

文章编号: 1006-9941(2008)01-0053-03

二氨基偶氮二氧化咪唑的合成及表征

雷 晴, 何金选, 郭滢媛, 曹一林

(中国航天科技集团公司四院四十二所, 湖北 襄樊 441003)

摘要: 以乙酰乙酸乙酯为原材料制备了氧化咪唑类关键中间体 4-氨基-3-叠氮羰基氧化咪唑, 以此为前体合成了二氨基偶氮二氧化咪唑(DAAFO)。采用元素分析、红外、质谱和热分析等方法对上述物质进行了表征。结果表明, 4-氨基-3-叠氮羰基氧化咪唑感度略高于二氨基咪唑、HMX; 二氨基偶氮二氧化咪唑放热分解峰温为 208.17 °C, 低于二氨基偶氮二咪唑和二氨基氧化偶氮二咪唑。

关键词: 有机化学; 4-氨基-3-叠氮羰基氧化咪唑; 二氨基偶氮二氧化咪唑(DAAFO); 合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引 言

氧化咪唑环是一个具有配位氧原子的咪唑环, 可形成一种“潜硝基”内侧环结构, 是构筑新型高能化合物的重要结构单元。近年来俄罗斯报道了许多新型咪唑和氧化咪唑化合物的合成、性能和推进剂配方研究工作, 研究显示这类含能化合物在高性能推进剂和低特征信号推进剂中具有广阔的应用前景^[1-4]。

在氧化咪唑类高能化合物中, 二硝基偶氮二氧化咪唑(DNAFO)是目前报道的已合成出的爆速和爆压最高的高能化合物, 其密度达 $2.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 生成焓为 $667 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 实测爆速 $10 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 。二氨基偶氮二氧化咪唑(DAAFO)是合成 DNAFO 的直接前体, 因此 DAAFO 的合成研究就显得十分必要。在此方面只有俄罗斯^[2-3]曾报道了 DAAFO 的合成路线, 但没有报道其具体的合成方法。本研究对 DAAFO 的合成方法进行了研究, 对中间体、产物的结构和部分性能进行了表征。

2 实验部分

2.1 分析仪器及原材料

DSC-TG: 日本理学 8088 热分析仪; 元素分析: Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪; IR: 德国 Bruker 公司 EQUINOX 55 型傅立叶变换红外光谱仪; MS: 英国 Waters 公司 GCT CA137 型质谱分析仪。

原材料: 均为分析纯试剂。

收稿日期: 2007-06-05; 修回日期: 2007-08-22

基金项目: 国家重大安全基础研究项目(973)61337-01

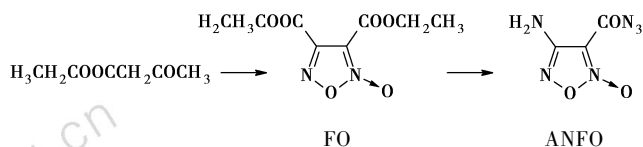
作者简介: 雷晴(1981-)女, 硕士, 研究方向为含能材料合成研究。

e-mail: leiying369@yahoo.com.cn

2.2 二氨基偶氮二氧化咪唑(DAAFO)的合成

2.2.1 合成路线

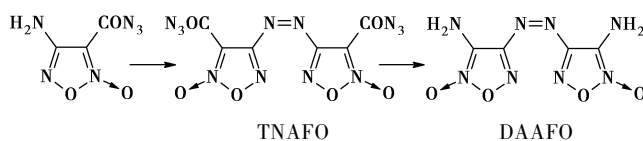
4-氨基-3-叠氮羰基氧化咪唑(ANFO)是合成各种氧化咪唑类化合物的必备前体, 它的作用相当于咪唑类化合物的关键中间体——二氨基咪唑(DAF)。通过 ANFO 可将氧化咪唑环引入高能分子中。4-氨基-3-叠氮羰基氧化咪唑的合成采用以下的技术途径: 乙酰乙酸乙酯成环生成氧化咪唑 3,4-二羧酸二乙酯(FO), 再经过胍解、亚硝化、Curtius 重排反应得到目标化合物(见 Scheme 1)。



Scheme 1

乙酰乙酸乙酯经亚硝酸钠与冰醋酸体系的低温亚硝化, 形成烷基甲基酮腈氧化物, 该腈化物进一步发生二聚合作用生成对称取代的氧化咪唑 3,4-二羧酸二乙酯。这是制备对称氧化咪唑化合物的有效途径。

以 4-氨基-3-叠氮羰基氧化咪唑为前体, 经偶氮化制得二叠氮羰基偶氮二氧化咪唑(TNAFO), 再经 Curtius 重排反应得到 DAAFO(见 Scheme 2)。



