

3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱的合成与表征

李亚南, 张志忠, 周彦水, 陈 斌, 王伯周

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要:以 2-氰基吡嗪为原料,经肟化、重氮化、脱氮、环化四步反应合成出 3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱(DPF),总收率为 51.0%,纯度 99.3%;利用红外光谱、核磁共振、质谱、元素分析等手段对中间体与目标化合物的结构进行表征;探讨了氧化呋咱成环反应机理以及肟化、重氮化/脱氮及氧化呋咱成环的影响因素。氧化呋咱成环的最佳反应条件:Na₂CO₃ 摩尔量为理论值的 1.10~1.25 倍,反应温度 2~10℃,反应时间 4 h,收率 75.6%,纯度不小于 99.0%(HPLC)。

关键词:有机化学;有机合成;3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱;DPF;表征

中图分类号: TJ55;TQ251.1

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2009)06-0040-04

Synthesis and Characterization of 3,4-Bis(pyrazine-2'-yl)furoxan

LI Ya-nan, ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Yan-shui, CHEN Bin, WANG Bo-zhou

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

Abstract: 3,4-Bis(pyrazine-2'-yl)furoxan(DPF) was synthesized using 2-cyanopyrazine as raw material, via four-step reactions of oxime, diazotization, denitration and cyclization and the overall yield was 51.0%. The structures of target compound and intermediates were characterized by IR, NMR, MS and elemental analysis. The mechanism of cyclization reaction was investigated. The affecting factors of reactions were optimized. The optimum reaction conditions of cyclization were: molar ratio $n_{\text{exp}} : n_{\text{theory}} = 1.10-1.25$ for Na₂CO₃, reaction temperature 2 to 10℃ and reaction time 4h. The yield of DPF is about 75.6% and purity 99.0%.

Key words: organic chemistry; organic synthesis; 3,4-bis(pyrazine-2'-yl)furoxan; DPF; characterization

引 言

呋咱和氧化呋咱类含能化合物因具有能量密度高、标准生成焓大、含氮量高等优点,备受各国研究者的关注。Sheremeteev 等人^[1-8]对呋咱类含能化合物的研究表明,对于设计含 C、H、O、N 原子的高能量密度化合物(HEDC),呋咱和氧化呋咱环是非常有效的结构单元,即使没有其他爆炸性基团存在,绝大部分呋咱(氧化呋咱)类化合物也可以作为含能材料应用。氧化呋咱环形成一种“潜”硝基内侧环结构,以其为爆炸基团的含能衍生物具有能量密度高、有效氧含量高、环张力和标准生成焓高的特点^[9]。研究发现^[10],用一个氧化呋咱基代替一个硝基,化合物的密度可提高 0.06~0.08 g/cm³,爆速可提高

300 m/s。同时,在分子中增加氮原子和 C=N 双键的数量可以提高分子的生成热。

基于上述含能化合物的设计理念,本研究在分子中同时引入氧化呋咱环和吡嗪环结构单元,自行设计了合成路线,合成出具有对称取代基的新化合物-3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱(DPF),为合成新的含能材料提供借鉴。

1 实验部分

1.1 合成路线

以 2-氰基吡嗪为原料,先与盐酸羟胺发生加成反应得到 2-偕胺肟基吡嗪(I),经重氮化、脱氮得到 2-偕肟基吡嗪(II),在弱碱条件下经关环反应生成 3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱(DPF),反应路线如

收稿日期:2009-03-26; 修回日期:2009-06-12

作者简介:李亚南(1984-),男,硕士研究生,从事含能材料合成研究。

图1。

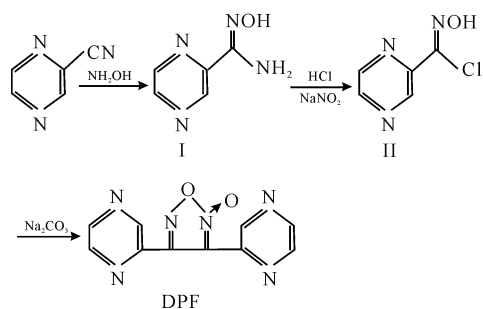


图1 3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化吡嗪的合成路线

Fig.1 Synthetic route of 3,4-bis(pyrazine-2'-yl)furoxan

1.2 试剂及仪器

2-氰基吡嗪, 工业级, 纯度99.9%, 上海诺泰化工有限公司; 盐酸羟胺, 分析纯, 纯度不小于98.5%, 成都市科龙化工试剂厂; 亚硝酸钠, 分析纯, 纯度不小于99.0%, 天津市纵横兴工贸有限公司化工试剂分公司; 碳酸钠, 分析纯, 纯度不小于99.8%, 天津市红岩化学试剂厂; 盐酸, 分析纯, 纯度36%~38%, 西安化学试剂厂。

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(500 MHz)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EXEMETAR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; X-6型显微熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司。

1.3 合成实验与表征

1.3.1 2-偕胺肟基吡嗪的合成

室温搅拌下, 将10.0 g(95.0 mmol) 2-氰基吡嗪加入100 mL去离子水中, 分批加入13.2 g(190 mmol)盐酸羟胺, 并用30%的氢氧化钠溶液将反应液的pH值调节至10, 在30~35℃反应1.5 h, 冷却、过滤、水洗至中性, 干燥得白色丝状固体12.7 g, 收率96.1%, 纯度99.2%(HPLC), 乙醇重结晶得白色粉状晶体, 纯度为99.6%(HPLC), m. p.: 180.1~181.6℃。

