

文章编号: 1006-9941(2006)03-0184-04

3,4-二氨基乙二肟(DAG)的制备、晶体结构及热行为

何 伟, 张同来, 张建国, 于 伟, 郭金玉

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 通过乙二醛、盐酸羟胺在 NaOH 溶液中脱水反应, 制备了 3,4-二氨基乙二肟(DAG), 并培养出 DAG 的单晶。利用 X 射线单晶衍射分析、元素分析和傅里叶变换红外光谱分析对其进行结构表征。测试结果表明: 晶体属单斜晶系, 空间群 $P2_1$, 晶胞参数: $a = 0.6763(8) \text{ nm}$, $b = 0.3578(4) \text{ nm}$, $c = 0.9658(12) \text{ nm}$, $\beta = 90.78(2)^\circ$, $V = 0.2338(5) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.678 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 124$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.146 \text{ mm}^{-1}$, 最终 R 因子 [$I > 2\sigma(I)$]: $R_1 = 0.0403$, $wR_2 = 0.1098$, R 因子 (全部所有数据): $R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.1122$ 。DAG 分子呈平面构型, 为反式结构, 其晶体为黄色针状晶体, 分子间存在三种氢键, 形成三维空间网状结构, 提高了分子的稳定性。用 TG-DTG 和 DSC 技术研究了 DAG 的热分解过程, 在 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 的升温条件下, 其熔点为 $203.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 在 $209 \sim 212 \text{ }^\circ\text{C}$ 、 $212 \sim 240 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间发生两步剧烈分解反应, 至 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 完全分解。

关键词: 物理化学; 3,4-二氨基乙二肟(DAG); 晶体结构; 制备; 热行为

中图分类号: TQ560.7; O626

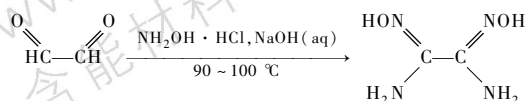
文献标识码: A

1 引 言

对于设计含有 C、N、H、O 原子的高能量密度化合物来说, 呋咱环是一个非常有效的结构单元, 3,4-二氨基呋咱(DAF)具有很好的反应性而成为合成呋咱含能化合物的前提化合物。DAF 由 3,4-二氨基乙二肟(DAG)分子内脱水缩合而成, 由于长期以来 DAG 难于合成, 所以 DAF 的研究一直受限。虽然二氨基乙二肟的合成已有过很多报道, 但是皆由于实验所用试剂或原料危险而得不到大规模运用^[1-4]。1995 年, 美国新奥尔良大学的 Gunasekaran 等^[5]报道了由市售试剂先合成 DAG 进而合成 DAF 的方法; 2002 年, 李战雄等^[6]参照 Gunasekaran 的方法也制备出了 DAG 与 DAF。目前所采用的方法, 均需要先制备 DAG, 再由它来制备 DAF, 所以研究 DAG 的制备、晶体结构, 其热分解机理对制备呋咱系列含能化合物非常有意义。

2 实验与晶体结构解析

所用起始原料为乙二醛, 盐酸羟胺, 在 NaOH 溶液中将乙二醛转化为 DAG, 其反应方程如下式所示:



收稿日期: 2005-12-29; 修回日期: 2006-02-22

作者简介: 何伟(1981-), 男, 硕士, 现从事有机合成研究。

e-mail: youngerhjx@126.com

通讯联系人: 张同来, e-mail: ztlbit@bit.edu.cn

2.1 试剂及仪器

试剂: 实验所用乙二醛、盐酸羟胺、NaOH 等试剂均为分析纯。

仪器: Carlo Enball06 型全自动微量有机元素分析仪; Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪; APEX II CCD area detector 型单晶衍射仪; CDR-1G 差示扫描热分析仪; PCT-2G 型热天平。

