

文章编号: 1006-9941(2009)04-0385-04

3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF)合成及晶体结构

范艳洁, 王伯周, 周彦水, 贾思媛, 霍 欢

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:以 3-氨基-4-酰胺肟基呋咱(AAOF)为原料,经两步氧化得到 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF),并通过红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等方法对产物进行了结构表征;同时,探讨了高锰酸钾氧化反应的关键影响因素,确定了适宜的反应条件:初始反应温度低于 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,HCl 与 CNAF 的物料比 30 : 1 ~ 40 : 1,反应时间为 4 h;首次培养得到了 DCAF 单晶,X 射线单晶衍射分析结果表明:DCAF 晶体属三斜晶系,空间群 $P-1$, $a = 1.8297(11)\text{ nm}$, $b = 0.588(3)\text{ nm}$, $c = 0.9069(5)\text{ nm}$, $V = 0.8853(9)\text{ nm}^{-3}$, $Z = 4$, $D_c = 1.622\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000) = 432$, $\mu(\text{Mo K}\alpha) = 0.131\text{ mm}^{-1}$, $R_1 = 0.1039$, $wR = 0.2420$ 。

关键词:有机化学; 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF); 合成; 晶体结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.002

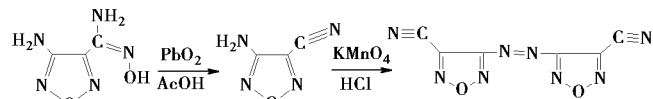
1 引言

大量研究表明^[1-8],呋咱环是构建含 C、H、N、O 原子的高能量密度化合物的一种有效结构单元。呋咱类化合物分子结构中含有大量 C—N、C=N 键和 N=N 键,一般具有:(1)标准生成焓(ΔH_f^0)高;(2)富含氮氧;(3)能量密度高;(4)呋咱环具有芳香性,分子热力学稳定性较好;(5)熔点较低等特点。俄罗斯在呋咱类含能化合物的合成与应用方面做了大量工作,国内在此方面也展开了深入研究,目前已合成出的高能量密度、高标准生成焓呋咱衍生物有二硝基偶氮呋咱,二硝基氧化偶氮呋咱,二硝基偶氮氧化二呋咱,3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱等。研究呋咱类含能化合物的晶体结构能为进一步研究化合物结构与性能之间的关系提供一定依据。

3-氨基-4-氰基呋咱(CNAF)是一种重要的呋咱类含能化合物合成中间体,利用其氨基的反应活性,在酸性介质中通过高锰酸钾氧化可得到相应偶氮化合物 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF)^[9]。DCAF 也是一种重要的炸药合成中间体,由于氰基的反应活性高,有望设计、合成 3,3'-双(四唑-3-基)-4,4'-偶氮呋咱、3,3'-双(偕二硝基甲基)-4,4'-偶氮呋咱等新型含能化合物。四唑环、偕二硝基等含能基团的引入,使 DCAF 衍生物的性能得到显著提高^[9-10]。

本文以 3-氨基-4-酰胺肟基呋咱(AAOF)为原

料^[9],经氧化得到 3-氨基-4-氰基呋咱,然后在酸性介质中,用高锰酸钾氧化得到 DCAF (Scheme 1),在 1,2-二氯乙烷中首次培养得到了 DCAF 单晶,采用 X 射线单晶衍射进行晶体结构研究,获得了晶胞参数、晶体密度、晶体空间群等信息。



Scheme 1

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:冰乙酸、过氧化铅、高锰酸钾、乙酸乙酯、二氯甲烷、乙醇等均为分析纯;盐酸(36%,V/V),AAOF 为自制^[11]。

仪器:美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪、瑞士 BRUKER 公司 AV500 型(500MHz)超导核磁共振仪、岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪、LC-2010A ht 液相色谱仪、Bruker Smart APEX II CCD 衍射仪。

2.2 合成实验

2.2.1 3-氨基-4-氰基呋咱(CNAF)的合成

室温下,将 2.00 g(14 mmol)3-氨基-4-酰胺肟基呋咱(AAOF)与 10 mL 冰乙酸混合均匀,分批加入 3.10 g(13 mmol)过氧化铅,20 ~ 25 $^{\circ}\text{C}$ 下反应 1.5 h。过滤除去沉淀,将滤液分散到 50 mL 水中,用乙酸乙酯萃取(5 × 40 mL),萃取液经碱洗、水洗后,无水 MgSO_4 干燥,减压蒸馏得黄色固体, CH_2Cl_2 精制得到淡黄色晶

