

文章编号: 1006-9941(2012)06-0690-03

呋咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)的合成

董琳琳¹, 张光全², 池钰², 范桂娟², 何玲¹, 陶国宏¹, 黄明²

(1. 四川大学化学学院, 四川 成都 610064; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以乙二醛和盐酸羟胺为原料, 合成了二氨基乙二肟(DAG), 经过脱水成环得到 3,4-二氨基呋咱(DAF), 再在 30% 的双氧水作用下氧化得到亚硝基氨基呋咱(ANF), ANF 与 *N,N*-二溴叔丁基胺缩合得到 3-氨基-4-(叔丁基氧化偶氮基)呋咱, 最后经四氟硼酸硝(NO₂BF₄)硝化成环得目标产物 FTDO, 总收率 18% (基于 DAF), 并对其进行了红外和核磁共振。

关键词: 有机化学; 呋咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO); 含能化合物; 合成

中图分类号: TJ55; O62

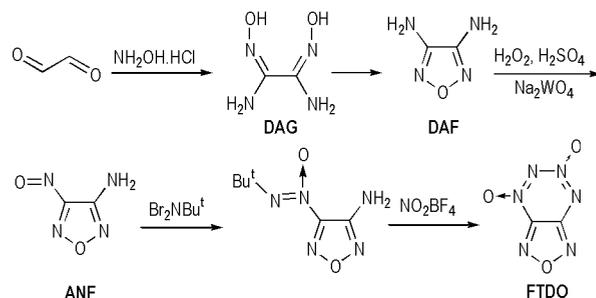
文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.006

1 引言

自 1968 年 Coburn^[1] 首次合成 3,4-二氨基呋咱(DAF)以来, 呋咱环作为一种高能低感的含能结构单元被广泛应用于新型含能材料的设计合成, 是一种非常重要的前体化合物^[2-4]。1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物是一种 N、O 含量较高的芳杂环, 可以用来构建具有高氮含量、高氧平衡、高燃烧成气量等的新型含能材料。呋咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)可以看做是 1,3-二氧化-1,2,3,4-四嗪与呋咱环的结合体, 它于 1995 年首先被俄罗斯科学家成功合成出来^[5]。本研究以廉价易得的乙二醛和盐酸羟胺为起始原料, 通过脱水缩合、成环、氧化、缩合和硝化成环五步反应完成了含能材料 FTDO 的合成, 反应路线如 Scheme 1 所示。该合成路线中, 中间体 3,4-二氨基呋咱(DAF)^[6]、亚硝基氨基呋咱(ANF)^[7]及 3-氨基-4-(叔丁基氧化偶氮基)呋咱结构中氨基被保留, 这大大增强了 FTDO 的合成安全。同时, 在 3-氨基-4-(叔丁基氧化偶氮基)呋咱生成目标产物的反应中, 本研究首次采用了四氟硼酸硝(NO₂BF₄)进行硝化成环, 得到了呋咱并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-

1,3-二氧化物结构, 为偏四嗪氧化物骨架的构建提供了先氧化后合环的新思路, 为偏四嗪氧化衍生物的合成奠定了基础。



Scheme 1

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

乙二醛(aq. 40%)、盐酸羟胺、尿素、氢氧化钠、氢氧化钾、苯、30%双氧水、钨酸钠、浓硫酸(18 mol/L)、液溴、叔丁胺、碘化钾、四氟硼酸硝、乙腈、无水硫酸钠等, AR 级。*N,N*-二溴叔丁基胺通过文献方法制备^[8]。Nicolet NEXUS 670 FT-IR 红外光谱仪, Bruker 400 MHz 核磁共振仪, 大连自控设备厂高压反应釜。

2.2 实验过程

2.2.1 DAG 的合成

向 250 mL 的三口瓶中一次性加入 21.9 g 40% 的乙二醛, 20 mL 去离子水, 31.2 g 盐酸羟胺, 搅拌, 然后加入预先配置好的氢氧化钠溶液(7.5 mol·L⁻¹) 40 mL 得白色浊液, 再缓缓加入 20.4 g 盐酸羟胺, 逐

收稿日期: 2012-09-07; 修回日期: 2012-10-23

基金项目: 国家自然科学基金(21103116)

作者简介: 董琳琳(1986-), 女, 博士研究生, 含能材料和离子液体研究。e-mail: linlindong1986@126.com

通讯联系人: 陶国宏(1978-), 男, 副教授, 主要从事含能材料和离子液体研究。e-mail: tgh@scu.edu.cn

滴加入 30 mL 预先配好的氢氧化钠溶液 ($17.5 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), $90 \text{ }^\circ\text{C}$ 回流反应 8 h, 冷却得淡黄色晶体, 热水重结晶得白色针状晶体 11.5 g, 得率 65%, 熔点 $201 \sim 202 \text{ }^\circ\text{C}$ 。IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3471, 3369, 3157, 2803, 1653, 1573, 1446, 1298, 1114, 945, 744; $^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO) 5.17, 9.76。

