

文章编号: 1006-9941(2018)04-0323-06

## 3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱的合成及热分解机理

李亚南, 王彬, 陈涛, 常佩, 胡建建, 张红武, 李普瑞

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以自制的 2-偕氯肟基吡嗪为原料, 经分子间二聚环化反应合成了具有对称取代结构的氧化呋咱化合物——3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱(BPF); 利用红外光谱、核磁共振( $^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$ )、元素分析及质谱等分析表征手段确定了目标化合物 BPF 的结构; 初步探讨了分子间二聚环化反应机理; 优化了二聚环化反应的合成工艺条件; 利用差示扫描量热(DSC)、热重分析(TG-DTG)等方法研究了目标化合物 BPF 的热分解机理。结果表明, 二聚环化反应的较佳工艺条件为: 以乙醚为反应溶剂, 质量分数为 3% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液为缚酸催化剂,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加入摩尔量为理论量的 1.10 倍, 在 2~10  $^\circ\text{C}$  反应 4 h, 收率为 75.6%; 热分解机理结果显示, 目标化合物 BPF 的热分解首先发生在氧化呋咱环中 N—O 键的开裂。

**关键词:** 含能化合物; 3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱(BPF); 合成; 热分解机理

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.006

## 1 引言

高能量密度材料是武器系统的毁伤威力源和动力能源, 可显著提高推进剂、混合炸药及发射药的能量水平<sup>[1-4]</sup>。其中, 以呋咱和氧化呋咱官能团为结构单元的氮杂环含能化合物因具有能量密度高、正生成热大、氮含量高优点, 有望成为高能量密度材料的重要候选化合物<sup>[5-8]</sup>。以呋咱和氧化呋咱为母体的含能化合物具有显著特点: (1) 呋咱和氧化呋咱母体可提供相对更高的能量密度; (2) 其有效氧含量高, 可以作为含能添加剂进一步改善体系的氧平衡; (3) 呋咱和氧化呋咱官能团可赋予含能衍生物更高的环张力和更大的正生成热<sup>[9]</sup>。实验研究发现: 在含能化合物分子结构中, 一个氧化呋咱环代替一个硝基, 可使密度提高  $0.06\sim 0.08\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 相应的爆速提高  $300\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ <sup>[10-11]</sup>。同时, 由于呋咱和氧化呋咱环碳原子位点上可以连接不同的高能基团, 可进一步设计、合成出多种不同类型呋咱和氧化呋咱类含能化合物。然而, 当前含能材料研究者主要将研究重点集中在呋咱和氧化呋咱类化合

物的结构设计及合成方面<sup>[12-14]</sup>, 缺乏对该类化合物的热稳定性及热分解机理方面的研究, 而热性能是衡量含能化合物能否进一步应用的重要评价参数。

为此, 本研究以自制的 2-偕氯肟基吡嗪为原料, 经分子间二聚环化反应合成了具有对称取代结构的氧化呋咱化合物——3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱(BPF); 采用差示扫描量热(DSC)、热重分析(TG-DTG)、热重/质谱联用(TG/MS)等多种热分析方法研究了 BPF 的热分解机理, 为该类化合物的进一步设计合成、应用探索研究提供基础数据。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂及仪器

2-偕氯肟基吡嗪, 自制<sup>[13]</sup>; 乙醚、碳酸钠、碳酸氢钾、三乙胺、吡啶、4-氨基-1,2,4-三氮唑、二氯甲烷、乙醇等均为分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

X-6 型显微熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪, 日本岛津公司; NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型(500MHz)超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; GCMS-QP2010 型质谱仪, 日本岛津公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEMENTAR 公司; 美国 Nicolet 公司, TA 2950 热重仪; Q-200 型差示扫描量热仪, 美国 TA 公司; STA 449C 型热质(TG/MS)联用仪, 德国 NETZSCH 公司。

收稿日期: 2017-08-22; 修回日期: 2017-11-28

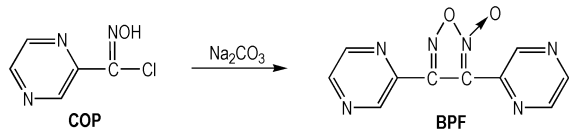
基金项目: 国家自然科学基金资助(21373157)

