

文章编号: 1006-9941(2012)02-0151-04

3,4-二氨基呋咱的两种催化合成新方法

李春迎, 马洋博, 薛云娜, 杨建明, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了胶束催化和负载型固体碱催化的 3,4-二氨基乙二肼分子内脱水合成 3,4-二氨基呋咱的两种新方法。负载型固体碱催化下, 考察了反应温度、压力、物料配比等对反应收率的影响, 较佳的反应条件为: 150 °C, 0.7 MPa, 3,4-二氨基乙二肼(DAG)与负载型固体碱催化剂(cat.)和 H₂O 的质量比为 1:3.5:12.5, 反应时间 4 h, 该条件下收率为 91.2%。催化剂分离后重复使用五次以上, 催化活性无明显下降。与氢氧化钾催化的反应相比, 催化剂用量少, 反应温度及压力低, 收率高, 易分离。胶束催化下, 阴、阳离子表面活性剂在大于临界胶束浓度下均具有良好的催化效果, 升高压力不利于反应进行。110 °C, DAG 与 KOH、H₂O 及十二烷基苯磺酸钠(SDBS)的质量比为 1:1.3:7.1:0.02 条件下, 常压反应 10 h, 反应收率为 46.0%。

关键词: 有机化学; 3,4-二氨基呋咱; 3,4-二氨基乙二肼; 负载型固体碱; 胶束催化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.003

1 引言

3,4-二氨基呋咱(DAF)是最简单的单呋咱环化合物之一, 其分子中两个取代氨基具有强活性, 是合成呋咱类含能材料的重要前体化合物^[1-3]。3,4-二氨基呋咱一般通过 3,4-二氨基乙二肼关环合成, 反应中氢氧化钾为催化剂, 催化剂用量大, 反应压力高, 碱液难回收^[4-5]。

负载型固体碱催化剂中载体为多孔型结构, 增加了碱的表面积和与反应物的接触面积, 利于加速反应进行, 同时由于此类固体催化剂易于与反应物分离, 也可重复使用, 已应用于多种有机合成反应中^[6]。胶束催化反应利用胶束的表面效应增大了反应物料接触的比表面积, 界面分子交换加强, 反应速度加快, 也逐渐受到化学工作者的关注^[7-9]。

目前尚无这两种方法用于二肼关环反应的报道。本研究初步探索了负载型固体碱及胶束催化两种新方法在 3,4-二氨基乙二肼关环合成 3,4-二氨基呋咱反应中的应用, 以期二肼关环合成呋咱反应提供参考。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

仪器: 美国 Varian 公司 500MHz 核磁共振波谱

收稿日期: 2011-04-26; 修回日期: 2011-07-11

作者简介: 李春迎(1979-), 女, 博士, 从事催化合成方面的研究。

e-mail: licy7984@163.com

仪; 美国 Nicolet 公司 Nexus870 型傅里叶变换红外光谱仪; IKA 公司 RH 型磁力加热搅拌器; 威海新元化工厂 CJK-1 快开型反应釜; 上海申生公司 Senco R 系列旋转蒸发器。

试剂: 氢氧化钾、活性炭、硝酸、十二烷基苯磺酸钠、十六烷基三甲基溴化铵等均为市售分析纯试剂; 水为蒸馏水; 3,4-二氨基乙二肼(DAG)按文献方法合成^[4]。

2.2 实验过程

2.2.1 负载型固体碱催化剂的制备

活性炭载体于 30% 硝酸中 90 °C 煮 4 h, 水洗至中性, 烘干。将 100 g 活性炭置于氢氧化钾浸渍液中, 浸渍过夜, 旋转蒸发器上蒸干水分。氮气保护下 130 °C 干燥 2 h, 升温至 500 °C 焙烧 4 h, 制得负载型固体碱催化剂, KOH 负载量为 5% (质量分数)。

