

文章编号: 1006-9941(2016)08-0820-05

3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物合成及性能

王帆, 张文全, 王康才, 亓秀娟, 张庆华

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 以 2,6-二氯吡嗪为原料, 合成了新型含能化合物 3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物 (DDPZO-i), 收率 40%。用 IR、NMR、MS 技术表征了其结构。通过 X 射线衍射技术确定了其单晶晶体结构。利用差示扫描量热法研究了其热稳定性, 确定其分解峰值温度为 215 °C。DDPZO-i 的实测密度为 $1.935 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 高于耐热炸药 LLM-105。用 Gaussain03 软件计算的标准生成焓为 $169.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。对吡嗪骨架氧化反应机理进行了推测。采用 Explore5 v6.02 软件预估的 DDPZO-i 的爆速为 $9070 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 36.9 GPa, 均优于 LLM-105。用 BAM 撞击感度仪实测的撞击感度为 5 J, 高于 LLM-105 的撞击感度。

关键词: 含能材料; 3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物 (DDPZO-i); 合成; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.016

1 引言

现代武器要求含能材料在具有高能量的同时也必须具有良好的安全性。能量水平高于奥克托今 (HMX), 而感度与 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB) 相当的高能钝感材料一直是人们努力追求的目标^[1], 这也对新型高能骨架的构建提出了极大的挑战。吡嗪骨架是一种具有巨大研究潜力和应用价值的六元氮杂芳环结构, 在生物学、合成化学、药物化学、分析化学、含能材料等领域有着许多前沿性的研究^[2-5]。特别在含能材料领域, 硝基功能化的氧化吡嗪骨架化合物的合成一直受到广泛关注^[6-7]; 由于氧化吡嗪环具有很好的对称性、较高的生成焓、高热稳定性、多样化的化学修饰位点, 成为极具潜力的构建高能低感材料的理想骨架之一。

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1 氧化物 (LLM-105) 是美国利弗莫尔含能材料实验室发展的一种高耐热炸

药, 其晶体密度高达 $1.913 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 实验爆速为 $8560 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 比冲为 $2212.68 \text{ N} \cdot \text{s}/\text{kg}$ (7 MPa), 能量比 TATB 高出 20%, DSC 放热峰值为 354 °C, 优于大多数单质炸药, 同时对撞击、火花、摩擦、冲击波相对低感, 与铜、铝、不锈钢及 RDX 等相容性良好, 在石油射孔弹、传爆药等领域显示出一定的应用前景^[8]。中国工程物理研究院化工材料研究所^[9], 西安近代化学研究所^[10]、中北大学^[11]、北京理工大学^[12]等均对 LLM-105 的合成及生产工艺等进行了深入研究。鉴于 LLM-105 的优越性能, 开发类似骨架结构且与之性能相近或更优、工艺成本更低, 合成路线简洁的新型含能化合物, 具有一定的科学意义。

基于此, 本研究以 2,6-二氯吡嗪为起始原料, 经四步反应首次设计合成了一种全新的氧化吡嗪骨架含能化合物, 即 LLM-105 异构体——3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物 (DDPZO-i), 并对其结构进行了表征, 初步研究了 3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物的热性能, 对吡嗪骨架的可能氧化机理做出推测, 并通过 X 射线衍射技术确定了 DDPZO-i 的晶体结构, 为进一步开展应用研究奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 2,6-二氯吡嗪 (购于百灵威, 纯度 99%), 市售浓硫酸、30% 双氧水、工业发烟硝酸、二氯甲烷、乙酸乙酯、甲醇钠、甲醇、乙腈、氨水等为分析纯, 购自

收稿日期: 2016-01-18; 修回日期: 2016-04-01

基金项目: 中国工程物理研究院发展基金面上项目 (2015B0302057, 2014B0302039); 国家自然科学基金面上项目 (11472251); 中国博士后基金面上项目 (2015M570796)