收稿日期:2008-09-09;修回日期:2008-12-01

作者简介:范艳洁(1983-),女,硕士研究生,从事含能材料合成研究。

e-mail: yanjief@163.com

体 1.10 g, 收率 71.4%, 水重结晶得白色晶体 0.85 g, 纯度 99.8%, m. p.: 86 ~ 87 °C (毛细管法), 88.02 °C (DSC: 10 °C · min⁻¹)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆), δ: 156.98, 125.99, 108.22; ¹H NMR (DMSO-*d*₆), δ: 7.10 (s, NH₂); IR (KBr, cm⁻¹), ν: 3412, 3339, 3251, 3206 (NH₂), 2266 (C≡N), 1644 (NH₂); 元素分析 (%) C₆N₈O₂: 实测值(理论值) C 32.73(32.79), N 50.91(50.42), H 1.82(1.65)。

2.2.2 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF)的合成

向 26 mL (36%) 盐酸中加入 1.10 g (10 mmol) CNAF, 溶解后, 再慢慢滴加 1.60 g (10 mmol) 高锰酸钾的水溶液, 反应轻微放热, 升温至 50 °C 保温 4 h, 冷却、过滤、干燥, 得黄色固体 1.00 g, 收率 92.6%, 重结晶(乙醇: 水 = 1: 1) 后得到亮黄色晶体 0.90 g, 纯度 99.9%, m. p.: 151 ~ 152 °C (毛细管法), 154.86 °C (DSC: 10 °C · min⁻¹)。¹³C NMR (DMSO-*d*₆), δ: 162.447, 126.767, 107.331; IR (KBr, cm⁻¹), ν: 2267 (C≡N), 1036 (呋咱环), 1630 (N=N); 元素分析 (%) C₃H₂N₄O: 实测值(理论值) C 33.33(33.47), N 51.85(51.39), H 0.00(0.41)。

2.3 单晶培养

将 1.00 g DCAF 分散于 1,2-二氯乙烷(20 mL) 中, 室温下使其充分溶解, 过滤, 滤液置于洗净的锥形瓶中, 缓慢挥发溶剂析出亮黄色、长方体块状晶体。

3 结果与讨论

3.1 反应条件优化

3.1.1 初始反应温度

HCl 与 CNAF 物料比为 30:1, 反应时间为 4 h, 初始反应温度对产物收率的影响, 具体实验结果见表 1。

表 1 初始反应温度对产物收率的影响

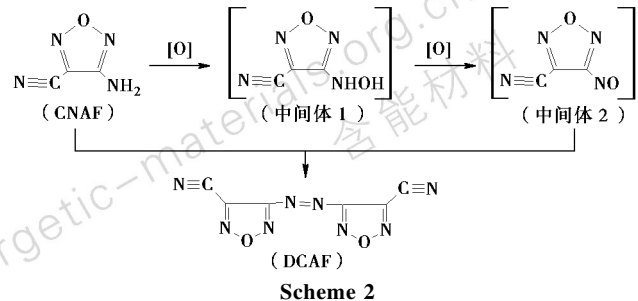
Table 1 Effect of initial reaction temperature on yield of DCAF

temperature/°C	-10	-5	0	10	15
yield/%	92.5	92.6	89.1	81.8	74.1
purity/%	99.9	99.9	99.8	99.7	99.8

由表 1 可以看出, 初始反应温度会影响产物收率, 随温度降低, 收率不断增加, 当温度低于 -5 °C 时, 收率可达到 90% 以上, 故初始反应温度控制在 -5 °C 以下较为适宜。

由于初始反应阶段高锰酸钾在酸性介质中将 CNAF 氧化得到中间体 1, 继续氧化生成中间体 2, 深

化反应阶段中间体 2 与原料 CNAF 脱去一分子的水生成目标产物 DCAF (Scheme 2)。而中间体 2 含有亚硝基, 不稳定, 温度升高导致 DCAF 总收率下降。



