

文章编号: 1006-9941(2008)04-0469-05

利用 UDMH 合成胺基酰亚胺化合物的研究进展

李正莉, 张有智, 王焯军, 樊瑞君

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

摘要: 回顾了国外近十年来关于利用偏二甲肼(UDMH)合成胺基酰亚胺(aminimide 或 aminemide)化合物的研究进展。分析了胺基酰亚胺化合物的热解、光解、聚合等主要化学性质,探讨并比较了其热解和光解机理。总结了该化合物用于合成潜伏性固化剂、表面活性剂、分子识别剂及药物等领域的研究现状。分析表明该化合物在上述领域具有推广前景,是废弃 UDMH 再利用的一条有效途径。

关键词: 有机化学; 偏二甲肼(UDMH); 胺基酰亚胺; 潜伏性固化剂; 表面活性剂; 分子识别

中图分类号: TJ55; O623.75

文献标识码: A

1 引 言

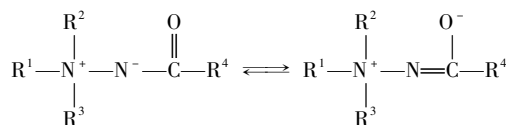
偏二甲肼(UDMH)是航天领域目前广泛应用的液体推进剂品种之一,由于其易燃、易爆、高毒性等性质,国内外对于 UDMH 贮存使用过程中产生的大量废气、废液的回收和再利用问题都给予了极大关注。国内在这方面的研究刚开展不久^[1-2],国外的研究比较深入,涉及的领域也比较广泛^[3-5],其中合成胺基酰亚胺是废弃 UDMH 再利用的重要途径之一。

胺基酰亚胺(aminimide 或 aminemide)是分子中含有 $-C(=O)N^+N^-$ 官能团的化合物,为两性离子结构,性质非常独特,可广泛用于药物、涂料、表面活性剂等领域,前景广阔。该化合物首先报道于 1959 年,随后大约二十年里国外曾对其进行了大量研究^[6-7],后因合成原料不足等原因,报道日渐减少。近年来,随着火箭发动机的转型,大量的液体推进剂急需处理,所以近年来国外关于将胺基酰亚胺用于固化剂、表面活性剂、药物设计等合成领域的研究仍有少量报道。为促进国内关于废弃 UDMH 再利用的深入研究,本文综述了近十年来国外关于胺基酰亚胺合成、性质、应用等方面的主要研究进展。

2 胺基酰亚胺的结构特点

胺基酰亚胺实际是一种季铵碱,也可被看作是酰胺的衍生物,即酰胺中胺基上 H 被季铵基 $-N^+R^1R^2R^3$ 取代。在分子中酰亚胺部分, N^- 上含孤对电子(lone pair, LP),而 $C=O$ 为良好的电子受体,因此 N^- 上的 LP 很容易转移到 $C=O$ 上而形成共轭。对胺基酰亚胺进行

FT-IR 测试发现,IR 光谱中存在明显的 $N=C-O^-$ 和 $N-C=O$ 伸缩振动峰,表明酰亚胺基中 N^- 上的 LP 与酰基 π 轨道产生离域效应,而形成如 Scheme 1 所示的两个能量相当的 Lewis 结构的共振杂化^[8-10]。



Scheme 1

3 胺基酰亚胺的理化性质

胺基酰亚胺易吸湿,通常为结晶化合物。由于是极性结构,简单胺基酰亚胺可自由溶于水和有机溶剂。

3.1 碱性

胺基酰亚胺呈碱性,可与酸反应生成相应的胍盐。胺基酰亚胺的稀水溶液是导电性很低的中性溶液;简单胺基酰亚胺的共轭酸呈弱酸性,如 1,1,1-三甲胺基-苯甲酰亚胺的共轭酸为 $pK_a < 5$ ^[9]。

