

文章编号:1006-9941(2009)01-0019-04

烯丙基二甲基海因的合成及表征

张丽娜, 杨荣杰

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要:为了增强复合固体推进剂中粘合剂基体与固体氧化剂之间的界面键合作用,提高推进剂的力学性能,采用盖布瑞尔(Gabriel)合成法合成了具有反应基团的海因类衍生物 3-烯丙基-5,5-二甲基海因(ADMH),反应条件为: $n(5,5\text{-二甲基海因}):n(\text{溴丙烯}):n(\text{KOH 的醇溶液})=1:1:1$,水为溶剂,温度为 65 °C,反应时间为 3 h,石油醚两次重结晶后得到结晶形态的产物,产率为 50%。通过 X 射线衍射、热分析、紫外、核磁共振、红外、质谱、元素分析和高效液相色谱对产物进行了全面的分析表征。结果表明,产物为目标物,纯度达到 99.97%,熔点 65~66 °C,初始分解温度为 168.3 °C,目标物有望在复合固体推进剂中得到较好的应用。

关键词:有机化学;盖布瑞尔(Gabriel)合成法;5,5-二甲基海因;合成

中图分类号:TJ55;O62;V512

文献标识码:A

1 引言

5,5-二甲基乙内酰脲(5,5-dimethylhydantoin, DMH;简称二甲基海因),也称为 5,5-二甲基-2,4 咪唑啉酮,是具有一定刚性骨架的杂环化合物,环较稳定,氮原子上的氢较活泼,易被取代,可由此合成 DMH 的衍生物。DMH 在聚合物材料中有较多应用^[1-3],文献[4]已经合成了 3-烯丙基 5,5-二甲基海因,及其与聚丙烯腈、醋酸乙烯酯的共聚物,该共聚物可以做抗菌剂;1,3-双羟乙基二甲基海因,用于制造高温聚酯聚酰亚胺酯,改进其抗热性、紫外稳定性等^[5]。

二甲基海因及其衍生物在复合推进剂中可以用做键合剂,以改善推进剂的力学性能。海因衍生物对硝胺类化合物有较好的键合作用^[6-7],如 1,3-双羟乙基-5,5-二甲基海因是一种性能优异的硝胺、高氯酸铵(AP)键合剂;Consaga^[7]在推进剂中加入海因类键合剂后,明显改善了推进剂的工艺性能。陈洛亮^[8]等的研究表明,海因与黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)间存在较强的氢键作用,与高氯酸铵(AP)间能发生离子键合且是以无机酸根为键合中心的。海因类键合剂加入到推进剂后,推进剂的抗张强度及拉伸破坏功提高。现在应用较多的键合剂是二羟乙基二甲基海因以及其聚合物烷氧基二甲基海因,将这类键合剂应用到复合固体推进剂中能明显提高推进剂的力学

性能。海因衍生物和三聚异氰酸酯复配物应用到复合推进剂中也取得了较好的效果:一是将两者的复配物直接应用到推进剂中,二是将两者的复配物对黑索今进行包覆^[9]。烯丙基取代的海因衍生物在推进剂中的应用至今尚无报道,本试验合成了单取代的烯丙基二甲基海因并对它的结构进行了表征,它在含能粘合剂推进剂中有望得到较好的应用。

2 实验部分

2.1 原料及仪器

2.1.1 原料

5,5-二甲基海因(DMH),化学纯,Alfa Aesar 公司;溴丙烯、水、甲醇和氢氧化钾,化学纯,北京化学试剂公司。

2.1.2 仪器

X'Pert Pro MPD 多晶 X 射线衍射仪,荷兰帕那科;X-4 数字显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司;TG209 F1,德国 Netzsch 公司;TU-1901 双光度紫外可见分光光度计,北京普析通用仪器有限责任公司;Varian mercury-plus 400 型 NMR,美国;Nicolet 6700 FT-IR(全反射法),美国热电公司;ZAB-HS 型质谱仪,英国;Elementar Vario EL(Germany)元素分析仪;P230 高压恒流泵高效液相色谱分析仪,UV230 + 紫外-可见检测器,大连依利特分析仪器有限公司。

