

文章编号: 1006-9941(2014)04-0473-05

双咪唑并吡嗪衍生物的合成、表征及性能

刘宁, 廉鹏, 来蔚鹏, 李辉, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 4*H*,8*H*-双咪唑并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(DFP)为原料,经成盐、取代、加成、硝化、氯化、叠氮化等反应合成了六种双咪唑并吡嗪衍生物(I~VI);利用红外光谱、核磁共振、元素分析等鉴定了其结构。对氮氧含量较高的含有硝基咪唑、硝酸酯、叠氮官能团衍生物II、IV、VI采用差示扫描量热(DSC)、热重(TG)考察了其热性能,三者的分解峰温分别为 318.3,197.5,250.5 °C,热稳定性较好。并用 Gaussian 09 和 VLW 程序计算了其物化及爆轰性能,IV的密度为 2.00 g·cm⁻³,爆速 9067 m·s⁻¹,爆压 43 GPa,其爆速与 HMX 相近,密度和爆压均大于 HMX。

关键词: 有机化学;双咪唑并吡嗪衍生物;合成;表征;性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.009

1 引言

双咪唑并吡嗪类化合物是近年来研究较多的一类新型咪唑化合物,其分子结构对称,且带有两个或更多的咪唑官能团,多数具有较高的熔点、密度、能量和正生成焓,有着广泛的应用前景^[1-2]。俄罗斯于 20 世纪 90 年代末起开展了大量的研究工作,得到了以 4,8-二硝基双咪唑并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(PIPER)为代表的一系列高能化合物^[3]。PIPER 计算密度为 2.00 g·cm⁻³,生成焓为 774 kJ·mol⁻¹,计算爆速和爆压分别为 9700 m·s⁻¹和 45 GPa,性能十分优异,但由于热力学稳定性不高,应用受限,因此探索高能且稳定的双咪唑并吡嗪类化合物具有重要意义^[4-5]。

4*H*,8*H*-双咪唑并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(DFP)是合成各种双咪唑并吡嗪类衍生物的母体化合物,其自身具有较强的富电子性,易与亲电试剂发生取代反应得到不同的 *N*-取代衍生物。双咪唑并吡嗪衍生物结构对称性高,氮氧含量丰富,作为含能材料有巨大潜力,但目前研究仅限于合成工作^[3,6],未涉及热性能和物化及爆轰性能研究。本研究以 DFP 为原料,参考文献[6-7],经过成盐、取代、加成、硝化、氯化、叠氮化等反应,在国内首次合成了六种双咪唑并吡嗪衍生物

(I~VI);利用红外光谱、核磁共振和元素分析等鉴定了各化合物的结构;采用差示扫描量热(DSC)分析、热重(TG)法,Gaussian 09^[9]和 VLW 程序^[10]考察了化合物 II、IV、VI 的热性能和部分物化及爆轰性能,为该化合物的进一步研究和应用提供了数据支持。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

DFP 由实验室自制;3-氯-4-硝基咪唑根据文献方法制得^[8];100%硝酸由工业级硝酸蒸馏制得;甲醛水溶液(37%)、氢氧化钾、乙酸酐、氯化亚砷、叠氮化钠、三乙胺、丙酮、甲醇、石油醚(60~90 °C),乙酸乙酯均为分析纯;乙腈为色谱纯。

ZF-II 型三用紫外仪,上海市安亭电子仪器厂;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;VARIO-EL-3 型元素分析仪,德国 EXE-MENTAR 公司;LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法),日本岛津公司;Q-200 型差示扫描量热仪,美国 TA 公司;TA 2950 热重仪,美国 Nicolet 公司;X-6 型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司。

2.1.1 差示扫描量热(DSC)实验

美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪,动态氮气气氛,压力:0.1 MPa(化合物 IV、VI),1 MPa(化合物 II),升温速率为 10 °C·min⁻¹,试样量 0.5~1.0 mg,试样皿为铝盘。