2.2 DAG 的合成

称取 18.0 g(0.35 mol) NaOH 加入到 500 ml 的三口烧瓶中, 再称取 24.2 g(0.32 mol) 的盐酸羟胺, 混合液充分搅拌, 把三口烧瓶放入冰水浴中, 使反应温度保持在 $0 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌 10 min, 液体溶液为乳白色; 再量取 9.2 ml(40%) 的乙二醛, 缓慢滴加入溶液中, 保持在低温中反应 10 min; 此时反应液溶液为棕黄色, 再将三口烧瓶放入油浴中, 缓慢加热使反应温度在 $90 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$, 此时反应液变为黄绿色, 保持温度反应 5 h 后停止加热, 然后让其自然降温冷却, 24 h 后反应中有黄色针状晶体产物, 过滤分离出产物并用去离子水洗涤, 抽干后在烘箱中干燥; 即得到黄色针状 DAG 结晶, 产量 4.50 g, 得率 47%。元素分析(%) ($\text{C}_2\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_6$) 计算值: C 20.34, H 5.08, N 47.46; 实测值: C 20.31, H 5.12, N 47.44。IR(KBr 压片法, cm^{-1}): 3470, 3468 ($-\text{NH}_2$), 1573 ($-\text{C}=\text{N}$), 1448 ($\text{N}-\text{O}$)。 ^1H NMR(DMSO- d_6 , ppm) 9.76 (2H, $-\text{OH}$), 5.12 (4H, $-\text{NH}_2$)。

2.3 单晶培养

取 10g DAG 溶于去离子水中, 加热到 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 将其全

部溶解,将溶液冷却、过滤,收集其滤液放入培养皿中,在15℃左右的培养箱中静置24h,即得到淡黄色针状DAG单晶。DSC测得熔点为203.5℃(文献值:203℃^[7])。

2.4 晶体结构测定

选取尺寸为0.28 mm×0.22 mm×0.18 mm的单晶,在APEX II CCD area detector型单晶衍射仪上,测量方法为 φ 和 ω 扫描,用 $\lambda=0.071073$ nm的石墨单色化的Mo K α 射线辐射,在293(2) K温度下,在 $3.65^\circ < \theta < 27.86^\circ$ 范围内以32个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数。在 $3.65^\circ < \theta < 25.01^\circ$, $-4 < h < 8$, $-4 < k < 4$, $-11 < l < 11$ 扫描范围内共收集到1134个衍射点,其中独立衍射点411个, $I > 2\sigma(I)$ 的390个衍射点用于结构测定和修正。氢原子采用各向同性热参数,其他原子均采用各向异性热参数修正。分析结果表明:晶体属单斜晶系,空间群: $P2_1$,晶胞参数: $a=0.6763(8)$ nm, $b=0.3578(4)$ nm, $c=0.9658(12)$ nm, $\beta=90.78(2)^\circ$, $V=0.2338(5)$ nm³, $Z=2$, $D_c=1.678$ g·cm⁻³, $F(000)=124$, $\mu(\text{Mo K}\alpha)=0.146$ mm⁻¹,最终R因子: $[I > 2\sigma(I)] R_1=0.0403$, $wR_2=0.1098$,对于全部所有数据的R因子: $R_1=0.0422$, $wR_2=0.1122$, $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0618P)^2+0.2447P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$ 。晶体结构的解析和结构修正分别采用SHELXS97(sheldrick,1999)^[8]和SHELXL97(sheldrick,1997)^[9]程序完成。

3 结果与讨论

3.1 红外波谱分析

DAG的FTIR谱如图1所示。3470,3368 cm⁻¹处出现—NH₂基的对称与反对称伸缩振动吸收峰;1651 cm⁻¹处出现—NH₂的剪式振动峰;1573 cm⁻¹处出现—C=N的伸缩振动吸收峰;1448 cm⁻¹处出现与—OH相连的N—O的伸缩振动吸收峰;1297 cm⁻¹处出现C—C键的伸缩振动吸收峰;1113 cm⁻¹处出现与胺基相连的C—N的伸缩振动吸收峰;942 cm⁻¹处出现与—OH相连的N—O的弯