2.2 实验

在装有机械搅拌器、回流冷凝管和温度计的三口烧瓶中加入 20 mL 甲醇、50 mL 水、5.6 g (0.1 mol)氢氧化钾、12.8 g (0.1 mol) DMH 和 8.8 mL 溴丙烯,油浴加热,温度为 65 °C,反应时间为 3 h,石油醚两次重结晶得

收稿日期:2008-05-12;修回日期:2008-09-23

作者简介:张丽娜(1981-),女,博士研究生,从事固体推进剂键合剂研究。e-mail:zhang3@bit.edu.cn

通讯联系人:杨荣杰(1962-),男,教授,e-mail:yrj@bit.edu.cn

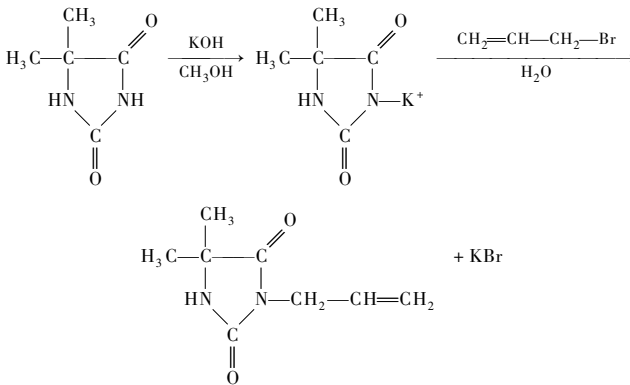
到产物,产率为50%。

3 结果分析

3.1 ADMH的合成机理

在二酮(—C—C—C—)结构中,C上的H受两个羰基的影响具有亲核的性质,容易被取代^[10],酰亚胺

(—C—N—C—)与上述二酮结构类似,N上的H也比较活泼,能与碱金属成盐,具有亲核的性质。ADMH的合成即是DMH与KOH的醇溶液反应生成钾盐离子,钾盐离子再与溴丙烯反应脱掉KBr生成三位取代的海因,其机理见Scheme 1。



3.2 ADMH的结构表征

3.2.1 X射线衍射分析

图1为ADMH的XRD谱图。由图1可知,ADMH是结晶形态的物质。

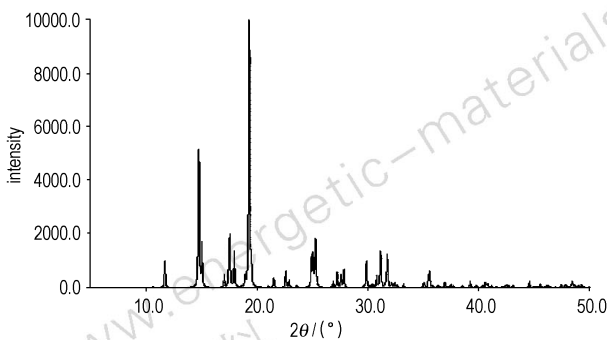


图1 ADMH的X射线衍射图

Fig. 1 XRD spectra of 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin (ADMH)

3.2.2 熔点测定

取少量ADMH放到载玻片上,升温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,熔点测量仪测得其熔点为 $65\sim 66\text{ }^\circ\text{C}$ 。

ADMH的TG-DTA的分析条件为:样品重量约

2.2 mg ,从 $30\sim 40\text{ }^\circ\text{C}$ 升温速率为 $1\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,从 $40\sim 450\text{ }^\circ\text{C}$ 升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$;气体氛围, N_2 ;气体流速, $100\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 。在测定过程中,当温度升高到 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 后已经基本分解完全,图2是ADMH从 $30\text{ }^\circ\text{C}$ 到 $230\text{ }^\circ\text{C}$ 的TG-DTA曲线图。由ADMH的DTA曲线可知其熔点为 $66.8\text{ }^\circ\text{C}$,TG曲线显示初始分解温度为 $168.3\text{ }^\circ\text{C}$ 。文献[4]报道的ADMH的熔点为 $74\sim 75\text{ }^\circ\text{C}$ 。

