

文章编号: 1006-9941(2013)03-0289-05

3,4-双(3'-氨基咪唑-4'-基)咪唑的合成与表征

贾思媛, 张海昊, 王伯周, 周彦水, 霍欢

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 3-氨基-4-酰肼基咪唑(AAOF)为原料,经分子间二聚生成 3,4-二氨基咪唑基氧化咪唑(DATF),DATF 还原生成了新化合物 3,4-双(3'-氨基咪唑-4'-基)咪唑(BATF),总收率为 54%,采用红外光谱、核磁共振光谱、质谱、元素分析等进行了结构表征。通过质谱裂解碎片,研究了 BATF 的碎裂反应机理;探讨了还原反应关键影响因素,确定了最佳的反应条件为:还原剂为 $\text{SnCl}_2/\text{HCl}/\text{AcOH}$,料比 $n(\text{还原剂}):n(\text{DATF})$ 为 3:1~4:1,反应温度为 75 °C,时间为 7 h。

关键词: 有机化学; 3,4-双(3'-氨基咪唑-4'-基)咪唑; 合成

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.002

1 引言

咪唑类化合物具有标准生成焓高、富含氮氧、能量高、密度高、分子热力学稳定性较好等特点,大量的研究表明,对于设计 C、N、O 原子的高能量密度化合物,咪唑基团是一种非常有效的结构单元^[1-5],是一类具有重要开发应用价值的含能化合物。

3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)是一种性能优异的咪唑类含能化合物,其特点是威力大,实测值为 168.4%,TNT 当量比 HMX 高 20%;熔点较低(109~111 °C),通过间接蒸汽加热熔化,长时间不分解,适于铸装,可作为熔铸混合炸药的液相载体炸药^[6-9]。但是 DNTF 氧化咪唑环的配位氧化学性质较为活泼,具有较高的冲击波感度。为了降低 DNTF 的感度,设计了 DNTF 去配位氧的化合物,即 3,4-双(3'-硝基咪唑-4'-基)咪唑(BNTF)。经理论计算 BNTF 的感度较 DNTF 约降低 10%。3,4-双(3'-氨基咪唑-4'-基)咪唑(BATF)是合成 BNTF 的关键中间体,BATF 咪唑环上的活性氨基,可采用 Caro's acid 氧化得化合物 BNTF,中间体 BATF 上氨基还可以发生偶氮反应、取代反应等,从而得到一系列新型的咪唑化合物,丰富含能材料种类。本研究设计了 BATF 的合成路线,以 3-氨基-4-酰肼基咪唑(AAOF)为原料,经缩合环化

及还原反应得到新化合物 BATF,并采用红外光谱、核磁共振光谱、元素分析、质谱对中间体及 BATF 进行了结构表征;优化了还原反应的条件,确定了最佳条件;同时探讨了 BATF 的质谱碎裂机理。

2 实验部分

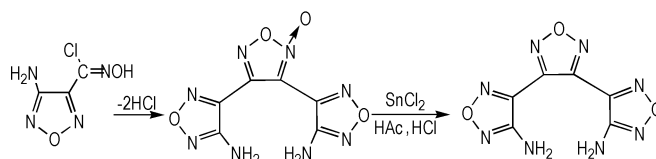
2.1 实验仪器与试剂

NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪、AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪、GCMS-QP2010 质谱仪、Vario EL-III 型元素分析仪、LC-2010A Ht 液相色谱仪、岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪、Bruker SMART APEX11X 射线衍射仪。

乙醚、碳酸钠、二水氯化亚锡($\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、醋酐、醋酸、二氯甲烷等主要试剂均为分析纯;36% 盐酸、3-氨基-4-酰肼基咪唑(AAOF)^[10]、3,4-双(3'-氨基咪唑-4'-基)氧化咪唑(DATF)^[10]均为自制。

2.2 合成路线

以 3-氨基-4-酰肼基咪唑(AAOF)为原料,经合环生成 DATF,DATF 经 $\text{SnCl}_2/\text{HCl}/\text{AcOH}$ 体系还原反应得到 BATF,具体合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of BATF

收稿日期: 2012-05-29; 修回日期: 2012-09-05

基金项目: 国防基础科研项目(B0920110005)

