

文章编号: 1006-9941(2006)05-0355-03

1-(对二甲氨基苯基)五唑的合成研究

张佳利¹, 庞思平¹, 李玉川¹, 于永忠², 张慧娟¹

(1. 北京理工大学生命科学与技术学院, 北京, 100081;

2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京, 100081)

摘要: 利用对二甲氨基苯胺盐酸盐和亚硝酸钠反应得到对二甲氨基苯基重氮盐, 低温下与叠氮化钠反应制得1-(对二甲氨基苯基)五唑。采用低温核磁共振氢谱(¹H NMR)对目标化合物进行了表征, 利用程序升温核磁共振分析了温度变化时目标化合物在溶剂体系中的稳定性, 并对五唑衍生物的生成及分解机理进行了讨论。

关键词: 应用化学; 多氮化合物; 五唑; 合成

中图分类号: O626.2; TJ55

文献标识码: A

1 引言

近几年, 多氮化合物因具有高密度、高生成热、高气体生成量、低感度及其爆轰产物清洁的优点, 成为有效、安全和环境友好的候选高能量密度材料(HEDMs), 引起研究者的关注^[1,2]。

五唑阴离子 N₅⁻ 由于其环状共振结构, 平均化的键长、键能, 因而具有芳环的性质且结构比较稳定^[3]。量化计算表明, 五唑环是 N₅⁻ 最稳定的异构体, 在气相中经过 113 kJ·mol⁻¹ 能垒分解为 N₅⁻ + N₂^[3-5]。五唑(RN₅)是环戊二烯阴离子的全氮等电相似物, 也是唑系最后的成员, 相关研究开始于一个世纪之前^[1]。1903年, Hantzsch 利用苯重氮叠氮制备苯基五唑(Ph-N₅)以失败而告终。随后的半个世纪, 许多研究小组积极从事于这种物质的研究, 但一直没有成功。直到1956年, Huisgen 和 Ugi 在低温下分离出能稳定存在的芳基五唑, 这些化合物在 0 °C 以上迅速分解成芳基叠氮 Ar-N₃ 和 N₂^[6,7], 但五唑阴离子 N₅⁻ 或 HN₅ 分子的制备一直没有获得成功^[8]。目前, 仅有芳基五唑类在一定条件下可以稳定存在的, 因此研究的热点集中在芳基五唑合成上, 期望利用化学方法使五唑阴离子从芳基五唑中分离出来。为此, 本研究参考文献[9, 10]方法, 对1-(对二甲氨基苯基)五唑进行了合成、分离纯化及表征, 并用低温¹H核磁表征目标化合物及主

要的副产物1-(对二甲氨基苯基)叠氮化合物, 利用红外分析验证了1-(对二甲氨基苯基)叠氮化合物的结构。本研究对1-(对二甲氨基苯基)五唑进行了程序升温核磁共振分析, 并讨论了目标化合物在溶剂体系中的稳定性以及五唑衍生物的生成及分解机理。

2 实验部分

2.1 原材料及仪器

对二甲氨基苯胺盐酸盐, CP级; 盐酸, 亚硝酸钠, 叠氮钠, 正己烷, 丙酮, 甲醇, 分析纯。

低温恒温槽; 台式冷冻干燥机; Spectra one 型红外光谱仪; 600 MHz 核磁共振谱仪(德国 Bruker 公司), TMS 为内标。

2.2 合成方法

参阅国外文献[9, 10], 依据国内的实验技术条件, 本实验采用图1所示的合成路线, 合成了目标化合物。

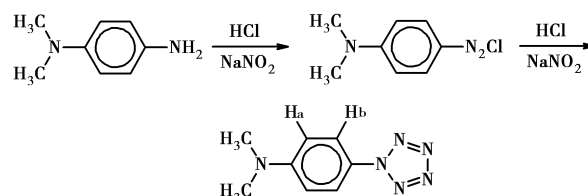


图1 对二甲氨基苯基五唑的合成路线

Fig. 1 Synthesis route for 1-(*p*-dimethylaminophenyl)pentazole

50 mL 三口烧瓶中加入 10 mL 水, 用冰水浴控制温度在 0 ~ 2 °C, 加入对二甲氨基苯胺盐酸盐(1.57 g, 7.5 mmol)溶解后, 逐滴加入盐酸(0.13 mL, 1.5 mmol)。然后, 在 15 ~ 20 min 内, 加入亚硝酸钠(0.58 g, 8 mmol)的水溶液(3.6 mL H₂O), 保持温度在 0 ~ 3 °C, 将反应混合物继续搅拌 35 min。停止搅拌