收稿日期:2013-08-06;修回日期:2013-12-16

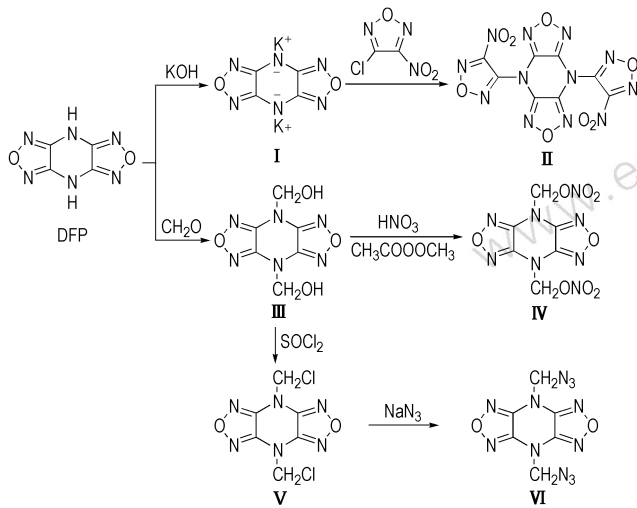
基金项目:国防科工局基础科研项目(B09201100051)

作者简介:刘宁(1984-),男,助理研究员,主要从事含能材料的合成及性能研究。e-mail: flackliu@sina.com

2.1.2 热重(TG)实验

美国 Nicolet 公司 TA2950 热重仪, 动态氮气气氛; 温度范围为 30~500 °C; 升温速率: 10 °C·min⁻¹; 试样量约 1.0 mg, 试样皿为铝盘。

2.2 合成路线



Scheme 1

2.3 实验过程^[6-7]

2.3.1 双呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪二钾盐(I)的合成

将 DFP(3.32 g, 20.0 mmol)溶于 60 mL 甲醇中, 10 °C 下向其中缓慢滴加氢氧化钾(2.46 g, 44.0 mmol)的水溶液(6 mL), 于室温下搅拌 0.5 h, 有大量黄色固体生成。停止反应, 过滤, 所得固体用甲醇和丙酮各洗一遍, 干燥得黄色粉末状固体 4.43 g, 收率 91.6%, m. p: 240~241 °C(分解)。

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz), δ: 157.66; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1557 (C=N), 1532, 1381, 1341, 1011 (呋咱环), 887, 774; Anal. Calcd for C₄K₂N₆O₂: C 19.83, N 34.69; Found C 19.78, N 33.67。

2.3.2 4,8-二(硝基呋咱基)-双呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(II)的合成

将化合物 I (0.73 g, 3 mmol)分散于无水乙腈(15 mL)中, 向其中加入 3-氯-4-硝基呋咱(1.34 g, 9 mmol), 于 80 °C 下搅拌反应 12 h。冷却, 过滤除去无机盐, 滤液经旋蒸除去溶液, 粗品经柱色谱分离(洗脱剂为石油醚: 乙酸乙酯=5:1), 得到白色粉末状固体 0.37 g, 收率 31.5%, m. p: 228~231 °C。

¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz), δ: 147.47,

145.94, 144.04; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 1643, 1585 (C=N), 1557 (C=N), 1491 (C-NO₂), 1408, 1385 (C-NO₂), 1333, 1156, 1103 (呋咱环), 1020 (呋咱环), 842; Anal. Calcd for C₈N₁₂O₈: C 24.50, N 42.86; Found C 24.16, N 43.73。

2.3.3 4,8-二(羟甲基)-双呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(III)的合成

将 DFP(4.15 g, 25 mmol)分散于甲醛水溶液(37%, 10 mL)中, 加入 2.5 mL 水, 超声震荡反应 10 min, 室温下继续搅拌反应 24 h。过滤得到沉淀物, 分别用水洗三遍, 丙酮洗一遍, 干燥得到白色粉末状固体 4.98 g, 收率 88.1%, m. p: 309~313 °C。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 7.10 (b, 2H, OH); 5.20 (s, 4H, CH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz), δ: 146.74, 71.23; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3404 (O-H), 1654, 1594 (C=N), 1463, 1414, 1355, 1065 (呋咱环), 1020, 998, 827, 705; Anal. Calcd for C₆H₆N₆O₄: C 31.87, H 2.67, N 37.16; Found C 31.54, H 2.67, N 36.86。

2.3.4 4,8-二(甲基硝酸酯基)-双呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(IV)的合成

