

1-甲基-2,4-二硝基咪唑的合成及反应动力学

杨威, 姬月萍, 汪伟, 陈斌

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:以4-硝基咪唑为原料,通过硝化、热重排、甲基化合成1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI),收率为87.2%,纯度不小于98%,并用红外光谱、核磁共振、元素分析等方法表征其结构。对其机理进行了假设,并通过动力学方法验证了反应机理。在动力学实验数据的基础上,计算了反应级数和反应速率常数,并计算出反应的活化能。研究了反应温度、反应时间等因素对合成及收率的影响,用正交试验得到了较优的工艺条件:2,4-二硝基咪唑、碘甲烷的摩尔比为5:9,反应温度39~42℃,反应时间8h。用DSC研究了2,4-MDNI的热分解。

关键词:有机化学;1-甲基-2,4-二硝基咪唑;甲基化;热分解;宏观动力学

中图分类号:TJ55;TQ226

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2010)03-0063-05

Synthesis and Kinetics of 1-Methyl-2,4-dinitroimidazole

YANG Wei, JI Yue-ping, WANG Wei, CHEN Bin

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 2,4-MDNI was synthesized with 4-nitroimidazole as primary substance via nitration, thermal rearrangement and methylation. The yield of 2,4-MDNI was 87.2%. Its purity is more than 98%. Its structure was characterized by elemental analysis, IR and NMR. Synthesis mechanism of 2,4-MDNI was assumed and verified by kinetic method. Based on the experimental data of kinetics, the reaction rate constant, order of reaction and activation energy were obtained. The effects of reaction temperature, reaction time on the synthesis and yield were investigated. The synthetic condition is optimized by the orthogonal experiment. The optimum parameters are as follows: $n(2,4\text{-DNI}) : n(\text{CH}_3\text{I}) = 5 : 9$, reaction temperature 39–42°C and reaction time 8h. Thermal decomposition of 2,4-MDNI is studied by DSC.

Key words: organic chemistry; 1-methyl-2,4-dinitroimidazole; methylation; thermal decomposition; macrokinetics

引言

炸药作为武器的主装药,其安全性尤为关键,因此,不敏感炸药的研究引起世界各国研究者的高度重视。多硝基咪唑由于氮原子的电负性较高,能形成类苯结构的大π键,具有对静电、摩擦和撞击钝感^[1-2]、热稳定性好的性质^[3-4],有望成为一类新型优良的不敏感炸药。2,4-二硝基咪唑作为不敏感炸药已经引起国内外研究者的关注^[5],但是研究发现,它自身的酸性严重影响它的应用。

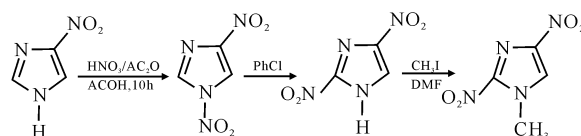
本研究以4-硝基咪唑为原料,通过硝化、热重排、甲基化合成1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI),探讨了甲基化机理以及反应动力学,为碘

甲烷法合成2,4-MDNI的理论分析及工业化放大提供动力学数据。

1 实验

1.1 合成方法

以4-硝基咪唑为原料,通过硝化热重排合成2,4-DNI,再对2,4-DNI进行甲基化反应,生成2,4-MDNI,其合成路线如下:



收稿日期:2009-08-11; 修回日期:2009-09-01

作者简介:杨威(1983-),男,硕士,助理工程师,从事含能材料及功能材料合成研究。

1.2 仪器及试剂

NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司;AV 500 型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士 BRUKER 公司;VARIO-EL-3 型元素分析仪,德国 EXEMENTAR 公司;LC-2010A 型高效液相色谱仪,日本岛津公司;Q-200 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司;TA 2950 热重仪,美国 Nicolet 公司;X-6 型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司。

4-硝基咪唑,分析纯,盐城市康乐化工有限公司;碘甲烷、一氯代苯、N,N-二甲基甲酰胺(DMF)、乙酸,分析纯,成都科龙化工试剂厂;乙酸酐,分析纯,西安化学试剂厂;浓硝酸,化学纯,山东鲁光化工厂;浓硫酸,化学纯,西安福晨化学试剂有限公司。

