

碘代法合成 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑

刁 莹, 王建龙, 王文艳, 尉志华, 刘丽丽

(中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘 要:以咪唑为原料, 常温下经 I_2/KI 的碱性溶液碘化、碘甲烷的甲基化、纯硝酸的硝化得到 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI), 用红外光谱、质谱、元素分析对产物结构进行了表征。讨论了反应温度、反应时间等因素对目标产物得率的影响。结果表明, 甲基化反应的最佳工艺条件为: 反应时间为 4 h, $n(CH_3I) : n(TII) = 1.75 : 1$ 。硝解反应的最佳反应时间为 2.5 h, 反应温度为 $80 \sim 83^\circ C$ 。

关键词:有机化学; 钝感炸药; 甲基化; 硝化; MTNI

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2012)02-0040-04

Synthesis of 1-Methyl-2,4,5-trinitroimidazoles by Iodo Method

DIAO Ying, WANG Jian-long, WANG Wen-yan, YU Zhi-hua, LIU Li-li

(College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 1-Methyl-2,4,5-trinitroimidazole(MTNI) was synthesized using imidazole as starting material via iodination of an alkaline I_2/KI aqueous solution at room temperature, methylating of iodomethane and nitration of 100% HNO_3 . Its structure was characterized by IR, MS and elemental analysis. The effects of reaction temperature and reaction time on the yield of the title compound were investigated. The results show that the optimum parameters of methylation reaction are: $n(CH_3I) : n(TII) = 1.75 : 1$ and reaction time 4 h. The optimal reaction time and temperature of the nitration reaction are considered to be 2.5 h and $80 - 83^\circ C$, respectively.

Key words: organic chemistry; insensitive explosive; methylation; nitration; MTNI

引 言

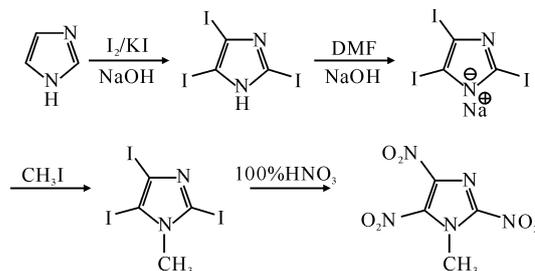
近年来, 咪唑类硝基衍生物在炸药和推进剂领域中的应用得到广泛关注^[1]。Jin Rai Cho 等人^[2]合成出 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)并对其进行了表征。研究表明, MTNI 是一种高能钝感低熔点炸药, 爆炸性能与 RDX 相当, 感度接近 B 炸药, 熔点为 $82^\circ C$ ^[2], 有望成为 TNT 的替代品。

目前, 合成 MTNI 的工艺是以咪唑为原料, 经 5 步反应合成, 工艺路线长, 产率较低^[2-4]。本研究以咪唑为原料, 通过先将咪唑碘化, 然后甲基化, 最后再硝解得到 MTNI, 提高了 MTNI 产率, 减少了反应步骤以及反应过程中产物的损失, 并且在硝解反应中只使用纯硝酸, 减少对环境的污染。

1 实 验

1.1 合成路线

以咪唑为原料, 将其与碱性的碘/碘化钾水溶液反应, 得到 2,4,5-三碘基咪唑(TII), 然后用碘甲烷甲基化, 得到 1-甲基-2,4,5-三碘基咪唑(MTII), 最后硝解得到产物 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI), 合成路线如下:



收稿日期: 2011-09-20; 修回日期: 2011-12-17

作者简介: 刁莹(1986-), 女, 硕士研究生, 从事含能材料及精细化学品的合成。

1.2 仪器与材料

X-4 型数字显示显微熔点测试仪, 北京泰克仪器有限公司; FTIR-7600S 红外光谱仪 (KBr 压片), 天津分析仪器厂; P1201 高效液相色谱仪, 大连依利特分析仪器厂; LCQ Advantage 型 LC-MS 质谱仪, 美国 Finnigan 公司; Elementer Vario EL CUBE 型元素分析仪, 德国 elementar 公司。