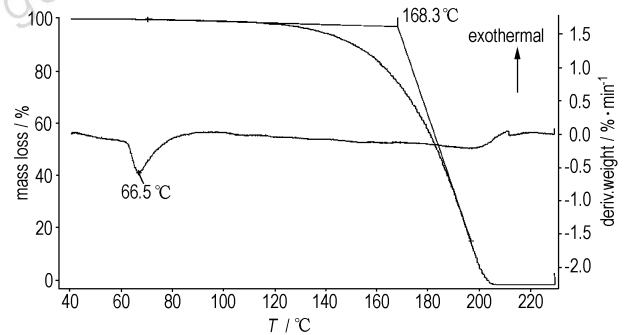


图2 ADMH的TG-DTA图

Fig. 2 TG-DTA curves of ADMH

3.2.3 紫外分析

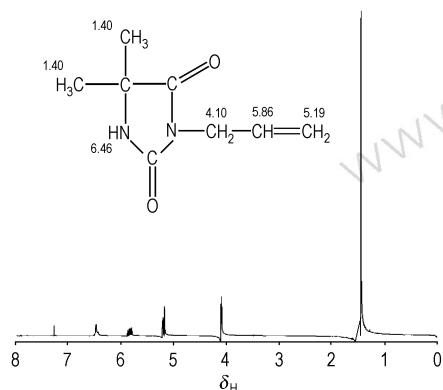
用 CHCl_3 做溶剂,ADMH的紫外最大吸收波长为 230 nm 。即 $\lambda_{\text{max}}^{\text{CHCl}_3} = 230\text{ nm}$ 。

3.2.4 核磁共振谱图分析

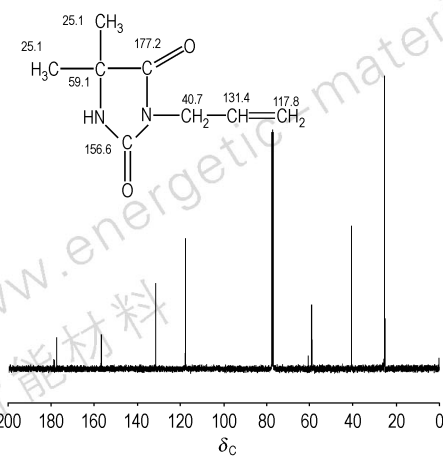
TMS内标, CDCl_3 为溶剂,图3为ADMH的 ^1H NMR图。图3中 $\delta 7.26$ 为溶剂 $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ 峰;由积分面积可知谱图中峰强比(从低场到高场)为 $1:1:2:2:6$,其加和为12,与ADMH结构式中12个氢一致。 $\delta 1.4$ 附近为甲基单峰,所代表的质子数为6,说明有两个甲基; $\delta 4.1$ 附近为与N相连的亚甲基峰,被邻接的次甲基裂分为双重峰,所代表的质子数为2; $\delta 5.2$ 附近为端烯烃亚甲基峰,也被邻接的次甲基裂分为双重峰,所代表的质子数为2; $\delta 5.9$ 附近为烯烃次甲基峰,被相邻的两个亚甲基裂分为九重峰,所代表的质子数为1; $\delta 6.46$ 为与N相连的质子峰,所代表的质子数为1。表1为 ^1H NMR实验数据与文献[4]数据比较。

TMS内标, CDCl_3 为溶剂,图4为ADMH的 ^{13}C NMR图。图4中 $\delta 77.5$ 附近为溶剂 $\text{CHCl}_3\text{-d}_1$ 的三重峰,除溶剂峰外谱图中显示了7个峰,说明ADMH结构式中两个 CH_3 是等价的。 $0\sim 100$ 之间主要为各种 sp^3 杂化碳原子的共振吸收区, $\delta 25.2$ 附近的峰为甲基峰,积分面积为其他峰积分面积的两倍,两个甲基的化学位移一致,与谱图中出现7个峰吻合; $\delta 40.7$ 为饱和亚甲基峰; $100\sim 160$ 之间主要为各种 sp^2 杂化碳原子(除羰基碳)的共振吸收区, $\delta 117.8$ 为端烯烃亚甲基峰; $\delta 131.4$ 为端烯

烃次甲基峰; 160 ~ 190 之间主要为羧酸、酯、酞和酰胺的羰基碳吸收区, 电负性基团会使邻近¹³C 核去屏蔽, 基团电负性越强, 去屏蔽效应越大, 羰基与两个 N 相连时去屏蔽效应更大, 所以羰基移向更高场, 即 δ 156.6 为二号羰基碳峰, δ 177.2 为四号羰基碳峰, 由各个 H 和 C 的谱峰归属进一步验证了 ADMH 的结构。