曲振动峰;744 cm⁻¹处出现—NH₂面外弯曲振动峰。

3.2 晶体结构与分析

DAG的原子坐标和等效温度因子列于表1。键长、键角和二面角数据列于表2,氢键的键长和键角列于表3。DAG分子结构见图2,沿a轴方向垂直于平面及沿b轴方向垂直于平面的晶胞堆积图分别见图3和图4。

由表2中键长数据可以看出,C(1)—C(1A)键长(0.1487 nm)介于C—C单键(0.153 nm)与C=C(0.132 nm)双键之间,这是由于与C相连的—NH₂和脒基的诱导效应。N(1)—C(1)的键长(0.1362 nm)比普通C—N的键长(0.147~0.150 nm)短,N(2)—C(1)的键长(0.1286 nm)比普通的C=N的键长(0.134~0.138 nm)也短^[10],这都是因为它们受到了相邻基团的共轭效应影响所致。

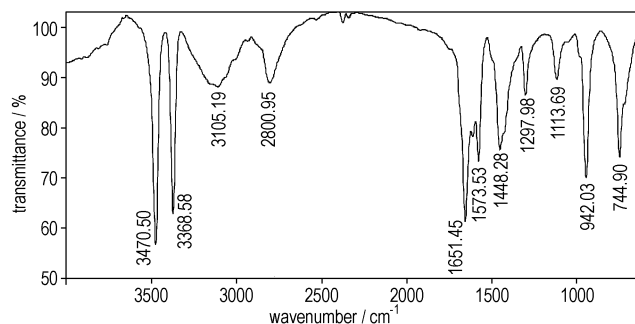


图1 DAG的傅立叶红外谱

Fig. 1 FTIR spectrum of DAG

表1 DAG的原子坐标($\times 10^5$)与等效温度因子($\times 10^5$ nm)

Table 1 Atomic coordinates ($\times 10^5$) and equivalent isotropic displacement parameters ($\times 10^5$ nm)

| atom | x | y | z | U_{eq} |
|-------|----------|---------|----------|----------|
| C(1) | 6050(3) | 415(5) | 9941(17) | 209(6) |
| N(1) | 7267(2) | 4839(5) | 1107(15) | 289(6) |
| N(2) | 6533(2) | 2967(5) | 8775(15) | 237(6) |
| O(1) | 8557(19) | 1928(4) | 8809(13) | 292(6) |
| H(1) | 8824 | 795 | 8098 | 440 |
| H(1A) | 8476 | 4106 | 1103 | 350 |
| H(1B) | 6826 | 5840 | 1181 | 350 |

表2 DAG的键长与键角

Table 2 Bond lengths and angles of DAG

| atom | bond length/nm | atom | bond angle/(°) | atom | dihedral angle/(°) |
|------------|----------------|------------------|----------------|----------------------|--------------------|
| O(1)—N(2) | 0.1418(2) | N(2)—O(1)—H(1) | 109.5 | H(1)—O(1)—N(2)—C(1) | 173.63 |
| O(1)—H(1) | 0.082 | C(1)—N(1)—H(1A) | 120.0 | O(1)—N(2)—C(1)—N(1) | -1.3(3) |
| N(1)—H(1B) | 0.086 | C(1)—N(1)—H(1B) | 120.0 | H(1A)—N(2)—C(1)—N(1) | -0.02 |
| N(1)—H(1A) | 0.086 | H(1A)—N(1)—H(1B) | 120.0 | O(1)—N(2)—C(1)—C(1A) | -179.1(18) |
| N(1)—C(1) | 0.1362(2) | C(1)—N(2)—O(1) | 110.00(14) | H(1B)—N(2)—C(1)—N(1) | 179.9(9) |
| N(2)—C(1) | 0.1286(2) | N(2)—C(1)—N(1) | 125.80(16) | | |
| C(1)—C(1A) | 0.1487(3) | N(2)—C(1)—C(1A) | 115.79(19) | | |
| | | N(1)—C(1)—C(1A) | 118.37(19) | | |