作者简介: 王帆 (1989-), 男, 研究实习生, 主要从事含能分子合成及性能研究。e-mail: wzsc2@caep.cn

通信联系人: 张文全 (1984-), 男, 助理研究员, 主要从事炸药、推进剂合成研究。e-mail: zhangwq-cn@caep.cn

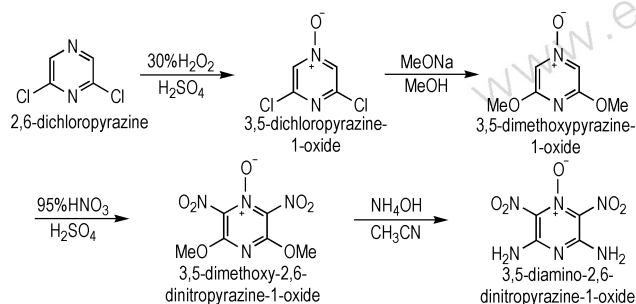
张庆华 (1979-), 男, 研究员, 主要从事新型含能材料合成研究。

e-mail: qinghuazhang@caep.cn

成都科龙试剂公司。

仪器：瑞士 Bruker 公司 600 MHz (Bruker AVANCE 600) 核磁共振仪, TMS 为内标; 日本 Shimadzu 公司 LCMS-IT-TOF 质谱仪。差示扫描量热仪 (瑞士 Mettler Toledo 公司)。美国 Micromeritics 公司 Micromeritics Accupyc II 1340 全自动气体置换法密度仪。美国 PerkinElmer Spectrum Two IR 傅里叶变换红外光谱仪, 溴化钾压片。

2.2 合成路线



Scheme 1 Synthetic route of DDPZO-i

2.3 实验步骤

2.3.1 3,5-二氯吡嗪-1-氧化物的制备

0 °C 下, 将 1.5 g (10 mmol) 2,6-二氯吡嗪加入 30 mL 浓硫酸中搅拌, 30 min 内缓慢加入 11 mmol H₂O₂ 溶液 (30%), 加完后将反应体系升至室温搅拌 48 h 后, 倾入冰中, (4 次×50 mL/次) 乙酸乙酯萃取、10 mL 饱和食盐水洗涤、1.4 g 无水硫酸钠干燥、过滤, 蒸干溶剂后得到白色固体用甲醇重结晶得到 3,5-二氯吡嗪-1-氧化物 1.32 g, 收率 80%。m. p.: 31 ~ 33 °C。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 8.53 (2H, CH); ¹³C NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 144.62, 142.46; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3658.71, 2978.94, 2901.25, 1408.22, 1398.77, 1381.72, 1250.20, 1229.64, 1075.18, 1055.08, 1056.51, 893.70。

2.3.2 3,5-二甲氧基吡嗪-1-氧化物的制备

室温下, 将 0.98 g (18 mmol) 甲醇钠溶于 15 mL 无水甲醇中搅拌, 缓慢加入制备得到的 3,5-二氯吡嗪-1-氧化物 (1.32g, 8 mmol), 加完后反应体系升温至 60 °C, 保持 30 min。降至室温后倾入 30 g 冰中, (4 次×50 mL/次) 乙酸乙酯萃取、10 mL 饱和食盐水洗涤、1.5 g 无水硫酸钠干燥、过滤, 蒸干溶剂后得到白色固体 3,5-二甲氧基吡嗪-1-氧化物 1.12 g, 收率 90%。m. p.: 47 ~ 49 °C。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆)

δ: 7.78 (2H, CH), 3.96 (6H, CH₃); ¹³C NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 158.97, 124.50, 53.56; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3675.15, 3117.93, 2901.10, 2987.70, 1403.97, 1249.97, 1229.95, 1075.24, 1066.07, 1056.75, 891.75。

2.3.3 3,5-二乙氧基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物的制备

0 °C 下, 向 7 mL 20% 发烟硫酸中加入 1.1 g (7 mmol) 3,5-二甲氧基吡嗪-1-氧化物, 搅拌至完全溶解后, 缓慢加入 1.5 mL 95% 发烟硝酸。加完后反应体系于 0 °C 搅拌 5 h。倾入冰中, 析出黄色固体, 过滤, 50 mL 冰水洗涤、自然干燥后得到黄色固体 3,5-二乙氧基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物 1.20 g, 收率 70%。m. p.: 259 ~ 261 °C。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 4.15 (6H, CH₃); ¹³C NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 153.15, 134.28, 57.31; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3117.92, 2987.39, 2901.07, 1402.24, 1249.94, 1075.61, 1066.14, 1056.70, 891.75。