3.1.2 HCl 与 CNAF 物料比

初始反应温度为 -5 °C, 反应时间为 4 h, HCl 与 CNAF 物料比对反应收率的影响见表 2。

表 2 HCl 与 CNAF 物料比对反应收率的影响

Table 2 Effect of ratio of hydrochloric acid and CNAF on yield of DCAF

HCl/CNAF	10/1	20/1	30/1	40/1	50/1
yield/%	/	64.9	92.6	91.8	83.3

从表 2 可以看出, 当 HCl 与 CNAF 物料比低于 30:1 时, 由于原料不能完全溶解, 反应不充分导致收率较低, 而盐酸用量过多又会溶解部分产物, 因此 HCl 与 CNAF 的最佳物料比为 30:1 ~ 40:1, 尝试用硫酸代替盐酸没有得到产物。

3.1.3 反应时间

初始反应温度为 -5 °C, HCl 与 CNAF 物料比为 30:1, 反应时间对反应收率的影响见表 3。

从表 3 可以看出, 反应时间为 3 h 时反应不充分, 反应收率低; 当反应时间为 4 h, 收率最高, 延长反应时间, 收率没有明显提高, 因此, 适合反应时间为 4 h。

表 3 反应时间对反应收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield of DCAF

time/h	3	4	5	6
yield/%	81.2	92.6	92.0	91.8

3.2 DCAF 晶体结构

选取尺寸为 0.29 mm × 0.18 mm × 0.11 mm 的单晶置于衍射仪上, 以石墨单色化的 MoK α 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm) 辐射, 于 293(2) K, 用 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $2.45^\circ \leq \theta \leq 25.0^\circ$, $-8 \leq h \leq 8$, $0 \leq k \leq 13$, $0 \leq l \leq 21$ 共收集到 1910 个衍射点, 其中独立衍射点 776 个 ($R_{int} =$

0.1859)。全部数据经 L_p 校正和经验吸收校正, 整个计算工作在 Founder5166 计算机上用 SHELX97 程序完成。原子坐标由直接法解出, 结构参数由全矩阵最小二乘法修正, 非氢原子均采用各向异性热参数修正^[12-13]。

晶体分析结果表明: DCAF 分子量 216.14, 晶体属三斜晶系, 空间群 $P-1$, 晶体学参数为 $a = 1.8297(11)$ nm, $\alpha = 90^\circ$, $b = 0.588(3)$ nm, $\beta = 114.863(12)^\circ$, $c = 0.9069(5)$ nm, $\gamma = 90^\circ$, $V = 0.8853(9)$ nm³, $Z = 4$, $D_c = 1.622$ g · cm⁻³, $F(000) = 432$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.131$ mm⁻¹, $R_1 = 0.1039$, $wR = 0.2420$ 。

DCAF 晶体的分子结构和分子在晶胞中的堆积分别示于图 1 和图 2, 原子坐标和等效温度因子、键长和键角数据分别列于表 4 ~ 表 6 中。

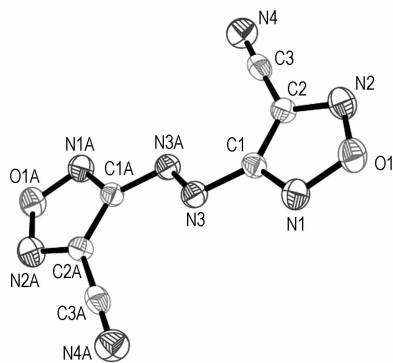


图 1 DCAF 的分子结构图

Fig. 1 The molecular structure of DCAF

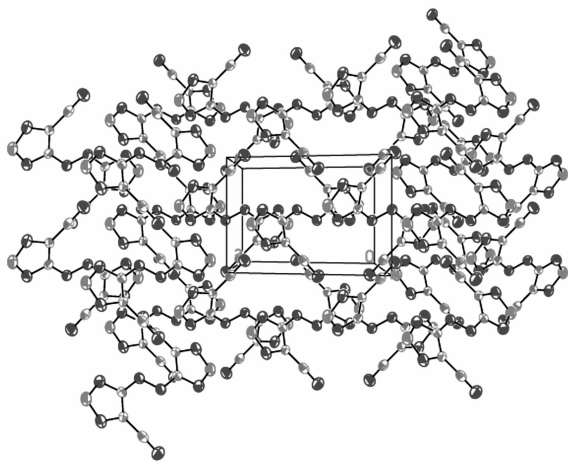


图 2 DCAF 分子在晶胞中的堆积图

Fig. 2 Packing of the DCAF molecular in the crystal lattice

由图 2 可以看出, 扭曲的 DCAF 分子在晶体中排列不紧密。由于存在分子内基团间的空间位阻效应, 致使 DCAF 分子二呋喃环面扭曲, 所造成的空隙空间较大, 因而使其晶胞堆积不紧密, 晶体密度较小, 仅为

