

文章编号: 1006-9941(2011)03-0269-03

新法合成 5-氨基四唑

胡 奂, 杨红伟, 程广斌, 吕春绪

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以氨基胍硝酸盐为原料, 重氮化后, 调节反应溶液至弱碱性, 加热分子内环化得到 5-氨基四唑, 并采用红外光谱、核磁共振光谱、质谱等方法, 进行了结构表征。探讨了 5-氨基四唑合成反应机理, 考察了环化反应溶液酸碱性、反应温度及反应时间等关键因素对反应的影响, 获得适宜反应条件为: 重氮化反应 pH = 2 ~ 3、温度为 20 ~ 30 °C、时间为 0.5 h, 环化反应溶液 pH = 8 ~ 9, 温度为 85 ~ 90 °C, 反应 3.5 h, 5-氨基四唑的收率达 77.2%。

关键词: 有机化学; 5-氨基四唑; 重氮化; 分子内环化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.006

1 引言

四唑环的平面结构、高含氮量及较高密度使其高温分解或爆炸时释放出足够多的能量和气体, 因此四唑衍生物具有优良的爆炸性能, 同时爆炸产物多为气体, 降低了意外事故发生的可能性。四唑衍生物的物理和爆炸性能可通过改变四唑环上的取代基进行修饰。目前研究最多的四唑类高氮含能材料主要是以四唑环(1H-四唑)为母体的有机含能金属盐、非金属盐及配合物, 包括单四唑、联四唑和偶氮四唑三大类。常用的传统含能材料的能量和安全性能是对立、矛盾的, 而四唑类含能材料不仅能量较高而且感度较低。

5-氨基四唑首次被 Thiele^[1] 于 100 多年前发现, 其含氮量高达 82.3%, 分子中含有多个高能 N—N 键、C—N 键和更大的环张力, 同时不含硝基, 感度较低, 热稳定性好, 且燃烧产物多为环境友好的 N₂^[2], 因此成为含能材料领域中的新宠。多年来, 叠氮化物被普遍用于安全气囊等产气装置, 但伴随着环境问题日益严重, 开发新的安全的无污染的气体发生剂迫在眉睫, 5-氨基四唑及其衍生物无疑再次成为焦点^[9]。此外, 在生物医学领域, 5-氨基四唑及其衍生物同样有着其不可替代的作用。5-氨基四唑是单取代四唑中结构最简单的化合物,

同时也是合成其他四唑衍生物必不可少的原料, 如 5-硝基四唑、5,5'-偶氮四唑、5-叠氮基四唑, 因此探索一条简单、绿色的合成 5-氨基四唑的方法具有深远意义。5-氨基四唑的合成目前主要采用有机氰与叠氮化物在路易斯酸^[3-6]或相转移催化剂^[7]作用下的[3+2]环合法。

针对 5-氨基四唑合成过程中原料氰化物剧毒、叠氮化物易爆, 安全性差的问题, 本实验对原合成方法进行重大改进, 以氨基胍硝酸盐为原料, 重氮化后, 分子内环化得到 5-氨基四唑(Scheme 1), 并用红外光谱、核磁共振光谱、质谱等方法, 进行了结构表征; 探讨了 5-氨基四唑合成反应机理, 并在理论的指导下, 优化了反应条件。

2 实验部分

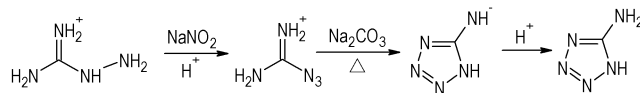
2.1 试剂与仪器

氨基胍碳酸盐自制(纯度 >90%), 亚硝酸钠、浓盐酸、无水碳酸钠、HNO₃、H₂SO₄ 均为分析纯。WRS-1B 数字熔点仪(上海精密科学仪器有限公司); SPD-20A 高效液相色谱仪(日本岛津公司); Bruker RDX 300 核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司); TSQ Quantum 三重四极杆液质联用仪(美国 Finnigan 公司), 电喷雾离子源。

