

文章编号: 1006-9941(2011)01-0019-04

二茂铁氮杂环衍生物的合成及对高氯酸铵热分解的催化作用

高勇^{1,2}, 柯成锋¹, 李恒东¹, 谢莉莉¹, 袁耀锋¹

(1. 福州大学化学化工学院, 福建 福州 350108; 2. 福建师范大学化学与材料学院, 福建 福州 350007)

摘要: 设计合成了三个含有极性基团的二茂铁氮杂环衍生物, 通过¹H NMR、FT-IR 和质谱对目标产物进行了结构表征。利用差热分析(DTA)和热重(TG)研究了在高氯酸铵(AP)中分别添加 5% 目标化合物后的热分解性能, 发现添加二茂铁氮杂环衍生物后, AP 的第二个放热峰温度可提前 89.10 °C, 两个放热峰的距离可缩小至 25.82 °C。

关键词: 有机化学; 二茂铁衍生物; 含氮杂环化合物; 高氯酸铵; 热分解

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.005

1 引言

二茂铁衍生物是一类提高推进剂燃速幅度较大, 应用较广的燃速催化剂, 在航天、军事等领域发挥了重要的作用^[1]。目前二茂铁类燃速催化剂在推进剂中易迁移、易挥发的问题尚未得到根本解决, 而且二茂铁及其衍生物的价格昂贵, 使用成本高^[2-3]。解决易迁移、易挥发问题的一个可行方法是在分子设计时适当增长茂环上取代基的碳链或引入极性基团增大分子极性, 以期增加二茂铁燃速催化剂与推进剂各组分之间的范德华力, 降低该类催化剂的挥发性和迁移。唐松青^[4]基于上述思路, 设计并合成了两种新的燃速催化剂 RF 和 FBB, 前者是烃基二茂铁衍生物, 后者是二茂铁酯类衍生物。经测试它们与丁羟推进剂各组分相容性好, 工艺性能好, 药浆适用期长, 燃速催化效率高, 而且挥发性和迁移性低。

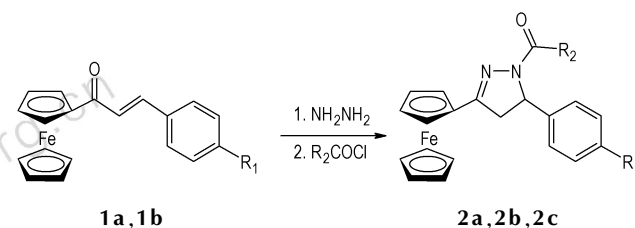
本课题组在研究二茂铁杂环化合物的基础上^[5-7], 合成了三种具有极性基团的二茂铁基二氢吡啶衍生物。目标分子中的极性基团可增强与推进剂各组分之间的范德华力, 从而减小挥发性和迁移性。另据文献报道^[8]分子中的羰基、氮杂环等活性基团还可能参与推进剂固化系统, 进入粘合剂基体网格中, 可以

进一步克服迁移、挥发的弊病。对目标分子采用核磁、红外光谱、质谱等进行了表征, 并以差热分析(DTA)和热重分析(TG)研究了其对高氯酸铵(AP)的催化热分解性能。

2 实验部分

2.1 合成路线

以二茂铁基 α, β -不饱和酮 1 与水合肼环合得到二氢吡啶类化合物。在环合反应结束后无需纯化分离, 直接进行酰化得目标产物 2。合成步骤见 Scheme 1。



- 1a: R₁ = H; 2a: R₁ = H, R₂ = *p*-pyridine;
 1b: R₁ = Br; 2b: R₁ = Br, R₂ = C₆H₅;
 2c: R₁ = Br, R₂ = *p*-pyridine;

Scheme 1

2.2 仪器与试剂

Varian Inova-400 型核磁共振仪(美国 Varian 公司); Spectrum2000 型 FT-IR 光谱仪(美国 PE 公司); X7 ICP-MS 等离子体质谱仪(美国热电公司); 4X 显微熔点仪(北京第四光学仪器厂), 温度未经校正; TGA/DSC 同步热分析仪(美国 TA 仪器公司), 升温速率为 10 °C · min⁻¹, 样品质量为 6.00 ~ 7.00 mg, 数据采

收稿日期: 2010-03-03; 修回日期: 2010-04-15

基金项目: 福建省自然科学基金资助(2009J05023; 2009J05028)