作者简介: 李亚南(1984-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: lyn2003080094@126.com

通信联系人: 李普瑞(1969-), 男, 副研究员, 主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: lyn007@tom.com

## 2.2 合成路线

以自制的 2-氯胍基吡嗪 (COP) 为原料, 经双分子间二聚环化反应合成了 3,4-二(吡嗪-2'-基) 氧化呋咱 (BPF), 反应式如 Scheme 1。



Scheme 1

## 2.3 3,4-二(吡嗪-2'-基) 氧化呋咱 (BPF) 的合成

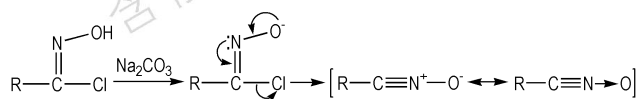
室温下, 依次将 3.1 g (19.7 mmol) COP、30 mL 无水乙醚加入反应瓶中, 冰水浴冷却反应液至 0~3 °C, 缓慢滴加 37.5 mL 质量分数为 3% 的碳酸钠水溶液, 反应体系由白色变成淡黄色, 保持反应温度在 2~10 °C 下继续反应 4 h, 减压蒸除溶剂乙醚, 冷却、过滤、水洗滤饼至中性, 干燥得 1.8 g 黄色固体, 收率为 75.6%, 纯度为 99.3% (HPLC), m.p.: 155.9~156.3 °C。

IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3054, 1611, 1578, 1531, 1498, 1451, 1380, 1151, 1137, 1055, 1018, 973, 855, 717;  $^1\text{H NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz),  $\delta$ : 8.708~8.720 (d,  $J=6.0$  Hz, 2H, 2CH), 8.795~8.800 (d,  $J=2.5$  Hz, 1H, CH), 8.869~8.874 (d,  $J=2.5$  Hz, 1H, CH), 9.174~9.190 (d,  $J=8$  Hz, 2H, 2CH);  $^{13}\text{C NMR}$  (DMSO- $d_6$ , 500 MHz),  $\delta$ : 112.88 (s), 139.37 (s), 141.79 (s), 144.32 (s), 144.43 (s), 144.55 (s), 144.91 (s), 145.94 (s), 146.67 (s), 154.11 (s); 元素分析  $\text{C}_{10}\text{H}_6\text{N}_6\text{O}_2$  (%): 理论值: C 49.59, H 2.479, N 34.71; 实测值: C 49.64, H 2.533, N 34.66; MS ( $m/z$ ): 242 [ $\text{M}^+$ ]; DSC ( $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ): 256.08 °C (最大放热峰)。

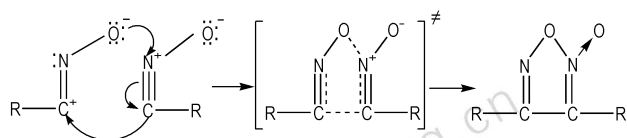
## 3 结果与讨论

### 3.1 环化反应机理探讨

在低温 (2~10 °C) 乙醚溶液中, COP 在 3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的水溶液作用下脱去氯化氢, 形成 2-氧代胍基吡嗪中间体 (Scheme 2), 由于此中间体不稳定, 迅速发生双分子聚合反应生成目标化合物 BPF。反应机理推测如 (R 为吡嗪) Scheme 3。



Scheme 2



Scheme 3

如 Scheme 3 所示, 氧化胍二聚环化反应属于 1,3-偶极环加成反应, 可能过程为: 一分子的 O 负离子进攻另一分子中的 N 正离子, 形成 O—NO 的  $\sigma$  键; 另一分子中  $\text{C}\equiv\text{N}$  键中的一对电子向 C 原子转移形成 C 负离子, 所形成的 C 负离子进攻紧邻的 C 正离子形成 C—C 的  $\sigma$  键, 整个过程的发生是协同进行的, 可能经历了一个环状过渡态, 最后形成氧化呋咱化合物 BPF。

