

文章编号: 1006-9941(2014)04-0454-04

1-氨基-2, 4-二硝基咪唑的合成、晶体结构及热性能

景梅^{1,2}, 舒远杰², 王军², 马卿², 张晓玉², 黄奕刚²

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

摘要: 用三甲基苯磺酰羟胺(MSH)胺化 2, 4-二硝基咪唑, 合成了 1-氨基-2, 4-二硝基咪唑(ADNI), 得率 57.8%。用 IR、¹H NMR、LC-MS 及单晶 X-射线衍射对其分子和晶体结构进行了表征。结果表明, ADNI 属正交晶系, $Pca2_1$ 空间群, $a=10.0626(14) \text{ \AA}$, $b=55.684(8) \text{ \AA}$, $c=11.5639(15) \text{ \AA}$, $Z=4$, $D_c=1.774 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。差示扫描量热法(DSC)测试表明, 其熔点为 172.4 °C, 热分解峰温为 265.6 °C。

关键词: 有机化学; 含能化合物; 1-氨基-2, 4-二硝基咪唑; 合成; 结构和性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.005

1 引言

硝基咪唑类含能材料具有高能低感、热性能良好的特性, 近年来成为含能材料领域研究的热点之一^[1-3], 但关于硝基咪唑氮氨化物的研究还较少。Ravi P等^[4]通过密度泛函理论指出, 硝基咪唑氮氨化物是一类具有潜在应用前景的高能低感含能材料, 引入氨基可形成分子内和分子间氢键, 从而可增大晶体密度, 增强分子稳定性, 降低感度。并且, 硝基咪唑氮氨化物还是合成其偶氮和氧化偶氮衍生物的关键前驱体。因此, 对硝基咪唑氮氨化物的理论与实验研究具有重要意义。

目前 1-氨基-2, 4-二硝基咪唑(ADNI)的合成方法有两种^[5-6], 均以 2, 4-二硝基咪唑(2, 4-DNI)为原料。方法一是以三甲基苯磺酰羟胺(MSH)为氨化试剂, 与 2, 4-DNI 的钾盐反应得到 ADNI; 方法二是以对甲基苯磺酰羟胺为氨化试剂, 与 2, 4-DNI 的铵盐反应得到 ADNI。这两种方法均须采用过硅胶色谱柱分离产物, 且文献仅对其合成方法作了简单报导, 并未对其结构和性能作深入研究。本研究在国内首次合成出 ADNI, 研究了其晶体结构及热性能, 并对方法一进行了改进: 用蒸馏水代替了毒性反应溶剂甲醇; 常温反

应得到 2, 4-DNI 钾盐; 后处理过程中, 省去过硅胶色谱柱而是直接水洗粗产物分离得到 ADNI, 收率由文献[5]的 45.0% 提高至 57.8%; 简化了分离过程, 提高了 ADNI 合成的安全性。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

2, 4-DNI, 自制^[7], MSH, 自制^[8], *N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸乙酯、KOH 均为分析纯(成都市联合化工试剂研究所), 蒸馏水。红外、质谱、核磁及单晶结构分别用美国热电公司 Nicolet 6700 红外光谱仪(KBr 压片)、美国瓦里安公司 Varian 325 LC-MS 液相色谱-质谱联用仪、德国 Bruker AV II-400 MHz 核磁共振波谱仪及德国 Bruker SMART APEX CCD II 型单晶 X 射线衍射仪测定。热性能用美国 PE 公司差示扫描量热仪(DSC)PE Diamond 测定。

2.2 ADNI 的合成和表征

ADNI 的合成路线如 Scheme 1。2, 4-DNI(I) 和 KOH 发生中和反应, 得到 K(2, 4-DNI)(II); II 与 MSH 反应得到目标物 ADNI(III) 和副产物三甲基苯磺酸钾盐(IV)。具体步骤如下:

将 I(1.58 g, 0.01 mol) 溶于 30 mL 蒸馏水中, 分批加入 KOH(0.60 g, 0.01 mol), 常温反应 1 h, 干燥, 得黄色粉末 21.96 g。冰浴条件下, 将 II(1.96 g, 0.01 mol) 溶于 35 mL 无水 DMF 中, 搅拌, 逐滴加入预先配制好的 MSH(4.3 g, 0.02 mol) 无水 DMF(40 mL) 溶液。

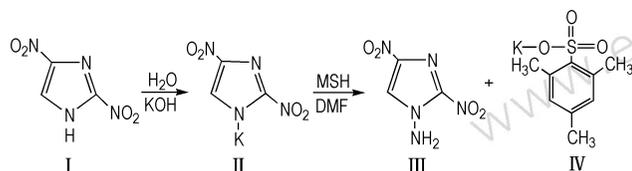
收稿日期: 2013-07-12; 修回日期: 2013-10-14

基金项目: 中物院基金(2013B0302039, 2012B0302036)

