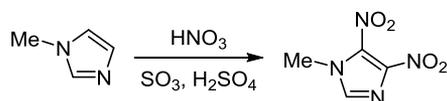


Оптимизированный одностадийный синтез и характеристика 1-метил-4,5-динитро-1*H*-имидазола

Дзинь Луо¹, Юй-Цунь Лю^{1*}, Янь Лю¹, Тао Чай¹

¹ Факультет химических технологий и окружающей среды,
Северный университет Китая,
ул. Колледж, 3, Тайюань 030051, КНР; e-mail: liuyucun204@sina.com

Поступило 10.02.2017
Принято после доработки 22.05.2017



1-Метил-4,5-динитро-1*H*-имидазол с высокой степенью чистоты и с выходом 79% получен из *N*-метилимидазола. Оптимизированы состав нитрующей смеси и модуль нитрования. Проанализировано влияние температуры и времени реакции, а также скорость добавления нитрующей смеси. Эндотермический пик, соответствующий плавлению, наблюдался на кривой дифференциальной сканирующей калориметрии при 75 °С, начало разложения при 250 °С, а основной экзотермический пик – при 278.5 °С, что указывает на хорошую термическую стабильность соединения.

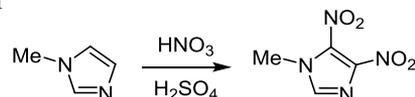
Ключевые слова: 1-метил-4,5-динитро-1*H*-имидазол, 1-метилимидазол, нитросоединения, нитрование, одностадийный синтез, энергоёмкие материалы.

Имидазольный цикл часто применяется для синтеза энергоёмких соединений с высокой плотностью энергии.^{1–7} Одним из наиболее привлекательных соединений, которые находят широкое применение, является 1-метил-4,5-динитро-1*H*-имидазол (МДНИ). Он не только играет важную роль в производстве ракетных топлив, но имеет превосходную детонационную способность, низкую температуру плавления и низкую чувствительность. Поэтому он может заменить тринитротолуол как низкоплавкое взрывчатое вещество.

Опубликованы два подхода к синтезу МДНИ. В одном в качестве исходного соединения использовался имидазол, который нитровали до 4,5-динитроимидазола и далее метилировали с получением целевого соединения МДНИ.^{8,9} Во втором методе применили в качестве исходного соединения *N*-метилимидазол, который напрямую нитрованием превращали в МДНИ (схема 1).¹⁰ Несмотря на то, что по первому методу получили продукт высокой чистоты, общий выход реакции был относительно низким из-за большого количества синтетических стадий и длительного времени реакций. Синтез МДНИ по второму методу давал высокий выход продукта, но так как нитрующая смесь не была оптимальной, образовывалось много побочных продуктов, загрязняющих конечное соединение.

В настоящем исследовании для получения МДНИ с более высокой степенью чистоты мы применили

Схема 1



второй синтетический метод с непосредственным нитрованием. При этом мы изучили термическое разложение синтезированного вещества при помощи дифференциальной сканирующей калориметрии (ДСК) и оптимизировали соотношение нитрующей смеси и *N*-метилимидазола. Проанализировано действие температуры и продолжительности реакции, состава нитрующей смеси и скорости ее добавления в реакционную смесь на выход МДНИ. Также были найдены оптимальные условия реакции. Изучены структура и степень чистоты синтезированного соединения.

Чистота полученного МДНИ, как показал анализ с помощью ВЭЖХ, была 96.3% (рис. 1). Такая степень чистоты приемлема для промышленного применения. Как показали данные тонкослойной хроматографии и ИК спектроскопии, основными примесями в синтезированном продукте являлись 1-метил-4-нитроимидазол и 1-метил-5-нитроимидазол.

Как показано на рис. 2, характерные полосы поглощения синтезированного соединения в ИК спектре проявились при 3131 (CH), 2903, 1464 (CH₃), 1528 (C=C), 1556 (NO₂) и 1161 см⁻¹ (CN) и согласуются с опубликованным ИК спектром (KBr): 3152 (CH), 2900, 1461 (CH₃), 1528 (C=C), 1560 (NO₂) и 1141 см⁻¹ (CN).¹⁰

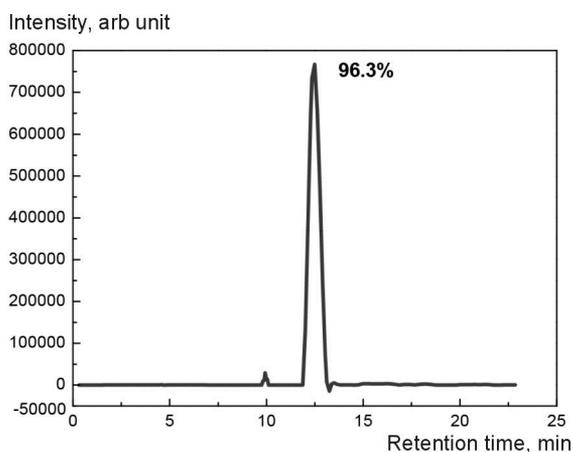


Рисунок 1. HPLC анализ очищенного МДНИ.