咪唑, 碘, 碘化钾, 氢氧化钠, 冰醋酸, 碘甲烷, N,N-二甲基甲酰胺 (DMF), CH_2Cl_2 , 以上试剂均为分析纯。

1.3 合成及表征

1.3.1 2,4,5-三碘基咪唑 (TII) 的合成

向装有搅拌器和温度计的 500 mL 的四口烧瓶中加入 140 mL (2 mol/L) 氢氧化钠溶液, 在 25°C 的恒温水浴中连续搅拌, 同时缓慢加入 1.80 g 咪唑, 使咪唑完全溶解; 将配制好的 200 mL 含有 28.00 g 碘和 36.50 g 碘化钾的溶液逐滴加入到四口瓶中, 之后在 25°C 下恒温反应 16 h, 反应结束后, 用质量分数 25% 的醋酸溶液将反应液调至中性析出沉淀物, 抽滤, 水洗, 烘干, 得到 2,4,5-三碘基咪唑粗品, 用乙醇/水精制得到乳白色粉末状固体 11.31 g, m. p. 191~192°C (文献^[5] 190~192°C), 纯度大于 98% (高效液相色谱), 得率 95.41%。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 669 (C-I), 1191 (C-N), 1375 (C=N), 1435 (C=C), 3332 (N-H); MS (ESI) m/z , 447 (M^+); 元素分析 ($\text{C}_3\text{HN}_2\text{I}_3$, %): 实测值, C 8.29, H 0.41, N 6.46; 计算值, C 8.07, H 0.24, N 6.27。

1.3.2 1-甲基-2,4,5-三碘基咪唑 (MTII) 的合成

向装有搅拌和温度计的 100 mL 四口瓶中加入 2.00 g TII 和 25 mL DMF, 在 25°C 恒温水浴中连续搅拌使其完全溶解, 然后加入 0.65 g NaOH, 反应 1 h 后, 在 N_2 保护下, 逐滴加入 1.00 g CH_3I (溶于 10 mL DMF 中), 然后在 25°C 下继续反应 4 h, 反应结束后, 将反应液倒入 500 mL 蒸馏水中, 析出白色絮状沉淀, 抽滤, 水洗, 得到白色粉末状固体 1.92 g, m. p. 150~152°C (文献^[6] 149.5~151.5°C), 纯度大于 99% (高效液相色谱), 得率 94.29%。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 661 (C-I), 1268 (C-N), 2927, 1374 ($-\text{CH}_3$), 1415 (C=N), 1508 (C=C)。MS (ESI), m/z , 461 (M^+); 元素分析 ($\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_2\text{I}_3$, %): 实测值, C 10.60, H 0.74, N 6.32; 计算值, C 10.43, H 0.65, N 6.08。

1.3.3 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑 (MTNI) 的合成

向装有搅拌和温度计的 250 mL 的四口瓶中加

入 100 mL 质量分数 100% 的纯硝酸, 在冰水浴 0~5°C 缓慢搅拌, 并分批加入 5 g MTII, 在水浴中升温至 80~83°C, 反应 2.5 h 后降至室温, 将反应液倒入冰中, 用 CH_2Cl_2 萃取, 得到黄色固体 0.84 g, m. p. 82~84°C (文献^[2] 82°C), 纯度大于 98% (高效液相色谱), 得率 36.52%。

IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2897 ($-\text{CH}_3$), 1575, 1549 (C=N), 1503 (C=C), 1363, 1327 (C- NO_2)。MS (ESI), m/z , 218 (M^+); 元素分析 ($\text{C}_3\text{HN}_2\text{I}_3$, %): 实测值, C 22.55, H 2.06, N 32.64; 理论值, C 22.13, H 1.39, N 32.26。

2 结果与讨论

2.1 反应时间对 TII 得率的影响

考察了反应时间对碘化得率 (η) 的影响, 结果如图 1 所示。

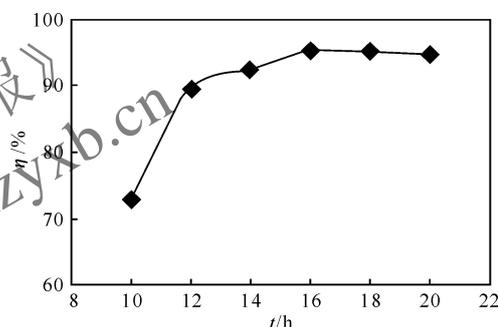


图 1 反应时间对 TII 得率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the yield of TII

由图 1 可知, 最佳反应时间为 16 h。根据咪唑被取代的顺序得知, 在反应过程中, 首先得到 4(5)-碘基咪唑, 然后得到 4,5-二碘基咪唑, 最后得到 TII。随着反应时间的增加, TII 的得率增加, 当反应时间大于 16 h 时, 得率增加的趋势变缓, 说明反应接近终点。

2.2 摩尔比对 MTII 得率的影响

在 N_2 保护、反应 4 h 条件下, CH_3I 与 TII 不同摩尔比对产物得率的影响如图 2 所示。由图 2 可知, 随着摩尔比的增加, 碘甲烷的含量增加, 增加了三碘基咪唑阴离子进攻碘甲烷的几率, MTII 的得率增加。当 $n(\text{CH}_3\text{I}):n(\text{TII})$ 大于 1.75 时, 得率增加趋势减缓, 说明反应接近终点。所以最佳摩尔比为 $n(\text{CH}_3\text{I}):n(\text{TII})=1.75:1$ 。