将 100% 硝酸(3 mL)与乙酸酐(6 mL)混合, 10 °C 水浴中搅拌 10 min, 分批加入化合物(1.13 g, 5 mmol), 20 °C 下反应 2 h。反应结束后将硝化液倒入冰水(30 g)中, 生成大量白色沉淀。过滤并用水(4×10 mL)洗涤, 产物在水和丙酮的混合溶液里重结晶, 得白色粉末状固体 1.06 g, 收率 67.2%, m. p: 197.5 °C (DSC, 10 °C·min⁻¹, 分解)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 6.28 (s, 4H, CH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz), δ: 146.64, 75.80; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3038, 2934, 1667 (O-NO₂), 1596 (C=N), 1433, 1408, 1371, 1280 (O-NO₂), 1048 (呋咱环), 1013, 954, 826; Anal. Calcd for C₆H₄N₆O₈: C 22.79, H 1.28, N 35.44; Found C 22.65, H 1.34, N 35.98。

2.3.5 4,8-二(氯甲基)-双呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(V)的合成

圆底烧瓶中加入化合物 III(2.26 g, 10 mmol)和氯化亚砷(10 mL), 90 °C 下回流反应 4 h。反应结束后旋蒸除去剩余的氯化亚砷, 剩余固体于真空下用氢氧化钾干燥, 在水和丙酮的混合溶液里重结晶, 得到白色粉末状固体 1.97 g, 收率 74.8%, m. p: 263~265 °C。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz), δ : 5.93 (s, 4H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 125 MHz), δ : 146.77, 56.53; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3054, 1646, 1591 ($\text{C}=\text{N}$), 1444, 1415, 1390, 1301, 1278, 1056 (咪唑环), 970, 824 ($\text{C}-\text{Cl}$), 696, 682; Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_2\text{Cl}_2$: C 27.40, H 1.53, N 31.95; Found C 27.63, H 1.64, N 32.12.

2.3.6 4,8-二(甲基叠氨基)-双咪唑并[3,4-b:3',4'-e]吡嗪(VI)的合成

圆底烧瓶中加入化合物V(0.66 g, 2.5 mmol), 叠氮化钠(0.42 g, 6.5 mmol)和丙酮(5 mL), 室温下搅拌反应24 h。反应结束后旋蒸除去丙酮, 所得产品经柱色谱分离(洗脱剂为石油醚:乙酸乙酯=5:1), 得到白色粉末状固体0.56 g, 收率81.0%, m.p.: 125~127 °C。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 500 MHz), δ : 5.36 (s, 4H, CH_2); $^{13}\text{C NMR}$ ($\text{DMSO-}d_6$, 125 MHz), δ : 147.75, 62.80; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3033, 2147, 2109 (N_3), 1651, 1592 ($\text{C}=\text{N}$), 1443, 1412, 1355, 1308, 1232, 1141, 1032 (咪唑环), 1000, 912, 874, 821; Anal. Calcd for $\text{C}_6\text{H}_4\text{N}_{12}\text{O}_2$: C 26.09, H 1.46, N 60.86; Found C 26.75, H 1.49, N 60.72.

3 结果与讨论

3.1 4H,8H-双咪唑并[3,4-b:3',4'-e]吡嗪(DFP)的反应性

DFP分子中由于含有两个较强吸电子咪唑环, 导致分子结构中的两个亚氨基具有一定酸性, 与KOH反应形成氮负离子, 亲核性增强, 容易与带有活泼氢或卤素的亲电试剂(如烯烃、卤代烃、酰基卤等)发生取代反应, 得到双取代的衍生物。DFP及其衍生物分子中的咪唑环相对稳定, 通常条件下不会参与反应, 但在强酸性条件下加热会导致一个咪唑环开环, 因此在硝化反应时应注意掌握反应条件。

以上数种双咪唑并吡嗪衍生物中, 化合物II、IV、VI分别含有硝基咪唑、硝酸酯及叠氮官能团, 氮氧含量相较其他化合物更高, 更适宜应用于含能材料。因此以下对化合物II、IV、VI的热性能和物化爆轰性能进行了详细研究和探讨。

3.2 双咪唑并吡嗪化合物II、IV、VI的热性能

3.2.1 4,8-二(硝基咪唑基)-双咪唑并[3,4-b:3',4'-e]吡嗪(II)的热性能

图1为化合物II在1 MPa(加压)下的DSC曲线,

从图1中可以看出, 该曲线有一个吸热峰和一个放热峰, 显示了该物质的热分解过程。 $T_{p1}=230.4\text{ °C}$ 时的尖锐吸热峰为该物质的熔化峰, 显示该物质的熔点为230.4 °C; $T_{p2}=318.3\text{ °C}$ 时的放热峰为该物质的热分解放热峰, 该峰型较宽, 表明分解经历了较长时间。

