

文章编号: 1006-9941(2009)04-0478-04

偏二甲胍制备低熔点胺基酰亚胺的实验研究

张有智, 李正莉, 王焯军

(第二炮兵工程学院, 陕西 西安 710025)

摘要:为了解决报废偏二甲胍再利用问题,使偏二甲胍经烷基化、酰基化、脱氢,合成了八种具有较低熔点的饱和脂肪族胺基酰亚胺化合物。研究了胺基酰亚胺的结构、熔点和热分解温度。红外分析表明,酰亚胺基团 N⁻上的 LP 与酰基 π 轨道产生共轭效应,形成两个共振结构 N=C—O⁻ 和 N⁻—C=O。酰基上的取代烷基给电诱导能力的强弱对酰亚胺基团这两个共振结构的特征吸收峰位置有明显影响,给电诱导能力越弱,则 N=C—O⁻ 和 N⁻—C=O 红外吸收的频率越高。动态 DSC 分析表明,胺基碳链对饱和脂肪族胺基酰亚胺热分解活性的影响不明显,而延长酰基碳链可显著提高热分解活性。

关键词:应用化学;偏二甲胍(UDMH);胺基酰亚胺;合成;性能

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.025

1 引 言

随着火箭发动机转型及贮存使用中产生的废气、废液,大量的液体推进剂偏二甲胍(UDMH)急需处理,由于其易燃、易爆、高毒性等性质,对于报废 UDMH 的处理问题备受国内外关注,其中合成胺基酰亚胺是报废 UDMH 再利用的重要途径之一。胺基酰亚胺类化合物分子中含有 —C(=O)N⁻N⁺ 官能团,为两性离子结构,性质非常独特^[1]。胺基酰亚胺受热可分解为异氰酸酯和叔胺,早期研究中曾将其作为制备聚氨酯或聚异氰酸酯的原料^[2]。但近 20 年来,美、俄(前苏联)、日等国的研究表明,胺基酰亚胺在潜伏性固化剂^[3-5]、表面活性剂^[6]、分子识别剂^[7]以及药物合成^[8]等领域都具有广阔的应用前景。国内尚未见有关胺基酰亚胺合成方面的研究报道。本文以偏二甲胍为先导结构,以卤代烷为烷基化剂,以酰氯为酰基化剂,合成了八种饱和脂肪族胺基酰亚胺。并采用 FTIR、¹H NMR、DSC 等研究了胺基酰亚胺的结构、熔点、热分解温度。

2 实验部分

2.1 主要原料及仪器

溴代十二烷,溴代十四烷,溴代十六烷,溴代十八烷,分析纯试剂;乙酰氯,戊酰氯,分析纯试剂,使用前蒸馏并弃去前 10% 和后 10% 馏分;偏二甲胍,纯度大于 98%。

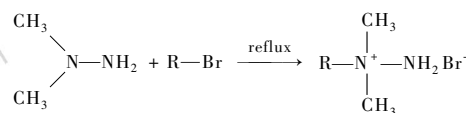
AVANCE II 型 500 MHz 超导核磁共振波谱仪,

Bruker 公司; Vario EL III 型元素分析仪, ELEMENTAR 公司; Nexus 型傅立叶变换红外光谱仪, Nicolet 公司; DSC822e 型差示扫描量热仪, Mettler-Toledo 公司。

2.2 胺基酰亚胺的合成

(1) 1,1-二甲基-1-烷基胍溴盐

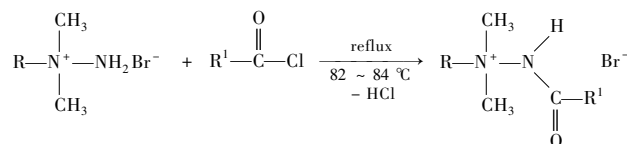
0.1 mol 溴代烷与 0.11 mol 偏二甲胍溶于 100 mL 四氢呋喃中,35 ~ 40 °C 搅拌回流 2 h,然后 8 ~ 10 °C 密闭放置 48 h,减压抽滤,固体用石油醚洗涤,干燥得白色固体,产率 83.2% ~ 95.7%。反应式为