### 3.2 环化反应条件优化

氧化呋咱二聚环化反应是在碱性条件下, COP 脱去一分子氯化氢形成 2-氧代胍基吡嗪中间体, 再经双分子二聚反应合成目标物 BPF。因此, 研究了不同催化剂、催化剂浓度、催化剂实际加入量和理论需要量的摩尔比 ( $n_{\text{actual}} : n_{\text{theory}}$ )、反应时间、反应温度、溶剂等因素对二聚反应收率的影响。

#### 3.2.1 不同催化剂对环化反应的影响

考察了无机弱碱 (碳酸钠、碳酸氢钾) 及有机弱碱 (三乙胺、吡啶、4-氨基-1,2,4-三氮唑) 作为催化剂对环化反应的影响, 结果如表 1。

表 1 不同催化剂对收率的影响

Table 1 The influence of different catalyst on yield

catalyst	yield/%	purity/%
$\text{Na}_2\text{CO}_3$	75.6	99.3
$\text{KHCO}_3$	75.5	99.4
$(\text{C}_2\text{H}_5)_3\text{N}$	52.1	99.5
pyridine	13.0	1.24
4-amino-1,2,4-triazole	0	\

从表 1 可以看出, 无机弱碱较有机弱碱有较好的催化效果, 吡啶和 4-氨基-1,2,4-三氮唑几乎催化反应, 这可能是由于虽然二聚反应要在弱碱性条件下进行, 但是有机弱碱与环化反应时脱除的盐酸生成的盐酸盐具有可逆性, 不利于偕氯胍基脱氯化氢形成氧化胍结构, 从而降低了二聚合成氧化呋咱化合物的收率。因此, 在实验中大多选择无机弱碱 (如碳酸钠、碳酸氢钾等) 作为催化剂。

#### 3.2.2 催化剂浓度对环化反应的影响

考察了无机弱碱  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  作为催化剂, 催化剂加

入量为理论量的 1.1 倍时,不同催化剂质量浓度(质量分数为 1%、3%、5%、7%、10%)对环化反应的影响,结果如表 2 所示。

表 2 催化剂浓度的对收率影响

Table 2 The influence of catalyst concentration on yield

concentration/%	1	3	5	7	10
yield/%	66.4	75.6	75.5	58.6	52.1
purity/%	99.7	99.5	99.7	99.1	97.1

从表 2 可以看出,随着催化剂浓度的增加,产物的收率和纯度都逐渐升高;当催化剂浓度大于 5% 后继续增大时,产物的收率和纯度都随之降低。这是由于随着催化剂浓度增加,偕氯脒基化合物能尽快且充分转化成氧化脒中间体,进而聚合成氧化呋咱化合物;随着浓度的进一步增大,生成的产物会部分分解,导致收率降低,且副产物增多,纯度降低。因此,实验中催化剂的浓度控制在 3%~5%。

### 3.2.3 催化剂加入量对环化反应的影响

考察了催化剂实际加入量和理论需要量的摩尔比( $n_{\text{actual}} : n_{\text{theory}}$ )对环化反应的影响,结果如表 3 所示。

表 3 催化剂加入量对收率的影响

Table 3 The influence of amount of catalyst on yield

$n_{\text{actual}} : n_{\text{theory}}$	1.00 : 1	1.10 : 1	1.25 : 1	1.40 : 1
yield/%	71.1	75.6	75.4	74.7
purity/%	99.1	99.0	99.2	99.1

从表 3 可知,随着催化剂量  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的增加,产物的收率逐渐升高;当催化剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  实际加入量超过理论量的 1.1 倍时,继续增加催化剂的用量,产物的收率变化基本不大。因此,实验中催化剂  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  的较佳加入量为理论量的 1.1 倍。

