

文章编号: 1006-9941(2012)01-0018-04

### 3,3'-二(四唑-5-基)二呋咱基醚的合成与表征

李辉<sup>1</sup>, 王伯周<sup>1</sup>, 于倩倩<sup>2</sup>, 李亚南<sup>1</sup>, 尚雁<sup>1</sup>

(1. 西安近代化学研究所一部, 陕西 西安 710065; 2. 西安北方惠安化学有限公司, 陕西 西安 710302)

**摘要:** 以 3-氨基-4-氰基呋咱为起始原料, 经氧化、醚化、环化三步反应合成了未见文献报道的化合物 3,3'-二(四唑-5-基)二呋咱基醚, 总收率 46.7%, 经 <sup>13</sup>C NMR、IR、MS、元素分析确认了其结构。确定了环化反应适宜的反应条件: 反应时间 4 h, ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O 为催化剂, *n*(ZnCl<sub>2</sub>·2H<sub>2</sub>O) : *n*(FOF-2) = 1 : 1, 并对锌盐催化的四唑环合成机理进行了探讨。

**关键词:** 有机化学; 二呋咱基醚; 四唑; 富氮化合物

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.005

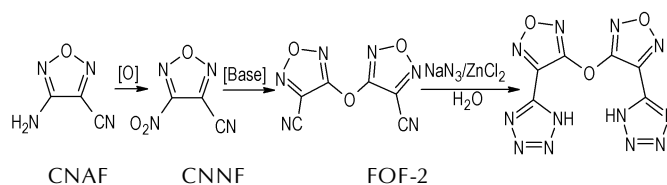
## 1 引言

呋咱环是构建高能量密度化合物重要的结构单元, 在分子中引入呋咱环可以显著提高化合物的密度, 改善氧平衡<sup>[1-2]</sup>。二呋咱基醚由于其固有的稳定性和柔韧性受到人们的广泛关注, 俄罗斯科学院捷林斯基有机化学所的 Sheremetev 等<sup>[3]</sup>在这方面做出了卓越的贡献, 利用硝基间的醚化反应成功合成了二呋咱基醚类化合物。3,3'-二硝基呋咱基醚(FOF-1)<sup>[4-5]</sup>、3,3'-二氰基呋咱基醚(FOF-2)<sup>[6-7]</sup>和 3,3'-二(1-氟代-1,1-硝基甲基)二呋咱基醚(FOF-13)<sup>[8]</sup>由于性能优异, 特别是熔点较低, 有望在熔铸炸药、含能增塑剂等领域得到应用。

四唑类衍生物由于其氮含量高、热稳定性好、生成焓高成为富氮化合物的典型代表<sup>[9-11]</sup>。本研究设计并合成了未见文献报道的含能化合物 3,3'-二(四唑-5-基)二呋咱基醚, 探讨了锌盐催化下四唑成环反应机理与目标化合物的质谱裂解途径, 考察了影响环化反应结果的影响因素, 确定了较佳的反应条件。

## 2 实验部分

3,3'-二(四唑-5-基)二呋咱基醚的合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1

### 2.1 试剂与仪器

NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪, 瑞士 BRUKER 公司 AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪, GCMS-QP2010 质谱仪, PE-2400 型元素分析仪, LC-2010A ht 液相色谱仪。

3-氨基-4-氰基呋咱 (CNAF) 自制, 双氧水 (50%)、浓硫酸工业品, 二水合钨酸钠、碳酸钠、乙腈、叠氮钠、二水合溴化锌、二水合氯化锌、七水合硫酸锌等均为分析纯。

### 2.2 实验过程

#### 2.2.1 3-氰基-4-硝基呋咱 (CNNF) 合成

冰盐浴降温至 -15 °C, 将 600.0 g (8.8 mol) H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (50%) 加入反应瓶中, 搅拌下加入 66.0 g (0.22 mol) Na<sub>2</sub>WO<sub>4</sub>·2H<sub>2</sub>O, 后缓慢滴加浓硫酸 880.0 g (8.8 mol), 滴加时温度控制在 5 °C 以下, 约 50 min 加完。滴加完毕后升温至 12 °C, 开始分批加入 22.0 g (0.2 mol) CNAF, 加毕保持 15 °C 反应 2 h 后停止反应。CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub> 萃取 (300 mL × 4), 合并萃取液, 经碱洗、水洗后, 无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥, 浓缩得淡黄色液体 18.1 g, 收率 64.6%, 纯度 99.2%。