1.3 分析方法

反应液经稀释后用 LC-10ATVP-7 型高效液相色谱分析,并采用外标法测定 2,4-DNI 和 MDNI 浓度。分析件:色谱柱,200 mm 依利特柱;柱温 30 °C;流动相为(甲醇/乙腈 = 1/1):水 = 32:68(体积比);流速 1 mL/min;检测波长 240 nm;进样量 1 μ L。预试验显示在上述条件下反应混合物中各组分可得到完全分离。碘甲烷含量用电位滴定法测定。

1.4 1,4-二硝基咪唑(1,4-DNI)的合成

250 mL 四口瓶,加装搅拌、冷凝管及温度计。加入 57 mL 醋酸,15 °C 以下缓慢滴加 20 mL 浓硝酸,然后在室温下缓慢滴加 43 mL 醋酐,最后加入 25 g 4-硝基咪唑,20 °C 保温 10 h;反应液倾入冰水中过滤,滤饼经洗涤、干燥得 24.5 g 白色粉末状固体,滤液用二氯甲烷提取后经洗涤、浓缩得 5.5 g 白色粉状晶体。纯度 > 99% (LC),收率 85.9%。

IR (KBr), ν (cm^{-1}): 3164 (N=CH, s), 1245 (CN, s), 3150 (CH, s), 1518 (C=C, s), 1483 (m), NO_2 1638 (s), 1557 (s), 1331 (s)。 ^1H NMR (DMSO- d_6), δ : 9.0 (d, 1H, C_2H), 9.4 (d, 1H, C_5H)。元素分析 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4$, %): 实测值, C22.83, H1.418, N35.50, O37.10; 理论值, C22.80, H1.28, N35.44, O40.48。熔点 90~92 °C (文献^[6]91~92 °C)。

1.5 2,4-二硝基咪唑(2,4-DNI)的合成

2.5 L 三口瓶,加装搅拌、温度计及冷凝器。加入 120 g 1,4-DNI 和 1 L 氯苯,加热至 125 °C,保温 6 h,降温后经过滤、无水乙醇洗涤、干燥得黄色粉状固体 104 g,浓缩氯苯和洗液,得 7.2 g 2,4-DNT。收率 92.67%,纯度 > 99% (LC)。

IR (KBr), ν (cm^{-1}): NH3015~2782 (S. b), 3147 (CH, s), 1107 (CN, s), 1510 (C=C, s), 2155 (NO,

s), 1341 (s)。 ^1H NMR (DMSO- d_6), δ : 8.6 (s, 1H, C_5H), 12.291 (br, 1H, NH)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6), δ : 123.114 (C_5), 144.089 (C_4), 144.891 (C_2)。元素分析 ($\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_4$, %): 实测值, C23.30, H1.344, N35.27, O39.86; 理论值, C22.80, H1.28, N35.44, O40.48。熔点 265~267 °C。

1.6 1-甲基-2,4-二硝基咪唑(2,4-MDNI)的合成

50 mL 三口瓶,加装搅拌、温度计及冷凝器。将 2 g 2,4-DNI 加入到 14 mL DMF 中,再加入 1.07 g K_2CO_3 ,升温至 40~45 °C,保温 1 h,然后滴加 2 mL CH_3I ,在 40~45 °C 下保温 8 h,反应完毕后,水洗,重结晶,干燥得白色固体 1.90 g,收率为 87.2%,纯度 > 98%。

IR (KBr), ν (cm^{-1}): 2899 (CH_3 , m), 1461 (m), 3152 (CH, s), 1138 (CN, s), 1515 (C=C, s), 1498 (s), 1556 (NO_2 , s), 1325 (s)。 ^1H NMR (DMSO- d_6), δ : 4.279 (d, 3H, CH_3), 8.525 (d, 1H, C_5H)。元素分析 ($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_4\text{O}_4$, %): 实测值, C27.81, H1.753, N32.03, O38.41; 理论值, C27.90, H2.33, N32.56, O37.21。熔点 142~144 °C。

