

文章编号:1006-9941(2009)05-0537-04

1, 4-二硝基呋咱并[3,4-b]哌嗪(DNFP)的合成

毕福强, 王伯周, 王锡杰, 熊存良, 贾思媛

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:设计合成了高能量密度材料 1,4-二硝基呋咱并[3,4-b]哌嗪(DNFP)。即以 *N, N'*-二叔丁基乙二胺为起始原料,低温条件下与二氯乙二肼缩合环化生成 1,4-二叔丁基哌嗪-2,3-二酮肼(PDO-tB),而后在氢氧化钠的乙醇溶液中高温反应脱水环化得 1,4-二叔丁基呋咱并[3,4-b]哌嗪,经 98% 硝酸和硫酸的混酸体系硝解合成出 DNFP,总收率 32.6%,采用红外光谱、核磁共振谱、元素分析对 DNFP 和中间体结构进行了表征;改进了 PDO-tB 的合成工艺条件,加料方式由一次性加入改为缓慢滴加,并确定了适宜的冷浴温度为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$;研究了不同硝解体系对反应的影响,确定了适宜的硝解体系为硝硫混酸,硝解收率为 61.7%。

关键词:有机化学; 1,4-二硝基呋咱并[3,4-b]哌嗪(DNFP); 呋咱; 哌嗪; 合成; 表征

中图分类号:TJ55; O62

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.010

1 引言

1,4-二硝基呋咱并[3,4-b]哌嗪(DNFP)是硝胺基呋咱类高能量密度材料^[1-3],分子中有两个 N—NO₂ 结构、一个哌嗪环和一个呋咱环。特别是由于呋咱环具有含氧量少,氧平衡高等优点,大量研究表明^[4-5],对设计含 C、H、N、O 原子的高能量密度材料,呋咱环是一种非常有效的结构单元。

DNFP 是一种性能优异的钝感含能材料,其密度为 $1.82\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,大于 RDX,爆速和爆压与 RDX 相近,特性落高 H_{50} 为 162 cm。DNFP 作为单基推进剂氧化剂组分,理论比冲为 $257.2\text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$,与 HMX 的比冲($263\sim 264\text{ N}\cdot\text{s}\cdot\text{kg}^{-1}$)相当。Willer 等人^[6-7]报道了 DNFP 的合成研究,采用乙二胺(EDA)为起始原料,经缩合环化、脱水环化、硝化等三步反应合成出 DNFP,总收率 16.5%~18.75%。Oyumi 和 Brill 等人^[8-11]研究了 DNFP 的热性能,目前尚未见国内有 DNFP 合成、性能研究方面的报道。

针对文献[6-7]报道合成方法总收率偏低的不足,本实验以 *N, N'*-二叔丁基乙二胺(EDA-tB)和二氯乙二肼(DCG)为起始原料,经缩合环化、脱水环化、硝解等三步反应合成出 DNFP(Scheme 1);优化了缩合环化和脱水环化的合成条件,收率较文献值大幅提高;自行设计了硝解反应条件,确定了适宜的硝解体系。

2 实验部分

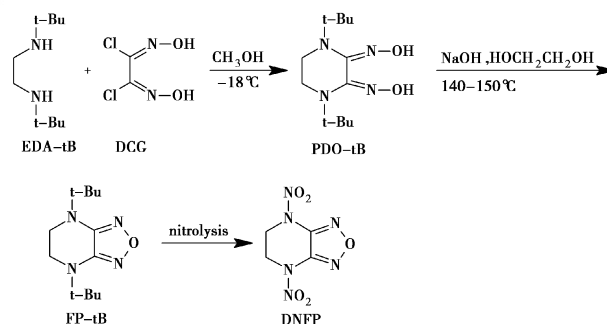
2.1 试剂与仪器

试剂:EDA-tB 按文献方法^[12]制备,乙二肼按文献方法^[13]制备,100%硝酸为自制,98%的硝酸为工业品,其它试剂均为分析纯。

仪器:美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅立叶变换红外光谱仪、德国 Exementar 公司 VARI-EL-3 型元素分析仪、瑞士 BRUKER 公司 AV500 型(500MHz)超导核磁共振仪、岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪。