作者简介: 高勇(1977-), 男, 博士后, 从事功能分子的设计与合成研究。e-mail: gaoyong77@126.com

通信联系人: 袁耀锋(1962-), 男, 教授, 博士生导师, 从事功能分子的设计与应用研究。e-mail: yaofeng_yuan@fzu.edu.cn

集温度范围 30 ~ 500 °C。二茂铁基 α,β -不饱和酮 (**1a**, **1b**) 按照文献[9]方法制备, 其他试剂均为市售分析纯。

2.3 实验方法

在 100 mL 的圆底烧瓶中加入 2.4 mmol 二茂铁基 α,β -不饱和酮 (**1a** 或 **1b**), 5 mL (0.1 mol) 水合肼, 10 mL 乙醇, 搅拌下升温至回流, 反应 30 min。减压蒸馏除去反应混合物中的溶剂和过量的水合肼。在氮气保护下, 逐滴加入溶有 12 mmol 酰氯的 10 mL 二氯甲烷溶液, 室温下搅拌反应, TLC 跟踪反应。待反应完全, 将反应混合物抽滤, 滤液依次用饱和碳酸钠溶液 (50 mL \times 3)、水 (50 mL \times 3) 洗涤, 无水硫酸镁干燥, 减压蒸馏除去溶剂得紫红色稠状物。粗产物以 (100 ~ 200 目) 柱层析硅胶为固定相, 以石油醚 (60 ~ 90) 和乙酸乙酯混合液为洗脱剂 [V(石油醚) : V(乙酸乙酯) = 4 : 1] 过柱分离, 收集相应颜色的谱带, 减压除去洗脱剂得到目标产物。

3 结果与讨论

3.1 合成反应

采用 α,β -不饱和羰基衍生物与水合肼环合的方法构建二氢吡啶环, 考虑到二氢吡啶类化合物不稳定的特点, 所以未进行分离纯化, 直接进行了酰基化。具体的操作要点是在环合反应结束后不用纯化分离, 直接蒸除乙醇和水合肼, 然后将其溶于二氯甲烷, 在氮气保护下直接滴入酰氯的二氯甲烷溶液中, 反应过程中有大量白雾产生。反应速度很快, 滴加完后大约 10 min 即可终止反应。

3.2 结构表征

相关物理数据和质谱数据列于表 1, 红外及核磁数据列于表 2。在 IR 谱图中, 二茂铁的茂环 C—H 伸缩振动在 3095 ~ 3028 cm^{-1} 之间呈一弱峰, 茂环上 C—H 的

弯曲振动在 836 ~ 821 cm^{-1} 之间呈一中强峰, 由于与吡啶环共轭, 酰胺羰基的伸缩振动 (酰胺 I 带) 发生红移出现在 1635 ~ 1630 cm^{-1} 之间。在 ^1H NMR 谱图中, 二茂铁基团上的氢化学位移在 δ 4.67 ~ 4.14 之间, 基本与二茂铁单质的核磁数据相当^[10], 其中被取代的环会出现两组甚至三组峰, 没有取代基的环是一个单峰。由于受到邻位芳香环的影响, 吡啶环上 5-H 的吸收峰均出现在低场, 为 δ 5.77 ~ 5.71。吡啶环上另外两个氢的化学位移在 δ 3.73 ~ 3.01 之间。

3.3 差热分析

图 1 分别是纯 AP 和分别加入 5% **2a**、**2b**、**2c** 的 AP 热分解的 TG 和 DTA 曲线。从图 1 (I) 中可以看出, 纯 AP 分解分两步进行, 分别在 373.43, 451.72 °C 出现了两个强的放热分解峰, 至 480 °C 时分解完全。由图 1 (II)、(III) 和 (IV) 可以看出, 二茂铁基二氢吡啶衍生物 **2a**、**2b**、**2c** 的添加对 AP 的热分解有较强的催化作用, 具体表现在以下两个方面。第一, AP 热分解的两个放热峰都有所提前, 其中第二个放热峰提前明显, 特别是加入 5% **2c** 的 AP, 第二个放热峰提前了 89.10 °C。第二, 在添加 5% 的 **2a**、**2b**、**2c** 后, AP 的两个放热分解峰间距由纯 AP 的 78.29 °C 分别减少为 25.82, 55.71, 36.24 °C, 这说明分解时放热变得更加集中, 这一点也满足推进剂催化剂的要求。

表 1 化合物 **2a**、**2b** 和 **2c** 的物理数据和质谱

Table 1 Physical data and MS of compounds **2a**, **2b** and **2c**

compound	yield/%	color	m. p. /°C	MS(+c ESI)	
				m/z	cal.
2a	60	brown	103 ~ 105	436.29	435.30
2b	93	brown	167 ~ 168	514.22	513.21
2c	59	brown	197 ~ 199	515.29	514.19