3.2 热解

胺基酰亚胺的重要性质是它们的水解稳定性,在酸性、碱性或酶条件下很稳定。例如,三甲基胺基苯甲酰亚胺在 $6 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 的 NaOH 中沸腾 24 h 后不变化^[10]。由油酸制得的三甲基胺基油酰亚胺在 20% 乙二醇-80% 水体系中贮存一个月以上无变化^[11]。但在加热时,一般在温度略高于熔点后分子中的 $N-N$ 键断裂,胺基酰亚胺分解为异氰酸酯和叔胺^[8,12-13]。该过程类似于酰基叠氮的脱氮重排(Curtius 重排),反应式见 Scheme 2。

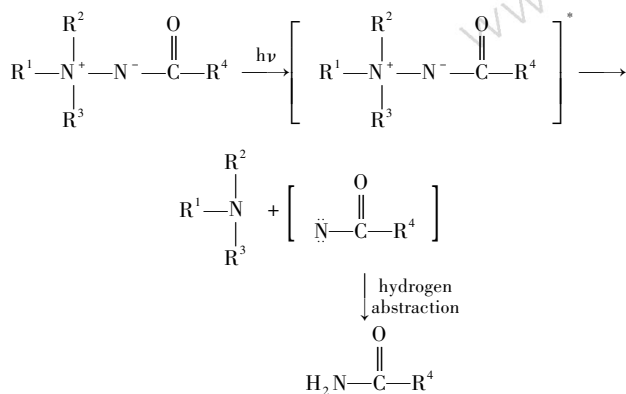
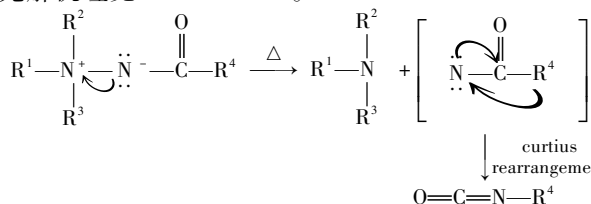
3.3 光解

几种胺基酰亚胺在紫外光诱导下可以发生光解并产生叔胺,生成的叔胺进而可以促进环氧/硫醇体系的

收稿日期: 2008-01-07; 修回日期: 2008-03-24

作者简介: 李正莉(1971-),女,博士研究生,主要从事特种燃料检测与防护研究。e-mail: rainvuv@163.com

热固化。尽管热解和光解的结果都是 N—N 键断裂并产生叔胺,但二者的机理不同,热解时酰亚胺部分转化为异氰酸酯,而通过光解后酰亚胺部分则转化为酰胺。光解机理见 Scheme 3^[14]。



研究发现,胺基酰亚胺在紫外光源工作波长处吸收强度越大,则光解效率越高。且光解产生的叔胺分子越小,对环氧/硫醇体系固化温度下降作用越明显^[14-15]。

另外,因常用的中压汞灯工作波长为 365 ~ 436 nm,而大部分胺基酰亚胺可吸收的紫外光波长小于 350 nm,所以光解效率一般不高。而用感光剂对其进行光敏分解,可促进胺基酰亚胺的光解反应并提高光解效率^[16]。

