

文章编号: 1006-9941(2014)01-0124-02

7-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基苯基)-氨基-4,6-二硝基苯并氧化咪唑的合成与性能

侯可辉, 刘祖亮

(南京理工大学, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺为原料, 经自偶联反应, 叠氮化, 脱氮环化, 合成出未见报道的 7-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基苯基)-氨基-4,6-二硝基苯并氧化咪唑, 总收率 68%, 采用质谱、红外、核磁共振对其进行了结构表征。利用 DSC 和 TG 研究了其热性能。结果表明, 目标化合物的第一个放热分解峰温度为 245.6 °C, 热重变化范围为 150~400 °C, 总共失重 63%。

关键词: 有机化学; 合成; 苯并氧化咪唑

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.024

1 引言

咪唑类化合物是含能材料领域研究的热点之一。苯并氧化咪唑化合物的硝基衍生物由于具有较高的密度、含氮量和适当的氧平衡, 已作为新型高性能含能材料而受到广泛研究^[1-4]。3-氯-2,4,6-三硝基苯胺是合成耐热炸药的主要中间体。氨基的存在, 可与化合物中的硝基形成氢键, 如果形成分子内氢键, 可使其特性密度增大; 如果形成分子间氢键, 可缩短分子间距, 使堆积系数升高, 这均会使化合物的熔点较大幅度提高。本研究以 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺为原料, 经自偶联反应, 叠氮化, 脱氮环化, 合成出未见报道的 7-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基苯基)-氨基-4,6-二硝基苯并氧化咪唑。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 叠氮化钠, 工业品; 乙酸、碘化铜、乙醇等均为分析纯, 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺^[5]自制。

仪器: X-4 熔点仪(温度未校正, 中国); Bruker-Avance DRX 500MHz 核磁共振仪(瑞士); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪(美国); 岛津 IRPrestige-21 型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱

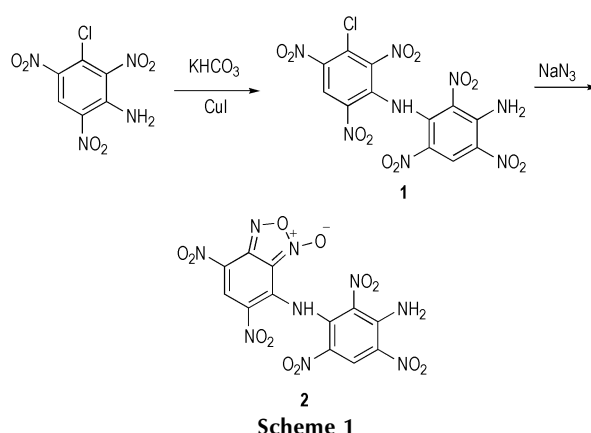
收稿日期: 2013-04-12; 修回日期: 2013-05-30

作者简介: 侯可辉(1987-), 男, 博士研究生, 主要从事含能化合物的合成研究。e-mail: dengxiaren@163.com

通信联系人: 刘祖亮(1951-), 男, 博士生导师, 主要从事含能材料制备、配方与应用技术研究。e-mail: liuzl@mail.njust.edu.cn

仪(日本); SDTQ 600 热重差热综合热分析仪(美国)。

2.2 合成路线



Scheme 1

2.3 实验步骤

2.3.1 N-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基苯基)-3-氯-2,4,6-三硝基苯胺(1)的制备

将 2.62 g(10 mmol) 3-氯-2,4,6-三硝基苯胺溶于 10 mL 二甲基甲酰胺(DMF)中, 加入 1.50 g(15 mmol) KHCO_3 , 0.19 g(1 mmol) CuI , 室温下反应 2 h, 倒入冰水中, 过滤, 空气中干燥, 得 2.1 g 化合物 1。Yield: 86%; m. p. 85~88 °C; $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$) δ : 7.97 (br, 2H), 8.74 (s, 1H), 8.76 (s, 1H), 8.86 (s, 1H); IR (cm^{-1}) ν : 3449 (NH_2), 3339 (NH_2), 3090 (C-H), 1622, 1573, 1532 (NO_2), 1267, 993, 920; MS(ESI): 486.75(M-H)。

2.3.2 7-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基苯基)-氨基-4,6-二硝基苯并氧化咪唑(2)的制备