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

通信联系人: 王军(1970-), 男, 副研究员, 主要从事新型含能材料的设计、合成及性能研究。e-mail: wj19701023@sina.com

0 °C 反应 3.5 h, 后升至室温反应 20 h, 80 ~ 85 °C 减压蒸馏, 得 III 和 IV; 用乙酸乙酯洗涤, 析出沉淀 IV, 过滤, 收集滤液, 40 °C 减压蒸馏, 得粗产物 III; 水洗, 抽滤, 干燥, 得浅黄色晶体 1.0 g, 收率 57.8%, 纯度 95.6%, 熔点 170 ~ 172 °C。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3342, 3265, 1628 ($-\text{NH}_2$), 3149, 754 ($-\text{CH}$), 1556 ($\text{C}=\text{C}$), 1547, 1360 ($-\text{NO}_2$), 1155 ($-\text{CN}$)。 ^1H NMR (DMSO- d_6) δ : 7.049 (s, 2H, $-\text{NH}_2$), 8.672 (s, 1H, $-\text{CH}$)。MS (ESI) m/z , 172.03 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ 。



Scheme 1

2.3 ADNI 晶体的培育和测试

取适量 ADNI 溶解于无水乙醇中, 置于 25 °C 恒温培养箱中, 缓慢挥发 10 d, 得到淡黄色针状晶体。选用尺寸为 0.212 mm × 0.156 mm × 0.123 mm 的单晶, 在 X 射线单晶衍射仪上, 以石墨单色化的 Mo K_α 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 辐射, 在 293.15 K 下用 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $3.52^\circ \leq \theta \leq 26.00^\circ$, $5 \leq h \leq 12$, $-6 \leq k \leq 6$, $-12 \leq l \leq 14$ 范围内共收集到 3372 个衍射点, 其中独立衍射点 1236 个 ($R_{\text{int}} = 0.0195$), 其中 $I > 2\sigma(I)$ 的 1171 个可观察点用于结构解析和修正。晶体结构的解析和结构修正分别用 SHELXS-97 (Sheldrick, 1990) 和 SHELXL-97 (Sheldrick, 1997) 程序完成。

3 结果与讨论

3.1 ADNI 的晶体结构

ADNI 晶体的分子结构、分子间氢键和晶胞堆积图分别见图 1 ~ 图 3。主要键长、键角及部分二面角、氢键参数分别见表 1 ~ 表 3。单晶结构分析表明: ADNI 属正交晶系, $Pca2_1$ 空间群, $a = 10.0626(14) \text{ \AA}$, $b = 55.684(8) \text{ \AA}$, $c = 11.5639(15) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $V = 647.96(15) \text{ \AA}^3$ 。 $F(000) = 352.0$, $S = 1.072$, $\mu(\text{Mo } K_\alpha) = 0.163 \text{ mm}^{-1}$ 。 $w = 1/[s^2(F_o)^2 + (0.0447 P)^2 + 0.0244 P]$, 其中 $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$ 。所有非氢原子做各向异性精修后, 最终偏离因子 $R_1 = 0.0262$, $wR_2 = 0.0698$ 。最终的差值 Fourier 合成图上电子密度峰的最小高度 $(\Delta\rho)_{\text{min}} = -0.133 \text{ e} \cdot \text{A}^{-3}$, 最大高度 $(\Delta\rho)_{\text{max}} = 0.133 \text{ e} \cdot \text{A}^{-3}$ 。

表 1 ADNI 的键长

Table 1 Bond lengths for ADNI

bond	length/Å	bond	length/Å
N(1)—C(1)	1.342(2)	N(4)—O(2)	1.217(2)
N(1)—C(3)	1.360(2)	N(4)—C(2)	1.430(2)
N(1)—N(2)	1.410(2)	N(5)—O(4)	1.212(2)
N(2)—H(2)	0.87(3)	N(5)—O(3)	1.218(2)
N(2)—H(3)	0.86(3)	N(5)—C(3)	1.437(2)
N(3)—C(3)	1.295(2)	C(1)—C(2)	1.364(2)
N(3)—C(2)	1.347(2)	C(1)—H(1)	0.9300
N(4)—O(1)	1.215(2)	N(4)—O(2)	1.217(2)