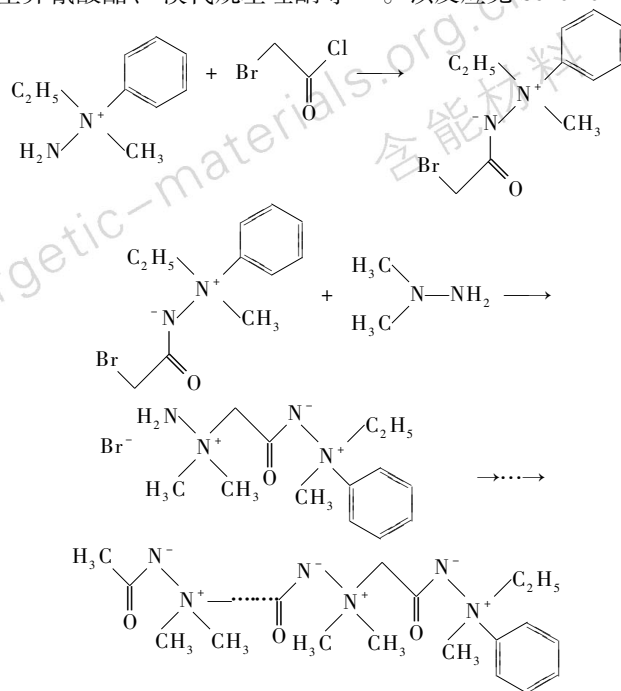
3.4 聚合

当胺基酰亚胺分子中的 R¹ (或 R²、R³) 和 R⁴ 为双键或可进行聚合反应的基团时,胺基酰亚胺可进行共聚或缩聚反应^[17-18]。

由等物质的量的苯甲酸甲酯、UDMH 和 4-缩水甘油醚甲基苯乙烯反应,可制得 1,1-二甲基-1-(2-羟-3-(4-乙烯苄氧基)丙基)胺-2-苯甲酰亚胺。该产物通过自由基聚合反应制得的聚合物胺基酰亚胺,可用于引发苯基缩水甘油醚 (glycidyl phenyl ether, GPE) 聚合或引发 GPE 与丁二酸酐的交替接枝共聚^[19]。

由 1,1,1-三烷基胍盐与一个既可作为烷基化剂又可作为酰基化剂的含双官能团分子反应,产物再与 1,1-二取代胍反应,重复上述两个反应步骤,则可向反应物分子上不断地引入胺基酰亚胺基团,最终制得胺基酰亚胺聚合物。含双官能团的分子可以是溴代酰氯、溴代烷

基异氰酸酯、2-溴代烷基唑酮等^[20]。该反应见 Scheme 4。

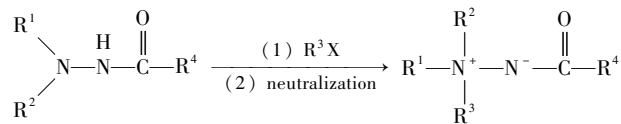


4 胺基酰亚胺的合成

合成胺基酰亚胺的原理是使 1,1-二取代胍 (当两个取代基都是甲基时,该胍即为 UDMH) 分别进行烷基化和酰基化反应,所用的烷基化剂主要为卤代烷和环氧化物,酰基化剂可为羧酸、酰氯、酯或酸酐等。其合成途径主要可分为以下 3 种。

(1) 由 1,1-二取代胍烷基化^[8]

该反应的原理和条件都与制取季铵盐的反应类似,反应式见 Scheme 5。其中,反应物胍由 1,1-二取代胍通过酰基化反应得到。该反应的合适溶剂为羟基溶剂,如水、乙醇、异丙醇等,或偶极疏质子溶剂,如二甲基甲酰胺 (DMF),二甲基亚砜 (DMSO),乙腈等,通常要加热。



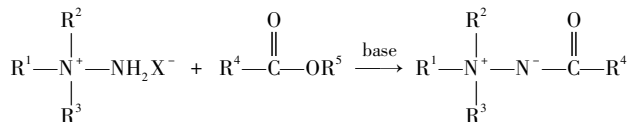
(2) 由 1,1,1-三烷基胍盐酰基化^[8, 21]

在碱性溶剂中,由酰基衍生物 (如羧酸、酰氯、酯等) 使三烷基胍盐进行酰基化,可生成产率很高的胺基酰亚胺。反应原理见 Scheme 6。其中,三烷基胍盐可由 1,1-二取代胍与卤代烷等烷基化剂反应制得。

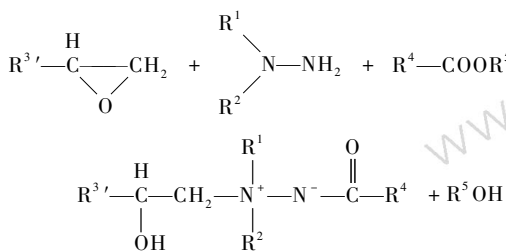
(3) 由胍、环氧、酯反应^[12-13, 15]

该反应为一锅法,由 1,1-二取代胍、环氧化物和

酯在一种羟基溶剂(通常为水或乙醇)中反应制得。该反应耗时,常需在室温下进行几小时或几天。反应式见 Scheme 7。



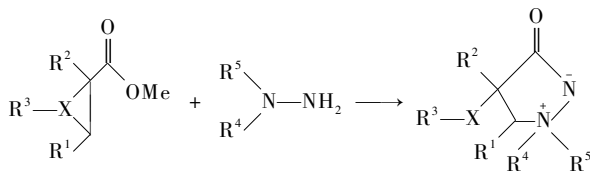
Scheme 6



Scheme 7

反应结束后,真空除溶剂即可得到产物粗品。该反应中提高酯的亲电性可提高反应速率。由 Scheme 7 可见,由环氧化物制备的胺基酰亚胺在结构上有一个明显特点,即季铵 N^+ 上都连接一个羟乙基。