2 结果与讨论

2.1 合成条件优化

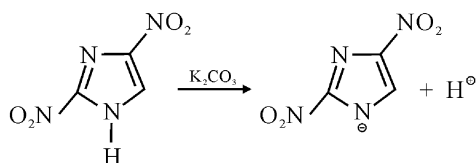
对甲基化反应的合成条件进行了优化。通过单因素试验得出碘甲烷用量、反应时间、反应温度和溶剂对得率有较大的影响。在 2,4-DNI 和溶剂用量不变的情况下,以反应温度 A、反应时间 B、溶剂 C、2,4-DNI 与 CH_3I 的摩尔比 D 为影响因素,不考虑交互作用,选用 $L_9(3^4)$ 正交表,进行优化试验,得较优的工艺条件为:DMF 为溶剂,反应时间 8 h,反应温度 40~45 °C,2,4-DNI 与 CH_3I 的摩尔比为 5:9。

2.2 甲基化机理

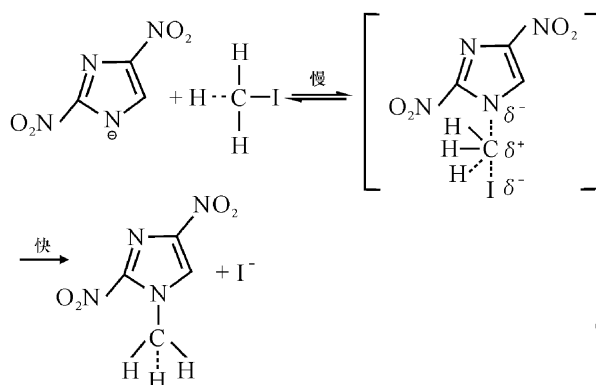
分析认为,MDNI 的合成本质上是双分子亲核取代反应,开始是 2,4-二硝基咪唑阴离子作为亲核试剂沿着 C—I 键的背后,即在 3 个 C—H 键的中间对“缺电子”碳原子发生亲核攻击;当两者之间发生了有效碰撞时,2,4-二硝基咪唑阴离子氮原子上的 一对电子与中心碳原子更为接近,具有形成 C—N 键的强烈趋势,氮原子由原来所带的一个负电荷变为只带有部分负电荷;与此同时,原来的 C—I 键逐步发生极化,C—I 键之间的成键电子对逐步偏移向碘原子并达到最大异裂程度,碘离子离去,反应完成。

本研究提出甲基化反应可能的机理如下:

步骤一:



步骤二:



按照机理假设,该反应应为二级反应,反应的速率方程应为:

$$r = k[2,4\text{-DNI}][\text{CH}_3\text{I}]$$

考虑用动力学方法验证机理假设,即证明反应为二级反应,两种反应物浓度项的指数均为1。

2.3 反应级数的确定

假设反应方程为: $A + B \longrightarrow P$

则其微分速率方程为:

$$-\frac{dC_A}{dt} = k_A C_A^\alpha C_B^\beta$$

可采用隔离措施,再应用积分法、微分法等分别确定 α 及 β 。

2.3.1 2,4-DNI 反应级数的确定

一般来说,当一种反应物的浓度为另一种的10倍时,即可看作远大于,本研究取 $a = 10b$ (a 表示 CH_3I 起始物质的量浓度, b 表示 2,4-DNI 起始物质的量浓度),于是反应过程中 C_A 为常数,则反应的微分速率方程为:

$$-\frac{dc_B}{dt} = k'_B C_B^\beta \quad (1)$$

在温度 42°C 、 $a = 10b$ 条件下,测得不同反应时间下 2,4-DNI 的浓度。

图1为根据实验数据绘制 2,4-DNI 浓度的对数值与时间的关系曲线。由图1可以看出, $t - \ln C_B$ 为直线关系,符合一级反应特征,确定 2,4-DNI 反应级数为一级。

