

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2016.01.003

# 1-取代的 4-硝基咪唑含能衍生物的合成、表征及热分解性能\*

赵 坤 刘祖亮

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 以 4-硝基咪唑为原料,通过与 2-氨基-3,5-二硝基-6-氯吡啶、2,6-二氯-3-硝基吡啶缩合,合成出未见文献报道的化合物 6-(4-硝基-咪唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(1<sup>#</sup>)及 6-氯-3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)-吡啶(3<sup>#</sup>),收率分别为 65%、52%;并采用此种方法优化了 3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)-吡啶(2<sup>#</sup>)的合成,收率为 85%。进一步尝试了化合物 3<sup>#</sup>的叠氮化反应,得到 5-叠氮基-6-硝基四唑基[1,5-a]吡啶(4<sup>#</sup>)。采用核磁共振、质谱、红外光谱、元素分析等方法对相关化合物的结构进行了表征。利用 TG 和 DSC 分析法研究了化合物 1<sup>#</sup>的热行为,结果表明:化合物 1<sup>#</sup>的初始分解温度为 221.83 ℃,分解放热总量为 302.65 kJ/mol,热失重温度范围为 209.17 ~ 398.67 ℃,累计热失重 71.84%。

[关键词] 有机合成;含能化合物;热分解;4-硝基咪唑

[分类号] TQ560.7

## 引言

硝基咪唑类化合物,因其分子结构中固有的氮杂环体系,具有含氮量高、生成焓高及分解产物对环境友好等特点,因而可以用来制备多种含能衍生物,而且这些含能化合物往往表现出优良的爆轰性能、较低感度及较好的热安定性<sup>[1]</sup>。近年来,关于此类化合物的许多研究无不说明了这些优点<sup>[2-5]</sup>。

4-硝基咪唑是合成抗原虫药罗硝唑及多种抗菌、抗肿瘤药的中间体<sup>[6]</sup>,也可作为多种聚合及缩合反应的催化剂<sup>[7]</sup>;在含能材料领域,它是合成被视为 TATB 理想替代品的 2,4-二硝基咪唑的中间体<sup>[8]</sup>。吡啶类炸药也是近年来含能材料领域中研究较为活跃的热点,其往往表现出钝感性<sup>[9]</sup>,2-氨基-6-氯-3,5-二硝基吡啶、2-氯-3-硝基吡啶、2,6-二氯-3-硝基吡啶均可作为炸药合成的中间体。

本研究设计以上 3 种中间体与 4-硝基咪唑通过缩合反应合成出未见文献报道的 6-(4-硝基-咪唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(1<sup>#</sup>)及 6-氯-3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)-吡啶(3<sup>#</sup>),并采用此种方法优化了已知化合物 3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)-吡啶(2<sup>#</sup>)的合成,操作更为简单,安全性更高,且产率更高。进一步研究了化合物 3<sup>#</sup>的叠氮化反应,得到 5-叠氮基-6-硝基四唑基[1,5-a]吡啶(4<sup>#</sup>),并研究了

化合物 1<sup>#</sup>的热分解性能。

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂:2-氨基-3,5-二硝基-6-氯吡啶,自制<sup>[10]</sup>;2,6-二氯-3-硝基吡啶,自制;2-氯-3-硝基吡啶、4-硝基咪唑,工业品;二甲基甲酰胺(DMF)、丙酮、乙酸乙酯、KOH、CuI 等均为分析纯。

仪器:Bruker-Avance DRX 500 MHz 核磁共振仪(瑞士);岛津 IR Prestige-21 型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱仪(日本);Finnigan TSQ Quantum Ultra AM 型质谱仪(美国);X-4 熔点仪(巩义市)。