图2为化合物II在0.1 MPa(常压)下的TG/DTG曲线, 由图2知, 在温度低于124.8 °C时, 该物质失重较少, 累积失重仅为0.5%; 当温度升至150 °C后该物质开始失重, 直至296.0 °C时热分解累积失重达91.9%。该化合物常压下的TG分析结果与加压条件下的DSC结果不同, 说明在不同测试条件下化合物II的热力学行为不同。

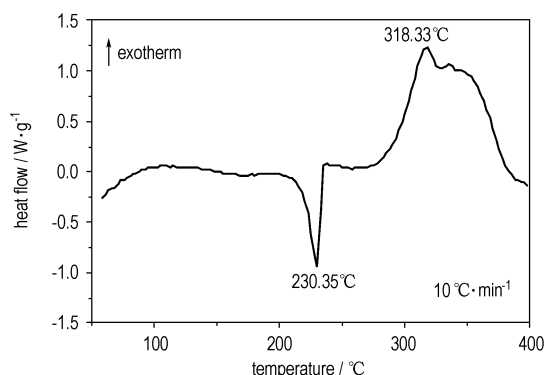


图1 化合物II的DSC曲线

Fig.1 DSC curve of compound II at 1 MPa

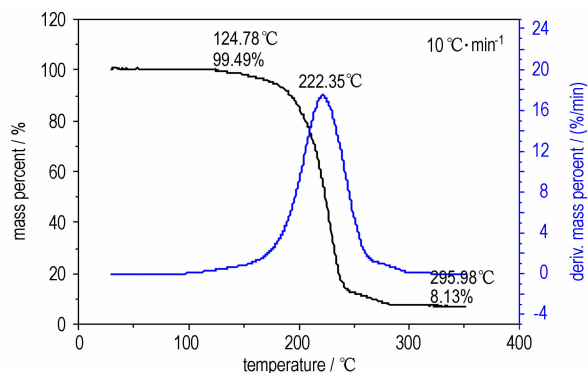


图2 化合物II的TG-DTG曲线

Fig.2 TG-DTG curve of compound II at 0.1 MPa

3.2.2 4,8-二(甲基硝酸酯基)-双咪唑并[3,4-b:3',4'-e]吡嗪(IV)的热性能

图3为化合物IV在常压, $10\text{ °C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下的DSC曲线。从图3上未观察到化合物IV的吸热峰, 197.5 °C时有一个尖锐的放热峰, 为该物质的热分解放热峰, 说明化合物IV未达到熔点即开始分解。

图4为化合物IV在常压下的TG/DTG曲线。从图4中可以看出该试样的热分解分为两个阶段, 但是

两个过程又没有完全分开。在温度接近 200 °C 时,为该物质快速失重第一阶段,至 225.0 °C 累积失重为 47.2%; 第二阶段为缓慢失重过程,至 497.9 °C 时热分解累积失重达 85.3%。由于 DSC 曲线上未出现吸热熔化峰,因此 DSC 的放热峰和 DTG 的失重峰均为该物质的固相分解过程。

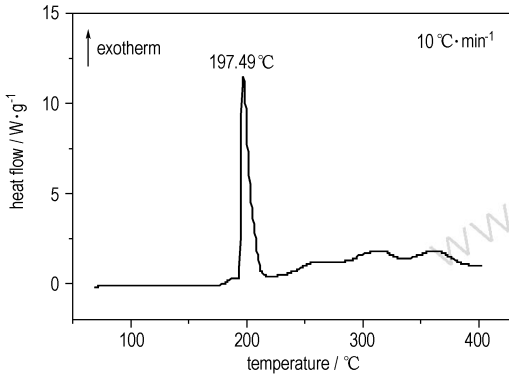


图 3 化合物 IV 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of compound IV at 0.1 MPa

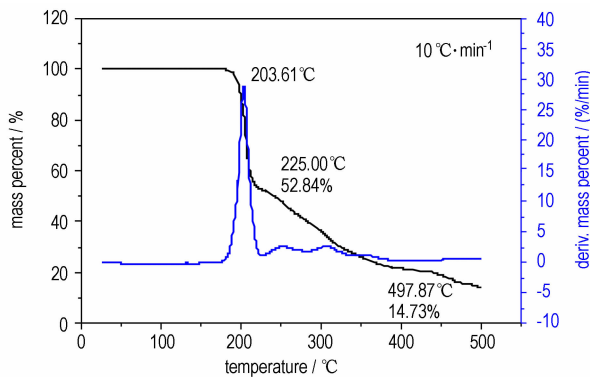


图 4 化合物 IV 的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curve of compound IV at 0.1 MPa