<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>), δ: 161.17 (C—NO<sub>2</sub>), 130.76

收稿日期: 2010-12-20; 修回日期: 2011-02-15

基金项目: 国防科研基础计划项目 (No. B09201100051)

作者简介: 李辉 (1984 -), 男, 助工, 主要从事含能材料合成研究。

e-mail: saviola1984@163.com

(C—CN), 105.78 (C≡N); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 1542, 1350( $\text{NO}_2$ ), 2268(C≡N), 1580, 1460, 1033(咪唑环); 元素分析(%):  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}$ , 理论值(实测值): C 25.71 (25.63), N 40.00(39.59), H 0.00(0.02)。

### 2.2.2 3,3'-二氰基二咪唑基醚(FOF-2)合成

将 14.0 g (0.1 mol) CNNF, 8.5 g (0.08 mol) 无水碳酸钠和 980 mL 无水乙腈加入反应瓶中, 缓慢升温至 78  $^{\circ}\text{C}$ , 有黄色硝烟生成, 反应 6 h 后中止反应。待降至室温后过滤浓缩得 10.5 g 淡黄色固体, 加入 20 mL 乙醇完全溶解后倒入 140 mL 水中析出产品, 过滤干燥后得白色固体 8.6 g, 收率 84.3%, 纯度 99.5%。

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 160.69 (C—O), 128.54 (C—CN), 106.11 (C≡N); IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2270 (C≡N), 1560 (C=N), 1250 (C—O—C), 1030 (咪唑环); 元素分析(%):  $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_4\text{O}$ , 理论值(实测值): C 41.18 (41.18), N 35.29 (35.36), H 0.00 (0.00)。

### 2.2.3 3,3'-二(四唑-5-基)二咪唑基醚的合成

将 0.55 g (2.7 mmol) FOF-2, 25 mL 去离子水, 0.50 g (7.7 mmol)  $\text{NaN}_3$ , 0.46 g  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  (2.7 mmol) 分别加入反应瓶中, 升温回流反应 4 h 后中止反应。降至室温后用 10% 的稀盐酸酸化至 pH 等于 1, 乙酸乙酯萃取 (15 mL  $\times$  4), 合并萃取液, 经无水  $\text{MgSO}_4$  干燥, 浓缩得淡黄色固体 0.69 g, 粗品收率 88.5%, 纯度 88.0% (表 1 和表 2 中的收率及纯度为粗品收率及纯度), 经水重结晶得白色固体 0.41 g, 纯度 98.3%。

$^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ ),  $\delta$ : 160.96, 148.02, 139.22; IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 3451 (N—H), 1592 (C=N), 1234 (C—O—C), 1048 (咪唑环); 元素分析(%):  $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_4\text{O}_3$ , 理论值(实测值): C 24.84 (25.19), N 57.93 (57.43), H 0.69 (0.97); MS (EI)  $m/z$ (%): 247 (0.55), 232 (1.93), 204 (8.49), 137 (11.07), 69 (18.07), 30 (100.00)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 反应条件优化

#### 3.1.1 催化剂的选择

料比  $n(\text{NaN}_3) : n(\text{FOF-2}) = 3 : 1$ ,  $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{FOF-2}) = 1 : 1$ , 考察了催化剂种类对反应收率的影响。结果见表 1, 其中, 收率与纯度为粗品收率与纯度。三种锌盐均对反应有着良好的催化效果, 以  $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$  和  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  做催化剂反应收率稍高于  $\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 由于价格低廉, 选择  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  催化此反应。