2.2 合成路线

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1

2.3 合成实验

2.3.1 二氯乙二肼(DCG)的制备

将乙二肼(17.6 g, 0.2 mol)溶于无水乙醇(200 mL)中,使反应液冷至 $-30\text{ }^{\circ}\text{C}$,通氯气(约 0.5 mol,由高锰酸钾与浓盐酸制得)30 min,使反应液缓慢升至室温后,减压蒸除乙醇,得粗品,加入氯仿(200 mL),搅拌,

收稿日期:2009-02-03;修回日期:2009-05-05

基金项目:国家重点基础研究发展计划子专题(No.613740102)

作者简介:毕福强(1982-),男,工程师,硕士,从事高能量密度材料合成与性能研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

抽滤,得白色固体,有刺鼻气味,干燥后得 DCG,收率 90.8%, m. p. 200 ~ 202 °C。

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 13.319 (s, 2H, —OH)。

^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 130.815 (C=C=N)。IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3260, 1620, 1411, 1337, 1002, 853, 719, 694, 667, 490。元素分析(%): $\text{C}_2\text{H}_2\text{Cl}_2\text{N}_2\text{O}_2$ 计算值(实测值) N 17.85(17.40), C 15.30(15.43), H 1.28(1.41)。

2.3.2 1,4-二叔丁基哌嗪-2,3-二酮肟 (PDO-tB) 的合成

向圆底烧瓶中加入甲醇(200 mL)、DCG(9.42 g, 0.06 mol), 搅拌溶解, 冷浴使反应液温度降至 $-18\text{ }^\circ\text{C}$, 通过恒压滴液漏斗, 滴加 EDA-tB (20.7 g, 0.12 mol) 的甲醇溶液(50 mL), 滴加完毕待反应液温度重新降至 $-18\text{ }^\circ\text{C}$ 后, 缓慢升至室温, 搅拌反应 30 min, 减压蒸除甲醇, 得固体, 水洗三次, 抽滤, 干燥后用乙醇重结晶得无色片状晶体, 干燥得 PDO-tB, 收率 73.4%, m. p. 182 ~ 184 °C。

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 1.276 (s, 18H, CH_3), 3.100 (s, 4H, CH_2), 9.103 (s, 2H, OH)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 27.254 (CH_3), 44.808 (CH_2 —N), 55.469 (C—N), 150.113 (N—C=N)。IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3198, 2978, 1638, 1480, 1393, 1369, 1308, 1227, 1205, 1126, 1073, 1003, 972, 879。元素分析(%): $\text{C}_{12}\text{H}_{24}\text{N}_4\text{O}_2$ 计算值(实测值) N 21.86(21.47), C 56.23(56.15), H 9.44(9.25)。

2.3.3 1,4-二叔丁基咪唑并[3,4-b]哌嗪 (FP-tB) 的合成

向圆底烧瓶中加入乙二醇(10 mL)、氢氧化钠(200 mg, 5 mmol), 油浴加热使反应液温度升至 $140\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $150\text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 待氢氧化钠全部溶解后, 加入 PDO-tB (1.14 g, 5 mmol), 恒温搅拌反应约 30 min, TLC 检测反应完毕, 移去油浴, 自然冷却至室温, 加入水(20 mL), 冰水浴冷却, 有固体析出, 抽滤得粗品, 乙醇重结晶得白色片状晶体, 干燥得 FP-tB, 收率 72.1%, m. p. 136 ~ 138 °C。

^1H NMR (CDCl_3 , δ): 1.388 (s, 18H, CH_3), 3.287 (s, 4H, CH_2)。 ^{13}C NMR (CDCl_3 , δ): 26.591 (CH_3), 42.569 (CH_2 —N), 56.444 (C—N), 148.732 (N—C=N)。IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 2968, 2936, 2875, 2862, 1605, 1562, 1485, 1455, 1426, 1400, 1366, 1357, 1312, 1286, 1252, 1223, 1203, 1154, 1117, 1079, 881, 841。元素分析(%): $\text{C}_{12}\text{H}_{22}\text{N}_4\text{O}$ 计算值(实测值) N 23.51(23.22), C 60.48(60.64), H 9.30(9.22)。