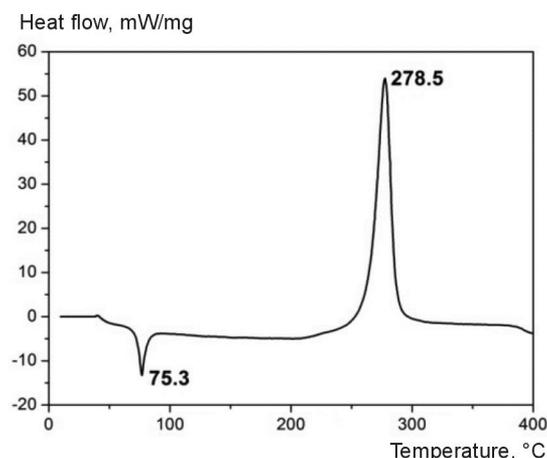


Рисунок 3. Кривая ДСК очищенного МДНИ при скорости нагревания 10 °С/мин.

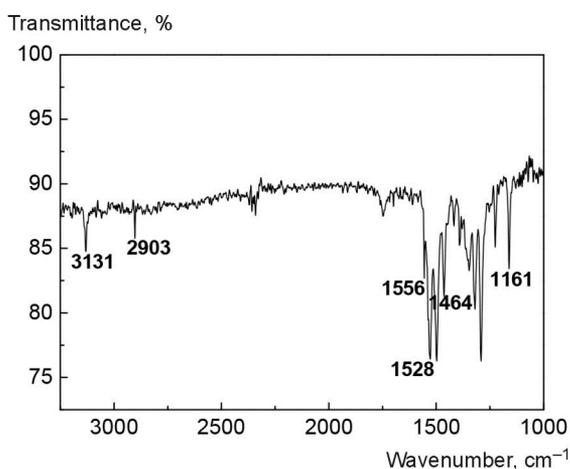


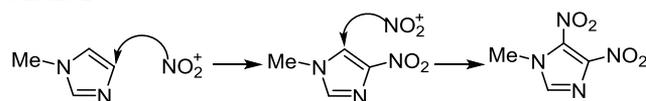
Рисунок 2. ИК спектр очищенного МДНИ.

Характеристики термического разложения синтезированного вещества определяли при помощи ДСК. Как показано на рис. 3, эндотермический и экзотермический пики появились около 75 и 250 °С соответственно. Это указывает на то, что плавление МДНИ происходит около 75 °С, а экзотермическое разложение начинается примерно при 250 °С, достигая пиковой скорости при 278.5 °С. Форма пика разложения была резкой и почти симметричной. Таким образом, данные ДСК показали, что МДНИ обладает хорошей термической стабильностью, что согласуется с литературными данными.¹⁰

При рассмотрении механизма нитрования азотистых гетероциклов типа *N*-метилимидазола, во-первых, надо учитывать, что атомы водорода в положениях 4 и 5 имидазольного цикла атакуются нитрующей смесью раньше положения 2 из-за электроакцепторных эффектов двух атомов азота, связанных с атомом углерода С-2. Структура переходного состояния была бы стерически невыгодной, если бы первым был атакован атом водорода в положении 5, поэтому водородный атом в положении 4 будет реагировать в первую очередь.¹¹ Первой стадией реакции была атака положения 4 ионом нитрония с образованием промежуточ-

ного продукта – 1-метил-4-нитроимидазола. Затем следовала атака положения 5, которая привела к замещению протона ионом нитрония (схема 2). Несложно объяснить образование примесей типа 1-метил-4-нитроимидазола (МНИ) во время синтеза, что влияет на чистоту и выход продукта. А именно, процесс нитрования не является полным, происходит недостаточное нитрование *N*-метилимидазола. Однако эксперименты также показали, что избыточная активность нитрующей системы может влиять на ожидаемую реакцию. Поскольку метильная группа *N*-метилимидазола подвержена окислению, а имидазольный цикл разрушается во время нитрования, образуется больше побочных продуктов.¹⁰ Поэтому было необходимо выбрать более подходящую нитрующую систему. В настоящей работе было проведено большое количество экспериментов по оптимизации процесса для выбора лучших условий реакции.