Scheme 2

2.2.2 合成方法

(1) 氧化呔咱 3,4-二羧酸二乙酯(FO)的合成

将 150 g (1.2 mol) 乙酰乙酸乙酯、320 mL 冰醋酸加入装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的 1000 mL 四口烧瓶中,开始搅拌,冷却至 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,慢慢滴入 120 g (2 mol) 亚硝酸钠的水溶液 ($7.0\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),控制温度在 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下。滴加完毕后,将溶液倒入 600 mL 冰水中。用 500 mL 乙醚萃取两次,合并两次萃取的乙醚液后用 800 mL 蒸馏水洗涤两次,通过旋转蒸发仪将乙醚溶液浓缩至 250 mL 左右倒入 1000 mL 四口反应烧瓶中,然后在 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下慢慢滴入 HNO_3 溶液 ($0.36\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$, 230 mL),滴加完毕后,加热至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌 20 min。冷至室温后静置至分层,通过分液漏斗分出淡黄绿色油状液体 99.8 g,经鉴定为氧化呔咱二乙酯,产率为 76.9%。

IR (KBr 压片, cm^{-1}): 1626 (C=N), 1480 (O←N—O), 1334, 1300, 1247 (N—O), 1199 (氧化呔咱环), 1025, 857。MS (CI): 231 (M + 1), 215 (M—O), 203 (M - C₂H₄), 187 (M—O—C₂H₅), 159 (M—O—2C₂H₄)。元素分析(%): 理论值(实测值) C 41.74(41.75), H 4.35(4.36), N 12.17(12.40)。

(2) 4-氨基-3-叠氮羰基氧化呔咱(ANFO)的合成

80% 水合肼 (50 mL, 1.03 mol)、甲醇 (200 mL, 4.95 mol)、水 150 mL 加入装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的 1000 mL 四口烧瓶中,开始搅拌,冷却至 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下后慢慢滴入含 46 g (0.20 mol) 氧化呔咱 3,4-二羧酸二乙酯的甲醇溶液,滴加完毕后继续在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应 1 h。然后,在 $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时先后滴加 160 mL 浓 HCl (37%) 及亚硝酸钠的水溶液 ($1.0\text{ mol}, 5.79\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$),滴加完毕后继续搅拌反应 1 h。反应结束后用 250 mL 四氯化碳萃取两次,合并萃取液后将萃取液再用 500 mL 水洗涤两次,然后用旋转蒸发仪浓缩至约 80 mL。将浓缩后的萃取液、100 mL 二氧六环、5 mL 水加入装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的 500 mL 四口烧瓶中,升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌 10 min。然后冷却至室温,搅拌下慢慢滴入 120 mL 水,逐渐有沉淀析出,待沉淀完全后过滤分离,得黄色固体产物 4.14 g,经鉴定为 4-氨基-3-叠氮羰基氧化呔咱。产率为 35.6%。

IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3430, 3321 (NH), 2207, 2169 (N₃), 1663 (C=O), 1609 (NH), 1519, 1367 (氧化呔咱环), 1158 (CN)。MS (CI): 171 (M + 1), 141 (M—NO)。元素分析(%): 理论值(实测值) C 21.18 (21.6), H 1.18 (1.39), N 49.41 (49.2)。DSC-TG 曲线表明放热分解峰峰温为 $138.91\text{ }^{\circ}\text{C}$,与文献[5]报道接近。

(3) 二氨基偶氮二氧化呔咱(DAAFO)的合成

将 8.5 g (0.05 mol) 4-氨基-3-叠氮羰基氧化呔咱溶解在 200 mL 的丙酮中,加入浓 HCl (37%) 310 mL,控温至 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌下滴加 KMnO_4 ($0.45\text{ mol}, 0.76\text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$) 水溶液,滴加完毕后在此温度继续搅拌反应 2.5 h,接着加入草酸至生成的 MnO_2 完全溶解,过滤,用 100 mL 水洗涤两次。将洗涤过的产品、100 mL 二氧六环、3 mL 水加入装有搅拌器、温度计和滴液漏斗的 500 mL 四口烧瓶中,升温至 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$,搅拌 15 min; 冷却至室温,慢慢滴加 120 mL 水,逐渐有沉淀析出,待沉淀完全后过滤,得砖红色固体 1.2 g,经分析鉴定为二氨基偶氮二氧化呔咱。产率为 21.2%。

IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3465, 3312 (—NH₂), 1621, 1579 (氧化呔咱环)。MS (EI): 228 (M), 212 (M—O), 196 (M—O—O)。元素分析(%): 理论值(实测值) C 21.05 (21.54), H 1.75 (1.94), N 48.63 (49.12)。

3 性能研究

3.1 感度特性

测试 4-氨基-3-叠氮羰基氧化呔咱、二氨基呔咱、HMX 的感度,结果列于表 1。结果表明,4-氨基-3-叠氮羰基氧化呔咱的感度偏高,可见氧化呔咱环的引入使得化合物的感度明显增大,合成和使用过程中应注意防范。