其中, R = C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, C₁₆H₃₃, C₁₈H₃₇。

(2) 1,1-二甲基-1-烷基-2-酰胍溴盐

将 0.05 mol 1,1-二甲基-1-烷基胍溴盐、0.06 mol 经蒸馏的酰氯加入 100 mL 无水甲苯中,82 ~ 84 °C 回流反应 2 h。减压蒸馏除去溶剂,乙酸乙酯重结晶,减压快速抽滤,干燥得到白色固体,产率 70.2% ~ 82.5%。反应式为



其中, R = C₁₂H₂₅, C₁₄H₂₉, C₁₆H₃₃, C₁₈H₃₇; R¹ = CH₃, C₄H₉。

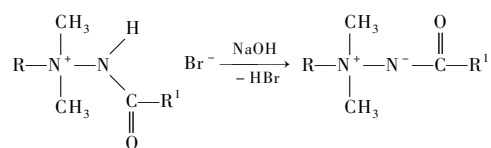
(3) 1,1-二甲基-1-烷基胺-2-酰亚胺

1,1-二甲基-1-烷基-2-酰基胍溴盐 0.04 mol 加入 3 mol · L⁻¹ 的氢氧化钠溶液(100 mL)中,搅拌 2 h,然后加入 50 mL 氯仿剧烈搅拌 10 min,置分液漏斗静置 2 h,取下层液体,减压蒸馏除去氯仿,乙酸乙酯重结晶,减压快速

收稿日期:2008-12-02;修回日期:2009-03-12

作者简介:张有智(1970-),男,硕士,副教授,研究方向为特种燃料检测与防护。e-mail:rainvvv@163.com

抽滤,干燥得白色固体,产率 68.9% ~ 80.3%。反应式为



其中, $\text{R} = \text{C}_{12}\text{H}_{25}, \text{C}_{14}\text{H}_{29}, \text{C}_{16}\text{H}_{33}, \text{C}_{18}\text{H}_{37}$; $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{C}_4\text{H}_9$ 。

2.3 胺基酰亚胺的结构与性能研究

产物经乙酸乙酯重结晶三次并充分干燥。KBr 压片,采集其红外光谱。 CDCl_3 为溶剂采集其 ^1H NMR。动态 DSC 研究其熔点和热分解温度。DSC 实验前,用高纯钢(99.999%)校正温度轴和能量轴,所有 DSC 实验均采用密闭的 40 μL 标准铝坩埚。

3 结果与讨论

3.1 结构鉴定

3.1.1 红外光谱分析

国外研究表明^[9-10],胺基酰亚胺有两个红外特征吸收,其一在 1650 ~ 1700 cm^{-1} ,另一个在 1560 ~ 1590 cm^{-1} 。八种胺基酰亚胺的特征红外吸收峰见表 1。

从 1,1-二甲基-1-烷基胺-2-酰亚胺的 FTIR 数据可以看出,当酰基化试剂相同时,卤代烷碳链长短对胺基酰亚胺两个特征吸收峰的位置并无明显影响。但是改变酰基化试剂时,这两个特征吸收峰的位置、吸收强度有显著改变。1,1-二甲基-1-烷基胺-2-乙酰亚胺中峰 1 出现在 1690 ~ 1692 cm^{-1} 之间,峰 2 出现在 1582 ~ 1586 cm^{-1} 之间。而 1,1-二甲基-1-烷基胺-2-戊酰亚胺中的峰 1 出现在 1660 ~ 1671 cm^{-1} 之间,峰 2 出现