另外,当酯和环氧化物为同一分子时可制得环状胺基酰亚胺。如使 α,β -环氧酯或 α,β -氮杂环丙基甲酯与 1,1-二烷基取代脍在质子溶剂异丙醇中反应,可生成环状胺基酰亚胺(1,1-二烷基-3-氧吡唑烷)^[22],反应式见 Scheme 8。



Scheme 8

产物均为可溶于水的白色固体,熔点大于 200 °C。该反应产率较高,其中,使用氮杂环丙基酯时产率为 74% ~ 83%,且 R^3 应为吸电子基团(如甲苯磺酰基或甲基磺酰基),如为简单的烃基则不反应。

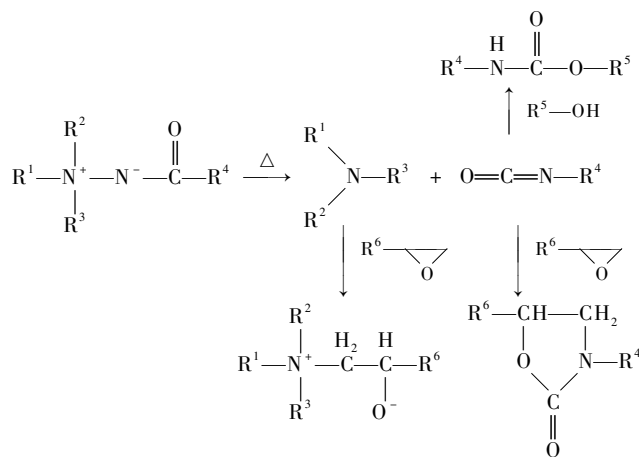
上述三种合成方法中,产物一般都为固体,分离和提纯步骤较简单,用蒸发溶剂、过滤、重结晶等常规方法即可得到较纯的产物。

5 胺基酰亚胺的应用

近年来,胺基酰亚胺的应用研究主要集中在潜伏性固化剂、表面活性剂和具有生物活性的化合物等领域。由于它们受热可分解为异氰酸酯和叔胺,早期研究中曾将它们作为制备聚氨酯或聚异氰酸酯的原料^[23],但近年来未见公开报道。

5.1 潜伏性固化剂

作为潜伏性固化剂,其作用机理主要是:在无光、热等外界条件诱导时,胺基酰亚胺很稳定;而在外界刺激下通过热解或光解产生的叔胺可以固化环氧树脂。其中通过光解固化环氧树脂的机理与传统的叔胺固化机理基本相同^[9,14,16],而通过热解反应的固化机理则不同^[12-13]。胺基酰亚胺热解产生异氰酸酯和叔胺中,除叔胺可作为环氧树脂开环聚合的引发剂之外,同时生成的异氰酸酯也可与羟基或环氧基反应,并分别生成氨基甲酸酯和噁唑烷酮,它们都可作为环氧固化剂。该过程的反应式见 Scheme 9。



Scheme 9

以胺基酰亚胺作为潜伏性固化剂的体系的主要优点有:(1)贮存稳定性好,使用期长,只有在热或光等条件诱导下固化反应才会进行;(2)固化物性能优良,由于固化反应由胺基酰亚胺的热分解控制,固化反应速度相对较慢,且固化反应起始温度高于树脂的玻璃化转变温度(T_g),固化过程中内应力得到消除,使固化物具有较高的弯曲强度、冲击强度和粘接强度。研究发现大部分脂肪族胺基酰亚胺的 DSC 起始温度小于芳香族^[13]。而在对位取代的胺基苯甲酰亚胺中,苯环上对位取代基的供电子能力越强,胺基酰亚胺的活性越强^[12]。