表 1 4-氨基-3-叠氮羰基氧化呔咱、二氨基呔咱与 HMX 感度测试结果

Table 1 The sensitivity of 4-amino-3-azidocarbonylfuroxan, DAF and HMX

compound	friction sensitivity ¹⁾	impact sensitivity	electrostatic sensitivity
4-amino-3-azidocarbonylfuroxan	96%	$H_{50} = 22.4\text{ cm}$, $I_{50} = 4.39\text{ J}^2$	$V_{50} = 2050\text{ V}$, $E_{50} = 24.58\text{ mJ}$
DAF	0%	$H_{50} > 50\text{ cm}$, $I_{50} > 49\text{ J}^3$	-
HMX	64%	$I_{50} = 29.6\text{ J}$	$E_{50} = 100.5\text{ mJ}$

Note: 1) friction sensitivity: testing angle: 66° , testing pressure: 2.5 MPa; 2) impact sensitivity: hammer weight: 19.60 N; 3) hammer weight: 98.00 N.

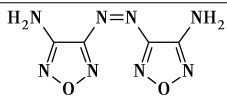
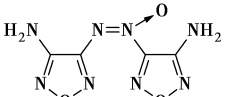
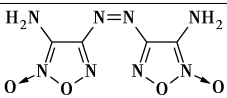
3.2 呔咱、氧化呔咱热分解特性

为了比较偶氮二呔咱、氧化偶氮二呔咱及偶氮二氧化呔咱的热分解特性,对 DAAF、DAOAF、DAAFO 进行了 DSC 测试分析 ($10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),其放热分解峰温见表 2。可以看出,三者放热分解温度均高于 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$,

具有较好的热稳定性。其中偶氮二氧化呋咱的放热分解峰峰温相对较低,这可能是由于氧化呋咱环内存在活性氧,该配位氧原子易于断裂,使得分子较为活泼。氧化偶氮二呋咱中断裂氧化偶氮基团上的氧原子较为困难,因此其放热分解峰峰温高于氧化呋咱,而偶氮基团连接的呋咱在三者之中最为稳定。

表 2 二氨基偶氮二呋咱、二氨基氧化偶氮二呋咱及二氨基偶氮二氧化呋咱的分解温度对比表

Table 2 Decomposition temperature of DAAF, DAOAF and DAAFO

compound	structure	$T_{\text{onset}}/^{\circ}\text{C}$	$T_{\text{p}}/^{\circ}\text{C}$
DAAF		304.49	340.87
DAOAF		249.55	262.02
DAAFO		195.11	208.17

Note: T_{onset} , onset decomposition temperature; T_{p} , exothermic decomposition temperature.

4 结 论

(1) 采用乙酰乙酸乙酯为原材料制备得氧化呋咱类关键中间体——4-氨基-3-叠氮羰基氧化呋咱,以此为前体合成了二氨基偶氮二氧化呋咱(DAAFO)。

(2) 4-氨基-3-叠氮羰基氧化呋咱感度略高于二氨基呋咱、HMX。

(3) 二氨基偶氮二氧化呋咱放热分解峰温为 208.17 $^{\circ}\text{C}$, 低于二氨基偶氮二呋咱和二氨基氧化偶氮二呋咱。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] Kulikov A S, Ovchinnikov I V. Synthesis of furoxan derivatives based on 4-aminofuroxan-3-carboxylic acid azide [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2003, 52(8): 1822 - 1828.
- [3] Nina N Makhova, Alexander N Blinnikov. 4-Amino-3-azidocarbonylfuroxan as an universal syntol for the synthesis of energetic compounds of the furoxan series [C] // 30th Int. Annu. Conf. of ICT. 1999.
- [4] Ovchinnikov I V, Kulikov A S. The Curtius rearrangement of azidocarbonylfuroxan: Some peculiarities and the synthesis of aminofuroxans [J]. *Mendeleev Commun*, 1995, (2): 58 - 60.
- [5] Lobbecke S, Schuppler H, Schweikert W. Thermal properties of different substituted energetic furoxans [C] // 33th Int. Annu. Conf. of ICT. 2002.

Synthesis and Characterization of 3,3'-Diamino-4,4'-azofuroxan

LEI Qing, HE Jin-xuan, GUO Ying-yuan, CAO Yi-lin

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CASC, Xiangfan 441003, China)

Abstract: 3,3'-Diamino-4,4'-azofuroxan (DAAFO) was synthesized by a two-step process, with 4-amino-3-azidocarbonylfuroxan as precursor which was synthesized by a three-step process with ethyl acetoacetate as starting material. The DAAFO and mediate products were characterized by DSC-TG, elemental analysis, IR and MS. And the sensitivity and DSC analysis of DAAFO were carried out and compared. The results show that 4-amino-3-azidocarbonylfuroxan is more sensitive than diaminofurazan and HMX. The peak decomposition temperature of DAAFO is 208.17 $^{\circ}\text{C}$, lower than that of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan (DAAF) and 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAOAF).

Key words: organic chemistry; 4-amino-3-azidocarbonylfuroxan; 3,3'-diamino-4,4'-azofuroxan (DAAFO); synthesis