2.3.2 CH_3I 反应级数的确定

取 $b = 10a$ 可看作 $b \gg a$, 于是反应过程中 C_B 为常

数,则反应的微分速率方程为:

$$-\frac{dc_A}{dt} = k'_A C_A^\alpha \quad (2)$$

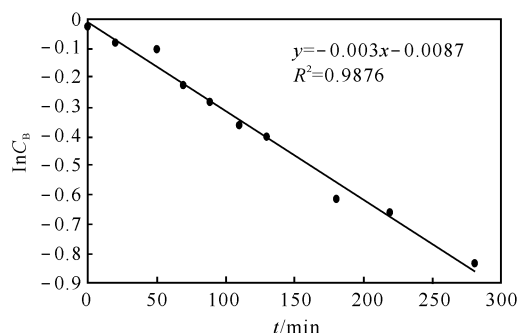


图1 2,4-DNI 浓度的对数值与时间的关系曲线

Fig. 1 Relationship between $\ln C_B$ and time
在温度 42°C 、 $b = 10a$ 条件下,测得不同反应时间下 CH_3I 的浓度。图2为根据实验数据,绘制的 CH_3I 浓度的对数值与时间的关系曲线。

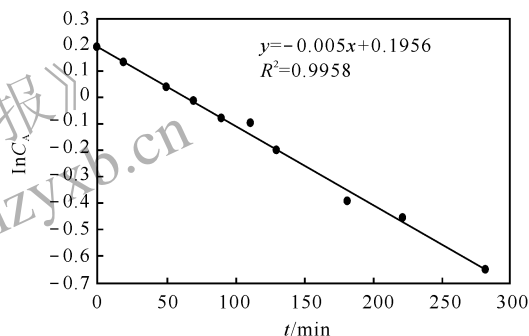


图2 CH_3I 浓度的对数值与时间的关系曲线

Fig. 2 Relationship between $\ln C_A$ and time

由图2可以看出, $t - \ln C_A$ 为直线关系,符合一级反应特征,确定 CH_3I 反应级数为一级。

所以,证明甲基化反应为二级反应,机理假设正确。

2.4 反应速率常数及活化能的计算

2.4.1 反应速率常数的确定

假设反应方程为: $A + B \longrightarrow P$

则反应速率方程为: $r = k[A][B]$ (3)

对于反应,若以 a 、 b 代表 A 和 B 的初始浓度,经 t 时间后有 x mol/L 的 A 和等量的 B 发生反应,则在 t 时, A 和 B 的浓度分别为 $(a-x)$ 和 $(b-x)$,则

$$\frac{dx}{dt} = k(a-x)(b-x) \quad (4)$$

若 A 和 B 的起始浓度不相同,即 $a \neq b$,则

$$\int \frac{dx}{(a-x)(b-x)} = \int k dt$$

积分,定积分得:

$$k = \frac{1}{t(a-b)} \ln \left[\frac{b(a-x)}{a(b-x)} \right]$$

表 1 为不同温度下由实验数据求得反应速率常数。

表 1 309~321K 时由实验数据求得反应速率常数

Table 1 The reaction rate constant calculated from experimental records at 309-321K

T/K	t/min	(a-x)/ (mol·L ⁻¹)	(b-x)/ (mol·L ⁻¹)	lg{b(a-x)/ a(b-x)}	k/(10 ⁻³ L·mol ⁻¹ ·min ⁻¹)
309~312	0	1.326	0.744		
	30	1.139	0.545	0.070	1.752
	60	1.183	0.482	0.139	1.723
	90	0.892	0.315	0.201	1.670
	120	0.838	0.250	0.274	1.700
	150	0.768	0.221	0.290	1.440
	180	0.716	0.178	0.353	1.463
		平均值			1.620
312~315	0	1.326	0.744		
	30	1.021	0.454	0.101	2.520
	60	0.912	0.334	0.186	2.310
	90	0.817	0.253	0.258	2.140
	120	0.792	0.215	0.315	1.960
	150	0.768	0.161	0.364	1.810
	180	0.674	0.144	0.419	1.740
		平均值			2.080
315~318	0	1.326	0.744		
	30	0.963	0.405	0.125	3.120
	60	0.931	0.302	0.238	2.960
	90	0.912	0.228	0.351	2.910
	120	0.903	0.178	0.454	2.820
	150	0.888	0.132	0.577	2.870
	180	0.834	0.101	0.666	2.760
		平均值			2.910
318~321	0	1.326	0.744		
	30	0.960	0.388	0.143	3.560
	60	0.847	0.268	0.249	3.100
	90	0.765	0.184	0.369	3.060
	120	0.667	0.126	0.473	2.940
	150	0.643	0.096	0.575	2.860
	180	0.551	0.078	0.598	2.480
		平均值			3.000