2.2.2 DAF 的合成

向 100 mL 的高压反应釜中一次性加入 7.08 g DAG 和 36 mL 氢氧化钾水溶液 ($2 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 缓慢升温至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$, 搅拌 2 h, 然后将高压釜缓慢降温, 待釜内压力降至常压后打开排气阀, 打开弹盖, 将反应液倾倒入出, 冷却析出白色针状晶体 1.7 g, 得率 28%, 熔点 $180 \sim 182 \text{ }^\circ\text{C}$ 。IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3430, 3324, 3261, 2772, 1645, 1588, 1473, 1352, 1156, 973, 780; $^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO) 5.8, $^{13}\text{C NMR}$ (d -DMSO) 149.68。

2.2.3 ANF 的合成

冰水浴条件下, 向 250 mL 圆底烧瓶中依次加入 80 mL 苯, 58 mL 30% 双氧水和 6.6 g 钨酸钠, 搅拌, 逐滴加入 4 mL 浓硫酸 ($18.0 \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$), 加完后分 4 次缓慢加入 2.0 g DAF, 混合物升温至 $10 \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1.5 h。分离绿色有机层, 用无水硫酸钠干燥, 蒸馏除去溶剂, 得到土黄色固体 1.4 g, 得率 61%, 熔点 $78 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 。IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3422, 3318, 1626, 1527, 1480, 1409, 1372, 1281, 1014, 768, 578, 503; $^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO) 6.85, $^{13}\text{C NMR}$ (d_6 -DMSO) 144.19, 168.77。

2.2.4 3-氨基-4-(叔丁基氧化偶氮基)呋咱的合成

将 1.2 g 二溴叔丁胺和 0.8 g 碘化钾溶解在 50 mL 的二氯甲烷中, 冰水浴, 搅拌, 分 5 次向其中缓慢加入 1.1 g 亚硝基氨基呋咱 (ANF), 升温至 $15 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应 15 h, 将反应液倒入冰水中, 加入硫代硫酸钠, 过滤, 分离有机相, 水相经二氯甲烷多次萃取, 合并有机相, 水洗, 加入无水氯化钙干燥, 蒸馏除去溶剂, 得到棕黄色固体 1.4 g, 得率 76%, 熔点 $156 \sim 157 \text{ }^\circ\text{C}$ 。IR (KBr, ν/cm^{-1}) 3472, 3356, 2979, 1624, 1565, 1453, 1363, 1182; $^1\text{H NMR}$ (d_6 -DMSO) 1.43, 6.59; $^{13}\text{C NMR}$ (d_6 -DMSO) 25.56, 60.49, 151.25, 151.99。

2.2.5 FTDO 的合成

$-20 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 将 1.0 g 3-氨基-4-(叔丁基氧化偶氮基)呋咱溶于 50 mL 无水乙腈中, 搅拌, 缓慢向其中

加入 3.0 g 四氟硼酸销 (NO_2BF_4), 加完后将体系温度缓慢升至室温, 继续搅拌 4 h, 真空条件下除去乙腈, 然后向其中加入 100 mL 二氯甲烷, 将混合液倒入冰水中, 分离有机相, 水相经二氯甲烷多次萃取, 合并有机相, 无水硫酸镁干燥除水, 过滤, 真空条件下出去二氯甲烷得黄色固体, 过柱分离 (硅胶柱, 氯仿作洗脱剂) 得淡黄色晶体 0.32 g, 得率 38%, 熔点 $109 \sim 110 \text{ }^\circ\text{C}$ 。IR (KBr, ν/cm^{-1}) 1589, 1546, 1517, 1419, 1148, 1318, 675; $^{13}\text{C NMR}$ (d_6 -acetone) 144.19, 156.32。

3 结论

以市售乙二醛和盐酸羟胺等为原料, 经过脱水缩合、成环、氧化、缩合、硝化成环五步反应合成了典型的四嗪并呋咱含能化合物 FTDO, 并采用核磁及红外方法对其进行了结构表征。该方法原料成本低廉易得, 过程安全可控, 具有潜在的工业化应用前景。

参考文献:

- [1] Pagoria P F. A review of energy materials synthesis[J]. *Thermochemical Acta*, 2002, 384: 187-204.
- [2] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱的制备及其晶体结构研究[J]. *合成化学*, 2006, 14(1): 18-22. WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis of 3,4-diaminofurazanofuroxan and its crystal structure[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2006, 14(1): 18-22.
- [3] 张君启, 张炜, 朱慧, 等. 一种改进的 3-氨基-4-硝基呋咱合成方法[J]. *含能材料*, 2007, 15(6): 577-580. ZHANG Jun-qi, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Synthesis of 3-Amino-4-nitrofurazan by an Improved Method[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 577-580.
- [4] 葛忠学, 王锡杰, 姜俊, 等. 3,4-二硝基呋咱的合成[J]. *合成化学*, 2008, 16(3): 260-263. GE Zhong-xue, WANG Xi-jie, JIANG Jun, et al. Synthesis of 3,4-dinitrofurazan [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2008, 16(3): 260-263.
- [5] Churakov A M, Ioffe S L, Tartakovsky V A. Synthesis of [1,2,5]oxadiazole [3,4-e] [1,2,3,4] tetrazine 4,6-di-N-oxide [J]. *Mendeleev Communication*, 1995: 227-228.
- [6] 黄明, 李洪珍, 李金山. 3,4-二氨基呋咱的三种简便合成方法[J]. *含能材料*, 2006, 14(2): 114-115. HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Three methods of synthesizing 3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 114-115.
- [7] Mel'nikova T M, Novikova T S, Khmel'nitskii L I. Sheremetev A B. Novel synthesis of 3,4-dicyanofuroxan [J]. *Mendeleev Communication*, 2001, 11(1): 30-31.
- [8] Nelson V, Serianz A, Kovacic P. Regiospecific synthesis of unsymmetrical azoxy compounds (Diazene N-Oxides) [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1976, 41: 1751-1754.

Synthesis of Furazano[3,4-e]-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide

DONG Lin-lin¹, ZHANG Guang-quan², CHI Yu², FAN Gui-juan², HE Ling¹, TAO Guo-hong¹, HUANG Ming²

(1. College of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Furazano[3,4-e]-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide (FTDO) has been synthesized in the work. Firstly, diaminoglyoxime (DAG) was obtained via the one-step reaction of glyoxal with hydroxylammonium chloride. 3,4-Diaminofurazan (DAF) was obtained by the dehydration reaction of DAG. Then the oxidation of DAF using 30% H₂O₂ gave 3-amino-4-nitrosfurazan (ANF), and 3-amino-4-(tert-butyl) azoxyfurazan was prepared after the treatment of ANF with tert-butyl-*N,N*-dibromide in dichloromethane. Finally, FTDO was obtained by the nitration and cyclization of 3-amino-4-(tert-butyl) azoxyfurazan with nitronium tetrafluoroborate (NO₂BF₄) in acetonitrile with the total yield of 18%. The structures of FTDO and its intermediates were characterized by IR and NMR.

Key words: organic chemistry; furazano[3,4-e]-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide (FTDO); energetic compounds; synthesis

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.006



纪念董海山院士诞辰 80 周年

为纪念董海山院士为含能材料的发展所做出的卓越贡献,弘扬、学习和继承他热爱祖国、忠于事业、严谨治学、淡泊明志、甘为人梯、永攀高峰的精神和高尚品德,中国工程物理研究院化工材料研究所于 2012 年 10 月 18 日——董海山院士诞辰 80 周年之际,举行了系列纪念活动:雕像揭幕、座谈会、学术交流会。

10 月 18 日上午,中国科协副主席、十一届全国人大常委、北京理工大学冯长根教授,中国

工程院院士、火炸药和含能材料领域专家王泽山教授,南京理工大学原副校长、博士生导师吕春绪教授,西安近代化学研究所博士生导师胡荣祖研究员,国防科技大学博士生导师卢芳云教授及中国工程物理研究院相关领导等百余名来宾出席了雕像落成揭幕仪式并参加了纪念座谈会。座谈会上,化工材料研究所向来宾赠送了《董海山院士诞辰八十周年纪念文集》和《含能材料纪念专辑》,并组织观看了电视片《赤子情怀——纪念董海山院士诞辰八十周年》,之后化工材料研究所所长黄辉作了主题为《五十年耕耘累硕果 八十载勤恳书华章》的报告。

下午,在董海山院士诞辰 80 周年学术交流会上,北京理工大学冯长根教授、南京理工大学吕春绪教授、西安近代化学研究所胡荣祖研究员、化工材料研究所聂福德副所长、张朝阳博士、黄明研究员、黄亨建研究员分别做了精彩报告。

在本次纪念活动中,科研工作者共同缅怀董海山院士事迹,学习其高尚品德,感受他独特的人格魅力,从中汲取了前行的力量。



(中国工程物理研究院化工材料研究所 刘 静 供稿)