在 1574 ~ 1575 cm^{-1} 之间。即 1,1-二甲基-1-烷基胺-2-乙酰亚胺的峰 1 比 1,1-二甲基-1-烷基胺-2-戊酰亚胺的峰 1 约高 7 ~ 12 cm^{-1} ,而峰 2 则高 19 ~ 32 cm^{-1} 。这是因为:在胺基酰亚胺分子中, N^- 上 p 轨道含有孤对电子,而 $\text{C}=\text{O}$ 为良好的电子受体,因此 N^- 上的 LP 很容易转移到 $\text{C}=\text{O}$ 的 π 轨道产生共轭效应,从而形成如图 1 所示的两个能量相当的 Lewis 结构的共振杂化,在红外光谱中出现两个特征吸收峰。峰 1 对应酰亚胺基团的共振结构 $\text{N}^--\text{C}=\text{O}$,峰 2 对应 $\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$ 。类似的酰胺中也存在这样的共轭效应^[11]。

同时,酰亚胺基团还受到烷基的诱导效应,因此,所表现出的电子效应的最终结果是共轭效应和诱导效应的总和。烷基的给电诱导能力可由相应的饱和脂肪酸的电离常数或 pK_a 所反映,饱和脂肪酸的电离常数越大或 pK_a 越小,烷基的给电诱导能力越弱^[12]。而乙酸的 pK_a 为 4.75,正戊酸的 pK_a 为 4.82^[13],因此可以认为甲基的给电诱导能力小于丁基的给电诱导能力,甲基对酰亚胺基团产生的诱导作用就小,酰亚胺基团中 N^- 和 $\text{C}=\text{O}$ 之间共轭效应的表现就明显,所以胺基乙酰亚胺中酰亚胺基团的共振结构 $\text{N}^--\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$ 比胺基戊酰亚胺中相应的共振结构 $\text{N}^--\text{C}=\text{O}$ 、 $\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$ 更稳定,从而使胺基乙酰亚胺中两个共振结构 $\text{N}=\text{C}-\text{O}^-$ 和 $\text{N}^--\text{C}=\text{O}$ 的红外吸收移向高频。

3.1.2 核磁共振波谱分析

八种胺基酰亚胺 ^1H NMR(500 MHz, CDCl_3) 数据见表 1。

3.1.3 元素分析

八种胺基酰亚胺 C、H、N 分析结果见表 2。

表 1 八种胺基酰亚胺的 IR 峰位和 ^1H NMR 数据

Table 1 IR peak positions and ^1H NMR data of eight aminimides

aminimide	IR peak position/ cm^{-1}		δ
	peak 1	peak 2	
1,1-dimethyl-1-dodecylamine-2-acetylimide	1692	1586	3.290 ~ 3.648(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 1.831(s, 3H, $-\text{COCH}_3$), 1.257 ~ 1.728(m, 20H, $-(\text{CH}_2)_{10}-$), 0.868 ~ 0.895(t, 3H, $-\text{CH}_3$)
1,1-dimethyl-1-tetradecylamine-2-acetylimide	1692	1585	3.287 ~ 3.656(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 1.828(s, 3H, $-\text{COCH}_3$), 1.255 ~ 1.750(m, 24H, $-(\text{CH}_2)_{12}-$), 0.867 ~ 0.895(t, 3H, $-\text{CH}_3$)
1,1-dimethyl-1-cetylamine-2-acetylimide	1690	1582	3.290 ~ 3.657(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 1.831(s, 3H, $-\text{COCH}_3$), 1.255 ~ 1.727(m, 28H, $-(\text{CH}_2)_{14}-$), 0.867 ~ 0.894(t, 3H, $-\text{CH}_3$)
1,1-dimethyl-1-octadecylamine-2-acetylimide	1691	1585	3.289 ~ 3.657(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 1.830(s, 3H, $-\text{COCH}_3$), 1.254 ~ 1.718(m, 32H, $-(\text{CH}_2)_{16}-$), 0.866 ~ 0.894(t, 3H, $-\text{CH}_3$)
1,1-dimethyl-1-dodecylamine-2-valerylimide	1671	1574	3.275 ~ 3.670(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 2.018 ~ 2.037(t, 2H, $-\text{COCH}_2-$), 1.253 ~ 1.712(m, 24H, $-(\text{CH}_2)_{10}-$, $-(\text{CH}_2)_2-$), 0.870 ~ 0.922(m, 6H, 2($-\text{CH}_3$))
1,1-dimethyl-1-tetradecylamine-2-valerylimide	1661	1575	3.275 ~ 3.666(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 2.019 ~ 2.039(t, 2H, $-\text{COCH}_2-$), 1.254 ~ 1.710(m, 28H, $-(\text{CH}_2)_{12}-$, $-(\text{CH}_2)_2-$), 0.873 ~ 0.921(m, 6H, 2($-\text{CH}_3$))
1,1-dimethyl-1-cetylamine-2-valerylimide	1661	1575	3.277 ~ 3.662(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 2.023 ~ 2.052(t, 2H, $-\text{COCH}_2-$), 1.253 ~ 1.711(m, 32H, $-(\text{CH}_2)_{14}-$, $-(\text{CH}_2)_2-$), 0.873 ~ 0.922(m, 6H, 2($-\text{CH}_3$))
1,1-dimethyl-1-octadecylamine-2-valerylimide	1660	1574	3.285 ~ 3.672(m, 8H, $-\text{CH}_2\text{N}^+(\text{CH}_3)_2-$), 2.033 ~ 2.063(t, 2H, $-\text{COCH}_2-$), 1.253 ~ 1.713(m, 36H, $-(\text{CH}_2)_{16}-$, $-(\text{CH}_2)_2-$), 0.873 ~ 0.945(m, 6H, 2($-\text{CH}_3$))