2.3 反应时间对 MTII 得率的影响

在 N_2 保护下, 逐滴加入 1.00 g CH_3I (溶于 10 mL DMF 中) 的条件下, 考察了反应时间对 MTII 得率的影响, 如图 3 所示。

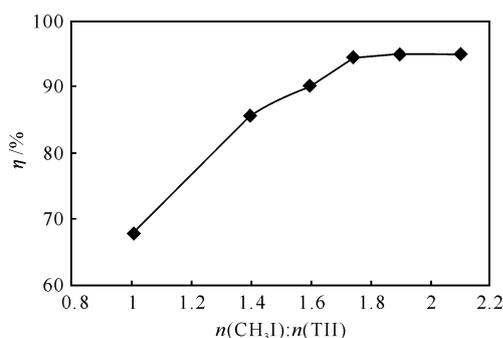
图 2 CH₃I 与 TII 摩尔比对 MTII 得率的影响

Fig. 2 Effect of mole ratio for CH₃I to TII on the yield of MTII

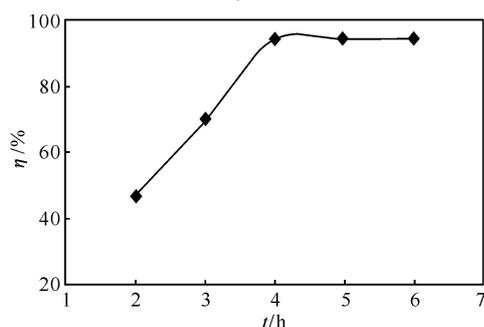


图 3 反应时间对 MTII 得率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the yield of MTII

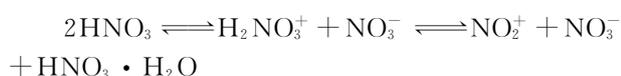
由图 3 可知,随着反应时间的增加,MTII 的得率增加。甲基化过程中,三碘基咪唑阴离子进攻碘甲烷为速率控制步骤,所以甲基化反应时间取决于此过程。当反应时间大于 4 h,曲线的增加趋势减缓,说明反应接近终点,因此 TII 的最佳甲基化时间为 4 h。

2.4 硝酸质量分数的选择

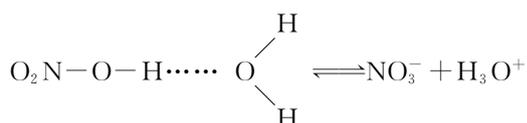
考察了硝酸质量分数对硝化反应的影响。取 5 g MTII 和 100 mL 不同质量分数的硝酸在 80~83℃ 反应 2.5 h。当硝酸质量分数为 85%、90% 时,不能得到产物 MTNI,当硝酸质量分数为 95%、100% 时,产物得率分别为 13.53% 和 36.52%。

当硝酸中水的质量分数为 5%~8% 时,NO₂⁺ 的含量逐渐减少,即硝酸的质量分数为 92% 时,NO₂⁺ 的质量分数达到极限值,低于 92% 时,NO₂⁺ 则完全消失^[7]。

无水硝酸按以下方式电离:



当硝酸质量分数低于 92% 时则按以下方式电离:



用质量分数为 85%、90% 的硝酸进行硝化时,得不到产物,硝酸中含水量越少其中 NO₂⁺ 的含量越高,硝化产物得率越高,因此选用质量分数 100% 的硝酸。

2.5 硝化温度对 MTNI 得率的影响

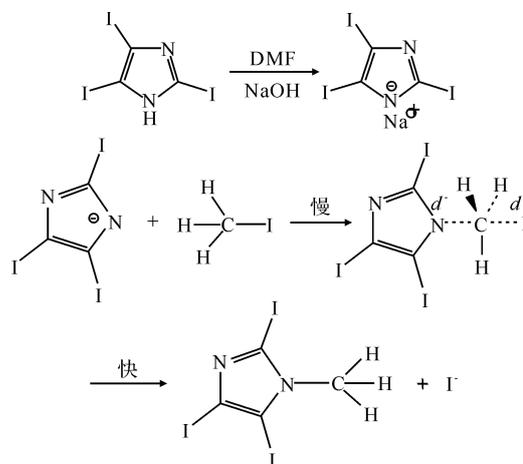
取 5 g MTII 和 100 mL 100% 的硝酸在不同温度下反应 2.5 h。当反应温度为 65、70℃ 时,不能得到产物 MTNI,当反应温度为 75、80℃ 时,产物得率分别为 13.82% 和 36.52%。

反应温度在 80℃ 时 MTNI 的得率最高,提高反应温度有利于加快反应速率,缩短反应时间。由于无水硝酸的沸点只有 80~83℃,所以不会出现反应温度过高使得咪唑环破裂而导致产品得率降低,因此,80℃ 是最佳反应温度。