作者简介: 贾思媛(1981-),女,工程师,主要从事高能量密度材料合成与性能研究。e-mail: jiasiyuan@yahoo.com.cn

2.3 实验步骤

2.3.1 BATF 的合成

还原剂配制: 向 22.6 g (100 mmol) $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 中加入 20 mL 醋酐、100 mL 醋酸和 20 mL 盐酸, 搅拌使溶液澄清; 其中 10 mL 上述溶液相当于还原剂 7 mmol^[11]。

在常温下向反应瓶中加入 3,4-二氨基咪唑基氧化咪唑 7.5 g (0.029 mol) 与 30 mL 醋酸, 搅拌下滴加 125 mL 上述配制的还原剂, 滴加完毕后升温至 75 °C, 保温 8 h。将反应液倒入 150 mL 水中, 搅拌冷却有固体析出, 过滤、水洗、干燥得乳白色固体 4.1 g。收率为 73.5%。用乙酸乙酯和石油醚混合溶剂重结晶后, m. p.: 183 ~ 185 °C, 纯度为 99.6% (HPLC)。

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 155.752, 143.759, 135.802; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 6.645 (s, 2H, $-\text{NH}_2$); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3459, 3332 ($-\text{NH}_2$), 1635, 1560, 1415, 1360 (咪唑环); MS (EI) m/z (%): 236 (M^+ , 47), 206 (75),

149 (100), 179 (38), 176 (30), 96 (52), 69 (31), 58 (74), 43 (50); Anal. calcd For $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_3$ (%): C 30.51, N 47.46, H 1.69 Found: C 30.41, N 47.58, H 1.61。

3 结果与讨论

3.1 BATF 质谱及碎裂机理

采用电子轰击的方法获得 BATF 的质谱图 (见图 1)。其中分子离子峰为 m/z 236, 与该化合物的分子量相符, 化合物分子量为偶数, 又含有偶数个氮原子, 根据 N 规则判断含有奇数个电子^[12]。 m/z 206 的碎片离子峰为 BATF 分子碎裂失去自由基 NO 的碎片峰, 碎片离子 m/z 206 进一步失去 NO 或 HCN 分别得到 m/z 176, m/z 179, m/z 179 的碎片离子进一步碎裂分别失去 NO、HCN、 $\text{C}_2\text{N}_2\text{H}$ 形成 $m/z = 149$ 、122、96 碎片离子峰, m/z 96 离子碎片分别失去 C_2N 、HCN、CN 得到更小的碎片 $m/z = 58$ 、69、43 可能的碎裂途径见 Scheme 2。

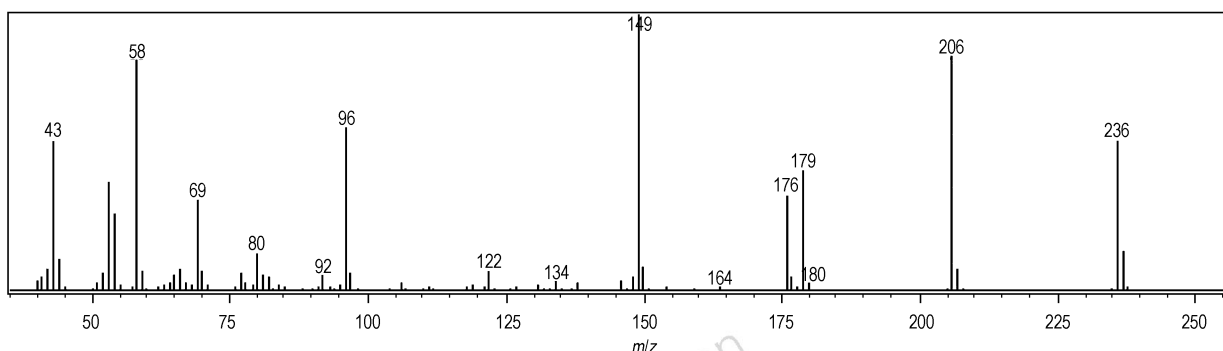


图 1 BATF 的质谱图

Fig.1 MS spectra of BATF

3.2 还原反应条件研究

3.2.1 还原剂的选择

氧化咪唑可以用各种还原剂进行还原, 考察了不同还原剂对反应的影响, 结果见表 1。

由表 1 可以看出: 采用五氯化磷、三苯基磷、盐酸肼、硼氢化钠和三乙氧基磷还原都没有得到产物, 说明这些还原剂不适合还原 DATF^[13]; 采用锌与醋酸, 锡与盐酸还原得到了产物, 但纯度较差, 收率较低, 这是因为金属与酸形成的还原剂还原氧化咪唑时, 氧化咪唑首先变成对式二肼, 再重排成稳定的二肼或脱水变成咪唑^[10], 采用在线红外跟踪实验的方法, 证实了这一观点, 二肼产物的出现, 使得 BATF 的产品纯度较