图 3 ADMH 的¹H NMRFig. 3 ¹H NMR of ADMH表 1 ¹H NMR 实验数据与文献 [4] 比较Table 1 ¹H NMR comparison of experimental data and Reference [4]

solvent	this work	Reference [4]
	CDCl ₃ -d ₁	DMSO-d ₆
CH ₃ (δ)	1.4 (6H, s)	1.29 (6H, s)
N-CH ₂ (δ)	4.1 (2H, d)	3.94 (2H, d)
=CH (δ)	5.9 (1H, m)	4.99 - 5.12 (1H, m)
=CH ₂ (δ)	5.2 (2H, d)	5.73 - 5.86 (2H, m)
NH (δ)	6.46 (1H, s)	8.33 (1H, s)

图 4 ADMH 的¹³C NMRFig. 4 ¹³C NMR of ADMH

3.2.5 红外谱图分析

图 5 为 DMH 和 ADMH 的红外谱图。由图 5 可以看出, 1776 cm⁻¹ 附近的羰基吸收峰在两张谱图上几乎没有变化。DMH 谱图中在 1739 cm⁻¹ 和 1710 cm⁻¹ 处为羰基的双肩峰, 在 ADMH 中此峰向低波数位移到 1694 cm⁻¹ 且变为尖峰; ADMH 谱图中在 1080 cm⁻¹ 处出现了 C-N 的伸缩振动吸收峰, 1644 cm⁻¹ 处出现了 C=C 的伸缩振动吸收峰, 906, 993 cm⁻¹ 处出现了 =CH₂ 的面外弯曲振动吸收峰。

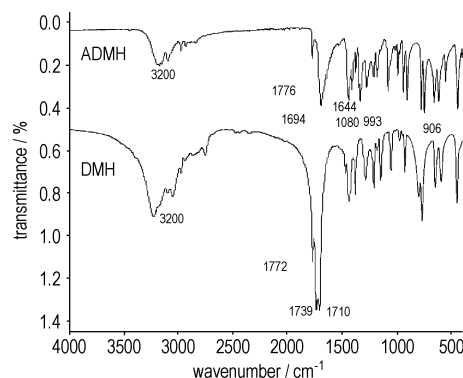


图 5 DMH 和 ADMH 的红外谱图

Fig. 5 FT-IR of DMH and ADMH

3.2.6 质谱分析

质谱条件: 电离的电子能量为 70 eV, 气体接口为石英毛细管, 进样压力为 1000 mbar, 毛细管工作温度为 200 °C, ADMH 的质谱图如图 6 所示。由图 6 可知分子离子峰为 m/z 168, 分子离子峰失去一个甲基得到碎片离子 m/z 153, 失去 CO 形成 m/z 125 碎片离子峰, 随后又失去 -CH₂CH=CH₂ 形成碎片离子峰 m/z 84; 分子离子峰直接失去 CO 形成碎片离子峰 m/z 140; 分子离子峰重排得到碎片 H₂NC(CH₃)₂ m/z 58; 分子离子峰失去 C₅H₆N₂O₂ 得到碎片离子峰 (CH₃)₂CH m/z 42。

3.2.7 元素分析

ADMH 元素测量值为 C 56.03, H 6.99, N 17.25, 理论计算值为 C 57.13, H 7.19, N 16.66, 测量值与理论值基本一致。

3.2.8 高效液相色谱分析

材料: Hyper ODS2 C18, 流速: 1.0 mL · min⁻¹, 流动相: H₂O, 压力: 40.0 MPa, 柱长: 250 mm, 检测器: UV 230 nm, 柱径: 4.6 mm, 进样量: 10 μ L。

高效液相色谱分析详细数据见表 2, ADMH 纯度为 99.97%。

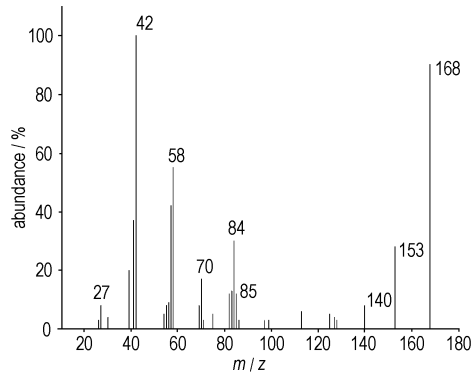


图6 ADMH的MS谱图

Fig. 6 MS of ADMH

表2 ADMH的高效液相色谱数据

Table 2 HPLC of ADMH

	1	2
retain time/min	1.89	23.86
peak height/mV	1.58	383.91
peak area/mV · s ⁻¹	9.78	40148.30
ratio of area/%	0.0243	99.9757
chromatographic resolution	0.00	14.23

