

文章编号: 1006-9941(2008)02-0238-01

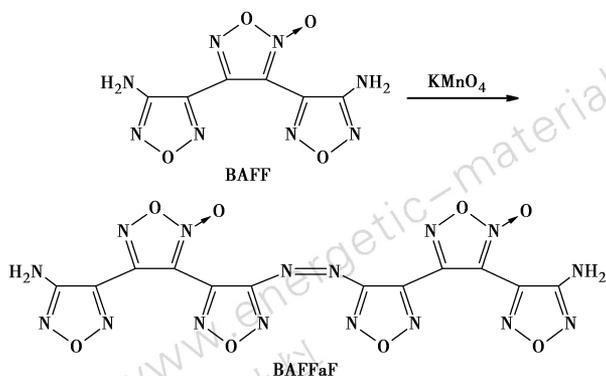
3, 3'-二(3-氨基呋唑基氧化呋唑-4-基)-4, 4'-偶氮呋唑的合成与表征

王军

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

含呋唑(氧化呋唑)环的含能化合物具有许多优异的炸药性能: 标准生成焓高, 富含氮氧, 能量密度优异, 分子稳定性好, 熔点较低, 是炸药界研究热点之一。3,4-二(氨基呋唑基)氧化呋唑(BAFF)爆速较高, 热稳定性良好, 机械感度低, 是一种新型高能低感炸药。本课题组以其为基本结构单元通过偶氮、氧化偶氮等设计出了系列BAFF衍生物。本文首次报道了该类衍生物之一——3,3'-二(3-氨基呋唑基氧化呋唑-4-基)-4,4'-偶氮呋唑(BAFFaF)的合成与表征。

以BAFF为原料, 在酸性环境下经单电子氧化剂高锰酸钾氧化BAFF得BAFFaF(见Scheme 1)。实验过程如下: 在搅拌下将8.0 g(0.032 mol) BAFF溶于106.8 mL 乙酸乙酯中, 升温至60 °C后分批加入4.88 g(0.017 mol) KMnO_4 , 然后慢速滴加16.0 mL 浓盐酸, 控温于60~65 °C反应3.0 h, 过滤, 收集滤液, 蒸馏, 得橘红色粘稠状物质, 用40.0 mL 丙酮/乙醇=1.0/1.0重结晶得橘黄色固体6.87 g, 产率86.6%。



Scheme 1

高效液相色谱(HPLC)(以 $V_{\text{乙腈}}:V_{\text{水}}=7.0:3.0$ 为流动相)测试重结晶后产物纯度, 如图1所示。保留时间为3.172 min的峰为原料BAFF的峰, 其后所有

的峰都为产物的峰, 其中保留时间为3.952 min的峰为BAFFaF的峰。从图1可以看出, 产物为一含有多种组分的混合物, 同时, 从峰的保留时间间隔的规律性来看, 这些物质之间存在一定的联系, 据推测为BAFF分子通过偶氮键形成的二聚至多聚体, 如图2所示。

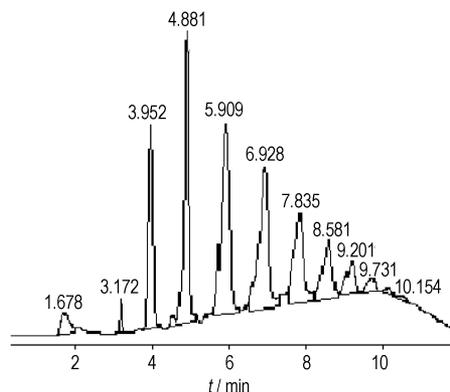


图1 定性分析的HPLC图

Fig. 1 HPLC qualitative analysis

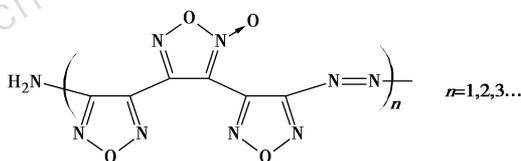


图2 BAFF聚合物结构式

Fig. 2 Molecular structure of BAFF polymers

用HPLC微量制备分离得高纯BAFFaF用于分子结构表征。元素分析(%): $\text{C}_{12}\text{H}_4\text{N}_{12}\text{O}_8$; 计算值(实测值) C 28.8(28.5), H 0.8(0.9), N 44.8(44.6)。IR(KBr, cm^{-1}): 3477, 3382, 1633 ($-\text{NH}_2$); 1637, 1044(呋唑环); 1586, 1463, 1389, 997(氧化呋唑环)。 ^1H NMR(DMSO- d_6): 6.137, 6.281 ($-\text{NH}_2$)。 ^{13}C NMR(DMSO- d_6): 155.074, 154.124, 142.986, 139.417, 137.028, 135.665。

关键词: 有机化学; 3, 3'-二(3-氨基呋唑基氧化呋唑-4-基)-4, 4'-偶氮呋唑(BAFFaF); 合成; 表征

中图分类号: TJ55; O62

收稿日期: 2007-11-19; 修回日期: 2008-01-07

基金项目: 中国工程物理研究院重大基金(2002Z0501)

作者简介: 王军(1970-), 男, 副研究员, 硕士, 现主要从事高能量密度材料化合物的合成与性能研究。e-mail: icm@caep.ac.cn