Схема 2



Нитрующую смесь готовили из олеума, содержащего 50% SO₃ и 98% азотную кислоту в соотношении 1:1 по объему. Как показано на рис. 4, чистота и выход целевого продукта с повышением температуры сначала возрастают, а затем падают, достигая максимальной чистоты 96.3% и выхода 79% при 110 °С. Учитывая, что нитрующая смесь не стабильна при высоких температурах, мы сделали вывод, что оптимальная температура для проведения синтеза – 110 °С.

Влияние продолжительности реакции на выход и чистоту продукта изучалось, не затрагивая другие параметры. Как показано на рис. 5, реакция по существу оканчивалась через 2.5 ч, продлевать ее не было необходимости.

Как описано в экспериментальной части, температура реакции была установлена в 110 °С, время реакции 2.5 ч и соотношение *N*-метилимидазола и

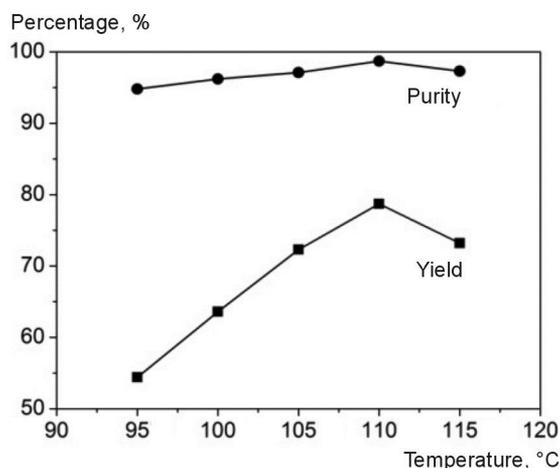


Рисунок 4. Влияние температуры реакции на чистоту и выход МДНИ.

нитрующей смеси было 1.0 г к 20 мл. Для оптимизации состава нитрующей смеси в качестве исходных материалов использовали олеум и дымящуюся азотную кислоту с целью приготовления нитрующих смесей с различной концентрацией SO_3 (объемное соотношение дымящейся азотной кислоты и олеума 1:1, а концентрация SO_3 в олеуме варьировалась от 30 до 60%). Как показано на рис. 6, когда концентрация SO_3 в олеуме была 51.0%, выход продукта был наибольший, указывая на то, что увеличение концентрации нитрующей смеси способствует повышению скорости конверсии МНИ и улучшению чистоты целевого продукта. Однако избыточная концентрация нитрующей смеси может вызвать окисление метильной группы *N*-метилимидазола или разрушение имидазольного цикла, приводя к образованию большого количества побочных продуктов. Как показано на рис. 6, чистота и выход целевого соединения уменьшаются при использовании избыточной концентрации олеума. В то же время нитрующая смесь с высоким содержанием SO_3 была бы опасна при проведении синтетического процесса.

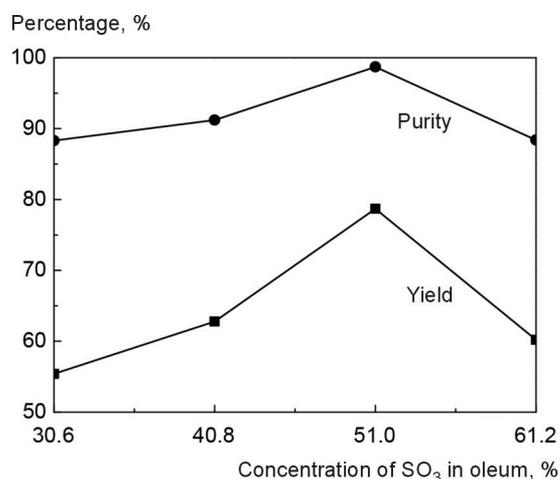


Рисунок 6. Влияние состава нитрующей смеси (выраженный как концентрация SO_3 в используемом олеуме) на чистоту и выход МДНИ.

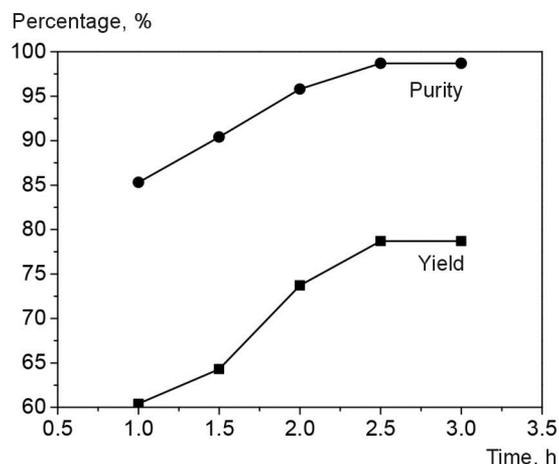


Рисунок 5. Влияние продолжительности реакции на чистоту и выход МДНИ.