收稿日期: 2006-03-15; 修回日期: 2006-07-11

基金项目: 国家自然科学基金(No. 20442004)资助; 国家自然科学基金与中国工程物理研究院联合基金(No. 10576002)资助

作者简介: 张佳利(1982-), 女, 硕士研究生, 研究方向为多氮化合物的合成。e-mail: zhangjiali@bit.edu.cn

通讯联系人: 庞思平, e-mail: pangsp@bit.edu.cn

后,将重氮化后的反应混合液转移至盛有甲醇(10 mL)和正己烷(4 mL)的烧瓶中冷却至 $-30 \sim -34 \text{ }^{\circ}\text{C}$,然后在5 min内,将预冷至 $-37 \sim -35 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 的叠氮钠(0.55 g, 8.47 mmol)的甲醇水溶液(7.6 mL, 1: 1/V: V)加入,将反应混合物继续搅拌40 min得到灰绿色产物;将所有的玻璃仪器预冷;过滤反应产物后,将灰色的一次沉淀冷藏,收集滤液冷却产生黄灰色的二次沉淀;低温下,分别过滤、洗涤一次沉淀和二次沉淀,最后将沉淀真空冷冻干燥,得到一次沉淀0.66 g,二次沉淀0.15 g。

利用低温($-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$) $^1\text{H NMR}$ 检测一次沉淀为含有1-(对二甲氨基苯基)叠氮的1-(对二甲氨基苯基)五唑,二次沉淀为纯的1-(对二甲氨基苯基)五唑。将二次沉淀在室温下放置一段时间,利用 $^1\text{H NMR}$ 检测观察到生成了1-(对二甲氨基苯基)叠氮。

1-(对二甲氨基苯基)五唑: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 8.02$ (2H, d, C_6H_4), 6.81 (2H, d, C_6H_4), 3.15 (6H, s, Me) 文献参考值: δ (CD_2Cl_2) $^{[9]} = 7.96$ (2H, d, C_6H_4), 6.83 (2H, d, C_6H_4), 3.10 (6H, s, Me); δ ($\text{CD}_3\text{OD}-\text{CD}_2\text{Cl}_2$) $^{[11]} = 8.00$ (2H, d, C_6H_4), 6.91 (2H, d, C_6H_4)

1-(对二甲氨基苯基)叠氮: $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3) $\delta = 6.92$ (2H, d, C_6H_4), 6.74 (2H, d, C_6H_4), 2.94 (6H, s, Me) 文献参考值: δ (CD_2Cl_2) $^{[9]} = 6.92$ (2H, d, C_6H_4), 6.77 (2H, d, C_6H_4), 2.91 (6H, s, Me); δ ($\text{CD}_3\text{OD}-\text{CD}_2\text{Cl}_2$) $^{[11]} = 6.94$ (2H, d, C_6H_4), 6.80 (2H, d, C_6H_4)。

IR (KBr): 2125.89, 2092.04, 1356.57, 1291.79, 1227.40, 1608.62, 1566.15, 1513.15, 1444.37, 813.75。

3 结果与讨论

芳基五唑衍生物的合成过程包括重氮化和五唑环的形成,重氮盐的制备可以通过亚硝酸异戊酯与苯胺在有机溶剂体系中反应得到,也可以利用亚硝酸钠与苯胺在水溶液体系中反应制得。亚硝酸钠与亚硝酸异戊酯相比不仅具有较经济、较环保等优点,而且参加重氮化反应后得到的产物体系也比较简单,对于直接在低温下与叠氮化钠反应进行目标化合物的合成是有利的。因此,本实验采用亚硝酸钠为原料,并通过大量试验验证了此实验方案的可行性及操作简便性。

从 $^1\text{H NMR}$ 谱图分析可知,苯环上 H_b (见图1)质子化学位移向低场,说明共振发生在较低场,即对位取

代的五唑环具有强的吸电子效应,这使得邻位的质子周围电子云密度减小,质子所受到的屏蔽效应减小;苯环上 H_a 质子化学位移向高场,说明共振发生在较高场,即取代的对二甲氨基具有强的给电子效应,使邻位的质子周围电子云密度增大,质子所受到的屏蔽效应增大,其给电子效应提高了五唑环的稳定性。