表 2 ADNI 的部分键角和二面角

Table 2 Selected bond angles and torsion angles for ADNI

bond	angle / (°)
C(1)—N(1)—C(3)	106.01(12)
C(3)—N(1)—C(1)—C(2)	0.77(17)
C(1)—N(1)—N(2)	122.13(14)
N(2)—N(1)—C(1)—C(2)	176.29(15)
C(3)—N(1)—N(2)	131.66(14)
C(3)—N(3)—C(2)—C(1)	0.98(18)
N(1)—N(2)—H(2)	108.4(16)
C(3)—N(3)—C(2)—N(4)	-179.32(14)
N(1)—N(2)—H(3)	110.2(17)
N(1)—C(1)—C(2)—N(3)	-1.13(18)
H(2)—N(2)—H(3)	99(2)
N(1)—C(1)—C(2)—N(4)	179.20(14)
C(3)—N(3)—C(2)	103.01(13)
O(1)—N(4)—C(2)—N(3)	-177.93(15)
O(1)—N(4)—O(2)	124.19(15)
O(2)—N(4)—C(2)—N(3)	3.7(2)
O(1)—N(4)—C(2)	117.49(14)
O(1)—N(4)—C(2)—C(1)	1.7(2)
O(4)—N(5)—O(3)	125.66(16)
O(2)—N(4)—C(2)—C(1)	-176.64(17)
O(4)—N(5)—C(3)	117.16(16)
C(2)—N(3)—C(3)—N(1)	-0.47(17)
N(1)—C(1)—C(2)	104.91(14)
C(2)—N(3)—C(3)—N(5)	-179.33(14)
N(1)—C(1)—H(1)	127.5
C(1)—N(1)—C(3)—N(3)	-0.20(18)
C(2)—C(1)—H(1)	127.5
N(2)—N(1)—C(3)—N(3)	-175.12(16)
N(3)—C(2)—C(1)	112.40(14)
C(1)—N(1)—C(3)—N(5)	178.66(14)
N(3)—C(2)—N(4)	120.98(14)
N(2)—N(1)—C(3)—N(5)	3.7(3)
C(1)—C(2)—N(4)	126.62(14)
O(4)—N(5)—C(3)—N(3)	12.4(2)
N(3)—C(3)—N(1)	113.64(14)
O(3)—N(5)—C(3)—N(3)	-167.40(16)
N(3)—C(3)—N(5)	123.24(14)
O(4)—N(5)—C(3)—N(1)	-166.38(16)
N(1)—C(3)—N(5)	123.10(15)
O(3)—N(5)—C(3)—N(1)	13.8(2)

表 3 ADNI 的氢键参数

Table 3 Hydrogen bond parameters of ADNI

D—H...A	$d(D-H)$ /Å	$d(H...A)$ /Å	$d(D...A)$ /Å	$\angle(D-H-A)$ /°
C(1)—H(1)...O(1)	0.93(3)	2.71(3)	2.804(2)	86(2)
N(2)—H(2)...O(3)	0.87(3)	2.59(3)	2.794(2)	94(2)
N(2)—H(3)...O(3)	0.85(2)	2.48(2)	2.794(2)	103(2)
N(2)—H(3)...O(1)	0.86(3)	2.41(3)	3.198(2)	153(2)
N(2)—H(2)...N(3)	0.87(3)	2.34(3)	3.202(2)	172(2)

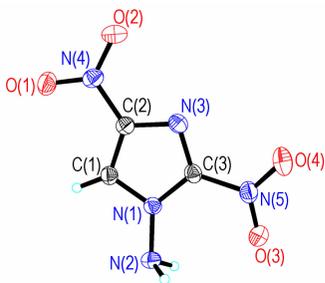


图 1 ADNI 的分子结构

Fig. 1 Molecular structure of ADNI

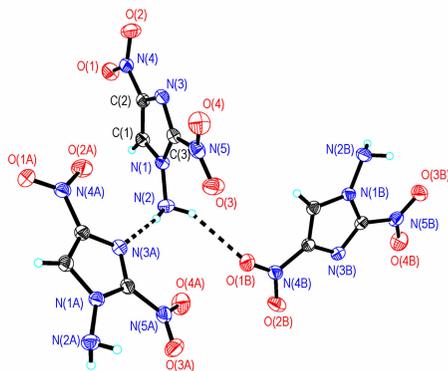
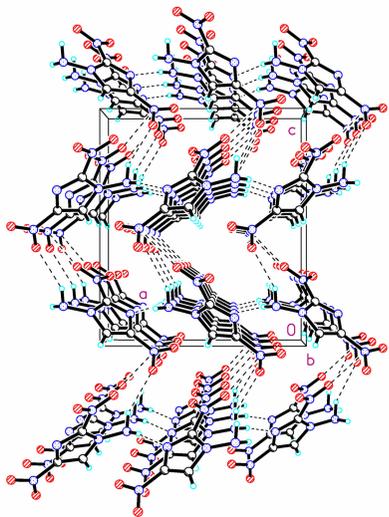