表 1 不同的锌盐对环化反应收率的影响

Table 1 Effect of different zinc salts on yield of cyclizing reaction

catalysis	$\text{ZnBr}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$	$\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$
yield/%	85.9	88.5	88.5
puriry (HPLC) /%	88.2	87.8	88.0

#### 3.1.2 反应时间的影响

料比  $n(\text{NaN}_3) : n(\text{FOF-2}) = 3 : 1$ ,  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  催化,  $n(\text{Zn}^{2+}) : n(\text{FOF-2}) = 1 : 1$ , 水为溶剂回流反应, 采用薄层色谱跟踪反应, 发现反应 4 h, 原料基本反应完毕。由于原料与产物极性相差太大, 先利用弱极性展开体系 ( $V(\text{石油醚}) : V(\text{乙酸乙酯}) = 10 : 1$ ) 观察原料反应情况, 后利用强极性展开体系 ( $V(\text{二氯甲烷}) : V(\text{甲醇}) : V(\text{氨水}) = 4 : 1 : 0.05$ ) 观察产物生成情况, 氨水的加入有效弱化了产物与硅羟基的键合作用, 从而抑制了产物点的拖尾。

#### 3.1.3 催化剂用量的影响

反应时间为 4 h, 料比  $n(\text{NaN}_3) : n(\text{FOF-2}) = 3 : 1$ , 催化剂为  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 考察了催化剂用量对反应收率的影响。结果见表 2, 其中, 纯度与收率均为粗品的纯度与收率。 $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的加入, 对反应有着明显的催化效果, 随着  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  量的增加, 收率也随之增加,  $n(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FOF-2}) = 1.0$  时, 收率最大。再增加  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ , 收率反而有所下降。此外, 无  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  的加入也可以得到产物, 这是因为咪唑环具有较强的吸电子效应, 活化了氰基, 但收率偏低, 仅为 44.8%。

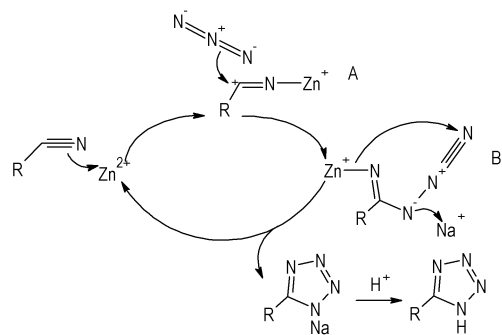
表 2 催化剂的用量对环化反应收率的影响

Table 2 Effect of the ratio of zinc chloride dihydrate to FOF-2 on yield of cyclizing reaction

$n(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FOF-2})$	0	0.4	1.0	1.4	2.0
yield/%	44.8	56.4	85.9	80.1	76.9
puriry (HPLC) /%	87.7	87.5	88.0	88.3	88.0

### 3.2 $\text{Zn}^{2+}$ 催化下四唑成环反应机理

锌盐催化的四唑环合成过程可以分为如下几个阶段 (Scheme 2)。(1)  $\text{Zn}^{2+}$  作为配位中心与氰基形成配合物 A, 从而使氰基活化<sup>[10,13]</sup>, 使其更有利于叠氮基的进攻;(2) 叠氮基进攻经活化的氰基, 形成过渡态叠氮酰亚胺 B;(3) 叠氮酰亚胺 B 关环形成四唑钠盐, 同时生成  $\text{Zn}^{2+}$ ;(4) 四唑钠盐经酸化后生成四唑类化合物。



Scheme 2

Himo F<sup>[10-12]</sup>等运用密度泛函理论方法深入研究了此反应机理,认为配合物 A 的形成是此催化反应的关键,降低了叠氮基进攻的能垒,经计算可使反应能垒降低 20.9 ~ 25.1 kJ · mol<sup>-1</sup>。