通过分析检测一次沉淀和二次沉淀可知,在生成1-(对二甲氨基苯基)五唑的反应过程中,不可避免的得到了1-(对二甲氨基苯基)叠氮,只能通过后处理才能得到纯的目标化合物。因此,验证了Butler $^{[10,11]}$ 等人提出关于芳基五唑形成与分解机理(见图2)中芳基化合物重氮化后,叠氮离子进攻其重氮盐1生成了倾向于分解为苯基叠氮化合物5的非平面顺式异构体2(Z,E)五氮烯中间体,由于芳基的空间阻碍作用使得异构体2(Z,E)在形成的同时立即分解。此外,从得到目标化合物看,在形成(Z,E)五氮烯的同时也形成其它开链中间体3A(E,E)和3(E,Z),3A(E,E)先经过异构化形成空间结构上有利于芳基五唑4生成的异构体3(E,Z),异构体3(E,Z)再经过协同反应即五氮烯末端的负电氮N进攻与芳基相连的氮N,与芳基相连的 $\text{N}=\text{N}$ 双键电子云转移至与其相连的 $\text{N}-\text{N}$ 单键上,同时 $\text{N}=\text{N}^+$ 双键电子云转移至正电N原子上形成芳基五唑4。此外,二次沉淀在室温下放置一段时间后得到了苯基叠氮化物,说明芳基五唑受热可能经过过渡态6最后分解为苯基叠氮5。

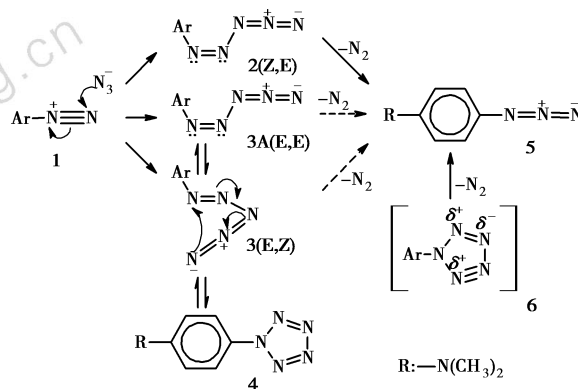


图2 叠氮离子与重氮盐反应机理

Fig. 2 The reaction mechanism of aryldiazonium salt with azide ion

由分析程序升温($-50 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $-20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $0 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、 $25 \text{ }^{\circ}\text{C}$)核磁共振谱图(见图3)可知,在氘代溶剂中随着温度的升高,1-(对二甲氨基苯基)五唑逐渐消失,被分解后的芳基叠氮代替。1-(对二甲氨基苯基)五唑晶体分解温度为 $50 \sim 54 \text{ }^{\circ}\text{C}$ $^{[6]}$,在室温下可以存在几小

时,而本实验表明,在溶剂体系中,25℃时很快完全分解。而低温下可较长时间存在于溶液中,因此在以后针对五唑的实验研究工作中反应体系温度的选择应考虑到溶剂对五唑衍生物的稳定性的影响。

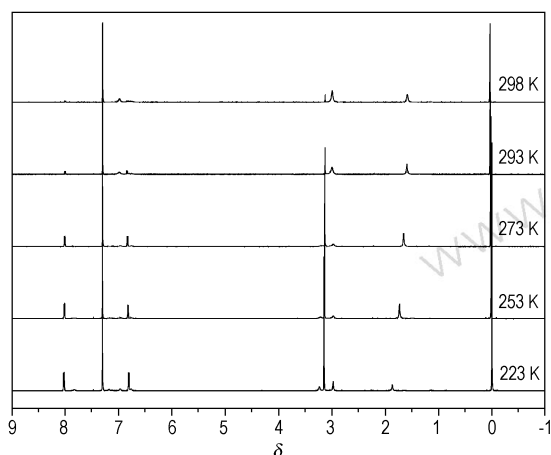


图3 程序升温核磁共振氢谱图

Fig. 3 ^1H NMR spectra determined by dynamic heating procedure

4 结论

以亚硝酸钠为重氮化剂与对二甲氨基苯胺盐酸盐反应得到对二甲氨基苯基重氮盐,低温下与叠氮化钠反应成功合成了1-(对二甲氨基苯基)五唑。通过对其一次、二次沉淀的核磁共振分析,进一步验证了Bulter等人提出的五唑衍生物的形成及分解机理,利用程序升温核磁分析对1-(对二甲氨基苯基)五唑在溶剂体系中的稳定性作了进一步的研究。