4 结论

用盖布瑞尔(Gabriel)合成法合成了3-烯丙基-5,5-二甲基海因,纯度为99.97%,熔点为65~66℃,紫外特征吸收峰在230nm,用¹HNMR、¹³CNMR、FT-IR和MS等确认了其化学结构。硝胺化合物如黑索今(RDX)、奥克托今(HMX)能与二甲基海因形成络合物,目标物有望在复合固体推进剂中得到较好的应用。

参考文献:

[1] Park S H, Bose A K. Synthesis and conformational studies on 3-o-tolylhydantoins by NMR and molecular modeling: dipole- π attractions in peptides and proteins[J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 2001, 74(10): 1917-1925.

[2] Murakami T, Shek E, Pop E, et al. Improved anticonvulsant activity of phenytoin by a redox brain delivery system II: stability in buffers and biological materials [J]. *European Journal of Pharmaceutical Sciences*, 1989, 78(9): 732-737.

[3] WANG Liu-yang, XIE Juan, GU Li-xia, et al. Preparation of antimicrobial polyacrylonitrile fibers: blending with polyacrylonitrile-co-3-allyl-5,5-dimethylhydantoin [J]. *Polymer Bulletin*, 2006, 56: 247-256.

[4] SUN Yu-yu, SUN Gang. Novel regenerable N-halamine polymeric biocides. I. synthesis, characterization, and antibacterial activity of hydantoin-containing polymers [J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2001, 80: 2460-2467.

[5] Gordanas U, Abdulbaseta K. Synthesis and investigation of solvent effects on the ultraviolet absorption spectra of 1,3-bis-substituted-5,5-dimethylhydantoins [J]. *Journal of the Serbian Chemical Society*, 2003, 68(10): 699-706.

[6] John P C, Waldorf M. Dimethyl hydantoin bonding agent in solid propellants: USP 4214928 [P], 1980.

[7] John P C, Waldorf M. Bonding agent for composite propellant: USP 4944815 [P], 1990.

[8] 陈洛亮,侯玉清,张数华. NEPE推进剂用键合剂的合成及初步应用研究[J]. *北京理工大学学报*, 1992, 12(S1): 22-29
CHEN Luo-liang, HOU Yu-qing, ZHANG Shu-hua. The synthesis and preliminary application of bonding agent for NEPE propellant [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1992, 12(S1): 22-29.

[9] 李江存,焦清介,任慧,等. 海因/三嗪类复合键合剂包覆黑索今的研究[J]. *含能材料*, 2008, 16(1): 56-59.
LI Jiang-cun, JIAO Qing-jie, REN Hui, et al. RDX coated with hydantoin/triazines composite bonding agent [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(1): 56-59.

[10] 蔡华强,舒远杰,黄辉,等. 2-取代-5,5-二硝基嘧啶-4,6-二酮的合成和反应[J]. *有机化学*, 2005, 6(25): 705-711.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, HUANG Hui, et al. Synthesis and reactions of 2-substituted-1,4,5,6-tetrahydro-5,5-gem-dinitropyrimidine-4,6-diones [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2005, 6(25): 705-711.

Synthesis and Characterization of 3-Allyl-5,5-dimethylhydantoin

ZHANG Li-na, YANG Rong-jie

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Bonding agent is functional component to improve mechanical properties of solid propellant. A new bonding agent, 3-allyl-5,5-dimethylhydantoin (ADMH) was synthesized by the Gabriel method. The condition of the reaction was $n(\text{DMH}) : n(\text{allylbromine}) : n(\text{methyl alcohol solvent of KOH}) = 1 : 1 : 1$, and water was used as solvent. The yield of ADMH is 50% and its purity is 99.97%. Chemical structure of ADMH was identified by TG-DTA, UV, NMR, FT-IR and MS etc. Melting point of ADMH is 65-66℃ and its decomposition temperature is 168.3℃.

Key words: organic chemistry; Gabriel; 5,5-dimethylhydantoin; synthesis