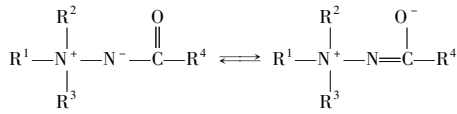


图1 胺基酰亚胺的共振结构

Fig. 1 The resonance structure of aminimide

表2 八种胺基酰亚胺的元素分析结果

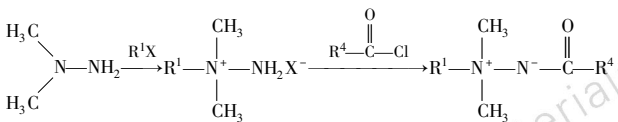
Table 2 Elemental analysis of eight aminimides

aminimide	calculated/%			found/%		
	C	H	N	C	H	N
1,1-dimethyl-1-dodecylamine-2-acetyl-imide	71.11	12.59	10.37	70.86	12.32	10.19
1,1-dimethyl-1-tetradecylamine-2-acetyl-imide	72.48	12.75	9.40	71.90	12.51	9.49
1,1-dimethyl-1-cetylamine-2-acetyl-imide	73.62	12.88	8.59	72.99	12.68	8.45
1,1-dimethyl-1-octadecylamine-2-acetyl-imide	74.58	12.99	7.91	74.49	12.73	7.73
1,1-dimethyl-1-dodecylamine-2-valeryl-imide	73.08	12.82	8.97	72.63	12.64	8.82
1,1-dimethyl-1-tetradecylamine-2-valeryl-imide	74.11	12.94	8.24	73.82	12.70	7.99
1,1-dimethyl-1-cetylamine-2-valeryl-imide	75.00	13.04	7.61	74.37	12.88	7.46
1,1-dimethyl-1-octadecylamine-2-valeryl-imide	75.76	13.13	7.07	75.31	12.91	6.88

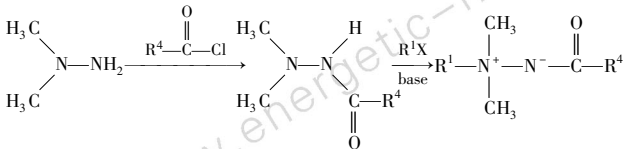
3.2 合成途径分析

以偏二甲肼为先导结构制备胺基酰亚胺,合成途径可归纳为以下2种。

(1) 先烷基化、后酰基化、再脱氢



(2) 先酰基化、后烷基化、再脱氢



途径(1)、途径(2)本质上并无差别,但从实验条件及实验结果来看,显然途径(1)要比途径(2)优越,主要体现在反应条件温和、容易控制、产物产率高。这是因为UDMH若首先进行酰基化,由于UDMH和酰氯等酰基化试剂活性都很高,反应非常激烈,因此必须采用冰水浴等措施降低反应速率,并且生成的酰肼提取、提纯比较麻烦。