3.2.3 4,8-二(甲基叠氮基)-双咪唑并[3,4-b:3',4'-e]吡嗪(VI)的热性能

图 5 为化合物 VI 在常压、10 °C·min⁻¹ 下的 DSC 曲线。图 5 中 T_{p1} = 126.1 °C 时的尖锐吸热峰为该物质的熔化峰,显示该物质的熔点; T_{p2} = 250.5 °C 时的放热峰为该物质的第一个热分解放热峰, T_{p3} = 297.3 °C 时的放热峰为该物质的第二个热分解放热峰。

图 6 为化合物 VI 在常压下的 TG/DTG 曲线。从图 6 中可以看出该试样的热分解分为独立的两个阶段。在温度低于 148.4 °C 时,该物质失重较少,累积失重仅为 2.5%; 失重第一阶段的峰值出现在 214.3 °C,至 241.5 °C 时累积失重为 52.4%; 紧接着为失重第二阶段,至 315.5 °C 时热分解累积失重达 94.4%。DSC 曲线上的放热峰和 TG-DTG 曲线上的失重峰均为该

物质的液相分解过程。

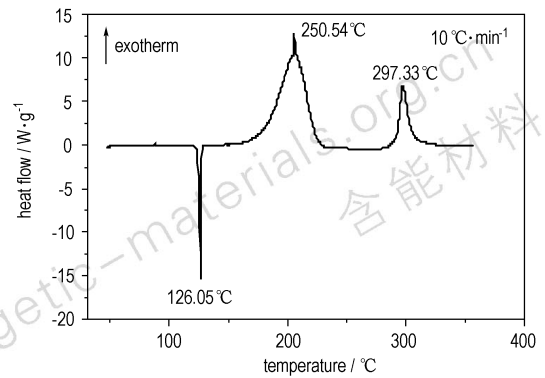


图 5 化合物 VI 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of compound VI at 0.1 MPa

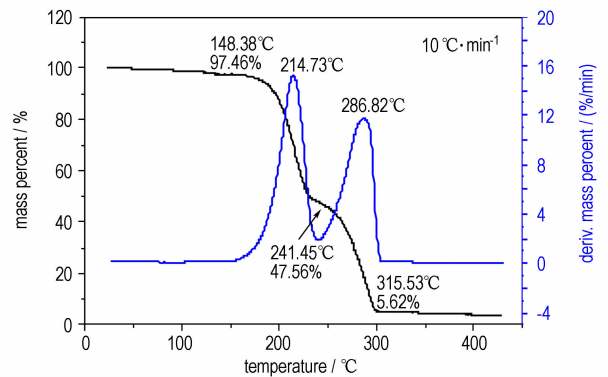


图 6 化合物 VI 的 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curve of compound VI at 0.1 MPa

3.3 双咪唑并吡嗪化合物 II、IV、VI 的物化和爆轰性能

采用 Gaussian 09^[9] 计算得到双咪唑并吡嗪化合物 II、IV、VI 的密度(ρ)和生成焓(ΔH_f^0),采用 VLW^[10] 程序计算得化合物 II、IV、VI 的爆速(D)和爆压(p),并与 HMX^[11] 进行了比较,结果见表 1。

表 1 化合物 II、IV、VI 和 HMX 的物化和爆轰性能

Table 1 Performances of compounds II、IV、VI and HMX

explosive	ρ /g·cm ⁻³	D /m·s ⁻¹	p /GPa	ΔH_f^0 /kJ·mol ⁻¹
II	1.95	8868	40	1239
IV	2.00	9067	43	215
VI	1.72	8156	26	1047
HMX	1.90	9124	39	75

Note: ρ is density; p is detonation pressure; D is detonation velocity; ΔH_f^0 is enthalpy of formation.