### 1.2 合成路线

化合物的合成路线如图 1 所示。

### 1.3 试验过程

#### 1.3.1 6-(4-硝基-咪唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(1<sup>#</sup>)的合成

室温下,于 50 mL 单口烧瓶中加入 8 mL DMF,将 0.31 g (2.75 mmol) 4-硝基咪唑、0.16 g KOH (2.75 mmol) 加入 DMF 中,磁力搅拌 1 h 后,溶液变澄清,缓慢加入 2-氨基-3,5-二硝基-6-氯吡啶 0.6 g (2.75 mmol),继续反应 2.5 h。停止反应,将反应体系倒入冰水中,析出固体,抽滤,将所得固体用丙酮/乙酸乙酯重结晶得深黄色固体 0.36 g。产率:

\* 收稿日期:2015-01-28

作者简介:赵坤(1988~),男,硕士,主要从事含能化合物合成及性能的研究。E-mail:zkmlgr@126.com

通信作者:刘祖亮(1951~),男,博导,研究员,主要从事含能材料制备、配方与应用技术研究。E-mail:njustlzl723@hotmail.com

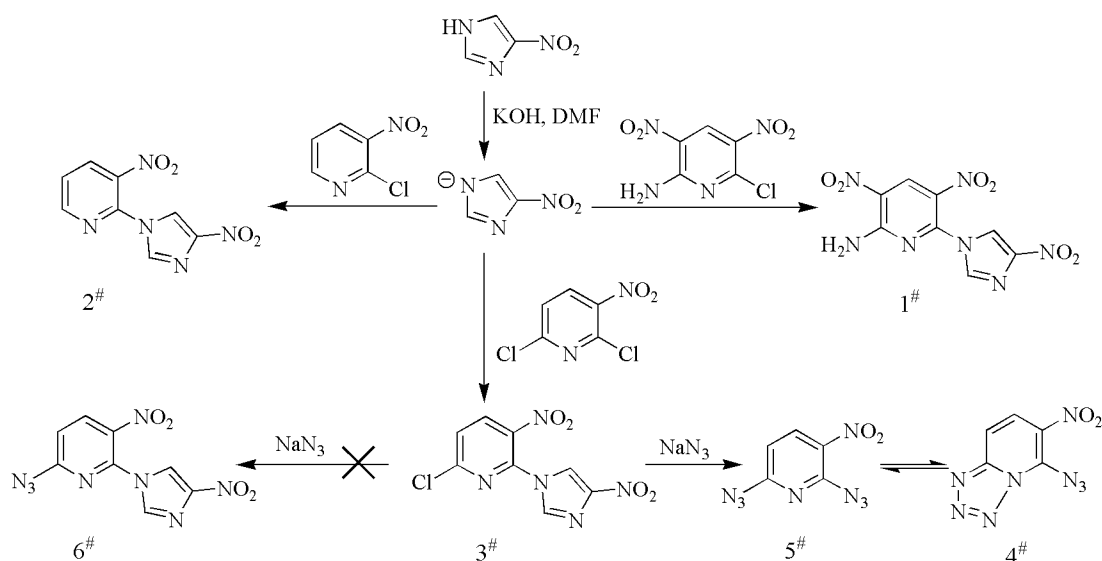


图1 合成路线

Fig. 1 Synthetic route

65%。熔点:204 ℃。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 丙酮)  $\delta$ : 9.80 (s, 1H), 9.21 (d,  $J$  = 40.4 Hz, 2H), 9.06 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 8.68 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, 丙酮)  $\delta$ : 153.72 (s), 147.85, 143.93, 136.35 (s), 136.03 (s), 127.60, 125.99, 119.82 (s)。IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3 675, 3 170, 3 144, 3 086, 2 988, 2 901, 1 552 ( $\text{NO}_2$ ), 1 530, 1 349 ( $\text{NO}_2$ ), 1 240, 975, 821, 760, 639。元素分析:  $\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_7\text{O}_6$  (%), 计算值: C, 32.55; H, 1.71; N, 33.22; 实测值: C, 32.53; H, 1.73; N, 33.25。MS (ESI)  $m/z$ : 293.91 ( $\text{M} - \text{H}$ )。