### 3.2.4 反应温度和时间对二聚反应的影响

考察了不同反应温度和反应时间对环化反应的影响,结果如表 4、表 5 所示。

表 4 反应温度对收率的影响

Table 4 The influence of reaction temperature on yield

temperature/°C	-10~-5	2~10	15~20
yield/%	65.1	75.6	71.6
purity/%	99.3	99.3	99.4

表 4 表明,在低温(-10~-5 °C)条件下,偕氯脒

基向氧化脒转化的速度很慢,同时反应体系容易结冻,搅拌困难,反应受阻,导致收率较低;由于反应体系是碱性环境,在较高的温度(15~20 °C)下,生成的氧化呋咱化合物部分分解,所以收率也有所降低。因此,实验温度适宜控制在 2~10 °C。

表 5 反应时间对收率的影响

Table 5 The influence of reaction time on yield

time/h	2	3	4	5	6
yield/%	46.4	63.8	75.6	75.7	75.7
purity/%	99.3	99.3	99.4	99.2	99.4

表 5 表明,随着反应时间的延长,偕氯脒基向氧化脒中间体转化的更彻底,反应收率逐渐增加;当反应时间超过 4 h 后,继续增加反应时间,产物的收率基本没有变化。因此,环化反应较佳的反应时间控制在 4 h 左右。

### 3.2.5 溶剂对二聚反应的影响

分别考察了极性不同、水溶性不同的乙醚、二氯甲烷、乙醇作为反应溶剂对二聚反应收率和纯度的影响,结果如表 6 所示。

表 6 不同溶剂对收率的影响

Table 6 The influence of different solvent on yield

solvent	ether	dichloromethane	alcohol
product color	light yellow	yellow	yellow brown
yield/%	75.6	74.2	53.4
purity/%	99.4	98.9	74.5

表 6 显示,随着反应溶剂极性的增加,产物的收率和纯度都随之下降低,当溶剂从乙醚换成乙醇时,收率降低 22.2%,纯度降低 24.9%。一方面,这可能是因为随着溶剂极性的增大,部分的偕氯脒基化合物溶解在溶剂中,不能使其充分转化成氧化脒中间体,进而影响氧化呋咱化合物的收率;另一方面可能是由于随着溶剂沸点的升高,后处理蒸除溶剂时,需要的温度也升高,导致部分产物在碱性体系中分解,副产物增多,收率和纯度也降低。因此,一般采用低沸点溶剂,如乙醚。

## 3.3 BPF 热分解机理

### 3.3.1 BPF 的热行为

分析了 BPF 的热稳定性,结果如图 1、图 2 所示(实验条件为:动态氮气气氛,温度 25~500 °C,升温速率 10 °C·min<sup>-1</sup>,试样量 0.5~1.0 mg,试样皿为铝盘)。

由图 1 可知,BPF 有 2 个明显的吸热、放热峰和

1 个气化吸热峰, 显示了该物质的热分解过程。  $T_{p1} = 154.99\text{ }^{\circ}\text{C}$  处的尖锐吸热峰为该物质的熔化峰, 显示该物质的熔点为  $154.99\text{ }^{\circ}\text{C}$ ;  $T_{p2} = 220.84\text{ }^{\circ}\text{C}$  处的吸热峰为该物质的气化吸热峰;  $T_{p3} = 256.1\text{ }^{\circ}\text{C}$  处的放热峰为该物质的热分解放热峰。从 TG 曲线(图 2)可以看出 BPF 的热分解过程可能分为两个主要阶段, 当温度达到  $209\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 第一阶段分解深度约为 20.7%, 在此过程中可能伴随着试样的部分气化, 在  $275.2\text{ }^{\circ}\text{C}$  时, 第二阶段的累积分解深度约为 93.6%。DSC 曲线上的放热峰和 DTG 曲线上的失重峰均为该试样的液相分解过程。

