole with various nitrating agents[J]. *Chem Heterocycl Compd*, 1970, 6(4): 503–507.
- [35] Benjes P, Grimmett R. Alkylation of 4(5)-substituted imidazoles[J]. *Heterocycles*, 1994, 37(2): 735–738.
- [36] Xue H, Twamley B, Shreeve J M. The first 1-alkyl-3-perfluoroalkyl-4,5-dimethyl-1,2,4-triazolium salts[J]. *J Org Chem*, 2004, 69: 1397–1400.
- [37] Cho J R, Kim K J, Cho S G, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI)[J]. *J. Heterocyclic Chem*, 2002, 39(1): 141–147.
- [38] Villarrasa J, Melendez E. Diazo-, azo-, azidoazoles. II. 2-diazoimidazole[J]. *Anales de Quimica*, 1974, 7: 966–969.
- [39] Montserrat R, Jaume V. Diazo-, azo-, and azidoazoles. IV. Influence of substituents on the 2-azidoimidazole/imidazo[1,2-d] tetrazole equilibrium[J]. *J Heterocyclic Chem*, 1977(33): 33–36.
- [40] Alcalde E, Claramunt R M. Imidazo[1,2-d] tetrazole and tetrazole [1,5-a] benzimidazole[J]. *Tetrahedron Letters*, 1975(18): 1523–1524.
- [41] Santiago O, Jaume V. Diazo-, azo-, and azidoazoles. V. MNDO Calculations on the 2-azidoimidazole/imidazo[1,2-d] tetrazole equilibrium[J]. *J Heterocyclic Chem*, 1978, 16: 685–688.
- [42] Hammerl A, Klapotke T M. Tetrazolypentazoles: Nitrogen-rich compounds[J]. *Inorg Chem*, 2002, 41(4): 906–912.

Progress in Imidazolium-based Energetic Compounds

YANG Li, GAO Fu-lei, FAN Qing-tao, ZHANG Tong-lai

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The status and development of 2,4-dinitroimidazole, 4,5-dinitroimidazole, 2,4,5-trinitroimidazole, azidoimidazole and their derivatives were summarized, and the aspect of the development of energetic imidazole compounds was also prospected.

Key words: organic chemistry; imidazole; nitroimidazole; azidoimidazole; energetic compound