### 1.3.2 3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)-吡啶(2<sup>#</sup>)的合成

室温下,将 0.36 g (3.16 mmol) 4-硝基咪唑、0.18 g (3.16 mmol) KOH 加入 8 mL DMF 中,磁力搅拌 1 h 后,缓慢加入 0.5 g (3.16 mmol) 2-氯-3-硝基吡啶,继续反应 5 h。停止反应,将反应体系倒入冰水中,析出固体,抽滤,将所得固体用丙酮/乙酸乙酯重结晶得米黄色固体 0.56 g。产率: 85%。熔点: 144 ℃。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 丙酮)  $\delta$ : 9.43 (dd,  $J$  = 4.7, 1.5 Hz, 1H), 9.29 (dd,  $J$  = 8.2, 1.5 Hz, 1H), 9.06 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 8.67 (d,  $J$  = 1.4 Hz, 1H), 8.45 (dd,  $J$  = 8.2, 4.7 Hz, 1H)。 $^{13}\text{C}$  NMR (126 MHz, 丙酮)  $\delta$ : 154.41 (s), 149.46 (s), 141.68 (s), 141.11 (s), 137.60 (s), 137.00 (s), 127.40 (s), 121.28 (s)。IR ( $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3 170, 3 144, 3 086, 1 552 ( $\text{NO}_2$ ), 1 349 ( $\text{NO}_2$ ), 1 240, 975, 821, 760, 639。元素分析:

$\text{C}_8\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_4$  (%), 计算值: C, 40.86; H, 2.14; N, 29.78; 实测值: C, 40.83; H, 2.18; N, 29.75。MS (ESI)  $m/z$ : 235.99 ( $\text{M} + \text{H}$ )。

### 1.3.3 6-氯-3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)-吡啶(3<sup>#</sup>)的合成

室温下,将 0.59 g (5.21 mmol) 4-硝基咪唑、0.29 g (5.21 mmol) KOH 加入 8 mL DMF 中,磁力搅拌 1 h 后,加入 1 g (5.21 mmol) 2,6-二氯-3-硝基吡啶,继续反应 5 h。停止反应,将反应体系倒入冰水中,析出固体,抽滤,将所得固体柱层层析分离,得米黄色固体 0.59 g。产率: 52%。 $^1\text{H}$  NMR (500 MHz, 丙酮)  $\delta$ : 8.88 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H), 8.64 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 8.25 (d,  $J$  = 1.5 Hz, 1H), 8.06 (d,  $J$  = 8.6 Hz, 1H)。元素分析:  $\text{C}_8\text{H}_4\text{N}_5\text{O}_4\text{Cl}$  (%), 计算值: C, 35.64; H, 1.50; N, 25.98; 实测值: C, 35.60; H, 1.52; N, 25.97。MS (ESI)  $m/z$ : 269.96 ( $\text{M} + \text{H}$ )。

### 1.3.4 5-叠氨基-6-硝基四唑基[1,5-a]吡啶(4<sup>#</sup>)的合成

室温下,于 50 mL 单口烧瓶中加入 25 mL 丙酮,加入 0.6 g (2.23 mmol) 6-氯-3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)-吡啶(3<sup>#</sup>),搅拌几分钟后加入 0.44 g (6.69 mmol) 叠氮化钠,继续搅拌 15 min,加入 1.2 mL 乙酸,反应 4 h 后,真空旋蒸,加水,有白色固体析出,过滤,得固体化合物(4<sup>#</sup>) 0.35 g,收率 76.5%。熔点: 121 ~ 123 ℃。 $^1\text{H}$  NMR (丙酮, 500 MHz)  $\delta$ : 8.50 (d,  $J$  = 86 Hz, 1H), 6.88 (d,  $J$  = 86 Hz, 1H)。 $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 MHz)  $\delta$ : 156.21, 147.96, 137.28,