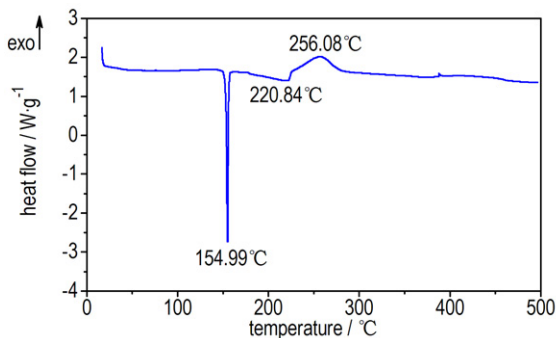


图 1 BPF 的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curve of BPF

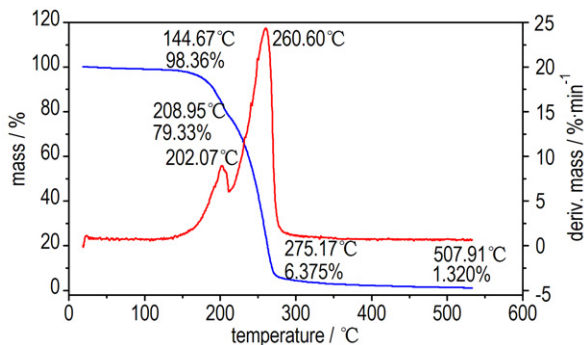


图 2 BPF 的 TG-DTG 曲线

Fig.2 TG-DTG curves of BPF

### 3.3.2 BPF 的热分解凝聚相变化

对试样做了凝聚相红外测试, 其基团的红外解析如表 7 所示。由表 7 可知, 试样的微观分子结构中存在  $\text{C}=\text{N}$ 、 $\text{C}=\text{C}$ 、 $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ 、 $\text{N}=\text{O}$  等基团, 在红外光谱中各官能团的吸收有相互重叠的部分。

图 3 为试样的总红外吸收强度-温度曲线, 由图 3 可知, 试样在加热过程中, 总红外吸光强度突变过程也显示了试样的一个主要分解过程。在  $58\sim 155\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 红外吸光度呈升高趋势, 在此阶段中试样随着温度的升高, 主要发生固相熔化生成液相的物理过程;  $155\sim$

$220\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 红外吸光强度呈突变性升高至平缓, 此过程中试样部分气化伴随着氧化呋咱环的开裂和试样的缓慢分解;  $220\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 红外吸光强度呈突变性升高至突变性降低, 显示了试样中氧化呋咱环和吡嗪环的进一步深度裂解, 产生了明显的化学变化;  $300\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ , 红外总吸光度变化也较小。

表 7 试样红外光谱特征基团频率解析表

Table 7 The infrared spectrum analysis of sample

libration intension ( $\text{cm}^{-1}$ )	intension	libration type	functional group
3054	w	$\nu\text{-CH}$	pyrazine ring—CH
831, 756	m	$\delta\text{-CH}$	
1578, 1531, 1497	m	$\nu\text{-C}=\text{C}$ , $\nu\text{-C}=\text{N}$	pyrazine ring
717, 705	w	$\delta\text{-C}=\text{N}$	
1611	s	$\nu\text{-C}=\text{N}$	furoxan ring— $\text{C}=\text{N}$
1452	m	$\nu\text{-O}-\text{N}\rightarrow\text{O}$	
1341	m	$\nu\text{-N}-\text{O}$	
1152, 1017, 855	m	$\nu\text{-furoxan ring}$	furoxan ring

Note: The vibration methods of spectrum intensity: s—strong, m—medium, w—weak. The representation methods of spectrum vibration:  $\nu$ —stretching vibration,  $\delta$ —bending vibration.

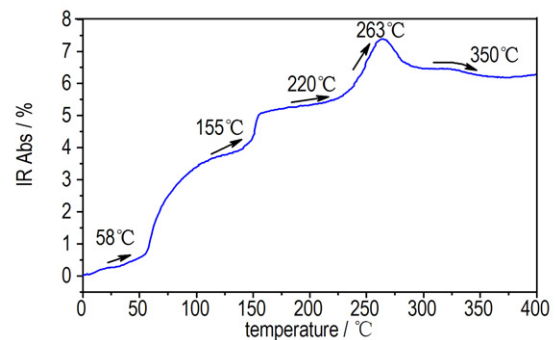


图 3 试样总红外吸收强度-温度曲线

Fig.3 The infrared intension-temperature curve of sample

图 4 为试样在升温过程中红外图谱的变化, 从图 4 可以看出, 氧化呋咱环中  $\text{O}-(\text{N}\rightarrow\text{O})$  的峰 ( $1452\text{ cm}^{-1}$ ) 在升温过程中首先逐渐断裂; 吡嗪环 ( $3054\text{ cm}^{-1}$ ) 的峰变化明显, 随着温度升高,  $\text{C}-\text{H}$  键红外吸收谱峰向高频区“漂移”, 峰强度逐渐的降低显示了该键的断裂, 最终在红外图谱上消失。