以上数据可验证此反应为二级反应,并得到不同温度下的反应速率常数。

2.4.2 反应活化能

由阿伦尼乌斯方程知^[7]:

$$\ln k = -\frac{E_a}{RT} + B \text{ 或 } k = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (5)$$

将(5)式对 T 微分,得:

$$\frac{d \ln k}{dT} = \frac{E_a}{RT^2} \text{ 或 } E_a = RT^2 \frac{d \ln k}{dT} \quad (6)$$

对(6)进行定积分,假设 E_a 与温度无关,得:

$$\ln \frac{k_2}{k_1} = \frac{E_a}{R} \left(\frac{1}{T_1} - \frac{1}{T_2} \right) \quad (7)$$

$$E_a = \frac{RT_1 T_2}{T_2 - T_1} \ln \frac{k_2}{k_1}$$

代入已知数据,得 $E_a = 73.69 \text{ kJ/mol}$

从计算的反应速率常数和活化能数据中可以发现,反应速率常数随温度的升高而增加,309~315K 时,反应速率常数对温度变化的敏感度高,315~321K 时,反应速率常数对温度变化的敏感度较低,所以在较高温度下有利于反应快速完成,但不宜过高。

3 2,4-MDNI 的性能

3.1 理化性能

对合成样品进行理化性能测试,结果见表 2。表 3 为 2,4-MDNI 与 2,4-DNI、TNT 物理化学性能的对比。

表 2 2,4-MDNI 的性能

Table 2 Properties of 2,4-MDNI

项目	测试结果	测试条件
外观	白色粒状	目测
$w/\%$	>98	LC
$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	1.694	密度瓶法
$t_m/^\circ\text{C}$	143.69	DSC
$t_d/^\circ\text{C}$	360.60	DSC
$P/\%$	0	摆角 90° , 表压 3.92 MPa
H_{50}/cm	>125.8	5 kg 落锤

注: w 为质量分数; ρ 为密度; t_m 为熔点; t_d 为热解温度。

表 3 2,4-MDNI 与 2,4-DNI、TNT 物理化学性能的对比

Table 3 Comparison of physico-chemical properties of 2,4-MDNI and 2,4-DNI, TNT

样品	$\rho/(\text{g} \cdot \text{cm}^{-3})$	$t_m/^\circ\text{C}$	$t_d/^\circ\text{C}$
2,4-MDNI	1.69	143.69	360.6
2,4-DNI	1.77	264~267	200~255
TNT ^[7]	1.64	80.80	300

由表 2、表 3 数据可知,2,4-MDNI 的感度很低,4 MPa 压力下热解温度为 360.60 °C,热稳定性优于 2,4-DNI。

3.2 热性能分析

图 3 为 2,4-MDNI 的 DSC 曲线,图 4 为 2,4-MDNI 的 TG-DTG 曲线。

从图 3 中可以看出,在 140.71~146.07 °C 之间有一个相变吸热峰,最高点为 143.69 °C;从 334.78 °C 开始剧烈放热,在 334.78~369.15 °C 之间有一大的放热峰,这是其分解放热所致。378 °C 以后,燃烧完毕,停

止放热, 曲线重回到基线位置。对 2,4-MDNI 热解曲线进行积分计算后得到熔化热为 19.09 kJ/mol, 分解热为 495.36 kJ/mol。从图 4 可以看出, 165℃ 时 2,4-MDNI 开始失重, 在 165~264.39℃ 范围内, 该化合物失重 69.77%。264.39~289.77℃ 之间, 该化合物失重 28.22%。最后, 仅有质量分数 2% 左右的物质剩余, 燃烧较为完全。