2.6 反应机理推测

2.6.1 TII 甲基化反应机理

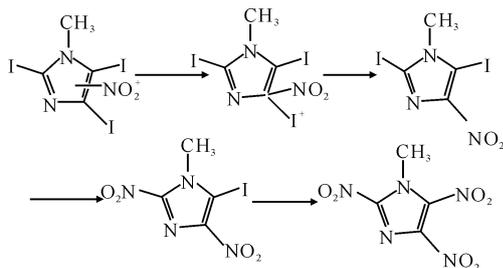
根据双分子亲和取代反应机理^[8]可推测:在 TII 的 N 原子上引入甲基得到 MTII,首先是 TII 与弱碱盐或碱形成 2,4,5-三碘基咪唑阴离子,然后 2,4,5-三碘基咪唑阴离子作为亲核试剂从背后进攻碘甲烷中的碳正离子,在亲核试剂中 N 原子上的孤对电子与碳正离子接近的过程中,部分形成 C-N 键,同时 C-I 键由于受到亲核试剂进攻的影响而逐渐伸长变弱,使碘原子带着原来的成键电子离开碳原子,最后 2,4,5-三碘基咪唑阴离子与碳生成 C-N 键,碘原子离去而形成 I⁻。反应机理如下:



2.6.2 硝解反应机理

根据硝化理论,在硝化过程中 NO₂⁺ 为亲电基团,首先 NO₂⁺ 与 MTII 形成络合物,然后 NO₂⁺ 根据 C 原子上电子云密度不同,首先取代最有利于反应的位置,最后由于 NO₂⁺ 共轭效应的增强,导致 C-I 键减弱,最后断裂 I 离去,形成 C-NO₂ 键。MTII 首先被取代的是 4(5) 位的碘基,然后再取代

2 位的碘基, 最后取代 5(4) 位碘基得到 MTNI^[9]。反应机理如下:



3 结论

(1) 以咪唑为原料, 常温下在碘的碱性溶液中碘化, 然后甲基化、硝化得到产物 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑。

(2) 对甲基化和硝解机理进行了初步探索。MTII 的最佳反应时间为 4 h; 反应温度为室温, CH₃ 与 TII 的最佳摩尔比为 1.75 : 1。MTNI 硝化反应的最佳温度的 80~83℃, 最佳反应时间为 2.5 h。

参考文献:

- [1] Damavarapu R, Surapaneni C R, Gelber N, et al. Mellicast explosive material; US,7304164B1[P]. 2007.
- [2] Jin R C, Kwang J K, Soo G C, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI)[J]. J Heterocyclic Chem, 2001, 38: 141-147.
- [3] 汪伟, 杨威, 姬月萍, 等. 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑的合成及表征[J]. 火炸药学报, 2008, 31(6): 32-38. WANG Wei, YANG Wei, JI Yue-ping, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(6): 32-38.
- [4] 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 polynitroimidazoles and their derivatives[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 31(5): 46-50.
- [5] Katritzky A R, Cundy D J, Chen J. Polyiodoimidazoles and their nitration products[J]. J Energetic Material, 1993, 11: 345-352.
- [6] Shvartsberg M S, Bizhan L N, Sinyakov A N, et al. Synthesis and acetylenic condensation of iodine derivatives of N-methylimidazole [J]. Akademii Nauk SSSR, Seriya Khimicheskaya, 1979, 7: 1563-1569.
- [7] 吕春绪. 硝化理论[M]. 南京: 江苏科学出版社, 1993: 8.
- [8] 徐寿昌. 有机化学(第二版)[M]. 北京: 高等教育出版社, 1993: 183.
- [9] Novikov S S, Khmel' nitskii L I, Lebedev O V, et al. The nitration of iodoimidazoles[R]. Moscow: Zelinskii Institute of Organic Chemistry, 1970, 6(5): 664-668.
- [10] 张海昊, 王伯周, 刘愆, 等. 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的合成[J]. 火炸药学报, 2007, 30(6): 48-50. ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, LIU Qian, et al. Synthesis of 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine (NNHT) [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellant, 2007, 30(6): 48-50.
- [11] 周诚, 周彦水, 霍欢, 等. 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 23-26. ZHOU Cheng, ZHOU Yan-shui, HUO Huan, et al. Crystal structure of 2-nitrimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine (NNHT) [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellant, 2009, 32(4): 23-26.
- [12] 李永祥, 王建龙, 王艳红, 等. 一种合成 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)的新方法[J]. 有机化学, 2011, 31(2): 256-259. LI Yong-xiang, WANG Jian-long, WANG Yan-hong, et al. A novel synthetic method of 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine(NNHT)[J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2011, 31(2): 256-259.
- [13] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008. LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.

(上接第 35 页)