5.2 表面活性剂

由于胺基酰亚胺为两性离子型分子,有良好的亲水性,当分子中的 R^1 (R^2, R^3) 或 R^4 为长链烷烃等亲油基时,胺基酰亚胺即可作为表面活性剂。

减阻表面活性剂(drag-reducing surfactant)主要用于冷却系统中,可通过减小湍流体系的阻力下降而节约抽吸能。其中,由于两性减阻剂易于生物降解而优于阳离子型减阻剂^[24]。由油酸或油酰氯制得的系列胺基酰亚胺可作为乙二醇-水混合物体系的低温减阻

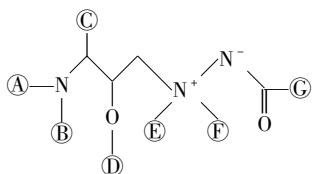
表面活性剂^[11]。在 $-5 \sim 20\text{ }^{\circ}\text{C}$, 20% 乙二醇-80% 水系中的减阻效果分别为 64% ~ 83%, 优于当时用于减阻作用的商品表面活性剂。通过甲醇醇解作用测试了该胺基酰亚胺在冷却系统中的稳定性, 表明在酸性条件下胺基酰亚胺比酯更易受甲醇醇解作用的影响。

在固体表面形成一层有序的单分子膜可改变固体的润湿、摩擦、粘接等性质。胺基酰亚胺为偶极离子, 其官能团可作为极性头与亲水性基体产生良好的相互作用。比如含长链烷基的两亲性胺基酰亚胺可用于形成单分子膜, 并由于膜的固化而使基体得到疏水性表面。当其分子两端均为长链烷烃 ($R^1 = R^2 = \text{CH}_3$, $R^3 = \text{C}_{20}\text{H}_{41}$, $R^4 = \text{C}_{19}\text{H}_{39}$) 时, 将纸张在其甲苯溶液中浸泡后, 再加热使胺基酰亚胺分解, 可以向纸基体表面引入 $-\text{CH}_2-$ 和 $-\text{CH}_3$ 等疏水基团, 从而提高纸的抗水性^[8]。

5.3 分子识别剂

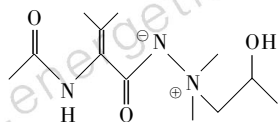
生物分子识别 (molecular recognition) 是生命科学的重要研究内容之一, 该系统建立在一些生物活性物质识别单元 (如抗体、酶等) 基础上, 其特点是专一性高、干扰少。目前生物分子识别及其相关技术以其分析的高特异性和高灵敏度、已广泛应用于临床检验、药物分析、环境评价、食品检验以及基因诊断等领域。

一种特殊的羟乙基胺基酰亚胺可以作为分子识别剂, 用于合成分离技术中的肽等排体或药理活性化合物^[17]。其骨架结构为



其中, A, B, C, E, F, G 基团中应当含有乙烯基或可进行缩聚或共聚反应的基团, 或含有大分子片断, 它们也可以互相连接。

羟乙基胺基酰亚胺与唑酮的反应产物



可作为基本结构模块, 该模块为手性, 可以用于合成能够识别生物受体、酶、遗传物质和其他手性分子, 并因此在生物制药、分离和材料科学领域有广泛前景^[10, 25-27]。

5.4 药物

研究发现, 向吡唑、噁二唑等常见药物结构中引入胍基团可提高它们的生物活性^[28-30]。很多早期文献

曾指出可由胺基酰亚胺制备各种植物生长调节剂、杀虫剂、除草剂等, 一些特殊的脂肪族的二甲基-羟乙基胺基酰亚胺具有抗菌或抗真菌活性^[4]。一些特定的二甲基-羟乙基胺基酰亚胺具有舒张血管的作用, 有一些还具有抗肿瘤活性, 甚至可作为 HIV-1 蛋白酶的抗体^[17, 31]。醇/水分配系数 P_{ow} 是评价化合物透过膜及在生物介质中累积能力的一个重要参数, 可反应其生物活性。一般药物的允许范围为 $\lg P_{ow} < 5$ 。实验测定七种芳基胺基酰亚胺在正丁醇/水中的 $\lg P_{ow}$ 为 $-0.03 \sim 1.75$ ^[9]。表明胺基酰亚胺具有较高的生物活性。