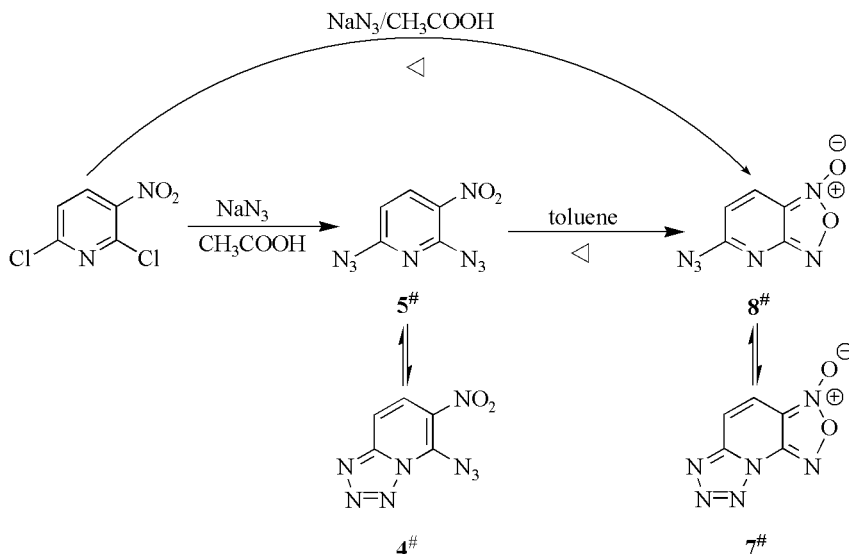


图 2 由 2,6-二氯-3-硝基吡啶制得 5<sup>#</sup> 并合成 7<sup>#</sup> 的反应

Fig. 2 Reaction about compound 5<sup>#</sup> and compound 7<sup>#</sup> synthesized by 2, 6-chloro-3-nitro-pyridine

130.76, 108.88。元素分析: C<sub>5</sub>H<sub>2</sub>N<sub>8</sub>O<sub>2</sub> (%), 计算值: C, 29.13; H, 0.98; N, 54.36; 实测值: C, 29.18; H, 1.02; N, 54.33。MS(ESI) *m/z*: 207.11 (M + H)。

## 2 结果与讨论

### 2.1 关于化合物 2<sup>#</sup> 和 3<sup>#</sup> 的讨论

美国专利报道, Klink 和 Hepding<sup>[11]</sup> 于 1968 年合成出了化合物 2<sup>#</sup>, 并将其意义阐述为抗原虫药、抗菌药, 本研究中根据其分子中多硝基氮杂环结构的特点, 认为其还可作为含能化合物来研究。另外, Klink 和 Hepding 使用在空气中极度活泼且量大时容易发生爆炸的钠作为碱, 可操作性和安全性均较低; 溶剂使用乙醇, 由于乙醇对原料 4-硝基咪唑溶解性较低, 反应需要在煮沸的条件下才可快速进行。本研究使用温和的 KOH 作为碱, 对 4-硝基咪唑溶解性较好的 DMF 做溶剂, 反应更容易操作, 安全性更高, 无需煮沸, 在室温下即可得到化合物 2<sup>#</sup>, 产率高达 85%, 节省成本, 更适合工艺放大。

化合物 3<sup>#</sup> 分子中仍有 1 个氯原子, 但是 2 个硝基的存在使得化合物 3<sup>#</sup> 有望作为一种含能中间体, 通过诸如氨基(NH<sub>2</sub>)、叠氮基(N<sub>3</sub>)、偶氮基(N=N)及其衍生基团的亲核取代反应或偶氮化反应制备系列含能新化合物。

本研究尝试通过叠氮化反应取代化合物 3<sup>#</sup> 中的卤素氯, 设计合成目标化合物 6-叠氮基-3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)吡啶(6<sup>#</sup>), 试验后所得最终化合物经鉴定是 5-叠氮基-6-硝基四唑基[1,5-a]吡啶(4<sup>#</sup>), 此化合物之前已被马丛明成功合成<sup>[12]</sup> (如图 2 所示), 其将 2,6-二叠氮基-3-硝基吡啶(5<sup>#</sup>) 作为前体合成[1,2,5]噁二唑并[3,4-e]四唑并[1,5-a]

吡啶-3-氧化物(7<sup>#</sup>), 而其 5-叠氮基-6-硝基四唑基[1,5-a]吡啶(4<sup>#</sup>)的合成是通过 2,6-二氯-3-硝基吡啶与叠氮化钠的亲核取代反应。