UDMH经烷基化、酰基化、脱氢合成饱和脂肪族胺基酰亚胺,烷基化试剂一般为卤代烷,酰基化试剂一般为羧酸、酰氯、酸酐等。理论上,羧酸也可以作为酰

基化试剂,但羧酸与UDMH反应首先生成羧酸盐,羧酸盐分子内脱水方可生成酰肼。酸酐作为酰基化试剂时,在生成酰肼的同时也生成相应的羧酸,积聚在反应器内不易排出,降低酰基化程度,而必须使用缚酸剂,如三乙胺等。酰氯作为酰基化试剂时,由于生成HCl,常温常压下为气体,且在苯、甲苯等溶剂中溶解度很小,因此,较高温度、充分搅拌可以使之排出,既不影响酰基化进程,也可以不使用缚酸剂。

3.3 性能表征

3.3.1 熔点及热分解温度

以升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围 $-10\sim 350\text{ }^\circ\text{C}$ 对各胺基酰亚胺进行动态DSC扫描,得熔点峰的初始温度 $T_{m,i}$ 、峰值温度 $T_{m,p}$,热分解峰的初始温度 $T_{d,i}$ 、峰值温度 $T_{d,p}$ 和结束温度 $T_{d,f}$ (结果见表3)。由表3可知,所合成的八种胺基酰亚胺均具有较低的熔点。胺基戊酰亚胺的熔点比相应的胺基乙酰亚胺的熔点低 $15\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$ 。在胺基乙酰亚胺或胺基戊酰亚胺中,熔点随着胺基上取代烷基碳链的延长而迅速升高。

表3 八种胺基酰亚胺的熔点和热分解温度

Table 3 Melting point and thermal decomposition temperature of eight aminimides

compounds	melting point / $^\circ\text{C}$		thermal decomposition temperature/ $^\circ\text{C}$		
	$T_{m,i}$	$T_{m,p}$	$T_{d,i}$	$T_{d,p}$	$T_{d,f}$
1,1-dimethyl-1-dodecylamine-2-acetyl-imide	39.30	40.81	188.42	209.74	219.85
1,1-dimethyl-1-tetradecylamine-2-acetyl-imide	49.04	50.84	188.89	210.01	221.49
1,1-dimethyl-1-cetylamine-2-acetyl-imide	56.60	58.55	189.37	211.31	226.36
1,1-dimethyl-1-octadecylamine-2-acetyl-imide	64.55	66.02	189.00	211.89	227.28
1,1-dimethyl-1-dodecylamine-2-valeryl-imide	20.09	22.45	173.27	189.19	200.08
1,1-dimethyl-1-tetradecylamine-2-valeryl-imide	31.35	33.45	173.47	189.26	199.21
1,1-dimethyl-1-cetylamine-2-valeryl-imide	41.36	43.87	174.82	189.95	201.96
1,1-dimethyl-1-octadecylamine-2-valeryl-imide	49.85	52.90	174.90	192.61	204.66

由表3可知,胺基乙酰亚胺的热分解温度明显高于相应的胺基戊酰亚胺,其分解反应的初始温度 $T_{d,i}$ 高于相应的胺基戊酰亚胺约 $15\text{ }^\circ\text{C}$,分解反应的峰值温度 $T_{d,p}$ 高于相应的胺基戊酰亚胺约 $20\text{ }^\circ\text{C}$ 。而在各种胺基乙酰亚胺或胺基戊酰亚胺中, $T_{d,p}$ 随着胺基上取代烷基碳链的延长而表现出下降趋势,但下降的程度不大。表