1.622 g · cm⁻³。

表 4 非氢原子坐标 ($\times 10^4$) 和等效温度因子 ($\times 10^4$)

Table 4 Nonhydrogen atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent temperature factor ($\times 10^4$)

atom	x	y	z	$U(\text{eq})$
N(1)	1377(3)	-470(8)	2981(7)	64(2)
N(2)	2002(3)	2705(10)	2687(7)	66(2)
N(3)	172(3)	-501(9)	672(6)	53(1)
N(4)	836(4)	5679(10)	-736(8)	76(2)
O(1)	2050(2)	853(8)	3653(6)	67(2)
C(1)	915(3)	532(10)	1644(7)	47(2)
C(2)	1309(3)	2524(10)	1431(7)	49(2)
C(3)	1043(3)	4240(12)	209(9)	55(2)

表 5 化学键键长、键角

Table 5 Bond lengths and bond angles

bond	bond lengths/nm	bond	bond angle/($^\circ$)
N(1)—C(1)	0.1293(7)	C(1)—N(1)—O(1)	105.7(6)
N(1)—O(1)	0.1364(6)	C(2)—N(2)—O(1)	105.7(5)
N(2)—C(2)	0.1304(7)	N(3)1A—N(3)—C(1)	111.2(7)
N(2)—O(1)	0.1377(6)	N(1)—O(1)—N(2)	111.3(4)
N(3)—N(3)1A	0.1259(9)	N(1)—C(1)—N(3)	117.9(6)
N(3)—C(1)	0.1410(7)	N(1)—C(1)—C(2)	109.4(5)
N(4)—C(3)	0.1149(8)	N(3)—C(1)—C(2)	132.6(6)
C(1)—C(2)	0.1430(8)	N(2)—C(2)—C(3)	120.7(5)
C(2)—C(3)	0.1425(8)	N(2)—C(2)—C(1)	108.0(5)
		C(3)—C(2)—C(1)	131.2(5)
		N(4)—C(3)—C(2)	177.7(7)

表 6 二面角

Table 6 Dihedral angles

bond	dihedral angles/($^\circ$)	bond	dihedral angles/($^\circ$)
C(1)—N(1)—O(1)—N(2)	-0.7(7)	O(1)—N(2)—C(2)—C(1)	1.1(6)
C(2)—N(2)—O(1)—N(1)	-0.3(7)	N(1)—C(1)—C(2)—N(2)	-1.6(7)
O(1)—N(1)—C(1)—N(3)	179.0(5)	N(3)—C(1)—C(2)—N(2)	-178.8(6)
O(1)—N(1)—C(1)—C(2)	1.4(7)	N(1)—C(1)—C(2)—C(3)	-176.8(7)
N(3)1A—N(3)—C(1)—N(1)	-172.3(6)	N(3)—C(1)—C(2)—C(3)	6.1(11)
N(3)1A—N(3)—C(1)—C(2)	4.7(10)	N(2)—C(2)—C(3)—N(4)	-48(18)
O(1)—N(2)—C(2)—C(3)	176.9(5)	C(1)—C(2)—C(3)—N(4)	126(17)

从表 5 可看出, DCAF 的 N(1)—C(1), N(2)—C(2) 键键长分别为 0.1293, 0.1304 nm, 介于 C—N 的单双键之间 (0.1471 ~ 0.1273 nm), N(1)—O(1), N(2)—O(1) 键键长分别为 0.1364, 0.1377 nm, 比普通的 N—O 键键长 (0.1440 nm) 短, C(1)—C(2) 键键长为 0.1430 nm, 比普通的 C—C 键键长 (0.1540 nm) 短, 说明呋喃环是一个稳定的共轭体系, 呋喃环上 6 个电子形成一个共轭大 π 键, 这些电子是 C 原子的两个