对比两个反应发现, 无论是 2,6-二氯-3-硝基吡啶还是 6-氯-3-硝基-2-(4-硝基-咪唑-1-基)吡啶(3<sup>#</sup>), 与叠氮化钠反应均得到同一个化合物, 即 5-叠氮基-6-硝基四唑基[1,5-a]吡啶(4<sup>#</sup>)。分析认为, 4-硝基咪唑在一定条件下也是一种可以离去的基团, 在此反应体系下, 其被叠氮基取代说明, 亲核性强弱: 叠氮基 > 4-硝基咪唑-1-基。

### 2.2 热分解特性

图 3、图 4 分别为目标产物 1<sup>#</sup> 的 DSC 和 TG 曲线。N<sub>2</sub> 流速为 30 mL/min, 升温速率为 10 °C/min, 升温区间为 50 ~ 500 °C。

由图 3 可以得知, 化合物 1<sup>#</sup> 的 DSC 曲线上在 204.17 °C 处有一个熔融吸热峰, 对应化合物 1<sup>#</sup> 的熔

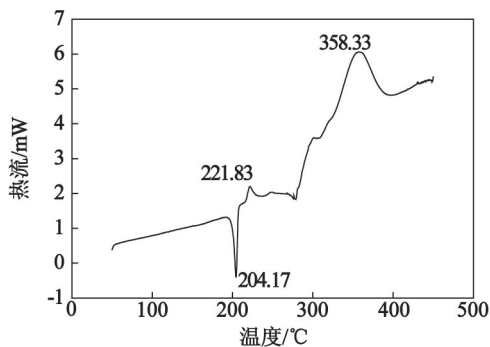


图 3 6-(4-硝基-咪唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(1<sup>#</sup>) 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of 6-(4-nitro-imidazol-1-yl)-2-amino-3,5-dinitro-pyridine (1<sup>#</sup>)

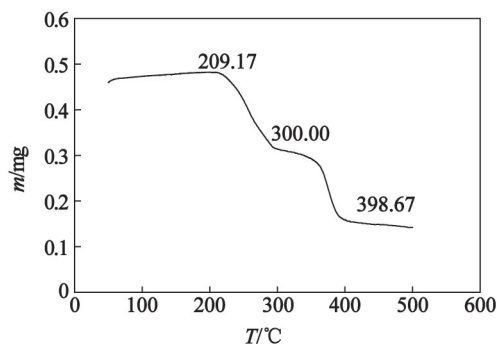


图4 6-(4-硝基-咪唑-1-基)-2-氨基-3,5-二硝基吡啶(1<sup>#</sup>)的TG曲线

Fig.4 TG curve of 6-(4-nitro-imidazol-1-yl)-2-amino-3,5-dinitro-pyridine (1<sup>#</sup>)

点,与熔点仪测定结果一致;除此之外,有两个明显的放热峰,可能是由于其热分解分为两个阶段,峰值温度分别为221.83℃和358.33℃,曲线积分得其分解放热量分别为17.16 kJ/mol和285.49 kJ/mol,共放热302.65 kJ/mol。

图4中,其TG曲线上有两个明显的热失重过程:第一个阶段为209.17~300.00℃,热失重37.53%;第二个阶段为300.00~398.67℃,热失重34.31%;两阶段共失重71.84%,TG曲线与DSC曲线一致。可见化合物1<sup>#</sup>热性能良好。

### 3 结论

1) 合成了4-硝基咪唑的含能衍生物1<sup>#</sup>、2<sup>#</sup>及含能中间体3<sup>#</sup>,对其进行了结构表征,并得到了3<sup>#</sup>的叠氮化产物4<sup>#</sup>。

2) 利用DSC和TG热分析法研究了化合物1<sup>#</sup>的热性能,初始分解温度为221.83℃,热失重温度范围为209.17~398.67℃,共热失重71.84%,热稳定性良好。