2.2.2 负载型固体碱催化下 3,4-二氨基呋咱的合成

15 g 3,4-二氨基乙二肼溶于 187.5 g 蒸馏水中, 加入到高压釜中, 加入 52.5 g 负载型固体碱催化剂, 氮气置换体系内的空气后密闭, 升至 150 °C 反应 4 h, 记录釜内压力变化。反应结束后母液自然冷却至室温, 析出白色固体, 过滤, 水洗得产品, 收率 91.2%。m. p.: 179 ~ 180 °C。IR (KBr, cm⁻¹): 3435, 3322 (—NH₂), 1646, 1589 (C = NH—O)。¹H NMR (DMSO): δ 5.8 (4H, NH₂)。

2.2.3 胶束催化下 3,4-二氨基呋咱的合成

15 g 3,4-二氨基乙二肼溶于 105.5 g 蒸馏水中,

与 19.5 g 氢氧化钾和 0.3 g 十二烷基苯磺酸钠混合均匀, 搅拌下升至 110 °C 反应 10 h, 反应结束后母液自然冷却至室温, 析出浅黄色固体, 过滤, 水洗, 重结晶得产品, 收率 46.0%, m. p.: 179 ~ 180 °C。红外光谱及核磁共振光谱数据与 2.2.2 一致。

3 结果与讨论

3.1 负载型固体碱催化下反应结果

3.1.1 常压下反应条件的影响

在负载型固体碱催化下, 常压下 3,4-二氨基乙二肼水溶液回流, 关环反应即可顺利进行, 物料配比对反应收率的影响结果如表 1 所示。随着催化剂用量的增加, 反应收率逐渐增加, 但催化剂用量过大, 大于反应液体积, 不利于传质。因此, 催化剂用量为 DAG 的 5.8 倍较佳。水为溶剂, 用量过高或过低导致反应液浓度差异, 反应结果均不理想, 选择水量为 DAG 的 18.6 倍。

表 1 常压下物料配比的影响

Table 1 Effect of materials amounts at 0.1 MPa

entry	$m(\text{DAG}) : m(\text{cat.}) : m(\text{H}_2\text{O})$	yield / %
1	1 : 1 : 12.5	~0
2	1 : 2.5 : 12.5	5
3	1 : 5.8 : 12.5	23
4	1 : 5.8 : 18.6	42
5	1 : 5.8 : 25	36.2

3.1.2 压力条件下反应条件的影响

高压釜密闭体系中 DAG 关环反应受催化剂用量、温度、压力的影响结果如图 1 ~ 图 4 所示。由图 1 可见, 催化剂用量对反应结果影响显著, 催化剂用量过低, 即使或延长反应时间也无法得到关环产物; 在 0.6 ~ 1.0 MPa 范围内, 催化剂用量低于常压下的用量, 反应收率均大于 85%。图 2 可以看出, 温度对收率的影响不显著, 但反应温度过高, 副反应增加, 收率下降, 170 °C 下的反应生成大量焦油状物质, 未分离得到产物, 温度控制在 150 °C 较佳。图 3 表明, 压力波动对反应结果略有影响, 压力过大不利于反应进行, 最佳压力为 0.7 MPa。综上, 较佳的反应条件为: 150 °C, 0.7 MPa, 15 g DAG 在 52.5 g 催化剂作用下, 于 187.5 g 水 ($m(\text{DAG}) : m(\text{cat.}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3.5 : 12.5$) 中反应 4 h, 收率可达 91.2%。