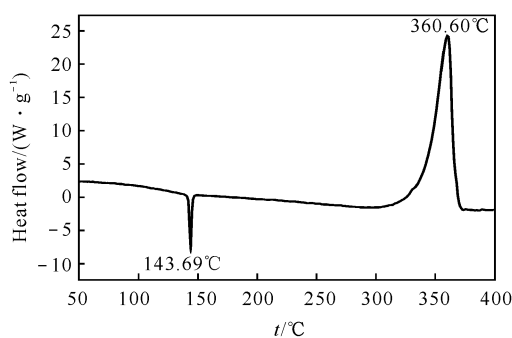


图 3 2,4-MDNI 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of 2,4-MDNI

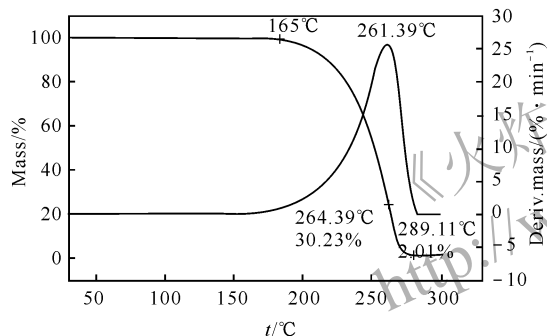


图 4 2,4-MDNI 的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curve of 2,4-MDNI

4 结 论

(1) 以 4-硝基咪唑为原料, 通过硝化、热重排及甲基化反应, 合成 2,4-MDNI, 正交实验优化得较优的工艺条件, 即 DMF 为溶剂, 反应时间 8h, 反应温

度 39~42℃, 2,4-DNI 与 CH₃I 的摩尔比为 5:9。产物熔点 142~144℃, 较高得率 87.2%。

(2) 2,4-MDNI 的热稳定性优于 2,4-DNI。

(3) 在动力学实验数据的基础上, 确定了反应级数, 计算得反应速率常数为 2.08 L·mol⁻¹·min⁻¹, 312~315K 时的活化能为 73.69 kJ/mol。

参考文献:

- [1] Huynh M H V, Hiskey M, Pollard C J, et al. 4,4,6,6-Tetra-substituted hydrazo and azo-1,3,5-triazines [J]. *Ener-gMater*, 2004(22):217-229.
- [2] Huynh M H V, Hiskey M, Ernest L, et al. Polyazido high nitrogen compounds: Hydrazoand azo-1,3,5-triazine [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004(43):4924-4928.
- [3] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of guanidinium. 5-aminotetrazolate (GA): A new nitrogen rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003(28):181-188.
- [4] Churakov A M, Smirnov O Y, Loffe S I, et al. Benzo 1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxides: Synthesis and NMR study [J]. *Eur J Org Chem*, 2002:2342-2349.
- [5] 刘慧君, 曹端林, 李永祥, 等. 2,4-DNI 的研究进展 [J]. *含能材料*, 2005(4):269-272.
LIU Hui-jun, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Progress in 2,4-dinitroimidazole [J]. *Energetic Materials*, 2005(4):269-272.
- [6] Damavarapu R, Jayasuriya K, Theodore V S. 2,4-Dinitroimidazole-a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1,4-dinitroimidazole; US, 5387297 [P]. 1995.
- [7] 傅玉普, 郝策, 蒋山. 物理化学 [M]. 大连: 大连理工大学出版社, 2003.
- [8] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.

(上接第 62 页)

[56] 郁卫飞, 黄辉, 聂福德, 等. 纳米多孔硅复合材料爆炸反应的实验与理论研究 [J]. *含能材料*, 2005, 13(5): 340-343.

YU Wei-fei, HUANG Hui, NIE Fu-de, et al. Experimental and Theoretical investigations on explosion phenomena of nano-structure porous silicon composite [J]. *Chinese Journal of Energetic*

Materials, 2005, 13(5):340-343.

[57] 黎学明, 胡欣, 陈建文. 多孔硅/高氯酸钠复合材料的合成与爆炸特性研究 [J]. *中国科技论文在线*, 2008, 3(3):230-234.

LI Xue-ming, HU Xin, CHEN Jian-wen. Study on synthesis and explosion properties of porous silicon/NaClO₄ composite [J]. *Sciencepaper Online*, 2008, 3(3):230-234.