2.2 5-氨基四唑的合成

2.2.1 合成路线

5-氨基四唑的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

收稿日期: 2010-08-03; 修回日期: 2010-09-27

基金项目: 国家自然科学基金资助(10976014)

作者简介: 胡奂(1985-), 女, 硕士研究生, 从事四唑类高氮含能化合物及其配合物的合成研究。e-mail: pita3204@sina.com.cn

通讯联系人: 程广斌(1967-), 男, 教授。e-mail: gcheng@mail.njust.edu.cn

2.2.2 5-氨基四唑的合成与表征

向 3.4 g (0.025 mol) 氨基胍碳酸盐中滴加 22 ~ 25 mL 15% 硝酸, 除去 CO_2 , 直到溶液变黄色透明, 温度保持 20 °C。将含 1.89 g (0.027 mol) NaNO_2 的溶液 3.5 mL 逐滴加入黄色溶液中, 控制温度 20 ~ 25 °C, 0.5 h 后结束反应。室温放置 0.5 h。然后用无水碳酸钠调节溶液 pH 为 8 ~ 9, 85 ~ 90 °C 加热 3.5 h。自然冷却至室温, 滴加 30% H_2SO_4 , 调节 pH = 4 ~ 5, 低温下放置 12 h, 析出白色片状晶体, 抽滤, 乙醚洗涤, 自然风干, 得产物 1.64 g, 收率 77.2%。m. p.: 205.2 ~ 205.3 °C (文献值^[8] 205 ~ 207 °C)。

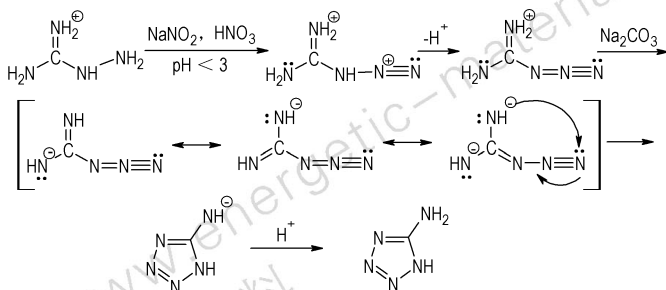
5-氨基四唑是白色片状晶体, 经上述方法合成得到的是它的一水合物。 ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 75 MHz), 156.89; IR (KBr, cm^{-1}), ν : 3481, 3421 (双峰, $-\text{NH}_2$ 伸缩振动), 1627 ($-\text{NH}_2$ 剪切振动), 1164 (N—H 剪切运动), 1062 (四唑环骨架伸缩振动); MS (ESI), 一级质谱图 $m/z = 86.10$, 35%, ($M+1$) 离子峰; $m/z = 108.08$, 100%, ($M + \text{Na}^+$) 离子峰; $m/z = 124.10$, 80%, ($M + \text{K}^+$) 离子峰; $m/z = 86.00$ 的二级质谱图中, $m/z = 86.15$, 20%, ($M+1$) 离子; $m/z = 43.24$, 100%, 碎片 HN_3^+ 离子峰; 元素分析 (%) CH_3N_4 : 理论值 (实测值) C 12.12 (14.35), H 3.53 (3.67), N 82.3 (81.92)。

3 结果与讨论

3.1 反应机理探讨

氨基胍分子结构中有基团 $\text{R}-\text{NH}-\text{NH}_2$, 该基团与亚硝酸盐在强酸的作用下, 发生重氮化反应, 经过重排成为 $\text{R}-\text{N}_3^+$, 分子中还有一个富电子 $-\text{NH}^-$, 富电子的 $-\text{NH}^-$ 为缺电子的叠氮基提供一对孤对电子, 发生分子内偶合而成环, 酸化得产物 5-氨基四唑。