电子, N原子的两个电子, O原子的一对孤对电子。

4 结 论

(1) 参考文献[9]以3-氨基-4-酰胺肟基呋咱为原料, 经两步氧化得到3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF), 并通过红外光谱、核磁共振光谱、元素分析等进行结构表征。

(2) 确定了高锰酸钾氧化反应的最佳条件: 初始反应温度低于 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$, HCl与CNAF物料比为30:1~40:1, 反应时间为4 h。

(3) 首次培养了DCAF的单晶, X射线单晶衍射分析结果表明: DCAF晶体属于三斜晶系, 晶体空间群为P-1, 晶体密度为 $1.622\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

参考文献:

- [1] Hiskey M, Chavez I. Insensitive high-nitrogen compounds: DE 2001776133 [P], 2001.
- [2] Olofson R A, Michelman J S. Furazan [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1965, 30(16): 1854-1859.
- [3] 张兴高, 朱慧, 张炜, 等. 呋咱类含能化合物及其在推进剂中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2006, 4(3): 1-5.
ZHANG Xing-gao, ZHU Hui, ZHANG Wei, et al. Furazan energetic compounds and their application in propellants [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(3): 1-5.
- [4] 李战雄, 唐松青, 欧育湘, 等. 呋咱含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 59-65.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, OU Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.
- [5] Talawar M B, Sivabalan R, Senthilkumar N, et al. Synthesis, characterization and thermal studies on furazan- and tetrazine-based high energy materials [J]. *Journal of Hazardous Materials A*, 2004, 113: 11-25.
- [6] 张德雄, 张愆, 王琦. 呋咱系列高能密度材料的发展[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(1): 32-36.
ZHANG De-xiong, ZHANG Qian, WANG Qi. Advances in high energy density matter of furazan series [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(1): 32-36.
- [7] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V, et al. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [C] // Proc. Twenty-second International Pyseminar. July 15-19, US: Colorado, 1996: 377-388.
- [8] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic materials [C] // Proc. 21th International Pyrotechnics Seminar. Beijing, 1995: 249-254.
- [9] Andrianov V G. Synthesis and properties of 4-amino-3-cyanofurazan [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1994, 30(5): 608-611.
- [10] Sheremeteev A B. 3,3-Bis(1-fluoro-1,1-dinitromethyl) difurazanyl ether [C] // Proc. 29th International ICT Conference, June 30-July 3, 1998, 58/1-6.
- [11] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3,4-双(4'-氨基呋咱基-3')氧化呋咱的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 54-56.
ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, HUANG Xin-ping, et al. Synthesis and properties of 3,4-bis(4'-aminofurazano-3') furoxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 54-56.
- [12] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱的制备及晶体结构研究[J]. 化学学报, 2006, 64(2): 158-162.
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. Study on preparation and crystal structure of 3,4-diaminofurazanofuroxan [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(2): 158-162.
- [13] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 43-46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanofuroxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 43-46.

Synthesis and Crystal Structure of 3,3'-Dicyano-4,4'-azofurazan (DCAF)

FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, ZHOU Yan-shui, JIA Si-yuan, HUO Huan
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3,3'-Dicyano-4,4'-azofurazan (DCAF) was synthesized from 3-amino-4-aminoxim-idofurazan (AAOF) through two-step oxidization and the product was characterized by IR, NMR and elemental analysis. The crucial factors of KMnO_4 oxidization reaction were studied and the optimal reaction conditions were confirmed. The single crystal of DCAF was cultivated for the first time and tested by single-crystal X-ray diffraction. The crystal is triclinic, space group P-1 with crystal parameters $a = 1.8297(11)\text{ nm}$, $b = 0.588(3)\text{ nm}$, $c = 0.9069(5)\text{ nm}$, $V = 0.8853(9)\text{ nm}^{-3}$, $Z = 4$, $D_c = 1.622\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000) = 432$, $\mu(\text{MoK}\alpha) = 0.131\text{ mm}^{-1}$, $R_1 = 0.1039$, $wR = 0.2420$.

Key words: organic chemistry; 3,3'-dicyano-4,4'-azofurazan (DCAF); synthesis; crystal structure