将 2.44 g(5 mmol) N-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基

基苯基)-3-氯-2,4,6-三硝基苯胺加入到 15 mL 乙酸中,加入 0.48 g(7.5 mmol) NaN₃,升温到 90 °C,反应 2 h,冷却,倒入冰水中,过滤,滤液用乙酸乙酯萃取,无水硫酸镁干燥,旋干,与滤饼合并,空气中干燥,得 1.85 g 化合物 **2**。Yield: 79%; m. p. 246 °C (dec.); ¹H NMR (DMSO-*d*₆) δ: 8.28 (s, 2H), 8.78 (s, 1H), 8.98 (s, 1H), 9.01 (s, 1H); IR (cm⁻¹) ν: 3443 (NH₂), 3330 (NH₂), 3086, 1614 (呋咱环), 1574, 1537 (NO₂), 1309, 1225 (呋咱环), 995, 746, 698; MS(ESI): 465.79(M-H)。

3 热性能

在 N₂ 流速为 20.0 mL · min⁻¹,升温速率为 10.0 °C · min⁻¹,样品用量为 1.294 mg,升温区间为 50 ~ 450 °C 条件下得到目标化合物的 DSC 和 TG 曲线(图 1)。

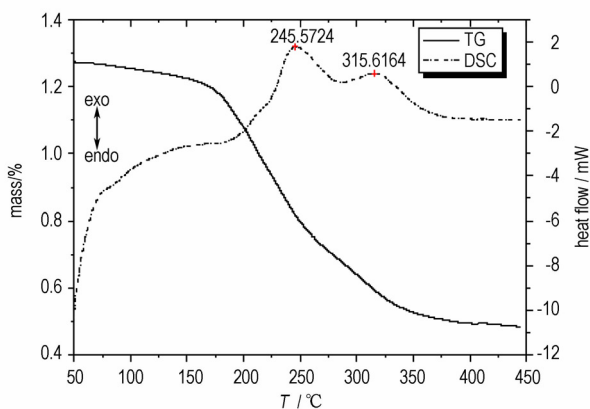


图 1 7-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基苯基)-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的 TG 和 DSC 曲线

Fig.1 TG and DSC curves of 7-(3'-amino-2',4',6'-trinitrophenyl)-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan

由图 1 可知,DSC 曲线上有两个放热峰,分别出现在 245.6 °C 和 315.6 °C;TG 曲线表明,目标化合物的热分解主要发生在 200 ~ 350 °C 之间,与 DSC 数据吻合,分解共失重 63%。

4 结论

设计路线并合成出 7-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基苯基)-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱,总收率 68%;DSC 和 TG 研究表明其初始分解温度为 245.6 °C,总共失重 63%,热稳定性良好。

参考文献:

- [1] 王伯周,霍欢,李吉祯,等. 4,6-二硝基-5,7-二氨基苯并氧化呋咱(CL-14)的合成与表征[J]. 有机化学,2011,31(1): 132-135.
WANG Bo-zhou, HUO Huan, LI Ji-zhen, et al. Synthesis and characterization of 4, 6-dinitro-5, 7-diamino benzenefuroxan (CL-14)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(1): 132-135.
- [2] 吕连营,王建龙,常永芳,等. 7-氨基-6-硝基苯并二氧化呋咱合成新方法[J]. 含能材料,2006,14(6): 436-438.
Lü Lian-ying, WANG Jian-long, CHANG Yong-fang, et al. New method for synthesis of 7-amino-6-nitro-benzodifuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 436-438.
- [3] Lü Lian-ying, OU Yu-xiang, WANG Jian-long. Synthesis and characterization of aminonitro-benzodifuroxan [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2004, 12(2): 170-173.
- [4] 胡志勇,王建龙. 7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成新工艺[J]. 天津化工,2008,22(3): 28-29.
HU Zhi-yong, WANG Jian-long. Synthesis of 7-amido-4,6-dinitrobenzofuroxan[J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2008, 22(3): 28-29.
- [5] HOU Ke-hui, LIU Zu-liang. Synthesis and characterization of some N-aryl-4-nitroimidazoles as potential insensitive energy materials[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2013, 31(2): 243-246.

Synthesis and Properties of 7-(3'-Amino-2',4',6'-trinitrophenyl)-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan

HOU Ke-hui, LIU Zu-liang

(Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 7-(3'-Amino-2',4',6'-trinitrophenyl)-amino-4,6-dinitrobenzofuroxan was synthesized using 3-chloro-2,4,6-trinitrobenzenamine as primary material by self-reaction and azidation with a total yield of 68%. Its structure was confirmed by MS, IR and ¹H NMR. Thermal behavior was studied by DSC and TG. Results show that its initial decomposition temperature is 245.6 °C, and the mass loss due to overall reaction (150-400 °C) is 63%.

Key words: organic chemistry; synthesis; benzofuroxan

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.024