反应机理探讨见 Scheme 2。



Scheme 2

3.2 溶液酸碱性和对产率的影响

3.2.1 重氮化反应溶液酸碱性的影响

重氮化反应中酸的理论用量为胺物质的量的 2 倍,

由于重氮盐在酸性条件下才能稳定存在, 所以重氮化反应中酸的用量要过量很多, 一般情况下, 酸与胺的物质的量之比为 2.5 ~ 4.0 : 1, 溶液 pH = 2 ~ 3。原料氨基胍重氮化过程符合脂肪胺重氮化反应的一般规律, 所以反应第一个阶段溶液最佳 pH = 2 ~ 3。

3.2.2 环化反应溶液酸碱性的影响

由于环合过程是一个亲电的分子内偶合过程, 溶液 pH 值对成环速率和最终产率都有较大影响。因此, 本实验控制重氮化 pH = 2 ~ 3 不变的情况下, 分别改变成环 pH 为 5 ~ 6、6 ~ 7、7 ~ 8、8 ~ 9, 即弱酸、中性和弱碱性, 考察了溶剂酸碱度对成环反应的影响。结果见表 1。由表 1 可知, 在弱酸、中性和弱碱性条件下, 环合反应均能发生。因偶合反应是一个亲电取代反应, 碱性条件下, 亲核部分电子云密度较大, 更有利于反应的进行, 而实验结果也表明, 碱性条件下产率较高。5-氨基四唑同时具有酸性和碱性, 固有 pH = 4 ~ 5, 所以反应结束后需调节反应液 pH = 4 ~ 5, 有利于 5-氨基四唑结晶析出。

表 1 环化反应溶液酸碱性和对产率的影响

Table 1 Effect of the acidic and basic properties for cyclization solution on yield

No.	pH	yield/%
1	5 ~ 6	67.8
2	6 ~ 7	72.4
3	7 ~ 8	75.2
4	8 ~ 9	77.2

3.3 反应温度对产率的影响

3.3.1 重氮化反应温度的影响

重氮化反应是放热反应, 重氮盐在高温下不稳定, 易分解放出氮气, 而且温度越高分解速率越快, 甚至发生爆炸, 因此重氮化过程需在低温下进行, 一般重氮化温度为 0 ~ 5 °C。氨基胍盐溶解度较低, 温度低于 20 °C 时, 氨基胍硝酸盐为黄色浑浊液, 不利于重氮化反应的进行, 当温度上升至 20 °C 时, 溶液变黄色清亮, 若温度太高, 重氮盐不稳定易分解, 且重氮盐的分解速率随温度升高而加快。因此, 重氮化反应温度为 20 ~ 30 °C。

3.3.2 环化反应温度的影响

改变环化反应温度, 在弱碱性条件下, 控制成环温度在 80 ~ 100 °C 范围内, 按 2.2 进行反应, 结果见表 2。结果表明, 温度越高, 反应速率加快, 产率变化呈抛物线规律。温度为 85 ~ 90 °C 时反应最有利, 产率最高。温度高于 90 °C, 副产物增加且产率开始下降。

表 2 环化反应温度对产率的影响

Table 2 Effect of the temperature for cyclization on yield

No.	T/°C	yield/%
1	80 ~ 85	73.4
2	85 ~ 90	77.2
3	90 ~ 95	77.2
4	95 ~ 100	72.8

3.4 反应时间对产率的影响

因为重氮化反应速度较快,只要按照重氮化反应的一般规律进行操作,在 0.5 h 内反应就能结束。本实验适当改变成环反应的时间,考察成环反应时间对目标产物收率的影响,结果见表 3。实验结果表明,随反应时间的延长,产率先迅速升高,然后趋于稳定。反应时间为 3.5 h,产率达 77.2%,再增加反应时间,5-氨基四唑的产率没有太大的变化,因此反应的最佳时间 3.5 h。

表 3 反应时间对产率的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield

No.	t/h	yield/%	No.	t/h	yield/%
1	2.5	61.4	4	4.0	77.6
2	3.0	69.7	5	4.5	77.8
3	3.5	77.2	6	5.0	77.9