Учитывая все сказанное выше, лучше всего было использование олеума с 50% SO_3 вместе с 98% азотной кислотой.

Также мы оптимизировали дозирование нитрующей смеси. В этом эксперименте использовали 5.0 г (0.06 моль) *N*-метилимидазола, это количество было постоянным. В то же время количество добавляемой нитрующей смеси постепенно повышали. Нетрудно увидеть на рис. 7, что когда мольное соотношение HNO_3 и *N*-метилимидазола было 39.0, выход продукта был наивысшим. Это говорит о том, что прибавление соответствующего избытка нитрующей смеси способствует увеличению скорости конверсии *N*-метилимидазола, одновременно улучшая чистоту целевого продукта. Однако избыточное добавление нитрующей смеси не только вызвало бы ненужное образование отходов и угрозу безопасности, но и стимулировало бы побочные реакции, тем самым приводя к примесям, уменьшающим чистоту и выход целевого продукта.

Отдельно оптимизировали скорость добавления *N*-метилимидазола, которая, как показано на рис. 8,

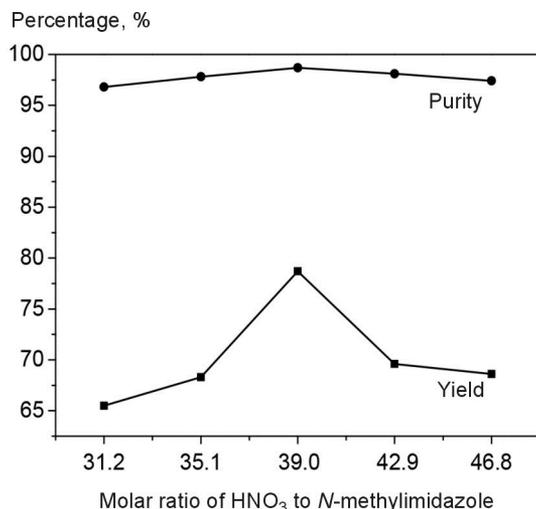


Рисунок 7. Влияние мольного соотношения HNO_3 к *N*-метилимидазолу на чистоту и выход МДНИ.

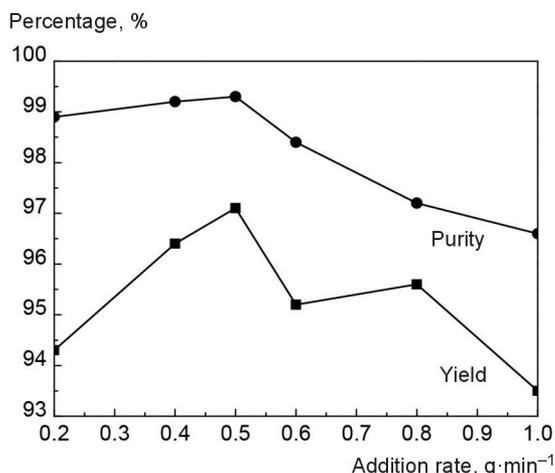


Рисунок 8. Влияние скорости добавления *N*-метилимидазола на чистоту и выход МДНИ.

также влияла на чистоту целевого продукта. Кроме того, скорость добавления влияла также на выход продукта. На рис. 8 нетрудно увидеть, что наиболее подходящей была скорость добавления 0.5 г/мин, когда чистота и выход целевого продукта были относительно высокими.

Таким образом, мы оптимизировали процесс нитрования, используя *N*-метилимидазол как субстрат, олеум и дымящуюся азотную кислоту как нитрующую смесь. 1-Метил-4,5-динитро-1*H*-имидазол с высокой степенью чистоты был получен в одну стадию. Параметры реакции, которые подверглись оптимизации: температура, продолжительность реакции, состав нитрующей смеси, молярное соотношение HNO_3 и *N*-метилимидазола и скорость добавления нитрующей смеси. Продукт был охарактеризован и подтверждено, что это целевое соединение с чистотой 96.3% (ВЭЖХ). Кроме того, проанализированы характеристики его термического разложения. Показано, что соединение имеет хорошую термическую стабильность.