参考文献:

- [1] Nguyen Minh. The polynitrogen compounds structure and stability of N_4 and N_5 systems [J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, 244 (93): 93 - 113.
- [2] Vij Ashwani. Polynitrogen & high nitrogen chemistry: A new world of challenges [R]. 2004, ADA422668.
- [3] Kerkines Ioannis S K, Papakondylis Aristotle, Mavridis Aristides. On the bonding nature of the N_5^+ cation and related species $\text{N}(\text{CO})_x^+$, $\text{N}(\text{NH}_3)_x$, and NR_x^+ , $x=1,2$ and $\text{R}=\text{H}, \text{Ar}, \text{Kr}$. Do we really need the resonance concept? [J]. *J Phys Chem A*, 2002, 106(17): 4435 - 4442.
- [4] Christie K O, Wilson William W, Sheehy Jeffrey A, et al. High energy density materials: Synthesis and characterization of the pentanitrogen ($1+$) cation, N_5^+ , a novel homoleptic polynitrogen ion [R]. 1999, AD408655.
- [5] Bulter R N, Stephens John C, Hanniffy John M. First reversible protonation of the all-nitrogen 1-aryl pentazole ring [J]. *Tetrahedron Letters*. 2004, 45(9): 1977 - 1979.
- [6] Katritzky A R. *Advances in Heterocyclic Chemistry* [M]. New York: Academic Press, 1964.
- [7] Katritzky A R. *Comprehensive Heterocyclic Chemistry* [M]. New York: Pergamon Press, 1984.
- [8] Vij A, Pavlovich James G, Wilson W W, et al. ESIMS of para-hydroxyphenylpentazole (gas phase detection of pentazolate anion, peak at m/z 70 confirmed by ^{15}N labeling experiment [J]. *Angew Chem Intl Ed Engl*, 2002, 41(16): 3051.
- [9] Ostmark Henric, Wallin Sara, Brinck Tore, et al. Detection of pentazolate anion (cyclo-N_5^-) from laser ionization and decomposition of solid *p*-dimethylaminophenylpentazole [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 379(6): 539 - 546.
- [10] Butler Richard N, Fox Anthony, Seamus Collier, et al. Pentazole chemistry: The mechanism of the reaction of aryl diazonium chlorides with azide ion at -80°C : Concerted versus stepwise formation of arylpentazoles, detection of a pentazene intermediate, a combined ^1H and ^{15}N NMR experimental and ab initio theoretical study [J]. *Chem Soc Perkin Trans 2*, 1998: 2243 - 2247.
- [11] Butler Richard N, Collier Seamus, Fleming Adrienne F M. Pentazole chemistry: proton and carbon- ^{13}C NMR spectra of some 1-arylpentazoles: Kinetics and mechanism of degradation of the arylpentazole system [J]. *J Chem Soc Perkin Trans 2*, 1996: 801 - 803.

Synthesis of 1-(*p*-Dimethylaminophenyl) pentazole

ZHANG Jia-li¹, PANG Si-ping¹, LI Yu-chuan¹, YU Yong-zhong², ZHANG Hui-juan¹

(1. School of Life Science & Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The 1-(*p*-dimethylaminophenyl) pentazole was synthesized at low temperature with sodium azide and *p*-dimethyldiazonium which was synthesized by coupling sodium nitrite with *p*-dimethylphenylenediamine dihydrochloride in aqueous media. Its structure was characterized by ^1H NMR at -20°C . The stability of 1-(*p*-dimethylaminophenyl) pentazole in solvent at different temperatures was further analyzed by ^1H NMR with a dynamic heating process from -50°C to 25°C . It is concluded that the stability is less stable in solvent, and it decomposes almost at 25°C for several minutes. According to the results of the ^1H NMR analysis, the reaction mechanism of decomposition and synthesis of arylpentazole, which was put forward by Bulter et al, are confirmed.

Key words: applied chemistry; polynitrogen compounds; pentazole; synthesis