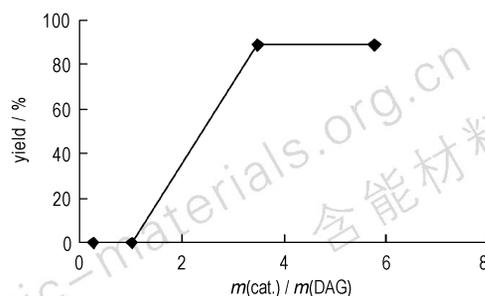


图 1 固体碱催化剂用量对收率的影响

Fig. 1 Effect of catalyst amount on yield

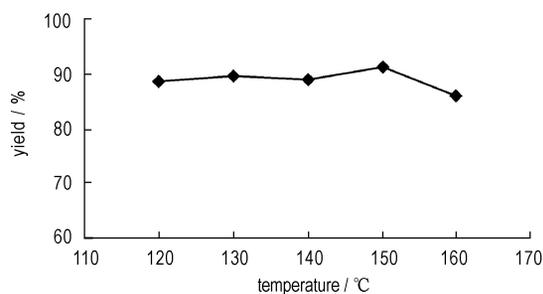


图 2 固体碱催化下温度对收率的影响

Fig. 2 Effect of temperature on yield catalyzed by solid alkali

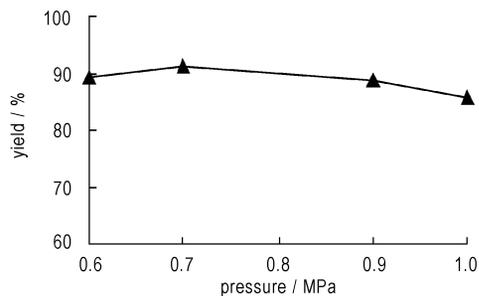


图 3 固体碱催化下压力对收率的影响

Fig. 3 Effect of pressure on yield catalyzed by solid alkali

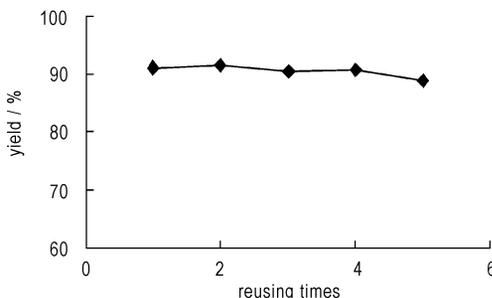


图 4 催化剂重复使用次数相对收率的影响

Fig. 4 Effect of reusing times on yield

3.1.3 催化剂的重复使用性能

负载型固体碱催化剂与反应液不混溶, 简单过滤即可与反应液分离。实验考察了催化剂在 150 °C, 15 g DAG 在 52.5 g 催化剂作用下, 于 187.5 g 水

($m(\text{DAG}) : m(\text{cat.}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 3.5 : 12.5$) 中反应 4 h 条件下的重复使用性能。由图 4 可见, 负载型固体碱催化剂具有良好的重复使用性能, 催化剂重复使用五次反应收率未见明显降低。

3.1.4 负载型固体碱催化与氢氧化钾催化的 DAG 关环反应比较

负载型固体碱催化下和文献[5]报道的氢氧化钾催化 DAG 关环反应结果见表 2。

表 2 负载型固体碱催化与氢氧化钾催化的反应结果比较

Table 2 Comparative results of reaction catalyzed by supported solid alkali and KOH

reaction condition	supported solid alkali	KOH ^[5]
temperature/°C	150	170
pressure/MPa	0.7	3
$m(\text{KOH}) : m(\text{DAG})$	0.175	1.3
reusing time	>5	-
yield/%	91.2	85

与氢氧化钾催化的反应结果相比, 固体碱催化的 3,4-二氨基乙二肟关环反应具有突出的优点:

(1) 固体碱作用下的关环反应温度和压力降低, 收率明显提高。

(2) 氢氧化钾用量大幅下降, 且催化剂可回收利用, 降低了原材料消耗和成本。

(3) 固体碱催化剂与反应液不混溶, 通过简单过滤即可分离, 利于减少产物中碱的残留, 提高产物纯度。此外, 催化剂本身的载体为活性炭, 在催化反应进行的同时还可对产物起到脱色作用, 提高产品质量。

(4) 固体碱催化剂可重复使用, 减少了废液后处理及对环境的影响。

3.2 胶束催化下的反应结果

3.2.1 胶束类型及浓度的影响

无胶束催化下, DAG 关环反应在 8 MPa 条件下方可取得较好的结果^[4]; 常压下, 150 °C、170 °C, 15 g 3,4-二氨基乙二肟, 与 19.5 g 氢氧化钾 ($m(\text{DAG}) : m(\text{KOH}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 7.1$) 在 105.5 g 水中, 无胶束催化条件下分别反应 8 h 及 2 h, 均未得到产物。

十二烷基苯磺酸钠 (SDBS) 为阴离子型表面活性剂, 十六烷基三甲基溴化铵 (CTAB) 为阳离子表面活性剂, 表 3 对比了胶束类型及浓度对反应的影响。胶束催化对表面活性剂类型无明显选择性, 阴、阳离子型表面活性剂对反应均有良好的催化活性, 反应收率