表3 分子间氢键的键长与键角

Table 3 Hydrogen bond lengths and angles of DAG

| atom | H | A | D—H /nm | H...A /nm | D...A /nm | D—H...A /(°) |
|------|-------|------|------------|--------------|--------------|-----------------|
| O(1) | H(1) | N(2) | 0.0820 | 0.2084 | 0.2870 | 160.61 |
| N(1) | H(1A) | O(1) | 0.0860 | 0.2461 | 0.3053 | 126.63 |
| N(1) | H(1B) | N(1) | 0.0860 | 0.2571 | 0.3311 | 144.87 |

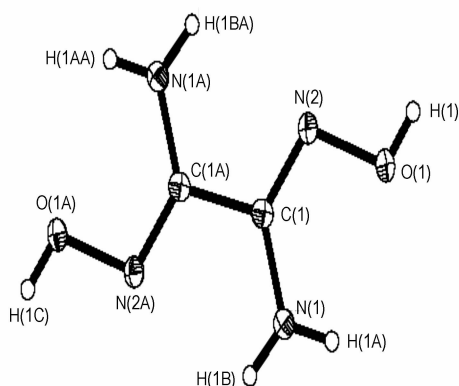


图2 DAG的分子结构图

Fig. 2 Molecular structure of DAG

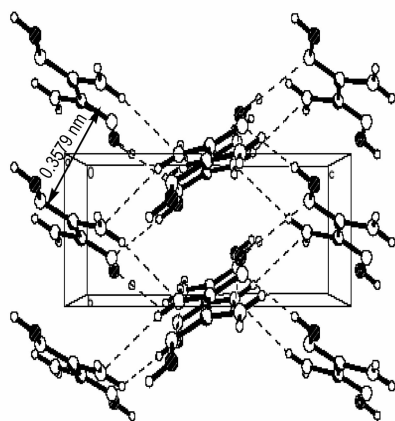


图3 DAG沿a轴方向的二维堆积图

Fig. 3 2D connections of DAG molecule along the a axis

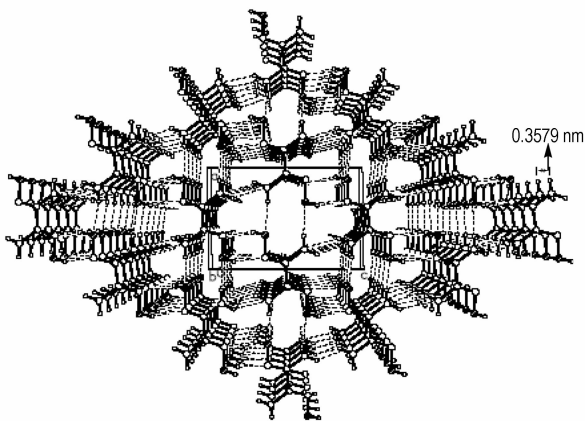


图4 DAG沿b轴方向的三维晶胞堆积图

Fig. 4 3D packing of DAG molecule along the b axis in crystal

由表2可知,分子中存在五个二面角,说明DAG分子为平面构型。通过分子结构解析可知,由H(1),O(1),N(2),C(1),N(1),H(1A),H(1B)构成的一个平面,其平面方程 $1.897x + 3.219y - 3.274z = -0.6839$,平均偏差为0.00145 nm,最大偏差为0.00435 nm。从图4沿b轴方向可以看出:数个DAG平面分子形成一个层面,分子层与层之间是平行的,层间距为0.3579 nm。由图2可见,DAG分子是一个高度中心对称的化合物,这显然能够大幅提高它的稳定性,后面的热分析将证实它的稳定性很高,不易分解。