2.3.4 3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物的制备

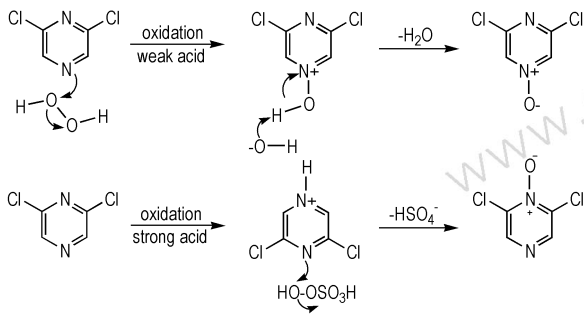
室温下将 0.5 g (2 mmol) 3,5-二甲氧基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物加入 3 mL 乙腈中搅拌, 加入 0.56 g (10 mmol) 浓氨水后升温至 60 °C 反应 2 h。降至室温后过滤、10 mL 乙腈洗涤、自然干燥后得到棕红色固体 3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物 (DDPZO-i) 0.35 g, 收率 80%。¹H NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 7.92 (2H, CH); ¹³C NMR (600 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 150.29, 130.33; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3412.89, 3003.26, 2916.54, 1556.2, 1021.6, 1665.40, 1371.90, 1315.20, 1191.55, 1022.93, 826.75, 704.57; ESI-HRMS: *m/z* calcd. for cation C₄H₃N₆O₅[M-H]⁺: 215.0170; found: 215.0146; 纯度 97%。

3 结果与讨论

3.1 氧化反应机理

由文献[13]可知吡嗪环的氮氧化反应受到环电子云密度与氮原子碱性的综合影响, 单氮氧化以及双氮氧化条件稍有变化, 则所得氧化产物可能截然不同。对于吸电子基团取代的吡嗪结构来说, 进一步的氧化反应则愈发难以实现, 需要更加苛刻的反应条件。由于吸电子基团的存在将显著降低芳香二硝基吡嗪氮原子碱性, 吡嗪环的氮氧化反应因此受到氧化剂酸性以及环电子云密度的影响。当氧化剂酸性不足以使吡嗪氮原

子发生质子化(如使用双氧水进行氧化),则二氯吡嗪的氮氧化反应优先发生在碱性最强、空间位阻最小的位点。如果氧化剂的酸性足够强,能够使吡嗪氮原子发生质子化,则氮氧化反应发生在未被质子化的碱性较弱的氮原子上。因此,推测强酸性氧化剂有利于生成1位氧化的2,6-二氯吡嗪,弱酸性氧化剂有利于生成4位氧化的2,6-二氯吡嗪,可能的反应机理如Scheme 2所示。



Scheme 2 The oxidation of 2,6-dichloropyrazine

3.2 热稳定性

在 N_2 流速为 $20\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$,升温速率为 $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,温度范围为 $40\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下获得了DDPZO-i的DSC曲线(图1)。从图2可以看出,DDPZO-i在 $215\text{ }^\circ\text{C}$ 出现放热峰,当温度低于 $212\text{ }^\circ\text{C}$ 时该物质失重较少,累积失重约为5%;从 $212\text{ }^\circ\text{C}$ 上升过程中,DDPZO-i快速分解,至 $220\text{ }^\circ\text{C}$ 累积失重约44%。DSC曲线没有明显的吸热峰,表明在整个温度范围内没有熔化过程,大于 $215\text{ }^\circ\text{C}$ 附近出现小的放热峰,可能为第二阶段的分解。TG失重及DSC放热峰值反映了DDPZO-i的固相分解过程。

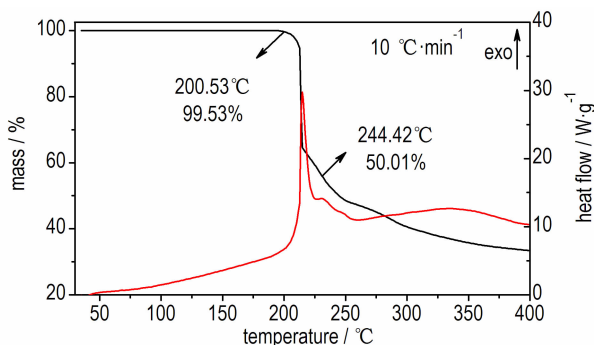


图1 DDPZO-i的DSC-TG曲线

Fig.1 DSC-TG curve of DDPZO-i

3.3 DDPZO-i的爆速与爆压

采用Gaussain03程序^[14],B3LYP/6-331++G(d,p)

方法计算DDPZO-i的气相生成焓,根据Politzer经验公式计算升华焓^[15],由表1可知,凝聚态的DDPZO-i标准摩尔生成焓为 $169.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,高于RDX($70.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),远高于LLM-105($-12.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$);DDPZO-i的实测密度为 $1.935\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,高于LLM-105($1.913\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$);通过Explore5 v6.02软件计算可得爆速为 $9070\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 36.9 GPa ,均高于RDX(爆速为 $8890\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 3.7 GPa)。