表 2 化合物 **2a**、**2b** 和 **2c** 的 IR、 ^1H NMR 数据

Table 2 Major IR bands and ^1H NMR data of compounds **2a**, **2b** and **2c**

compound	IR, σ/cm^{-1}				^1H NMR, δ
	$\nu_{\text{Fc-H}}$	$\nu_{\text{C-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\delta_{\text{Fc-H}}$	
2a	3028	2972	1630	821	8.74(2H, Py-H, s), 7.86(2H, Py-H, s), 7.37(5H, Ph-H, m), 5.77(1H, Pz-H, s), 4.67(1H, Fc-H, s), 4.56(1H, Fc-H, s), 4.44(2H, Fc-H, s), 4.14(5H, Fc-H, s), 3.72(1H, Pz-H, d), 3.09(1H, Pz-H, d)
2b	3095	2928	1632	827	8.03(2H, Ph-H, s), 7.50(5H, Ph-H, m), 7.24(2H, Ph-H, t), 5.75(1H, Pz-H, s), 4.67(1H, Fc-H, s), 4.57(1H, Fc-H, s), 4.47(2H, Fc-H, s), 4.16(5H, Fc-H, s), 3.70(1H, Pz-H, t), 3.01(1H, Pz-H, d)
2c	3043	2924	1635	836	8.75(2H, Py-H, s), 7.84(2H, Py-H, s), 7.52(2H, Ph-H, t), 7.23(2H, Ph-H, t), 5.71(1H, Pz-H, s), 4.66(1H, Fc-H, s), 4.57(1H, Fc-H, s), 4.45(2H, Fc-H, s), 4.15(5H, Fc-H, s), 3.73(1H, Pz-H, d), 3.05(1H, Pz-H, d)

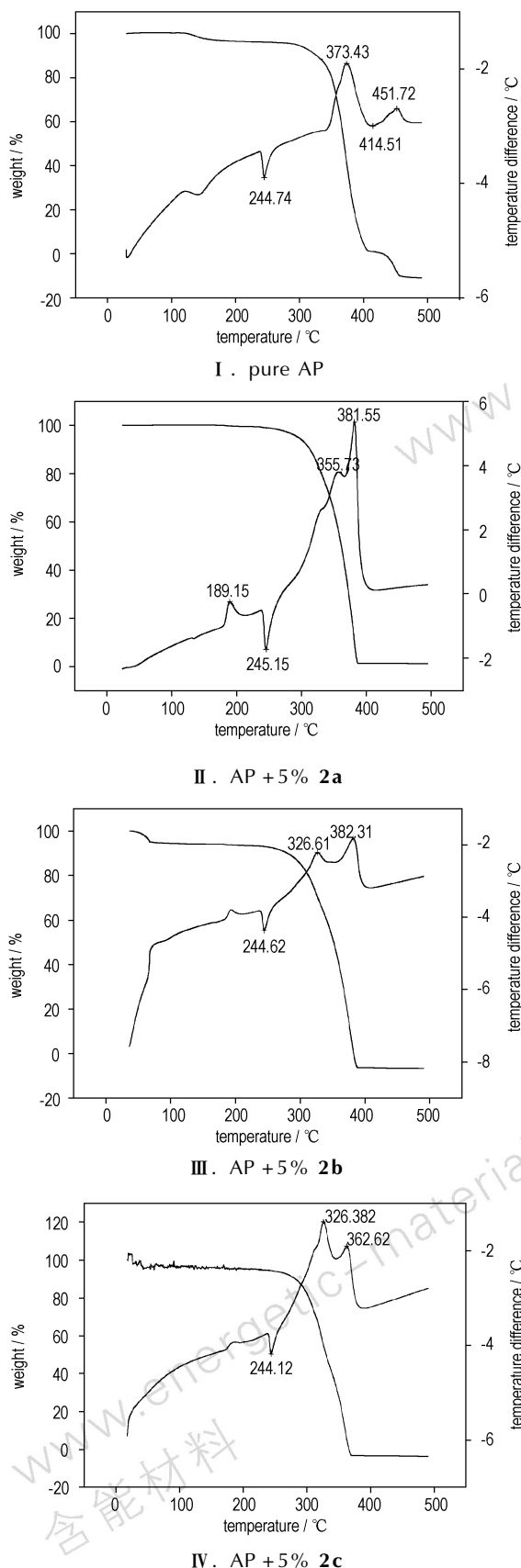


图 1 AP 及 AP 混合物的 TG-DTA 曲线

Fig. 1 TG-DTA curves of AP and AP mixture

4 结论

(1) 设计合成了三种含有极性基团的二茂铁氮杂环衍生物,通过¹H NMR、FT-IR 和质谱对目标产物进行了结构表征。

(2) 二茂铁氮杂环衍生物 **2a**、**2b**、**2c** 对 AP 热分解具有良好的催化效果,在 AP 中添加 5% 的 **2a**、**2b**、**2c** 后,AP 的热分解温度均有所提前,而且分解时放热变得更加集中。