6 结论

20 世纪末以来, 随着 UDMH 在国外航天领域的应用量减小, 大量废弃 UDMH 的处理问题备受重视。国内关于废弃 UDMH 处理也是一个迫切需要解决的实际课题。而将 UDMH 转化为各种价值更高的化合物就是一条可行且高效的解决办法。国外关于胺基酰亚胺的研究已进行了近 50 年, 对其结构和性质的认识较深入, 并开展了广泛的应用研究, 但早期的文献不易获得。综合分析目前可获得的文献可以发现, 尽管胺基酰亚胺的应用范围很广泛, 但这些研究都还停留在实验室研究开发阶段, 并没有商品应用的例子。国内可在这些研究的基础上进一步探索, 结合国内实际情况开发可实用的高价值产品。

参考文献:

- [1] 王焯军, 刘祥莹, 曹小平, 等. 利用废弃液体推进剂偏二甲肼制备固体偏二甲肼的方法: 中国, 2003105634. 2 [P], 2003-10-05.
- [2] 刘祥莹, 曹小平, 张有智, 等. 利用废弃液体推进剂偏二甲肼制备表面活性剂的方法: 中国, 200410029047. 7 [P], 2004-10-02.
- [3] Mitchell A R, Coburn M D, Schmidt R D, et al. Advances in the chemical conversion of surplus energetic materials to higher value products [J]. *Thermochemical Acta*, 2002, 384: 205-217.
- [4] Baranov A B, Tsypin V G, Malin A S, et al. Nucleophilic substitution of chlorine with hydrazine and methylhydrazine in chlorinated pyridazines and pyridazones [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2004, 77(12): 1997-2000.
- [5] Smirnova T P, Badalyan A M, Yakovkina L V, et al. Composition and structure of films deposited from silyl derivatives of asymmetrical dimethylhydrazine [J]. *Inorganic Materials*, 2003, 39(2): 117-122.
- [6] Wawzonek S. Chemistry of aminimides [J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1980, 19: 338-349.
- [7] 丁立朋. 胺化酰亚胺固化的环氧树脂体系的特性及其固化机理 [J]. *热固性树脂*, 1996(4): 22-25.
DING Li-peng. Curing mechanism and properties of epoxy resin system cured with aminimide [J]. *Thermoset Resin*, 1996(4): 22-25.
- [8] Matsuzawa Y, Yokokawa S, Ishimura K. Molecular organization of