由表3、图3和图4可以看出,DAG中存在的分子间氢键可以分为三类:同一层中分子之间形成了N(1)—H(1A)···O(1)氢键,构成了一个平面网状结构;层与层之间存在两种氢键:N(1)—H(1B)···N(1)和O(1)—H(1)···N(2),使每一个分子又与其周围上下层面的六个相邻分子存在氢键作用,这两种氢键的存在使DAG分子在三维空间形成网状结构,性质非常稳定。由于大量分子间氢键和范德华力的存在提高了分子结构的稳定性,所以该化合物的感度较低^[11]。

3.3 热分解机理

氮气气氛和 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温条件下的DAG的DSC曲线如图5所示。该曲线显示DAG在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始吸热熔化,峰顶温度约为 $204\text{ }^\circ\text{C}$,外延起始温度为 $203.5\text{ }^\circ\text{C}$,与文献报道的熔点值 $203\text{ }^\circ\text{C}$ ^[7]相近。熔化后紧接着有一个放热分解过程,峰顶温度为 $210\text{ }^\circ\text{C}$,至 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 左右结束,峰很尖锐,说明分解过程很剧烈。

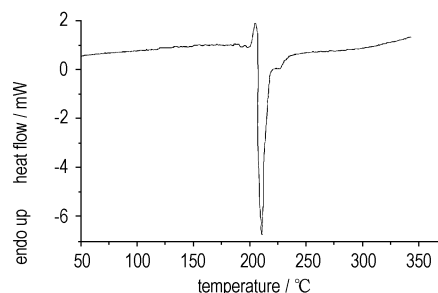


图5 DAG的DSC曲线

Fig. 5 DSC curve of DAG

氮气气氛和 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温条件下的TG-DTG曲线如图6所示。从TG-DTG曲线可见,DAG分解经历两个过程,第一个过程从 $172\text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始缓慢分解,终止于 $212\text{ }^\circ\text{C}$ 左右,整个过程失重79.85%,最大失重峰出现在 $210\text{ }^\circ\text{C}$;第二个过程从 $212\text{ }^\circ\text{C}$ 开始到 $240\text{ }^\circ\text{C}$ 结束,失重19.93%左右,最大失重峰出现在 $219\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

203.5 °C左右出现的微量质量损失系 DAG 熔化挥发和熔化合伴分解所致,从 209 °C 开始 DAG 开始剧烈分解,最大失重在 210 °C 左右,到 240 °C 时 DAG 几乎完全分解,只余下 0.22% 的残渣。IR 红外分析结果显示残渣在 1673,1405,1128,694 cm^{-1} 处出现吸收峰,表明分解所剩残渣为含 C—N、C—O 键的混合物,推测分解的气相产物为 NO_2 、 NO 、 CO_2 、 CO 、 HCN 和 H_2O 等^[12]。

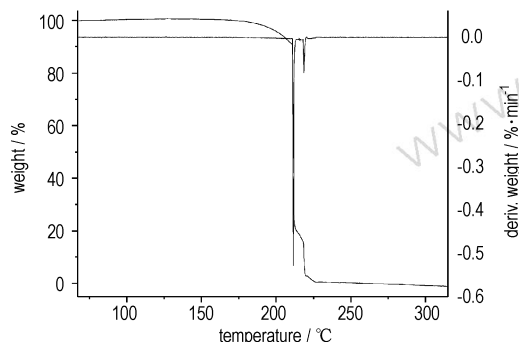


图6 DAG 的 TG-DTG 曲线

Fig.6 TG-DTG curve of DAG

4 结 论

通过乙二醛与盐酸羟胺在氢氧化钠溶液中反应,得到淡黄色针状二氨基乙二肟(DAG)晶体,其晶体为单斜晶系, $P2_1$ 空间群。DAG 分子为平面构型,同时数个分子形成一个层面,且层面间平行。分子中存在三种氢键,使 DAG 分子形成空间网状结构,性质稳定。并通过 DSC、TG 等手段对其热分解行为进行研究。

参考文献:

- [1] Pearse G A, Jr, Pflaum R T. Interaction of metal ions with amidoximes [J]. *J Am Chem Soc*, 1959, 81(24): 6505 - 6508.
- [2] Ungnade H E, Kissinger L N, Narath A, et al. The structure of amidoxime II: Oxamidoxime [J]. *J Org Chem*, 1963, 28: 134 - 136.
- [3] Komin A P, Shreet R W, Carmack M. Chemistry of 1,2,5-thiadiazoles. III. [1,2,5]thiadiazolo[3,4-c][1,2,5]thiadiazole [J]. *J Org Chem*, 1975, 40(19): 2749 - 2752.
- [4] Park P J, Stern A G, Willer R L, et al. A convenient laboratory preparation of cyanogens [J]. *Synth Communication*, 1990, 20: 2901 - 2906.
- [5] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 1405 - 1407.
- [6] 李战雄,唐松青,刘金涛,等. 3,4-二氨基呋咱 500 克级合成 [J]. 含能材料, 2002, 10(2): 72 - 73.
- LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, et al. 500 Gram-grade synthesis of 3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 72 - 73.
- [7] 李洪珍,黄明,李金山,等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱及其氧化偶氮呋咱的合成 [J]. 含能材料, 2004(增刊): 79 - 81.
- LI Hong-zhen, HUANG Ming, LI Jin-shan, et al. Synthesis of diaminoozofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Supplement): 79 - 81.
- [8] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for X-ray crystal structure solution [CP]. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [9] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for X-ray crystal structure refinement [CP]. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [10] 陈小明,蔡继文. 单晶结构分析 [M]. 北京: 科学出版社, 2004.
- [11] 鲁鸣久,刘鸿. 4,6-二硝基苯并氧化呋咱的制备与性能 [J]. 兵工学报—火化工分册, 1982, (3): 12 - 14.
- LU Ming-jiu, LIU Hong. Preparation and properties of 4,6-dinitrobenzofuroxan [J]. *Acta Armamentarii-the Fascicule of Explosives & Propellants*, 1982, (3): 12 - 14.
- [12] 雷英杰,朱春华,胡荣祖,等. ADNBF 的热分解机理及临界热爆炸温度的研究 [J]. 火炸药学报, 2002, 25(3): 42 - 43.
- LEI Ying-jie, ZHU Chun-hua, HU Rong-zu, et al. Kinetics of the exothermic decomposition reaction and critical temperature of the thermal explosion for 7-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan (ADNBF) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(3): 42 - 43.

Preparation, Crystal Structure and Thermal Behavior of Diaminoglyoxime

HE Wei, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, YU Wei, GUO Jin-yu

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Diaminoglyoxime (DAG) was prepared by adding glyoxal and hydroxylamine hydrochloride into a cooled solution of sodium hydroxide in water, and the single crystal of DAG was cultured by dehydration at high pressure. The crystal was characterized by using X-ray single crystal diffraction, elemental analysis and FT-IR measurement. The crystal is monoclinic, space group $P2_1$ with cell parameters: $a = 0.6763(8)$ nm, $b = 0.3578(4)$ nm, $c = 0.9658(12)$ nm, $\beta = 90.78(2)^\circ$, $V = 0.2338(5)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.678$ g · cm⁻³, $F(000) = 124$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.146$ mm⁻¹, final R indices [$I > 2\sigma(I)$] $R_1 = 0.0403$, $wR_2 = 0.1098$; R indices (all data) $R_1 = 0.0422$, $wR_2 = 0.1122$. The obtained results indicate that DAG is a kind of planar symmetric molecules, and its crystal is acicular crystal. The thermal decomposition process of DAG was predicted by TG-DTG and DSC techniques with a heating rate of 10 °C · min⁻¹. The measure results show that DAG melting at 203.5 °C, has two steps of intense thermolysis between 209 - 212 °C and 212 - 240 °C, and decompose completely up to 240 °C.

Key words: physical chemistry; diaminoglyoxime(DAG); crystal structure; preparation; thermal behavior