低, 后处理复杂; 采用 $\text{SnCl}_2/\text{HCl}/\text{AcOH}$ 为还原剂收率达到了 73.5%, 后处理较为简单。因此最适宜的还原剂为 $\text{SnCl}_2/\text{HCl}/\text{AcOH}$ 。

3.2.2 反应料比的影响

在反应时间为 7 h、反应温度为 75 °C, 考察了还原剂的量对反应收率和纯度的影响。

由表 2, 可以看出还原剂的量对反应收率影响较大, 当还原剂与 DATF 料比为 2 : 1 时, 发现 DATF 没有完全反应; 当还原剂与 DATF 料比为 3 : 1 ~ 4 : 1。收率最高达到了 73.5%, 纯度到 99.5%; 继续增加还原剂的量, 会有无机盐氯化亚锡析出导致反应收率和产品纯度降低, 因此最适宜反应料比为 3 : 1 ~ 4 : 1。

表 1 还原剂对 BATF 收率的影响

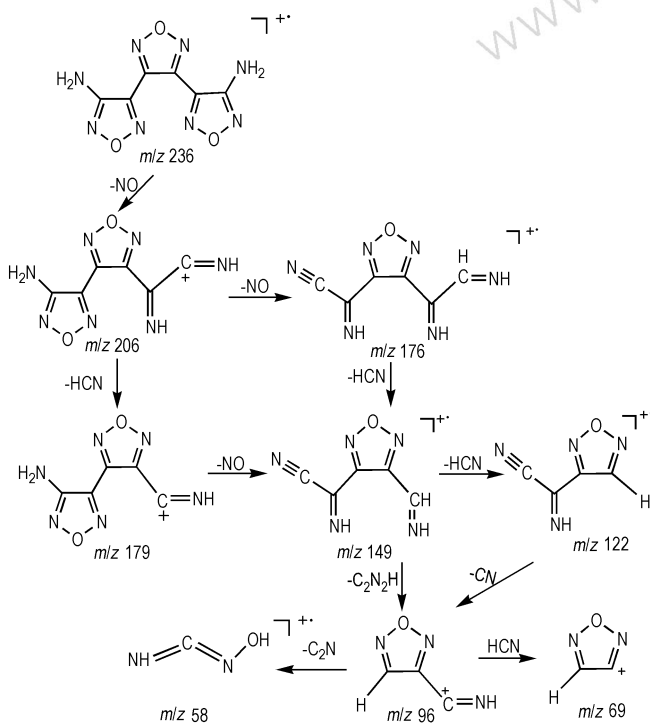
Table 1 Effects of reducing agents on yield of BATF

reducing agent	PCl ₅	(Ph) ₃ P	Zn/HAc	Sn/HCl	NH ₂ NH ₂ · HCl	SnCl ₂ /HCl/AcOH	NaBH ₄ (CH ₃ CH ₂ O) ₃ P
yield/%	-	-	20	15	-	73.5	-

表 2 料比对 BATF 收率的影响

Table 2 Effects of ratio of reducing agent on yield of BATF

n (reducing agent) : n (DATF)	1 : 1	2 : 1	3 : 1	4 : 1	5 : 1	6 : 1
yield/%	50.1	66.4	73.3	73.5	70.5	67.4
purity /%	96.2	97.3	99.7	99.5	90.5	88.1



Scheme 2 Fragmentation pathways of BATF

3.2.3 反应温度的影响

反应时间为 7 h, 还原剂与 DATF 料比为 3 : 1 ~ 4 : 1, 研究了不同反应温度对 BATF 收率的影响, 结果见表 3。由表 3 可看出, 当温度为 75 °C 时反应收率最高达到 73.5%, 纯度达到了 99.5%, 继续提高反应温度反收率无明显变化, 最适宜反应温度应为 75 °C。

3.2.4 反应时间的影响

反应温度为 75 °C, 还原剂与 DATF 料比为 3 : 1 ~ 4 : 1, 考察了不同反应时间对 BATF 收率的影响, 结果

见表 4。从表 4 可以看出, 当反应时间 7 h 时, DATF 反应完全, 收率达到最高 (73.5%), 继续延长反应时间, 发现收率无明显变化, 所以最适宜反应时间应为 7 h。