图 5 为升温过程中试样红外图谱在  $2300\sim 2400\text{ cm}^{-1}$  内的变化, 图 6 为试样特征官能团红外吸收强度-温度曲线。从图 5 和图 6 可以看出, 随着温度的升高, 试样分子氧化呋咱环中  $\text{O}-(\text{N}\rightarrow\text{O})$  键的断裂先于分子结构中的  $\text{N}-\text{O}$ 、 $\text{C}=\text{N}$  等键, 因其是分子

中“薄弱环节”,断裂后在  $2334\text{ cm}^{-1}$  处出现了腈酸根结构  $\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$  的特征吸收峰。此后,随着分解温度的进一步升高,吡嗪环和已经断裂的氧化咪唑环进一步破裂,释放出  $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  等气体。

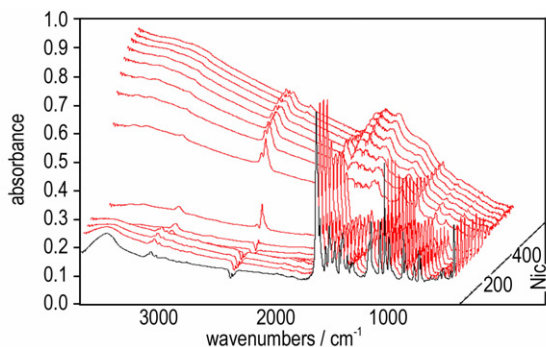


图4 试样在升温过程红外图谱的变化

Fig.4 The change of infrared in the process of temperature-up

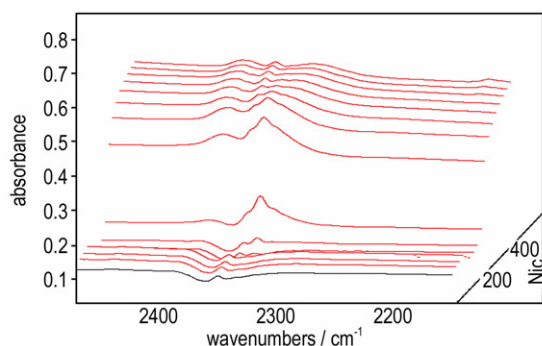


图5 试样在升温过程  $2300\sim 2400\text{ cm}^{-1}$  红外图谱的变化

Fig.5 Change of infrared between  $2300\sim 2400\text{ cm}^{-1}$

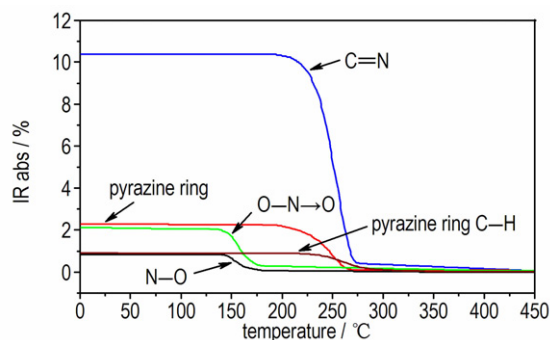


图6 试样特征官能团红外吸收强度-温度曲线

Fig.6 Curves of infrared intensity-temperature of functional group

### 3.3.3 BPF 的 TG/MS 法热分解气相产物分析

TG-MS 实验中(实验条件为:动态氮气气氛,温度  $50\sim 550\text{ }^\circ\text{C}$ ,升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ,试样量  $2.0\text{ mg}$ ,试样皿为铝坩),样品置于 TG 的样品盘上,TG 和 MS 的