### 3.3 3,3'-二(四唑-5-基)二呋咱基醚的质谱裂解途径分析

目标化合物的分子离子峰由于太弱而观测不到,特征碎片为  $m/z = 247, 204, 137, 110, 69$  等,  $m/z = 247$  和 204 的碎片推测为分子离子发生环开裂分别丢失一个和两个小分子  $\text{HN}_3$  所得;  $m/z = 247$  的离子碎片的  $\sigma_{\text{C-O}}$  发生异裂丢失  $[\text{O}-\text{C}_2\text{N}_2\text{O}-\text{CN}]$  的中性碎片得到  $m/z = 110$  的离子碎片; 分子离子的  $\sigma_{\text{C-O}}$  发生异裂丢失  $[\text{O}-\text{C}_2\text{N}_2\text{O}-\text{CN}]$  的中性碎片得到  $m/z = 137$  分子离子,其进一步丢失中性碎片  $[\text{C}_2\text{N}_2\text{O}]$  得到  $m/z = 69$ 。可能的裂解途径见图 1 所示。

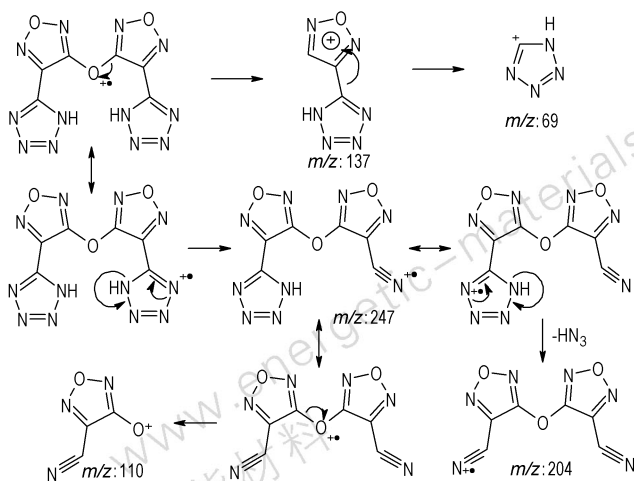


图 1 目标化合物可能的质谱裂解途径

Fig. 1 Possible cleavage ways of target compound

## 4 结论

(1) 设计并合成了未见文献报道的含能化合物

3,3'-二(四唑-5-基)二呋咱基醚,总收率 46.7%,并利用 <sup>13</sup>C NMR、IR、MS、元素分析表征了结构。

(2) 确定了较佳的环化反应条件:  $\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$  为催化剂,反应时间 4 h,  $n(\text{ZnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{FOF-2}) = 1 : 1$ 。

(3) 探讨了锌盐催化的四唑成环反应机理,  $\text{Zn}^{2+}$  作为配位中心与氰基形成配合物是此催化反应的关键步骤,能有效降低反应能垒,促进反应进行。

### 参考文献:

- [1] 范艳杰,王伯周,周彦水,等. 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF)合成及晶体结构[J]. 含能材料,2009,17(4): 385-388.
- [2] 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.
- [3] LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, OU Yu-xiang, et al. Review on the synthesis of the furoxan derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.
- [4] Sheremetev A B, Kharitonova O V, Mel'nikova T M, et al. Synthesis of symmetrical difurazanyl ethers[J]. *Mendeleev Commun*, 1996, 6(4): 141-143.
- [5] Sheremetev A B, Kharitonova O V, Aleksandrova N S, et al. Dinitro trifurazans with oxy, azo and azoxy bridges[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 142-149.
- [6] 王锡杰,廉鹏,葛忠学,等. 3,3'-二硝基双呋咱醚(FOF-1)合成、晶体结构及理论研究[J]. 化学学报,2010,68(6): 557-563.
- [7] WANG Xi-jie, LIAN Peng, GE Zhong-xue, et al. Synthesis, crystal structure and theoretical research of 3,3'-dinitrodifurazanyl ether (FOF-1)[J]. *Acta Chim Sinica*, 2010, 68(6): 557-563.
- [8] Novikova T S, Melnikova T M, Kharitonova O V, et al. Novel synthesis of 3,4-dicyanofuroxan[J]. *Mendeleev Commun*, 2001, 11(1): 30-31.
- [9] 范艳杰,王伯周,来蔚鹏,等. 3,3'-二氰基二呋咱基醚(FOF-2)的合成、表征及量子化学研究[J]. 有机化学,2009,29(4): 614-620.
- [10] FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3,3'-dicyanodifurazanyl ether (FOF-2)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(4): 614-620.
- [11] Sheremetev A B. 3,3-Bis(1-fluoro-1,1-dinitromethyl) difurazanyl ether[C]// Proc. 29th International ICT Conference, Karlsruhe, June 30 - July 3, 1998: 58/1-6.
- [12] WANG Rui-hu, GUO Rong, ZENG Zhuo, et al. Furazan-functionalized tetrazolate-based salts: A new family of insensitive energetic materials[J]. *Chem Eur J*, 2009, 15: 2625-2634.
- [13] Himo F, Demko Z P, Noodleman Louis, et al. Why is tetrazole formation by addition of azide to organic nitriles catalyzed by zinc(II) salts[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 9983-9987.
- [14] Himo F, Demko Z P, Noodleman Louis, et al. Mechanisms of tetrazole formation by addition of azide to nitriles[J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124: 12210-12216.
- [15] Demko Z P, Sharpless K B. Preparation of 5-substituted 1H-tetrazoles from nitriles in water[J]. *J Org Chem*, 2001, 66: 7945-7950.