参考文献:

- [1] Dilsiz N, Unver A. Characterization studies on aging properties of acetyl ferrocene containing HTPB-based elastomers[J]. *J Appl Poly Sci*, 2006, 101(4): 2538–2545.
- [2] 柴玉萍, 张同来. 国内外复合固体推进剂燃速催化剂研究进展[J]. *固体火箭技术*, 2007, 30(1): 44–47.
CHAI Yu-ping, ZHANG Tong-lai. Advances on burning rate catalyzer of composite solid propellant at home and abroad[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2007, 30(1): 44–47.
- [3] 杨琼芬, 薛卫东, 王明玺. 丁羟推进剂中燃速催化剂的研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2006, 4(2): 11–18.
YANG Qiong-fen, XUE Wei-dong, WANG Ming-xi. Research progress of burning-rate catalysts in HTPB propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2006, 4(2): 11–18.
- [4] 唐松青, 丁宏勋. 丁羟推进剂的高效燃速催化剂[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2004, 2(1): 8–11.
TANG Song-qing, DING Hong-xun. High efficient burning-rate catalysts in HTPB propellant[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004, 2(1): 8–11.
- [5] 卫兵, 郭建, 袁耀锋, 等. 茂铁杂环化合物的绿色合成[J]. *有机化学*, 2008, 28(5): 791–796.
WEI Bing, GUO Jian, YUAN Yao-feng, et al. Green synthesis of ferrocenyl-substituted heterocycles [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(5): 791–796.
- [6] 王陆瑶, 高勇, 杨秉勤, 等. 硝基苯并咪唑衍生物的合成、表征及抑菌活性的测定[J]. *高等学校化学学报*, 2005, 26(12): 2241–2246.
WANG Lu-yao, GAO Yong, YANG Bing-qin, et al. Synthesis, structure and bioactivity of nitrobenzimidazole derivatives[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2005, 26(12): 2241–2246.
- [7] 傅南雁, 袁耀锋, 庞美丽, 等. 利用三溴化铟催化的 Biginelli 反应原位合成 3, 4-二氢嘧啶-2-酮[J]. *高等学校化学学报*, 2003, 24(1): 79–81.
FU Nan-yan, YUAN Yao-feng, PANG Mei-Li, et al. A novel one-pot synthesis of 3, 4-dihydropyrimidine-2(1H)-ones catalyzed by indium tribromide[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2003, 24(1): 79–81.
- [8] 张仁, 李建华, 翁武军. 二茂铁燃速催化剂的发展状况[J]. *推进技术*, 1996(3): 62–65.
ZHANG Ren, LI Jian-hua, WENG Wu-jun. Development of ferrocene burning rate catalysts [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1996(3): 62–65.
- [9] 陆军, 陈维一. 微波法固相合成二茂铁基 α 、 β -不饱和酮[J]. *化学研究与应用*, 2003, 15(2): 265–266.

LU Jun, CHEN Wei-yi. Microwave-assisted synthesis of ferrocenyl α , β -unsaturated ketones in solid phase [J]. *Chemical Research and Application*, 2003, 15(2): 265–266.

[10] 王清廉, 沈凤嘉. 有机化学实验 [M]. 北京: 高等教育出版社,

1994: 176–177.

WANG Qing-lian, SHEN Fen-jia. *Organic Chemistry Experiment* [M]. Beijing: Higher Education Press, 1994: 176–177.

Synthesis of Ferrocenyl Dihydropyrazole Derivatives and their Catalysis on Thermal Decomposition of AP

GAO Yong^{1,2}, KE Chen-feng¹, LI Heng-dong¹, XIE Li-li¹, YUAN Yao-feng¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Fuzhou University, Fuzhou 350108, China; 2. College of Chemistry and Materials Science, Fujian Normal University, Fuzhou 350007, China)

Abstract: Three ferrocenyl nitrogenous heterocyclic compounds containing polar functionalities were designed and synthesized, and their structures were characterized by ¹H NMR, IR and MS spectra. The thermal decomposition properties of AP with 5% (weight) of the titled compounds were investigated by differential thermalanalysis (DTA) and thermogravimetry (TG). Results show that the second exothermic peak temperature of AP is reduced by 89.10 °C and the temperature difference between the two exothermic peaks can be reduced to 25.82 °C.

Key words: organic chemistry; ferrocenyl derivative; nitrogenous heterocyclic compound; ammonium perchlorate; thermal decomposition

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.005