表 3 反应温度对 BATF 收率的影响

Table 3 Effects of reaction temperature on yield of BATF

temperature / °C	65	70	75	80	85
yield /%	66.5	70.2	73.5	73.3	73.3
purity /%	97.2	98.5	99.5	99.2	99.1

表 4 反应时间对 BATF 收率的影响

Table 4 Effects of reaction time on yield of BATF

time / h	4	5	6	7	8	9
yield /%	65.2	68.4	70.2	73.5	73.1	72
purity /%	97.5	98.5	99.1	99.5	99.3	99.3

3.3 BATF 的热性能

采用 DSC 对 BATF 的热性能进行了测试 (升温速率 $\beta = 10 \text{ } ^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$), 图 2 中呈现一个吸热峰和一个放热峰, 在 183.6 °C 处尖锐的吸热峰表明样品经历吸热熔化的相变过程, 310.1 °C 为 BATF 放热分解峰, 且放热峰型不尖锐, 温度跨度较大, 说明样品熔融为液体以后气化分解。

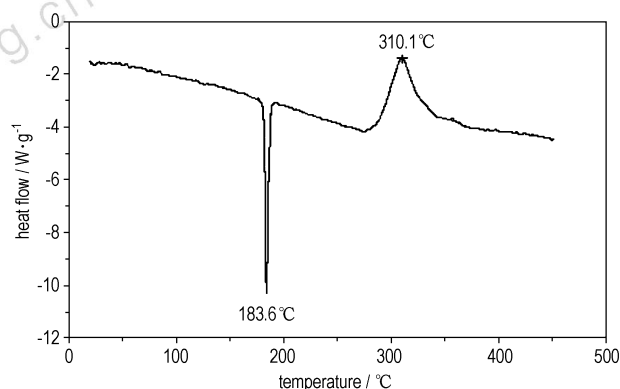


图 2 BATF 的 DSC 曲线

Fig. 2 DSC curve of BATF

3.4 BATF 的晶体结构

BATF 溶于乙醇中, 乙醇缓慢挥发得到了 BATF 的晶体。通过晶体结构分析得到了 BATF 的分子结构

(见图3),BATF分子在晶胞中的堆积图(见图4)以及BATF的相关晶体参数见表5。

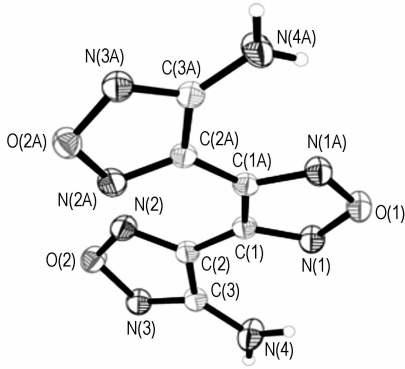


图3 BATF的分子结构图

Fig.3 Molecular structure of BATF

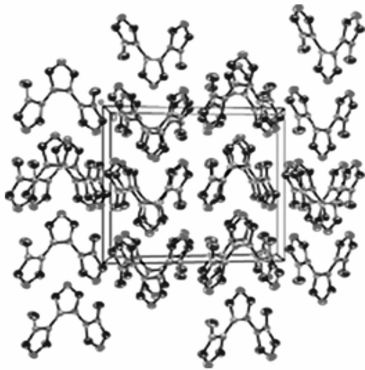


图4 BATF分子在晶胞中的堆积

Fig.4 Packing of the BATF molecule in crystal lattice

表5 BATF的晶体学数据

Table 5 Crystallographic data for BATF

compound	BATF
empirical formula	$C_6H_4N_8O_3$
formula weight	236.17
crystal system	Monoclinic
space group	C2/c
a/Å	7.1681(16)
b/Å	10.815(2)
c/Å	12.345(3)
$\alpha/(\circ)$	90
$\beta/(\circ)$	103.155(2)
$\gamma/(\circ)$	90
$V/\text{Å}^3$	931.9(4)
μ/mm^{-1}	0.140
Z	4
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.683
F(000)	480
reflections collected	2278
S on F^2	1.071
$R_1, wR_2 (I > 2\sigma(I))$	0.0291, 0.0804
$R_1, wR_2 (\text{all data})$	0.0311, 0.0824

4 结论

(1)设计了含能化合物3,4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)呋咱分子结构,以3-氨基-4-酰氨基呋咱为原料,缩合环化、还原合成了3,4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)呋咱(BATF),总收率为54%,并采用红外光谱、核磁共振光谱、质谱、元素分等确定了其结构。