接口为负压( $10^{-4}\text{ GPa}$ ),将试样热分解生成的气体带入 MS 质量分析器中。试样气相产物随温度变化的离子流图见图7,由图7可见,试样在  $260,332\text{ }^\circ\text{C}$  分别出现  $\text{CO}_2$ (其特征质量数为:  $44,12,16$ ) 的最大峰 MS 信号,在  $258\text{ }^\circ\text{C}$  出现  $\text{HCN}$ (其特征质量数为:  $27,12,14$ ) 的离子流最高峰,在  $260\text{ }^\circ\text{C}$  出现  $\text{C}_2\text{H}_2$ (其特征质量数为:  $26,12$ ) 和  $\text{NO}$ (其特征质量数为:  $30,14,16$ ) 的离子流最高峰,其次是  $\text{CO}_2$ (其特征质量数为:  $44,12,16$ ) 和  $\text{CO}$ (其特征质量数为:  $28,12,16$ ),且从图2也可以看出试样的热分解经历了一次明显的气体释放过程。

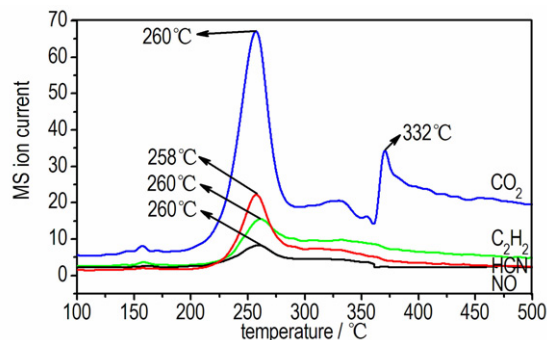
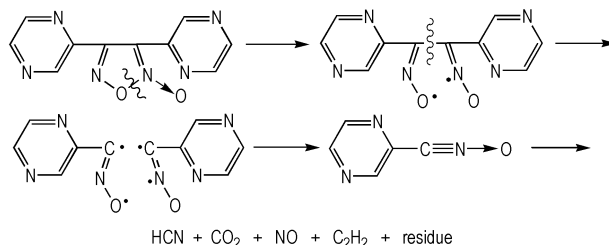


图7 试样气相产物随温度变化的离子流图

Fig.7 The ion curves of gas products with the change of temperature

### 3.3.4 BPF 热分解机理解析

由图1、图2、图4、图5和图6的实验结果可以推断出,3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化咪唑的分解主要经历两个分解过程,首先为氧化咪唑环上  $\text{O}-(\text{N}\rightarrow\text{O})$  键的断裂,在红外图谱上  $2334\text{ cm}^{-1}$  检测到  $\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$  的峰,随着温度的进一步升高,红外图谱上各峰强度都逐渐降低,吡嗪环( $\text{C}-\text{H}$ )的降低程度稍滞后于氧化咪唑环,随着断裂的氧化咪唑环和吡嗪环的进一步破裂,利用凝聚相红外测试和 TG/MS 法主要检测到  $\text{HCN}$ 、 $\text{CO}_2$ 、 $\text{NO}$ 、 $\text{C}_2\text{H}_2$  等气体的吸收峰及离子流峰,从 TG-DTG 曲线可以看出,在  $500\text{ }^\circ\text{C}$  时还剩余少量残渣,整个过程可能的热分解过程如 Scheme 4。



Scheme 4

## 4 结 论

(1) 以自制的 2-氯脒基吡嗪为原料, 经双分子二聚环化反应合成了目标物 BPF, 优化了环化反应的合成条件: 以乙醚为溶剂, 3% 的  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  水溶液为催化剂,  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  加入摩尔量为理论量的 1.10 倍, 在 2~10 °C 反应 4 h, 收率为 75.6%。

(2) 初步探讨了二聚环化反应机理, 结果表明, 该环化反应是双分子间的 1,3-偶极环加成反应。

(3) 利用 DSC、TG-DTG、TG/MS 等多种热分析方法研究了 BPF 的热分解机理, 结果显示, 该化合物的热分解首先是氧化呋咱环 N—O 键开裂, 随着吡嗪环的进一步分解, 生成 HCN、 $\text{CO}_2$ 、NO、 $\text{C}_2\text{H}_2$  等气体小分子。