图 2 ADNI 分子间氢键图

Fig. 2 Intermolecular hydrogen bonds of ADNI

图 3 ADNI 沿 b 轴方向的晶胞堆积图Fig. 3 3D packing of ADNI along b axis direction

从图 1 和表 2 可见,在 ADNI 分子中,C(1)、C(2)、C(3)、N(1)、N(3)在同一平面上,由于硝基的影响,咪唑环中键角 N(3)—C(2)—C(1) 和 N(3)—C(3)—N(1) 比正五元环的内角 108° 增大 $4.40^\circ \sim 5.64^\circ$ 。表 1 键长结果显示,环上 C—N 键长在 $1.295 \sim 1.360 \text{ \AA}$ 之间,与咪唑环上 C—N 键长 $1.300 \sim 1.357 \text{ \AA}$ ^[9] 吻合。环上碳原子与硝基相连的 N(5)—C(3)、N(4)—C(2) 键长分别为 $1.437(2) \text{ \AA}$ 和 $1.430(2) \text{ \AA}$, 比普通的 C—N 单键 ($1.470 \sim 1.500 \text{ \AA}$ ^[9]) 短,说明硝基与咪唑环的作用力比较强。从整个分子来看, N(5)—C(3) 键长最长,预示着热分解过程中 C(3) 所连接的硝基最易分解。这与研究者普遍认为炸药爆炸首先是从 N—NO₂、C—NO₂ 基团上失去 NO₂ 是一致的。N(1)—N(2) 键长 $1.410(2) \text{ \AA}$, 比一般硝胺炸药中 N—N 键 1.360 \AA ^[10] 长,推测为环上硝基影响所致。事实上,2 位硝基和 4 位硝基与环形成的扭角偏大,分别为 O(3)—N(5)—C(3)—N(1), $13.8(2)^\circ$ 和 O(2)—N(4)—C(2)—N(3), $3.7(2)^\circ$, 与 2,4-DNI 中对应的 0.7° 和 7.9° ^[11] 相差较多,也验证了氨基和硝基之间的相互影响作用。整体上,ADNI 分子中氨基、硝基和咪唑环共面性较好,这预示着分子具有良好的稳定性。

在 ADNI 分子中,H(1) 和 O(1) 的非键距离为 2.708 \AA , 小于它们的范德华半径之和 2.720 \AA ^[12], H(2) 和 O(3), H(3) 和 O(3) 的非键距离为 2.587 \AA 和 2.480 \AA , 也小于它们的范德华半径之和 2.750 \AA ^[12], 说明存在较微弱分子内氢键。从图 2 和表 3 可以看出,ADNI 中氨基上 H 原子与相邻分子之间形成较强的分子间氢键, N(2)—H(3)⋯O(1) 和 N(2)—H(2)⋯N(3), 这些氢键在一定程度上有助于增加晶体稳定性,从而降低分子的感度。在氢键及 $\pi-\pi$ 相互作用下,ADNI 分子在晶胞中以面对面错位方式呈 W 型规整排列(如图 3 所示)。计算得出 ADNI 在晶胞中的堆积系数为 0.756, 这说明 ADNI 晶体分子堆积较为紧密,密度为 $1.774 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

3.2 热性能分析

在 N₂ 流速 $30 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 温度范围 $50 \sim 360 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下测试 ADNI 的热性能。DSC 曲线(图 4)表明,在 $171 \sim 173 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内有一个明显尖锐吸热峰,峰值温度 $172.4 \text{ }^\circ\text{C}$, 为 ADNI 的熔点,与熔点仪测试结果($170 \sim 172 \text{ }^\circ\text{C}$)一致。从 $231.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 到 $312.3 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间有两个分解放热峰,起始分解温度为 $231.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 分解峰温为 $265.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 推测分解过程中先是