相当。胶束浓度大于临界胶束浓度催化效果明显, 且随着浓度升高反应收率逐渐提高; 胶束浓度过大, 表面张力过大, 收率呈下降趋势, SDBS 浓度对收率的影响较为显著, 胶束浓度达到 $20 \times 10^{-3} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 时, 无法分离得到产物。

表 3 胶束对反应的影响

Table 3 Effect of micelle on yield

entry	micelle	$m(\text{micelle}) : m(\text{DAG})$	$C \times 10^3 / \text{mol} \cdot \text{L}^{-1}$	yield /%
1	SDBS	0.01	4	30
2	SDBS	0.02	8.1	45.6
3	SDBS	0.05	20	-
4	CTAB	0.01	3.9	40.3
5	CTAB	0.02	7.7	44.1
6	CTAB	0.05	19.3	39.8

Note: $m(\text{DAG}) : m(\text{KOH}) : m(\text{H}_2\text{O}) = 1 : 1.3 : 7.1$, 0.1 MPa, 100 °C, 10 h.

3.2.2 反应条件的的影响

15 g 3,4-二氨基乙二肟与 19.5 g 氢氧化钾和 0.3 g SDBS 在 105.5 g 蒸馏水 ($m(\text{DAG}) : m(\text{KOH}) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{SDBS}) = 1 : 1.3 : 7.1 : 0.02$) 的条件下考察了实验条件的影响, 见表 4。由实验结果 1~4 可以看出, 常压下升高温度反应收率略有增大, 但影响较小; 实验结果 7~9 表明增大压力不利于反应进行, 与常压结果恰恰相反, 密闭体系中温度升高, 压力增加, 反应收率呈下降趋势; 实验结果 5 与 3、8 对比可以看出, 碱浓度仍是影响反应收率的主要因素, KOH 浓度下降时, 反应收率显著下降; 实验结果 6 说明缩短反应时间有利于减少副反应的生成, 收率有小幅提高。

表 4 胶束催化下反应条件的的影响

Table 4 Effect of reaction conditions on yield catalyzed by micelle

entry	temperature /°C	pressure /MPa	time /h	$m(\text{DAG}) : m(\text{KOH}) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{cat.})$	yield /%
1	80	0.1	10	1 : 1.3 : 7.1 : 0.02	44.7
2	90	0.1	10	1 : 1.3 : 7.1 : 0.02	45.0
3	100	0.1	10	1 : 1.3 : 7.1 : 0.02	45.6
4	110	0.1	10	1 : 1.3 : 7.1 : 0.02	46.0
5	100	0.1	10	1 : 1.0 : 8.5 : 0.02	30.0
6	80	0.13	6	1 : 1.3 : 7.1 : 0.02	42.7
7	80	0.13	10	1 : 1.3 : 7.1 : 0.02	39.6
8	100	0.15	10	1 : 1.3 : 7.1 : 0.02	38.1
9	120	0.45	10	1 : 1.3 : 7.1 : 0.02	30.0

110 °C, $m(\text{DAG}) : m(\text{KOH}) : m(\text{H}_2\text{O}) : m(\text{SDBS}) = 1 : 1.3 : 7.1 : 0.02$ 条件下, 常压反应 10 h, 反应收率为 46.0%。与表 2 中无胶束催化、高压下的反应结果相比, 胶束催化虽收率远低于文献^[4-5]值, 但反应在常压下顺利进行, 且反应温度较低。

4 结 论

探索了胶束催化及负载型固体碱催化两种新方法在 DAG 分子内关环合成 DAF 反应中的应用, 取得了较好的结果。

(1) 负载型固体碱催化的反应结果明显优于氢氧化钾催化的反应, 反应收率由 85% 提高至 91.2%, 反应温度和压力低, 且氢氧化钾的用量大大降低, 由 DAG 质量的 1.3 倍降低至 17.5%, 催化剂可重复使用五次以上, 减少了碱液回收和环境污染的问题, 降低了原材料成本。

(2) 常压下, 阴、阳离子型表面活性剂在浓度大于临界胶束浓度即对 DAG 关环反应具有催化活性, 虽然反应收率低于无胶束催化下的高压反应, 但反应温度和压力大幅下降, 且操作简便, 具有一定的借鉴意义。

参考文献:

- [1] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 1405 - 1407.
- [2] Pagoria P F. A review of energy materials synthesis [J]. *Thermochemica Acta*, 2002, 384: 187 - 204.