Экспериментальная часть

ИК спектры зарегистрированы на спектрометре PerkinElmer Spectrum 100 FT-IR в таблетках с KBr. Спектры ЯМР ^1H и ^{13}C зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance DRX-500 NMR (500 и 125 МГц соответственно) в $\text{DMSO}-d_6$, внутренний стандарт ТМС. Температуры плавления определены на приборе Tianjin ZRD-1. Чистота МДНИ определена при постоянной скорости потока 1 мл/мин (определение при длине волны 246 нм) на приборе P1201 HPLC, оборудованном насосом высокого давления P1201 с постоянной скоростью потока, градиентным смесителем низкого давления LU230, детектором UV230 UV-Vis, хроматографической колонкой SinoChrom ODS-BP (4.6 × 200 мм, 5 мкм) и рабочей станцией для обработки хроматографических процессов EC 2000. Метанол–вода (50:50, об./об.) использован в качестве бинарной мобильной фазы. Элементный анализ выпол-

нен на элементном анализаторе Elementar Vario EL III. Данные ДСК зарегистрированы на дифференциальном сканирующем калориметре Setaram DSC-131. Экспериментальные условия для измерения ДСК следующие: скорость потока N_2 20 мл/мин, температура от 25 до 325 °С, скорость нагрева 10 °С/мин. Размер образца примерно 0.7 мг.

N-Метилимидазол и хлористый метилен приобретены из коммерческих источников. Нитрующая смесь готовится перед использованием из олеума и дымящейся азотной кислоты от China North Industries Group Corporation.

Вначале готовят нитрующую смесь. В стакан объемом 500 мл помещают 50 мл дымящейся азотной кислоты и потом медленно при перемешивании наливают такой же объем 50% олеума.

В трехгорлую колбу объемом 250 мл с мешалкой наливают 100 мл нитрующей смеси. При охлаждении на ледяной бане добавляют 5.0 г (0.060 моль) *N*-метилимидазола со скоростью 0.5 г/мин. Колбу постепенно нагревают до 110 °С на масляной бане и постоянно перемешивают в течение 2 ч. В конце реакцию смесь охлаждают до комнатной температуры и экстрагируют CH_2Cl_2 (3 × 50 мл). Экстракт упаривают при пониженном давлении, осадок сушат. Получают бледно-желтый порошок (8.2 г, 79%) с чистотой 96.3% (ВЭЖХ). Т. пл. 75–76 °С (т. пл. 78 °С¹⁰). ИК спектр, ν , cm^{-1} : 3131 (CH), 2903, 1464 (CH_3), 1528 (C=C), 1556 (NO_2), 1161 (CN). Спектр ЯМР ^1H , δ , м. д.: 4.13 (3H, с, CH_3); 7.97 (1H, с, CH). Спектр ЯМР ^{13}C , δ , м. д.: 38.1 (CH_3); 133.6 (C-5); 136.1 (C-2); 139.8 (C-4). Найдено, %: C 27.94; H 2.31; N 59. С₄H₄N₄O₄. Вычислено, %: C 27.92; H 2.34; N 52.56.

Проект выполнен при финансовой поддержке National Natural Science Foundation of China (№ U1330135).

Список литературы

- Gao, H. X.; Ye, C. F.; Gupta, O. D.; Xiao, J. C.; Hiskey, M. A.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Chem.–Eur. J.* **2007**, *13*, 3853.
- Jadhav, H. S.; Dhavale, D. D.; Talawar, M. B. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *143*, 192.
- Qu, Y. Y.; Chen, Y.; Chi, Y. *ChemPlusChem* **2016**, *81*(4), 13.
- Ye, C. C.; An, Q.; William, A. G. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*(5), 2290.
- Jin, X. H.; Hu, B. C.; Liu, Z. L. *Chin. J. Energ. Mater.* **2014**, *22*(5), 722.
- Yang, W.; Ji, Y. P.; Wang, W. *Fine Chem. Intermed.* **2008**, *38*(5), 30.
- Damavarapu, R.; Surapaneni, C. R.; Gelber, N.; Duddu, R. G.; Zhang, M. X.; Dave, P. R. US Patent 7304164 B1.
- Song, L.; Wang, J. L.; Li, Y. X.; Cao, D. L. *Chin. J. Energ. Mater.* **2009**, *17*(5), 531.
- Novikov, S. S.; Khmel'nitskii, L. I.; Lebedev, O. V.; Sevast'yanova, V. V.; Epishina, L. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, *6*, 465. [Химия гетероцикл. соединений **1970**, 503.]
- Cao, D. L.; Wang, X. J.; Yang, C. Y. *Chin. J. Energ. Mater.* **2009**, *17*(6), 678.
- Xing, Q. Y.; Zhou, Z.; Fei, W. W. *Basic Organic Chemistry*; Higher Education: Beijing, 2003, 2nd ed., p. 888.