环上硝基的断裂,然后是氨基和咪唑骨架环的分解,到312.3 °C时分解完全,表明ADNI热性能良好。

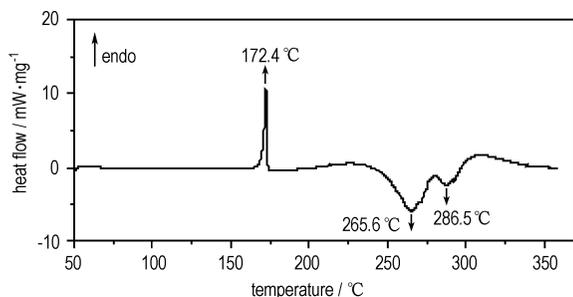


图4 ADNI的DSC曲线

Fig.4 DSC curve of ADNI

4 结论

(1) 用MSH氨化2, 4-DNI合成了ADNI,以蒸馏水代替了毒性溶剂甲醇;常温反应得到中间体K(2, 4-DNI);采用直接水洗粗产物分离得到ADNI,得率提高至57.8%,简化了分离步骤,提高了ADNI合成的安全性。

(2) 晶体结构测试结果表明,ADNI属正交晶系, $Pca2_1$ 空间群,密度 $1.774 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,整个分子有较好共面性,分子间氢键作用较强,分子结构稳定,感度较低。

(3) ADNI熔点 $172.4 \text{ }^\circ\text{C}$,热分解起始温度 $231.6 \text{ }^\circ\text{C}$,峰温 $265.6 \text{ }^\circ\text{C}$,热稳定性良好。

参考文献:

- [1] Thotempudi V, Kim T K, Chung K H, et al. Synthesis and characterization of some polynitro imidazoles[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2009, 30(9): 2152-2154.
- [2] Novikov S S, Khmel'nitskii L I, Novikova T S, et al. Dinitroimidazole and derivatives [J]. *Chem Heterocycl Compd (Engl Transl)*, 1979, 6: 614.
- [3] 舒远杰, 霍冀川. 炸药学概论[M]. 北京: 化学工业出版社, 2011. SHU Yuan-jie, HUO Ji-chuan. *Explosive Outline*[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2011.
- [4] Ravi P, Gore G M, Tewari S P. A DFT study of aminonitroimidazoles[J]. *J Mol Model*, 2012, 18: 597-605.
- [5] Duddu R, Dave P R, Damavarapu R, et al. Synthesis of N-amino- and N-nitramino-nitroimidazoles [J]. *Tetrahedron Letters*, 2010, 51: 399-401.
- [6] YIN P, Zhang Q H, Zhang J H, et al. N-Trinitroethylamino functionalization of nitroimidazoles: a new strategy for high performance energetic materials[J]. *J Mater Chem A*, 2013, 1: 7500-7510.
- [7] WANG Jun, DONG Hai-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.
- [8] 马卿, 王军, 张晓玉, 等. 2, 4, 6-三甲基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.
- [9] 陈小明, 蔡继文. 单晶结构的分析原理与实践(第二版)[M]. 北京: 科学出版社, 2007. CHEN Xiao-ming, CAI Ji-wen. *Analytic Theory and Practice of Single Crystal Structure(Second Edition)* [M]. Beijing: Science Press, 2007.
- [10] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷与二甲基甲酰胺分子加合物的制备、性能及晶体结构[J]. 有机化学, 1999, 19(4): 500-507. OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Preparation, properties and crystal structure of adduct from hexanitrohexaazaisowurtzitane and DMF [J]. *Chin J Org Chem*, 1999, 19(4): 500-507.
- [11] Bracuti A J. Crystal structure of 2, 4-dinitroimidazole[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1995, 25(10): 625-627.
- [12] 胡盛志, 周朝晖, 蔡启瑞. 晶体中原子的平均范德华半径[J]. 物理化学学报, 2003, 19(11): 1073-1077. HU Sheng-zhi, ZHOU Zhao-hui, CAI Qi-rui. Average van der Waals Radii of atoms in crystals[J]. *Acta Phys Chim Sin*, 2003, 19(11): 1073-1077.

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Property of 1-Amino-2, 4-dinitroimidazole

JING Mei^{1,2}, SHU Yuan-jie², WANG Jun², MA Qing², ZHANG Xiao-yu², HUANG Yi-gang²

(1. Department of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 62010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: 1-Amino-2, 4-dinitroimidazole (ADNI) was synthesized by amination of 2, 4-dinitroimidazole with 2, 4, 6-trimethylbenzenesulfonic hydroxylamine (MSH) in a total yield of 57.8%. The structure of ADNI was characterized by IR, ¹H NMR, LC-MS and single crystal X-ray diffraction. Results show that ADNI belongs to orthorhombic system, space group $Pca2_1$ with $a = 10.0626(14) \text{ \AA}$, $b = 55.684(8) \text{ \AA}$, $c = 11.5639(15) \text{ \AA}$, $Z = 4$, $D_c = 1.774 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, and DSC test results reveal that ADNI has good thermal stability.

Key words: organic chemistry; energetic compound; 1-amino-2, 4-dinitroimidazole; synthesis; structure and property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.005