从表 1 中可以看出,化合物 IV 的预估性能最为优异。其计算密度达 2.00 g·cm⁻³,爆压 43 GPa,均高于 HMX,而爆速与 HMX 接近。化合物 II 和 VI 具有很高的正生成焓,其中 II 的生成焓高达 1239 kJ·mol⁻¹,

有望应用于推进剂组分中。

4 结 论

(1) 以 DFP 为原料,经成盐、取代、加成、硝化、氯化、叠氮化等反应合成了六种双呋咱并吡嗪衍生物(I ~ VI),使用红外光谱、核磁共振和元素分析对每个化合物进行了表征。

(2) 通过 DSC 和 TG 手段考察了化合物 II、IV、VI 的热稳定性,其热分解峰温分别为 318.3, 197.5, 250.5 °C,表明该类型的化合物具有较好的热稳定性。

(3) 通过 Gaussian 09 与 VLW 程序计算得到了化合物 II、IV、VI 的部分物化及爆轰性能,其中化合物 IV 的密度为 2.00 g · cm⁻³,爆压 43 GPa,均高于 HMX,但其爆速(9067 m · s⁻¹)与 HMX 相近,是一种有发展前景的炸药。

参考文献:

- [1] Sheremetev A B, Yudin I L. Advances in the chemistry of furazano[3,4-*b*]pyrazines and their analogues[J]. *Russia Chemical Reviews*, 2003, 72(1): 87-100.
- [2] 黄明,李洪珍,李金山.高氮含能化合物的合成及反应性[J].*含能材料*, 2006, 14(6): 457-462.
- HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Review on synthesis of

- high-nitrogen energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 457-462.
- [3] Tselinskii I V, Mel'nikova S F, Romanova T V, et al. 4*H*, 8*H*-Difurazano[3,4-*b*:3',4'-*e*]pyrazine and some its derivatives[J]. *Russia Journal of Organic Chemistry*, 1997, 33(11): 1656-1665.
- [4] Korolev V L, Petukhova T V, Pivina T S, et al. Quantum-chemical study of the structure and thermochemical properties of nitropiperazenes and nitrosopiperazines[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2004, 40(12): 1568-1587.
- [5] Agrawal J P. High Energy Materials. Propellants, Explosives and Pyrotechnics [M]. Weinheim: Wiley-VCH, 2005.
- [6] Starchenkov I B, Andrianov V G, Mishnev A F. Chemistry of furazano[3,4-*b*]pyrazine. 1. Synthesis and thermodynamic appraisal of 4,8-dihydrodifurazano[3,4-*b*]pyrazine and its derivatives[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1997, 33(2): 216-228.
- [7] Sheremetev A B, Kulagina V O, Yudin I L, et al. Synthesis of trifurazanilamine derivatives[J]. *Mendeleev Communications*, 2001, 11(3): 112-114.
- [8] Sheremetev A B, Aleksandrova A B, Mantseva E V, et al. Synthesis of chlorofurazans from nitrofurazans[J]. *Mendeleev Communications*, 2000, 10(2): 67-68.
- [9] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [10] WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. The VLW equation of state for detonation products[J]. *Science in China*, 2008, 38(12): 1129-1131.
- [11] 钟一鹏,胡雅达,江宏志.国外炸药性能手册[M].北京:兵器工业出版社,1990.

Synthesis, Characterization and Performance of Difurazanopyrazine Derivatives

LIU Ning, LIAN Peng, LAI Wei-peng, LI Hui, WANG Bo-zhou

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

Abstract: Six difurazanopyrazine derivatives(I ~ VI) were synthesized using 4*H*,8*H*-difurazano[3,4-*b*:3',4'-*e*]pyrazine(DFP) as starting material, via salification, substitution, addition, nitration, chlorination and azidation reaction, and their structures were characterized by IR, NMR, and elemental analysis. Using compound II, IV, VI with nitrofurazan, ntriateester, azide group as typical one, the thermal performances were studied by differential scanning calorimetry(DSC) and thermogravimetric(TG), and the physical and chemical properties were calculated by Gaussian 09, and the detonation performance by VLW. Results show that the three compounds have good thermal stability with thermal decomposition temperature of 318.3, 197.5 °C, and 250.5 °C, respectively. The density, detonation velocity and detonation pressure of compound IV are 2.0 g · cm⁻³, 9067 m · s⁻¹ and 43 GPa, respectively. Compared with HMX, compound IV exhibits similar detonation velocity, higher density and detonation pressure.

Key words: organic chemistry; difurazanopyrazine derivatives; synthesis; characterization; performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.009