(2)探讨了还原反应的关键影响因素,确定了最佳的反应条件为:SnCl₂/HCl/AcOH为还原剂,还原剂与DNTF料比为3:1~4:1,反应时间为7h,反应温度为75℃。

(3)从理论上分析有机质谱形成的过程及对应的结构,并给出了BATF的碎裂机理。

参考文献:

- [1] 李战雄,唐松青,欧育湘,等. 呋咱含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料,2002,10(2): 59-65.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, OU Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.
- [2] Nivikova T S, Melnikova T M, Kharitonova O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazansto nitrofurazans[J]. *Mendeleev Communication*, 1994,4(4): 139-140.
- [3] 黄明,李洪珍,董海山,等. 呋咱类含能材料合成进展[J]. 含能材料(增刊),2004: 73-78.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, DONG Hai-shan, et al. Development of furazan energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(suppl): 73-78.
- [4] Shemereteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Synthesis of difurazanyl ethers from 4,4'-dinitroazoxyfurazan[J]. *Heterocyclic Chem*, 2000, 11(1): 48-56.
- [5] Christian S L, Chafin A P, Nielsen A T, et al. Synthesis of Aminonitrobenzodifuroxan: US 5149818[P], 1992.
- [6] 王亲会. 一种新型熔铸炸药研究[J]. 含能材料,2004,12(1): 46-48.
WANG Qin-hui. A new melt-cast formulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004,12(1): 46-48.
- [7] 郑付,王江宁. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的研究进展[J]. 含能材料,2006,14(6): 463-466.
ZHENG fu, WANG Jiang-ning. Review on 3,4-bisnitrofurazanfurazan(DNTF)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006,14(6): 463-466.
- [8] 罗阳,高红旭,赵凤起,等. 含3,5-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)推进剂的能量特性[J]. 含能材料,2005,13(4): 225-228.
LUO Yang, GAO Hong-xu, ZHAO Feng-qi, et al. Energy characteristics of propellant containing 3,4-dinitrofurazanfurazan(DNTF)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005,13(4): 225-228.
- [9] 胡焕性,张志忠,赵凤起,等. 高能量密度材料3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱性能及应用研究[J]. 兵工学报,2004,25(2): 155-158.

- HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25 (2): 155 – 158.
- [10] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3,4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)氧化呋咱(DATF)合成及性能研究[J]. *火炸药学报*, 2007, 30(1): 54 – 56.
- ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, HUANG Xin-ping, et al. Synthesis and properties 3,4-bis(3'-aminofurazal-4'-yl) furoxan [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2007, 30(1): 54 – 56.
- [11] Sheremetev A B, Kulagina V O, Elena A, et al. Nucleophilic substitution in the furazan series; Reaction of nitrofurazans with ammonia [J]. *Russian Chemical Bulletin International Edition*, 2002, 51(8): 1533 – 1539.
- [12] Kulikov A S, Kakhova N N. Reduction of furoxan ring to the furazan ring insome carbonyl-substituted furoxans [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1994, 43(4): 630 – 632.
- [13] Sheremetev A B, Andrianov V G, Ivanova E A, et al. Synthesis of secondary and tertiary aminofurazans [J]. *Russian Chemical Bulletin International Edition*, 2004, 53(3): 596 – 614.

Synthesis and Characterization of 3,4-Bis-(3'-aminofurazal-4'-yl)-fuzazan (BATF)

JIA Si-yuan, ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, ZHOU Yan-shui, HUO Huan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A novel energetic material 3,4-bis-(3'-aminofurazal-4'-yl)-fuzazan (BATF) was synthesized with yield of 54% using reduction of 3,4-bis-(3'-aminofurazal-4'-yl)-furoxan (DATF) and DATF was produced by dimerization of 3-aminofurazan-4-carboxchlorid-oxime (AAOF). Its structure was characterized by IR, ^{13}C NMR, ^1H NMR, MS and elemental analysis. The split mechanism of BATF was investigated by MS(EI) spectra analysis. The synthetic conditions of reduction were optimized as follows: $\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ is reductant in the mixed water solution of HCl and AcOH, $n(\text{SnCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}) : n(\text{DATF})$ is 3 : 1 ~ 4 : 1, the reaction temperature 75 °C and the reaction time 7 h.

Key words: organic chemistry; 3,4-bis-(3'-aminofurazal-4'-yl)-fuzazan; synthesis

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.03.002