### 参考文献

- [1] 杨利,高福磊,凡庆涛,等.咪唑类含能化合物的研究进展[J].含能材料,2009,17(3):374-379.  
YANG L, GAO F L, FAN Q T, et al. Progress in imidazolium-based energetic compounds [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009,17(3):374-379.
- [2] BRACUTI A J. Molecular structure of a new potential propellant oxidizer 4, 5-dinitroimidazole (4, 5-DNI): technical report ARAED-TR-95029 [R]. USA: U. S. Army Armament Research, Development and Engineering Center, Picatinny Arsenal, 1996.
- [3] 杨威,姬月萍,汪伟,等.1-甲基-2,4-二硝基咪唑的合成及反应动力学[J].火炸药学报,2010,33(3):63-67.  
YANG W, JI Y P, WANG W, et al. Synthesis and kinetics

of 1-methyl-2,4-dinitroimidazole [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 33(3):63-67.

- [4] HOU K H, MA C M, LIU Z L. Synthesis of 2-azido-4-nitroimidazole and its derivatives for high energetic materials [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2013, 31(12):1539-1545.
- [5] 李晖,弓巧娟,王卫兵,等.2-硝基咪唑的合成工艺改进[J].应用化工,2014,43(3):425-426.  
LI H, GONG Q J, WANG W B, et al. Improvement on the synthesis of 2-nitroimidazole [J]. Applied Chemical Industry, 2014, 43(3):425-426.
- [6] 倪钟,张文岚,傅娟,等.抗原虫药罗硝唑的合成[J].医药工业,1986,17(9):397-398.  
NI Z, ZHANG W L, FU J, et al. Synthesis of antiprotozoal ronidazole [J]. Pharmaceutical Industry, 1986, 17(9):397-398.
- [7] 刘慧君,杨林,曹端林.4-硝基咪唑的合成工艺及其热安定性[J].中北大学学报(自然科学版),2006,27(4):331-334.  
LIU H J, YANG L, CAO D L. Production of 4-nitroimidazole and its thermal stability [J]. Journal of North University of China (Natural Science Edition), 2006, 27(4):331-334.
- [8] 景梅,舒远杰,王军,等.2,4-二硝基咪唑及其衍生物的研究进展[C]//2013年第二届全国危险物质与安全应急技术研讨会论文集.成都,2013:163-171.  
JING M, SHU Y J, WANG J, et al. The research progress on energetic compounds of 2,4-dinitroimidazole and its derivatives [C]//Proceedings of the Second National Symposium on Hazardous Substances and Safety. Chengdu, 2013:163-171.
- [9] 陆明,赵国政,聂福德,等.含吡啶/氨基苯环硝胺炸药的理论设计与合成[J].含能材料,2013,21(2):194-199.  
LU M, ZHAO G Z, NIE F D, et al. Designs and synthetic routes of nitramine explosives containing pyridine/aminobenzene ring [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(2):194-199.
- [10] 马丛明,侯可辉,刘祖亮,等.一种有效制备2-氨基-3,5-二硝基-6-氯吡啶及其衍生物的方法[J].有机化学,2014,34(3):584-588.  
MA C M, HOU K H, LIU Z L, et al. A convenient preparation method for 2-amino-3,5-dinitro-6-chloropyridine and its derivatives [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2014, 34(3):584-588.
- [11] KLINK R, HEPDING L. Nitroimidazoles and preparation thereof: Germany, 1133408 [P]. 1968-11-13.

(下转第21页)

- ZHANG B L, CHANG S J, YUAN J M, et al. Experiment and numerical simulation of curing process of cast PBX[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(3): 232-237.
- [9] 牛余雷, 南海, 冯晓军, 等. RDX 基 PBX 炸药烤燃试验与数值计算[J]. 火炸药学报, 2011, 34(1): 32-36, 41.
- NIU Y L, NAN H, FENG X J, et al. Cook-off test and its numerical calculation of RDX-based PBX explosive [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2011, 34(1): 32-36, 41.
- [10] 张纪奎, 关志东, 酆正能. 热固性复合材料固化过程中温度场的三维有限元分析[J]. 复合材料学报, 2006, 23(2): 175-179.
- ZHANG J K, GUAN Z D, LI Z N. Three dimensional finite element analysis for the temperature field of thermoset composites during cure process [J]. Acta Materialiae Compositae Sinica, 2006, 23(2): 175-179.