2.3.4 1,4-二硝基咪唑并[3,4-b]哌嗪 (DNFP) 的合成

硝解剂 A: 100% 硝酸/浓硫酸。向圆底烧瓶中加入浓硫酸(10 mL), 冷却至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 加入 FP-tB (500 mg, 2.1 mmol), 待全部溶解后, 缓慢滴加 100% 硝酸/浓硫酸(2.7 mL/4.3 mL) 混合溶液, 恒温搅拌反应 30 min 后, 将反应液倒入碎冰中, 有固体析出, 抽滤, 水洗数次, 干燥后得粗品, 用丙酮和水重结晶得无色晶体, 干燥得 DNFP, 收率 62.5%, m. p. 134 ~ 136 °C (文献值^[6-7] 132 ~ 134 °C) (分解)。

硝解剂 B: 98% 硝酸/浓硫酸。操作过程同 A。得 DNFP, 收率 61.7%, m. p. 134 ~ 136 °C (分解)。

硝解剂 C: 三氟醋酐/100% 硝酸。向圆底烧瓶中加入三氟醋酐(2.5 mL), 冷却至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 滴加 100% 硝酸(1.0 mL), 恒温搅拌 15 min 后, 分批加入的 FP-tB (500 mg, 2.1 mmol), 用时 15 min, 恒温搅拌反应 10 min, 升至室温($15\text{ }^\circ\text{C}$), 反应 24 h 后, 将反应液倒入碎冰中, 固体析出, 抽滤, 水洗数次, 干燥得粗品, 用丙酮和水重结晶得无色晶体, 干燥得 DNFP, 收率 29.8%, m. p. 130 ~ 132 °C (分解)。

硝解剂 D: 三氟醋酐/98% 硝酸。操作过程同 C。得 DNFP, 收率 28.2%, m. p. 130 ~ 132 °C (分解)。

硝解剂 E: 100% 硝酸。向圆底烧瓶中加入 100% 硝酸(3 mL), 冷却至 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 分批加入的 FP-tB (500 mg, 2.1 mmol), 用时 20 min 恒温反应 30 min 后, 将反应液倒入碎冰中, 有固体析出, 抽滤, 水洗数次, 干燥得粗品, 用丙酮和水重结晶得无色晶体, 干燥得 DNFP, 收率 21.6%, m. p. 129 ~ 131 °C (分解)。

硝解剂 F: 98% 硝酸。操作过程同 E。得 DNFP, 收率 21.4%, m. p. 129 ~ 131 °C (分解)。

^1H NMR (DMSO- d_6 , δ): 4.532 (s, 4H, CH_2)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , δ): 46.045 (CH_2 —N), 142.469 (N—C=N)。IR (KBr), $\nu(\text{cm}^{-1})$: 3031 (CH_2), 1627, 1581 (NO_2), 1454 (CH_2), 1419, 1376 (咪唑环), 1305 (CH_2), 1269, 1238 (NO_2), 1176, 1118, 1083 (哌嗪环), 982, 887 (咪唑环), 864, 852 (CH_2), 784, 768, 752 (NO_2)。元素分析(%): $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_6\text{O}_5$ 计算值(实测值) N 38.90(38.68), C 22.23(22.28), H 1.87(1.88); DSC ($10\text{ min} \cdot ^\circ\text{C}^{-1}$): 143.95 °C (吸热峰), 159.45 °C (最大放热峰)。

3 结果与讨论

3.1 取代基对反应收率的影响

Willer 等人^[6-7] 以乙二胺(EDA)为原料, 两个中间体(哌嗪二酮肟 PDO 和咪唑并[3,4-b]哌嗪 FP)的

收率偏低,均为50%左右(见表1),分析其原因:一级胺中一个H原子参与反应,剩余的另一个H原子容易参与副反应,导致收率下降;—NH—结构亲水性较好,与副产物溶解性相近,分离困难,导致收率进一步降低。

合成二级硝胺化合物,特别是合成环状硝胺化合物时,N原子上常常需要引入一个取代基来达到控制Mannich缩合反应的目的,取代基通过硝解反应脱去,最终形成硝胺。烷基和酰基都可以作为二级胺的取代基,Adolph和Gilligan等人^[14-15]的研究表明叔丁基的引入非常有利于反应的进行。鉴于此,在胺的N原子上引入叔丁基以减少副反应的发生,与此同时,发现N,N'-二叔丁基取代的两个中间体PDO-tB和FP-tB的亲水性大大降低,有利于分离、纯化,反应收率有大幅提高,两步总收率由原来的25%左右提高到52.9%。DNFP总收率也由16.5%~18.75%提高到32.6%。