- aminimides with long-alkyl chains on water surface[J]. *Colloids and Surfaces, A: Physicochemical and Engineering Aspects*, 2002, 198 – 200: 165 – 172.
- [9] Lutsyk A, Suikov S, Bondarenko A, Pechtereva T. The octanol/water partition coefficients of aminimides [J]. *Monatshefte für Chemie*, 2003, 134: 1333 – 1339.
- [10] Hogan J C. Method of identifying chemical compounds having selected properties for a particular application; USP 7034110 B2[P], 2006 – 04 – 25.
- [11] Oba G, Coleman B E, Hart D J, et al. Synthesis of aminimides derived from oleic acid: a new family of drag-reducing surfactants[J]. *Tetrahedron*, 2006, 62: 10193 – 10201.
- [12] Lee S D, Sanda F, Endo T. Thermal latency and structure-activity relationship of aminimides in the polymerization of epoxide [J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 1997, 35: 689 – 694.
- [13] Kirino M, Sanda F, Endo T. Structure-initiator activity dependence of aminimides as thermally latent initiators in the polymerization of glycidyl phenyl ether[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 38: 3428 – 3433.
- [14] Katoge S, Yusa M. Structural effects of nitro-substituted amineimide derivatives on the photobase generation in an epoxide/thiol curing system[J]. *Journal of Photopolymer Science and Technology*, 2002, 15(1): 35 – 40.
- [15] Katogi S, Yusa M. Photobase generation from amineimide derivatives and their use for curing an epoxide/thiol system[J]. *Journal of Polymer Science. Part A, Polymer Chemistry*, 2002, 40(22): 4045 – 4052.
- [16] Katogi S, Yusa M, Shirai M, et al. Base generation by the photolysis of an amineimide with triplet-sensitizers and its use for a epoxide/thiol curing system[J]. *Chemistry Letters*, 2003, 32: 418 – 419.
- [17] Hogan J C, Casebier D, Purth P S, et al. Hydroxyethyl aminimides; USP 5892113[P], 1999 – 04 – 06.
- [18] Hogan J C, Casebier D, Purth P S, et al. Hydroxyethyl aminimides; USP 5734082[P], 1998 – 03 – 31.
- [19] Lee S D, Sanda F, Endo T. Graft polymerization of epoxide and alternating graft copolymerization of epoxide-acid anhydride onto a polystyrene backbone having an aminimide moiety [J]. *Journal of Polymer Science Part A*, 1999, 37(15): 1041 – 1048.
- [20] Hogan J C. Method of making polymers having specific properties; USP 5670480[P], 1997 – 09 – 23.
- [21] Abel M D, Malczyk K J, Micetich R G, et al. The synthesis of aminimide-containingazole antifungals [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1998, 35(1): 193 – 199.
- [22] Moon B, Han S, Kim D. Efficient synthesis of highly functionalized cyclic aminimides[J]. *Organic Letters*, 2005, 7(15): 3359 – 3361.
- [23] Lee S D, Sanda F, Endo T. A novel synthetic method of a polyurethane from an aminimide as a “latent monomer”[J]. *J Polym Sci Part A: Polym Chem*, 2000, 35(7): 1333 – 1335.
- [24] Hellsten M. Drag-reducing surfactants[J]. *Journal of Surfactants and Detergents*, 2002, 5(1): 65 – 70.
- [25] Hogan J C. Method of making polymers having specific properties; USP 5962412[P], 1999 – 10 – 09.
- [26] Hogan J C. Aminimide-containing molecules and materials as molecular recognition agents; USP 6271195 B1[P], 2001 – 08 – 07.
- [27] Hogan J C. Aminimide-containing molecules and materials as molecular recognition agents; USP 5981467[P], 1999 – 11 – 09.
- [28] Levkovskaya G G, Bozhenkov G V, Larina L I, Mirskova A N. New synthesis and properties of 3-alkyl-, 3-chloroalkyl-, 3-perfluoroalkyl-, and 3-aryl-1-methyl-(5-halo) pyrazoles from chloro (bromo) vinyl ketones and *N,N*-dimethylhydrazine [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, 38(10): 1501 – 1506.
- [29] Bozhenkov G V, Frolov Yu L, Toryashinova D S D, et al. Structure and properties of 2,2-dibromovinyl trifluoromethyl ketone[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, 39(6): 807 – 813.
- [30] Baranov A B, Tsybin V G, Malin A S, et al. Nucleophilic substitution of chlorine with hydrazine, methylhydrazine, and 1,1-dimethylhydrazine in 5-aryl-2-chloromethyl-1,3,4-oxadiazoles [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2005, 78(3): 465 – 468.
- [31] Rutenber E E, McPhee F, Kaplan A P, et al. A new class of HIV-1 protease inhibitor; the crystallographic structure, inhibition and chemical synthesis of an aminimide peptide isostere[J]. *Bioorg Med Chem*, 1996, 4(9): 1545 – 1558.

Review on Aminimide Compounds Synthesized by UDMH

LI Zheng-li, ZHANG You-zhi, WANG Xuan-jun, FAN Rui-jun

(Second Artillery Engineering University, Xi'an 710025, China)

Abstract: The main development directions of aminimide compounds synthesized by unsymmetrical dimethyl-hydrazine (UDMH) during the past decade were reviewed. The main chemical properties of aminimides, such as pyrolysis, photolysis and polymerization, were analyzed. The mechanism of pyrolysis was compared with that of photolysis. The applications of aminimides in latent curing agents, surfactants, molecular identification and drugs were summarized. Results show that the preparation and applications of aminimides are an effective approach to reclaim scrap UDMH.

Key words: organic chemistry; unsymmetrical dimethyl-hydrazine (UDMH); aminimide; latent curing agent; surfactant; molecular recognition