## Numerical Simulation of Temperature Field of Cast PBX during Curing Process

CHEN Chunyan, WANG Xiaofeng, GAO Lilong, WANG Yongshun, NAN Hai, LI Kun

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

[ABSTRACT] In order to realize uniform temperature field of the cast plastic bonded explosive (PBX) during curing process, the numerical simulation was conducted by a COMSOL Multiphysics software and a Fourier model. Effects of the size of mold, the temperature difference between the oven and the PBX, PBX curing velocity on the temperature field in PBX were studied. Results show that, when temperature of PBX is lower than that of oven, the temperature field in PBX decreases from the outside to the centre of mold. When the size of mold is respectively  $\varnothing 60\text{mm} \times 240\text{mm}$ ,  $\varnothing 100\text{mm} \times 240\text{mm}$ ,  $\varnothing 200\text{mm} \times 240\text{mm}$  and  $\varnothing 200\text{mm} \times 1\,000\text{mm}$  and mold thickness is 5 mm, in the process of temperature ranging from 25 °C to 60 °C, the temperature difference between edge point and center point of the mold is respectively 3.22, 6.66, 10.34 °C and 13.08 °C. For  $\varnothing 200\text{mm} \times 1\,000\text{mm}$  mold with the thickness of 5mm, ranging from 0, 25, 40 °C and 50 °C to 60 °C, the max temperature difference in mold can reach to 17.56, 13.08, 7.02 °C and 3.36 °C respectively. When the temperature of PBX is the same as that of the oven, temperature in the center is the highest, and that in the edge is the lowest. Temperature difference is mainly affected by the curing velocity. When temperature different exists between PBX and oven, the temperature gradient in PBX can be reduced by reducing the dimension of the mould, and low curing velocity can realize temperature field uniform in PBX.

[KEY WORDS] cast plastic bonded explosive; curing; numerical modeling; temperature field; curing velocity

(上接第 15 页)

- [12] 马丛明, 刘祖亮, 姚其正. 5-取代氧化呋咱并[3,4-b]吡啶衍生物的合成与表征[J]. 应用化学, 2014, 31(8): 911-915.
- MA C M, LIU Z L, YAO Q Z. Synthesis and characterization of 5-substituted furoxano [3,4-b] pyridine derivatives[J]. Chinese Journal of Applied Chemistry, 2014, 31(8): 911-915.

## Synthesis, Characterization and Decomposition of 1-Substitued 4-Nitroimidazole Energetic Derivatives

ZHAO Kun, LIU Zuliang

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] By using 4-nitroimidazole as a raw material in condensation with 2-amino-3,5-dinitro-6-chloropyridine and 2,6-chloro-3-nitro-pyridine, 6-(4-nitro-imidazol-1-yl)-2-amino-3,5-dinitro-pyridine (1<sup>#</sup>) and 6-chloro-3-nitro-2-(4-nitro-imidazol-1-yl)-pyridine (3<sup>#</sup>) were synthesized with yields of 65% and 52% respectively. The synthesis of 3-nitro-2-(4-nitro-imidazol-1-yl)-pyridine (2<sup>#</sup>) was optimized by this method with a yield of 85%. Further azidation of compound 3<sup>#</sup> was carried on to give 5-azido-6-nitrotetrazolo [1,5-a]pyridine (4<sup>#</sup>). The structures of these compounds were characterized by <sup>1</sup>H NMR, <sup>13</sup>C NMR, MS and elemental analysis. Thermal behavior of compound 1<sup>#</sup> was studied by TG and DSC. Results show that the initial decomposition temperature of compound 1<sup>#</sup> was 221.83 °C, the total decomposition heat 302.65 kJ/mol, while its mass loss of 71.84% takes place at the temperature of 209.17 ~ 398.67 °C.

[KEY WORDS] organic synthesis; energetic compounds; thermal decomposition; 4-nitroimidazole