明在饱和脂肪族胺基酰亚胺中, 酰基上的取代烷基比胺基上的取代烷基对化合物热稳定性的影响更显著。

3.3.2 胺基酰亚胺的其他性质

上述八种胺基酰亚胺易溶于无水乙醇、异丙醇等极性有机溶剂, 在乙酸乙酯、石油醚、苯等弱极性或非极性溶剂中也有一定的溶解能力。在水中的溶解性随着胺基中烷基碳链的增长而减小。

4 结 论

(1) 以 UDMH 为先导结构, 合成了八种具有低熔点(20 ~ 66 °C)、高分解温度(172 ~ 190 °C)的饱和脂肪族胺基酰亚胺, 反应具有条件温和、产率高、产物易于提纯等优点。

(2) 胺基酰亚胺分子中酰亚胺基团 N^- 上的 LP 与酰基 π 轨道产生共轭效应, 形成两个共振结构 $N=C-O^-$ 和 $N^-—C=O$ 。酰基上的取代烷基给电诱导能力越弱, 则 $N=C-O^-$ 和 $N^-—C=O$ 红外吸收的频率越高。

(3) 胺基碳链对分子热分解活性的影响不明显, 而延长酰基碳链可显著提高分子的热分解活性。

参考文献:

- [1] Wawzonek S. Chemistry of aminimides[J]. *Ind Eng Chem Prod Res Dev*, 1980, 19: 338 - 349.
- [2] Lee S D, Sanda F, Endo T. A novel synthetic method of a polyurethane from an aminimide as a "latent monomer" [J]. *Journal of Polymer Science, Part A: Polymer Chemistry*, 2000, 35(7): 1333 - 1335.
- [3] 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.
- [4] Katogi 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.
- [5] Kim M S, Lee S B, Lee K W, et al. Hydrazinium salts as thermally latent initiators in the polymerization of glycidyl phenyl ether[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2005, 95(6): 1439 - 1442.
- [6] 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.
- [7] Hogan J C. Aminimide-containing molecules and materials as molecular recognition agents: USP 6271195B1[P], 2001 - 08 - 07.
- [8] 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.
- [9] 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.
- [10] Abel M D, Malczyk K J, Micetich R G, et al. The synthesis of aminimide-containing azole antifungals[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1998, 35(1): 193 - 199.
- [11] 宋纪蓉, 任莹辉, 黄洁, 等. 4-(1,2,4-三唑-5-酮-4-基)-3-硫代脲酸乙酯的合成、晶体结构及理论计算[J]. *化学学报*, 2006, 64(13): 1334 - 1340.
SONG Ji-rong, REN Ying-hui, HUANG Jie, et al. Synthesis, crystal structure and theoretical calculation of 4-(1,2,4-triazole-5-one-4-yl)-3-thiourea carboxylic acid ethyl ester[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(13): 1334 - 1340.
- [12] 邢其毅, 徐瑞秋, 周政. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980: 422.
- [13] 汪小兰. 有机化学[M]. 第2版. 北京: 高等教育出版社, 1990: 138.

Preparation of Low Melting Points Aminimide from Unsymmetrical Dimethylhydrazine

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

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

Abstract: Aiming at the problem of recycling scraps unsymmetrical dimethylhydrazine(UDMH), eight saturated aliphatic aminimides with low melting points were synthesized after UDMH was alkylated, acidylated and dehydrogenated. The structures, melting points and pyrolysis activities of aminimides were studied. FTIR spectra show that the resonance structure $N=C-O^-$ and $N^-—C=O$ is formed resulting from delocalization of the electron pair in the p -orbital of the imide nitrogen with the π -orbital of the carbonyl. The positions of the characteristic absorption peak frequencies of the two resonance structures are influenced obviously by the inductive effect of the substituent in carbonyl. The carbonyl substituent with a weaker inductive effects cause the IR absorption peak to shift toward higher frequencies. Dynamic DSC results show that the carbochain of amine group presents a little effect on the pyrolysis activities of aminimide among the aliphatic saturated aminimides. The aminimide with a longer carbonyl carbochain presents higher pyrolysis activity.

Key words: applied chemistry; unsymmetrical dimethylhydrazine(UDMH); aminimide; synthesis; property