### 参考文献:

- [1] Hiskey M A, Goldman N, Stine J R. High-nitrogen energetic materials derived from azo-tetrazolate[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1998, 16(2): 119-127.
- [2] Mitchell A R, Coburn M D, Schmidt R D, et al. Advances in the chemical conversion of surplus energetic materials to higher value products[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(2): 205-217.
- [3] 董海山. 高能密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004(增刊), 12: 1-12.  
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Suppl.), 12: 1-12.
- [4] LI Ya-nan, Wang Bo-zhou, Shu Yuan-jie, et al. Synthesis and properties of potassium 5,5'-azobis(1-nitraminotetrazolate): a green primary explosive with superior initiation power[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2017, 28(1): 117-120.
- [5] Makhova N N, Kulikov A S, Blinnikov A N, et al. 4-Amino-3-azidocarbonnylfuroxan as an universal synthon for the synthesis of

energetic compounds of the furoxan series[C] // 30th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 1999, 58: 1-10.

- [6] Batog L V, Rozhkov V Y, Konstantinova L S, et al. Triazolyl-1,2,5-oxadiazoles: a new class of energetic compounds[C] // 30th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 1999, 57: 1-11.
- [7] Lbbecke P A, Krause H. Thermal analysis of different nitrofuraxans[C] // 30th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 1999, 116: 1-12.
- [8] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(2): 371-385.
- [9] LI Ya-nan, ZHANG Zhi-zhong, GE Zhong-xue, et al. Study of furoxan derivatives for energetic applications[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2013, 31(4): 520-524.
- [10] Sheremeteev A B, Kulagina V O. Furazan derivatives: high energetic materials from diaminofurazan[C] // 22th International Pyrotechnics Seminar. Colorado, USA, 1996, 377-388.
- [11] Sheremeteev A B, Tatyana S P. Nitrofurazanyl moiety as an alternative to picrylone for high energetic material construction[C] // 27th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe, Germany, 1996, 30: 1-13.
- [12] Lianjie Zhai, Xuezhong Fan, Bozhou Wang, et al. A green high-initiation-power primary explosive: synthesis, 3D structure and energetic properties of dipotassium 3,4-bis(3-dinitromethyl-furazan-4-oxo) furazan[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(71): 57833-57841.
- [13] 李亚南, 张志忠, 周彦水, 等. 3,4-双取代氧化呋咱衍生物的合成、结构表征及热性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(6): 701-708.  
LI Ya-nan, ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Yan-shui, et al. Study on the synthesis, structure characterization and thermal performance of 3,4-disubstituted furoxano derivatives[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(6): 701-708.
- [14] Klapötke T M, Witkowski T G. Nitrogen-rich energetic 1,2,5-oxadiazole-tetrazole-based energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(1): 1-9.

## Synthesis and Thermal Decomposition Mechanism of 3,4-Bis(pyrazine-2'-y1) furoxan

LI Ya-nan, WANG Bin, CHEN Tao, CHANG Pei, HU Jian-jian, ZHANG Hong-wu, LI Pu-ru

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

**Abstract:** 3,4-Bis(pyrazine-2'-y1) furoxan (BPF) was synthesized using self-synthetic 2-chloroximopyrazine as starting material via cyclization reaction. The structure of target compound BPF was characterized by the means of IR,  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, elemental analysis and MS. The mechanism of cyclization reaction was investigated. The synthetic conditions of cyclization reactions were optimized. The thermal decomposition mechanism of target compound was studied using a variety of thermal analysis methods just as differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric (TG-DTG). Results show that the optimum conditions of cyclizations are that diethyl ether is solvent, 3%  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  aqueous solution is deacidification catalyst,  $n_{\text{actual}} : n_{\text{theory}}$  (the amount of  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) is 1.10, reaction temperature is 2-10 °C, reaction time is 4 h, and the yield of BPF is about 75.6%. The thermal decomposition of target compound BPF is firstly occurred at N—O bond of furoxano ring.

**Key words:** energetic compounds; 3,4-bis(pyrazine-2'-y1) furoxan (BPF); synthesis; thermal decomposition mechanism

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2018.04.006