表1 DDPZO-i和一些炸药的爆轰性能

Table 1 The detonation performances of DDPZO-i and some explosives

explosive	$r/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H_{298}^\ominus(\text{s})/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p/GPa
DDPZO-i	1.935	169.4	9070	36.9
LLM-105 ^[16]	1.913	-12.0	8560	33.4
TNT ^[16]	1.72	-65.5	7370	23.5
RDX ^[16]	1.818	70.7	8890	33.7

Note: r is the actual density, $\Delta_f H_{298}^\ominus(\text{s})$ is the standard molar enthalpies of formation in solid state, D is the detonation velocity, p is the detonation pressure.

3.4 晶体结构

将3,5-二甲氧基吡嗪-1-氧化物溶于乙酸乙酯之中,室温静置1天,自然挥发溶剂,析出无色针状晶体。采用单晶X射线衍射法对析出晶体进行晶体结构测试。图2为3,5-二甲氧基吡嗪-1-氧化物的单晶结构,结果表明该晶体属于三斜晶系, $P-1$ 空间群,晶胞参数为 $a=6.9393(9)\text{ \AA}$, $b=8.4486(12)\text{ \AA}$, $c=11.8300(17)\text{ \AA}$, $\alpha=81.696(3)^\circ$, $\beta=86.976(3)^\circ$, $\gamma=87.981(3)^\circ$ 。不对称结构单元中包含两个晶体学上独立的3,5-二甲氧基吡嗪-1-氧化物分子。

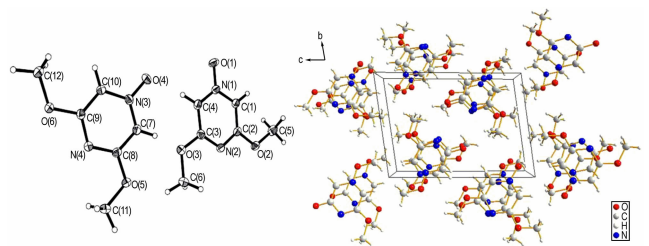


图2 3,5-二甲氧基吡嗪-1-氧化物的单晶结构

Fig.2 Single crystal structure of 3,5-dimethoxy pyrazine 1-oxide

将DDPZO-i溶于DMSO中,室温静置7天,析出黄色片状晶体。采用单晶X射线衍射法对所得晶体进行测试。图3为DDPZO-i与DMSO的共晶晶体结

构,结果表明该晶体属于单斜晶系, $P2_1/n$ 空间群,晶胞参数为 $a = 4.7716(1) \text{ \AA}$, $b = 25.0711(6) \text{ \AA}$, $c = 10.1631(3) \text{ \AA}$, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 99.897(2)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$ 。不对称结构单元中包含一个晶体学上独立的 DDPZO-i 分子和一个晶体学上独立的 DMSO 分子,是 DDPZO-i 与溶剂 DMSO 的共晶晶体。

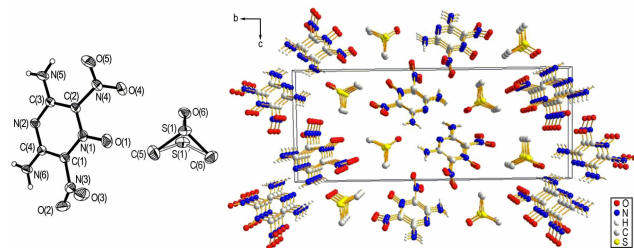


图3 DDPZO-i 与 DMSO 的共晶晶体结构

Fig.3 The eutectic crystal structure of DDPZO-i and DMSO

3.5 DDPZO-i 的安全性

将 0.1 g 的合成产物置于 BAM 撞击感度测试仪中,使用中物院化材所的 BAM 撞击感度仪实测撞击感度为 5 J,撞击感度数值低于 LLM-105,接近 RDX,高于 CL-20。

4 结论

(1) 合成了新型含能化合物 3,5-二氨基-2,6-二硝基吡嗪-1-氧化物 (DDPZO-i), 反应总收率为 40%, 并通过 X 射线晶体衍射、核磁、质谱等确定其结构。

(2) DDPZO-i 的实测密度高达 $1.935 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 计算标准生成焓为 $169.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 优于 LLM-105; DDPZO-i 计算爆速为 $9070 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 36.9 GPa; 在 212 °C 左右开始失重, 215 °C 时出现放热峰。

(3) 使用中物院化材所 BAM 撞击感度仪实测撞击感度为 5 J, 低于 LLM-105 撞感 23 J, 接近 RDX 撞感 7 J, 高于 CL-20 的撞感 4 J。

可见 DDPZO-i 是一种具有潜在应用价值的新型单质炸药分子。

参考文献:

- [1] 田均均, 张庆华, 李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances

in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.