表1 两种合成方法中间体收率对比

Table 1 Comparison of the yields of two intermediate products

from EDA ^[6-7]	yield/%	from EDA-tB	yield/%
PDO	50	PDO-tB	73.4
FP	50	FP-tB	72.1
overall	25	overall	52.9

3.2 PDO-tB 合成工艺条件的改进

二氯乙二肟(DCG)与N,N'-二叔丁基乙二胺(EDA-tB)分子中均具有两个参与反应的官能团,因此除了两分子间的缩合环化反应外,还可能发生多分子间的聚合反应。缩合环化包括两步亲核取代反应,第二步是分子内的反应,低温有利于发生分子内的亲核取代反应生成呋嗪环,温度升高则将导致副反应(多分子间聚合反应)的发生,生成多聚体。该反应为放热反应,因此需要冷浴吸收反应放出的热量,并维持反应体系在较低的温度。Willer等人^[6-7]在DCG与EDA反应生成PDO过程中,控制冷浴温度为-40℃,加料方式为一次性加入,此时放出大量的热量。重复此操作时,检测到在加完EDA-tB后反应液的温度迅速升至-10℃左右,最终收率仅为49%。这就给放大反应规模带来困难。为了解决此问题,改一次性加入为缓慢滴加,控制反应温度在-40~-35℃,收率提高到73.6%。在控制滴加速度的基础上,研究了不同冷浴温度对此反应的影响。

由表2可见,冷浴温度为-40℃和-18℃时的收

率相当,说明此反应不需要-40℃的苛刻条件,用冰盐浴即可达到理想收率。冷浴温度升高至0℃以上后,反应放热无法被快速导出,反应体系温度升高,导致副反应的发生,使得收率降低。因此,适宜的冷浴温度为-18℃。

表2 冷浴温度对PDO-tB收率的影响

Table 2 Effect of bath temperature on yield of PDO-tB

bath reagent	bath temperature/℃	yield/%
dry ice and ethanol	-40	73.6
ice and salt	-18	73.4
ice and water	0	68.5
air	15	50.4

3.3 硝解体系的选择

参考Cichra等人^[16]的研究工作,选择了HNO₃/H₂SO₄, HNO₃, HNO₃/(CF₃CO)₂O三种硝解体系,同时考察了100%纯硝酸和98%的工业硝酸对反应的影响,实验结果见表3。

表3 FP-tB的硝解

Table 3 Nitrolysis of FP-tB

reagent	yield/%	T _{m.p.} /℃
100% HNO ₃ /H ₂ SO ₄	62.5	134~136
98% HNO ₃ /H ₂ SO ₄	61.7	134~136
100% HNO ₃ /(CF ₃ CO) ₂ O	29.8	130~132
98% HNO ₃ /(CF ₃ CO) ₂ O	28.2	130~132
100% HNO ₃	21.6	129~131
98% HNO ₃	21.4	129~131

由表3可见,硝解FP-tB时,产品DNFP熔点较高,收率最高的为100%硝酸和浓硫酸的混酸体系,其次是98%的工业硝酸和浓硫酸的混酸体系,二者收率差别不大,考虑到成本和工艺放大问题,98%的工业硝酸和浓硫酸的混酸体系应该是较适宜的选择。

4 结论

(1) 以N,N'-二叔丁基乙二胺(EDA-tB)和二氯乙二肟(DCG)为起始原料,经缩合环化、脱水环化、硝解等三步反应合成出1,4-二硝基呋咱并[3,4-b]呋嗪(DNFP),总收率32.6%,采用红外光谱、核磁共振谱、元素分析对DNFP及其中间体结构进行了表征。

(2) 分析了取代基对缩合环化和脱水环化反应的影响,以叔丁基取代的N,N'-二叔丁基乙二胺代替乙二胺为起始原料,减少副反应的发生,提高了分离、纯化效果,DNFP总收率由16.5%~18.75%提高到32.6%。

(3) 改进了PDO-tB的合成工艺条件,加料方式由

一次性加入改为缓慢滴加,并确定了适宜的冷浴温度为 $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

(4) 考察了六种不同的硝解体系对反应的影响,综合考虑收率、成本和工艺放大问题,98%的工业硝酸和浓硫酸的混酸体系是较适宜的选择。

参考文献:

- [1] Cichra D A, Holden J R, Dickinson C. Estimation of normal densities of explosives from empirical atomic volumes [R]. NSWC Report TR79-273, 1980.
- [2] Rothstein L R, Petersen R. Predicting high explosive detonation velocities from their composition and structure [J]. *Prop and Explo*, 1979, 4: 56 - 60.
- [3] Rothstein L R. Predicting high explosive detonation velocities from their composition and structure [J]. *Prop and Explo*, 1981, 6: 91 - 93.
- [4] Ronald A. Advanced Energetic Materials [M]. Washington D C: National Academies Press, 2004.
- [5] Fried Laurence E, Manaa M Riad, Pagoria Philip F, et al. Design and synthesis of energetic materials [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2001, 31: 291 - 321.
- [6] Rodney L Willer, Donald W Moore. Synthesis and chemistry of some furazano- and furoxano [3,4-b] piperazines [J]. *J Org Chem*, 1985, 50: 5123 - 5127.
- [7] Rodney L Willer, Ridgecrest Calif. Synthesis of 1,4-dinitrofurazano [3,4-b] piperazine: USP 4539405 [P], 1985.
- [8] Oyumi Y, Rheingold A L, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials. 16. solid-phase structural analysis and the thermolysis of 1,4-dinitrofurazano [3,4-b] piperazine [J]. *J Phys Chem*, 1986, 90: 4686 - 4690.
- [9] Oyumi Y, Brill T B. Thermal Decomposition of energetic materials 22. the contrasting effects of pressure on the high-rate thermolysis of 34 energetic compounds [J]. *Combustion and Flame*, 1987, 68: 209 - 216.
- [10] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials. 23. thermochemical differentiation of cyclic and acyclic nitramines by their phase transitions [J]. *Thermochemica Acta*, 1987, 116: 125 - 130.
- [11] Patil D G, Brill T B. The thermal decomposition of energetic materials. Part 64. kinetics of decomposition of furazano [3,4-b] piperazine and its 1,4-dinitro nitramine derivative [J]. *Thermochemica Acta*, 1994, 235: 225 - 230.
- [12] Haaf Michael, Schmedake Thomas A, Paradise Bryan J, et al. Synthesis and reactivity of the stable silylene *N, N'*-di-tert-butyl-1,3-diaza-2-sila-2-ylidene [J]. *Can J Chem*, 2000, 78: 1526 - 1533.
- [13] 黄明, 李洪珍, 李金山. 3,4-二氨基呋咱的三种简便合成方法 [J]. 含能材料, 2006, 14(2): 114 - 115.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Three methods of synthesizing 3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(2): 114 - 115.
- [14] Adolph Horst G. Fluoronitroaliphatics. VI. Preparation of *N*-(2,2,2-fluorodinitroethyl)-amides [J]. *J Org Chem*, 1972, 37(5): 747 - 751.
- [15] Gilligan William H. Synthesis of *N, N*-bis(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-*N*-alkylamines [J]. *J Org Chem*, 1971, 36(15): 2138 - 2141.
- [16] Cichra Dorothy A, Adolph Horst G. Nitrolysis of dialkyl tert-butylamines [J]. *J Org Chem*, 1982, 47: 2474 - 2476.

Synthesis of 1,4-Dinitrofurazano [3,4-b] piperazine (DNFP)

BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, XIONG Cun-liang, JIA Si-yuan
(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The synthesis of 1,4-dinitrofurazano [3,4-b] piperazine (DNFP) with an overall yield of 32.6%, was described. The cyclizative condensation between *N, N'*-di-tert-butyl ethylenediamine and dichloroglyoxime at low temperature generated 1,4-di-tert-butyl piperazine-2,3-dioxime (PDO-tB), which underwent a base-promoted dehydration at high temperature to obtain 1,4-di-tert-butylfurazano [3,4-b] piperazine (FP-tB). Furthermore, nitrolysis of FP-tB provided an efficient access to the novel explosive compound DNFP. The structures of DNFP and its intermediates were characterized by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and elemental analysis. Moreover, the effects of reaction conditions on the yield of PDO-tB were studied, and the optimum reaction condition is dropwise addition at $-18\text{ }^{\circ}\text{C}$. Converting FP-tB to DNFP with several nitrolysis reagents were also studied, and the nitrolysis with the mixed acid of 98% HNO_3 and H_2SO_4 provides a good yield of 61.7%.

Key words: organic chemistry; 1,4-dinitrofurazano [3,4-b] piperazine (DNFP); furazan; piperazine; synthesis; characterization