- [3] 张君启, 张炜, 赵凤起, 等. 含 3,4-二氨基咪唑低特征信号富燃料推进剂能量性能及特征信号分析 [J]. *固体火箭技术*, 2008, 31(6): 621 - 624.
- ZHANG Jun-qi, ZHANG Wei, ZHAO Feng-qi, et al. Energy properties and characteristic signal of fuel-rich propellants containing 3,4-diamino-furazan [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 31(6): 621 - 624.
- [4] 李战雄, 唐松青, 刘金涛, 等. 3,4-二氨基咪唑 500 克级合成 [J]. *含能材料*, 2002, 10(2): 72 - 73.
- LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, et al. 500 Gram-grade synthesis of 3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 72 - 73.
- [5] 黄明, 李洪珍, 李金山. 3,4-氨基咪唑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.
- [6] 蒋绍亮, 章福祥, 关乃佳. 固体碱催化剂在催化反应中的应用进展 [J]. *石油化工*, 2006, 35(1): 1 - 10.
- JIANG Shao-liang, ZHANG Fu-xiang, GUAN Nai-jia. Progress on application of solid base catalysis in catalytic reactions [J]. *Petrochemical Technology*, 2006, 35(1): 1 - 10.
- [7] Pascal Meric, Kai Man K Yu, Shik Chi Tsang. Micelle-hosted palladium nanoparticles catalyze citral molecule hydrogenation in supercritical carbon dioxide [J]. *Langmuir*, 2004, 20(20): 8537 - 8545.
- [8] 刘启发, 余亚明, 高保娇. 胶束催化及其在有机合成中的应用 [J]. *中北大学学报(自然科学版)*, 2006, 27(5): 442 - 447.
- LIU Qi-fa, YU Ya-ming, GAO Bao-jiao. Micellar catalysis and its application in organic synthesis [J]. *Journal of North University of China (Natural Science Edition)*, 2006, 27(5): 442 - 447.
- [9] Wang Y, Wei G W, Zhang W Q, et al. Responsive catalysis of thermoresponsive micelle-supported gold nanoparticles [J]. *Journal of Molecular Catalysis A, Chemical*, 2007, 266(1 - 2): 233 - 238.

Two New Synthesis Method of 3,4-Diaminofurazan

LI Chun-ying, MA Yang-bo, XUE Yun-na, YANG Jian-ming, WANG Bo-zhou

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

Abstract: 3,4-Diaminofurazan was prepared from 3,4-diaminoglyoxime by two new methods. Supported solid alkali or micelle was used as catalysts in the reaction first time. When the reaction catalyzed by supported solid alkali, the optimal conditions are: 150 °C, 3,4-diaminoglyoxime : supported solid alkali : H₂O (mass) = 1 : 3.5 : 12.5, 4 h. Under those conditions, the yield could be improved to 91.2%. The temperature, pressure and catalyst amount are lower and yield is higher than the reaction catalyzed by KOH. Moreover, the catalyst can be reused at least five times without decreasing of catalyst activity. Then, 3,4-diaminofurazan synthesis catalyzed by micelle was explored. Anionic and cationic surfactants both possessed well catalytic activity when the mass ratio of surfactant and 3,4-diaminoglyoxime was 0.02. On the condition of 110 °C, DAG : KOH : H₂O : sodium dodecyl benzene sulfonate (mass) = 1 : 1.3 : 7.1 : 0.02, when the reaction time was 10 h, the yield was 46.0%. Compared with the reaction without catalyzed by micelle, the cite reaction could react at lower temperature and pressure.

Key words: organic chemistry; 3,4-diaminofurazan; 3,4-diaminoglyoxime; supported solid alkali; micelle

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.02.003