[13] 刘雄伟,姜恒,官红. 室温无溶剂条件下醋酸锌催化的 Knoevenagel 缩合反应[J]. 有机化学,2007,27(1): 131-133.  
LIU Xiong-wei, JIANG Heng, GUAN Hong. Knoevenagel con-

densation catalyzed by Zinc acetate under solvent free condition at room temperature[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007,27(1): 131-133.

## Synthesis and Characterization of 3,3'-Bis(tetrazol-5-yl) difurazanyl Ether

LI Hui<sup>1</sup>, WANG Bo-zhou<sup>1</sup>, YU Qian-qian<sup>2</sup>, LI Ya-nan<sup>1</sup>, SHANG Yan<sup>1</sup>

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Xi'an North Huian Chemical Industries Co. Ltd., Xi'an 710302, China)

**Abstract:** 3,3'-Bis(tetrazol-5-yl) difurazanyl ether was designed and synthesized with a yield of 46.7% from 3-amino-4-cyano furazan through oxidation, etherification and cyclization, and was characterized by <sup>13</sup>C NMR, IR, MS and elemental analysis. In addition, the mechanism of cyclization promoted by Zn<sup>2+</sup> was proposed and discussed, and the reaction conditions of cyclization were optimized as follows: time is 4 h, ZnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O as catalyst, molar ratio of ZnCl<sub>2</sub> · 2H<sub>2</sub>O to FOF-2 is 1 : 1.

**Key words:** organic chemistry; difurazanyl ether; tetrazole; nitrogen-rich compound

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.005



## 第十二届战斗部与毁伤技术学术交流会召开

由中国宇航学会无人飞行器分会战斗部与毁伤技术专业委员会、北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室、兵器工业 204 所主办,兵器工业 204 所与兵科院重大专项办承办的“战斗部与毁伤技术专委会第十二届学术交流会”于 2011 年 11 月 26 日至 29 日在广州召开。来自全国从事战斗部与毁伤工作研究的专家、学者以及管理人员等 300 余名代表参加了会议。战斗部与毁伤技术专委会秘书长、北京理工大学冯顺山教授和兵器 204 所副所长肖川研究员主持了会议。共有 14 个大会特邀报告和 5 个大会报告,主要涉及新一代武器装备发展和提升终端作战能力,着重对新目标和高价值目标毁伤的新方法与战斗部新技术进行研究。

本次会议文集共收录了 216 篇学术论文,分毁伤与战斗部综述、目标易损性、战斗部机理与设计、末段及终点弹道、毁伤效应、毁伤效率与评估、火炸药及其在战斗部中应用、相关理论与技术等八个方面。这些研究成果具有很强的针对性、实用性和工程背景,具有重要的理论意义和应用价值,对战斗部与毁伤技术的发展和武器性能的提高具有重要意义。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 孙文旭 供稿)