- [2] Schönberger M, Althaus M, Fronius M, et al. Controlling epithelial sodium channels with light using photoswitchable amilorides[J]. *Nature Chemistry*. 2014, 6: 712-719.
- [3] Miniyar P B, Murumkar P R, Patil P S, et al. Unequivocal role of pyrazine ring in medicinally important compounds: a review[J]. *Mini-Reviews in Medicinal Chemistry*, 2013, 13(11): 1607-1625.
- [4] Ferreira S B, Kaiser C R. Pyrazine derivatives; a patent review (2008-present) [J]. *Expert Opinion on Therapeutic Patents* 2012, 22(9): 1033-1051.
- [5] Rajput A, Mukherjee R. Coordination chemistry with pyridine/pyrazine amide ligands. Some noteworthy results[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2013, 257(2): 350-368.
- [6] Pagoria P F, Gregory S, Alexander R. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 187-204.
- [7] Millar R W, Philbin S P, Claridge R P, et al. Studies of novel heterocyclic insensitive high explosive compounds: pyridines, pyrimidines, pyrazines and their bicyclic analogues[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(2): 81-92.
- [8] Pagoria P F. Synthesis, scale-up, and characterization of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [R]. UCRL-JC-117228, 1997.
- [9] 李海波, 程碧波, 李洪珍, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物的合成[J]. 有机化学, 2007, 27(1): 112-115.
LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LI Hong-zhen, et al. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(1): 112-115.
- [10] 邓明哲, 周杰文, 王伯周, 等. LLM-105 炸药制备工艺改进[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 294-296.
DENG Ming-zhe, ZHOU Jie-wen, WANG Bo-zhou, et al. Preparation improvement of LLM-105 explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 294-296.
- [11] 郭峰波, 刘玉存, 刘登程, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪合成工艺优化[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 17-19.
GUO Feng-bo, LIU Yu-cun, LIU Deng-cheng, et al. The synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide process improvement [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 21(3): 17-19.
- [12] 刘进全, 陈树森, 欧育湘, 等. 1-氧-2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪 (LLM-105) 的合成[J]. 化学通报. 2006, 69(2): 151-153.
LIU Jin-quan, CHEN Shu-sen, OU Yu-xiang, et al. Synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Chemistry*, 2006, 69(2): 151-153.
- [13] Mixan C E, Pews R G. Selective N-oxidations of chlorinated pyrazines and quinoxalines[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1977, 42(11): 1869-1871.
- [14] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision D.01, Gaussian [CP/DK]. Inc., Wallingford CT, 2004.
- [15] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation [J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 923-928.
- [16] 田德余, 赵风起, 刘剑洪, 编著. 含能材料及相关物手册 [M]. 国防工业出版社. 2011.

Synthesis and Property of 3, 5-Diamino-2,6-dinitropyrazine-1-oxide

WANG Zhi, ZHANG Wen-quan, WANG Kang-cai, QI Xiu-juan, ZHANG Qing-hua

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: A new energetic compound 3,5-diamino-2,6-dinitropyrazine-1-oxide (DDPZO-i) was synthesized with a yield of 40% from 2,6-dichloropyrazine as the starting material. Its structure was characterized by IR, NMR and MS techniques. Its single crystal structure was determined by X-ray diffraction (XRD) technique. Its thermal stability was studied by DSC and thermal decomposition peak temperature determined is 215 °C. The measured density of DDPZO-i is $1.935 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, which is slightly higher than LLM-105. The standard enthalpy of formation calculated by Gaussain03 software is $169.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$. A possible mechanism of oxidation reaction of pyrazine skeleton was given. The detonation properties of DDPZO-i were estimated by Explore 5 v6.02 software, and the detonation velocity and detonation pressure are $9070 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and 36.9 GPa, respectively, which are better than those of LLM-105. The impact sensitivity measured by BAM impact sensitivity instrument is 5 J, which is higher than LLM-105.

Key words: energetic material; DDPZO-i; synthesis; detonation performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.08.016