4 结 论

(1) 自行设计了 5-氨基四唑新合成方法,采用氨基胍硝酸盐为原料,经重氮化、分子内环化得到了目标化合物,并利用红外光谱、核磁共振光谱以及质谱等进行了结构表征。

(2) 探讨了 5-氨基四唑合成反应机理,考察了关键反应因素的影响,得到适宜反应条件为:重氮化反应 pH = 2 ~ 3、温度为 20 ~ 30 °C、时间为 0.5 h; 环化

反应溶液 pH = 8 ~ 9,温度为 85 ~ 90 °C,反应 3.5 h,收率为 77.2%。

(3) 新法合成 5-氨基四唑,重氮化及环化过程均比较安全,不产生有毒害的气体,也不会有发生爆炸的危险,而且操作过程简单,符合绿色有机合成的要求,该合成方法具有工业化应用价值。

参考文献:

- [1] Thiele, Ann., 1892, 270(1).
- [2] 阳世清,徐松林,黄亨建,等. 高氮化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526 - 537.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compounds and their energy materials [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526 - 537.
- [3] Himo F, Demko Z P, Noodleman L, et al. Why is tetrazole formation by addition of azide to organic nitrites catalyzed by zinc (II) salts [J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125(33): 9983 - 9987.
- [4] Himo F, Demko Z P, Noodleman L, et al. Mechanisms of tetrazole formation by addition of azide to nitrite [J]. *J Am Chem Soc*, 2002, 124(41): 12210 - 12216.
- [5] Levchik S V, Icshkevich O A, Balabanvich A I, et al. Thermal decomposition of aminotetrazoles. Part 1. 5-Aminotetrazole [J]. *Thermochim Acta*, 1992, 207(1 - 2): 115 - 130.
- [6] 王宏社,杜志明. ZnBr₂ 催化合成 5-氨基四唑 [J]. 含能材料, 2005, 13(6): 368 - 370.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Synthesis of 5-aminotetrazole catalyzed by zinc (II) bromide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(6): 368 - 370.
- [7] Koguro Kiyoto, Oga Toshikazu, Mitsui Sunao, et al. Novel synthesis of 5-substituted tetrazole from nitriles [J]. *Synthesis*, 1998(6): 910 - 915.
- [8] 卢冰熙,刘小鹏,王胜,等. 5-氨基四唑 Schiff 碱的合成与生物活性 [J]. 华中师范大学学报(自然科学版), 2000, 34(4): 424 - 426.
LU Bing-xi, LIU Xiao-peng, WANG Sheng, et al. Synthesis and biological activity of Schiff base of 5-aminotetrazole [J]. *Journal of Central China Normal University (Nat Sci)*, 2000, 34(4): 424 - 426.
- [9] 张苏杭,韩琳,王新德. 5-氨基四唑及其衍生物的合成和应用综述 [J]. 洛阳师范学院学报, 2006, 25(5): 74 - 78.
ZHANG Su-hang, HAN Lin, WANG Xin-de. Review of synthesis and application of 5-aminotetrazole and 5-ATZ derivatives [J]. *Journal of Luoyang Normal College*, 2006, 25(5): 74 - 78.

New Synthetic Route of 5-Aminotetrazole

HU Huan, YANG Hong-wei, CHENG Guang-bin, Lü Chun-xu

(School of Chemical Engineering, Nanjing university of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 5-Aminotetrazole was synthesized via a novel route by diazotization and intramolecular cyclization conditioning the reaction system at basic, and aminoguanidine nitrates as starting material. The resulting 5-aminotetrazole was characterized by IR, ¹³C NMR, and Ms etc. The mechanism of the reaction was proposed. The key factors affecting the yield, such as acidity or basicity of reaction system, reaction temperature and time, were also investigated. The optimized procedures are as follows: for diazo-reaction: pH = 2 ~ 3, T = 20 ~ 30 °C and t = 0.5 h; for intramolecular cyclization: pH = 8 ~ 9, T = 85 ~ 90 °C and t = 3.5 h. The yield of 5-aminotetrazole could be up to 77.2%.

Key words: organic chemistry; 5-aminotetrazole; diazo-reaction; intramolecular cyclization

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.006