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3437, 3332 (NH₂), 3147 (NOH), 1671, 1660 (C=N), 954 (NO); ¹HNMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 5.955 (s, 2H, NH₂), 8.625~8.643 (t, *J*=9.0 Hz, 2H, 2CH), 9.070~9.073 (*d*, *J*=1.5 Hz, 1H, CH), 10.238 (s, 1H, OH); ¹³CNMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 141.69 (s, C-NH₂),

143.09 (s, 5-C), 144.35 (s, 6-C), 145.78 (s, 3-C), 148.32 (s, 2-C)。

元素分析 (C₅H₆N₄O, %): 理论值, C43.47, H4.38, N40.56; 实验值, C43.77, H4.17, N40.53。

1.3.2 2-偕氯肟基吡嗪的合成

室温搅拌下, 将1.0 g(7.25 mmol) 2-偕胺肟基吡嗪粗品溶解于6.0 mL 15%稀盐酸溶液中, 将反应液冷却至5℃以下, 滴加0.5 g(7.25 mmol)亚硝酸钠水溶液, 然后在5℃以下保持反应3 h, 升温至30℃反应2 h, 冷却、过滤、水洗至中性, 干燥得白色粉状固体0.8 g, 收率为70.2%, 纯度98.0%(HPLC), 乙醇重结晶得白色晶体, 纯度为98.9%(HPLC), m. p.: 152.2~153.4℃。

IR (KBr), ν (cm⁻¹): 3215 (NOH), 967 (NO), 733 (CCl), 1577, 1296, 1022 (吡嗪环); ¹HNMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 8.739~8.759 (*d*, *J*=10 Hz, 2H, 2CH), 9.101 (s, 1H, CH), 13.039 (s, 1H, OH); ¹³CNMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 134.81 (s, C-Cl), 142.52 (s, 5-C), 144.10 (s, 6-C), 145.22 (s, 3-C), 145.82 (s, 2-C)。

元素分析 (C₅H₄N₃OCl, %): 理论值 C38.10, H2.54, N26.67; 实验值 C37.83, H2.78, N26.40。

1.3.3 3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化吡嗪的合成

室温搅拌下, 将3.1 g(19.7 mmol)的2-偕氯肟基吡嗪粗品加入30 mL无水乙醚中, 将反应液降温至0~3℃, 滴加37.5 mL 3%碳酸钠水溶液, 反应液逐渐由白色变成黄色, 混合物在2~10℃下保持反应4 h后, 蒸发除去乙醚, 冷却、过滤、水洗至中性, 干燥得黄色固体1.8 g, 收率为75.6%, 纯度为99.3%(HPLC), m. p.: 155.9~156.3℃。

IR (KBr), ν (cm⁻¹), 1611, 1531, 1451, 973 (氧化吡嗪环), 1578, 1291, 1018 (吡嗪环); ¹HNMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 8.708~8.719 (*d*, *J*=5.5 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); ¹³CNMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ : 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 (C₁₀H₆N₆O₂, %): 理论值, C49.59, H2.48, N34.71; 实验值, C49.74, H2.53, N34.66; MS(EI): 242 (M⁺)。DSC(10℃/min): 256.08℃(最大放热峰)。

2 结果与讨论

2.1 脲化反应

2-氰基吡嗪与盐酸羟胺发生脲化反应生成2-偕胺脲基吡嗪。实验中考察了不同料比、pH值、反应温度和反应时间对脲化反应的影响。

2.1.1 料比对收率的影响

本研究中2-氰基吡嗪与盐酸羟胺的理论摩尔比 $n_1 : n_2$ 为1 : 1,但实验发现,该料比的收率并不高,为此考察了料比对产物收率和纯度的影响,结果见表1。

表1 不同料比对产物收率和纯度的影响

Table 1 Effect of the ratio on the yield and purity

$n_1 : n_2$	1 : 1	1 : 1.05	1 : 1.10	1 : 1.15	1 : 1.25	1 : 1.40
Yield/%	74.2	79.2	86.8	95.3	95.5	95.4
Purity/%	99.3	99.2	99.3	99.4	99.2	99.1

表1结果表明,随着盐酸羟胺量的增加,产物的收率也随之提高,纯度变化不大,当 $n_1 : n_2$ 大于1 : 1.15时,继续增加盐酸羟胺的量,收率将没有太大的变化。这是由于盐酸羟胺量较低时,由于不能使2-氰基吡嗪充分转化,同时在反应过程中盐酸羟胺本身的损耗,故其实际使用量高于理论量。因此,实验选择2-氰基吡嗪与盐酸羟胺投料摩尔比为1 : 1.15。

2.1.2 温度的影响

考察了不同温度对收率和纯度的影响,结果如表2所示。

表2 温度对产物收率和纯度的影响

Table 2 Effect of temperature on the yield and purity

$t/^\circ\text{C}$	25	30	35	40	50	60
Yield/%	84.5	95.8	96.1	80.1	78.0	69.5
Purity/%	99.0	99.1	99.2	99.0	99.4	99.6

由表2可以看出,随着反应温度的升高,收率随之增加,纯度变化不大,但当温度大于35 $^\circ\text{C}$ 时,收率逐渐下降。这是因为,在碱性条件下,随着温度的升高,部分2-氰基吡嗪可能发生水解;同时温度越高,羟胺可能发生副反应,从而导致收率降低。因此,实验中选择反应温度30~35 $^\circ\text{C}$ 为宜。

2.1.3 pH值的影响

考察了不同pH值对反应收率的影响,结果表明,当pH值为5、7、8、10、11和12时,2-偕脲基吡嗪的收率分别为36.5%、83.4%、95.8%、96.5%、86.3%和53.4%。

由以上数据可以看出,随着pH值的升高,收率

逐渐提高;当pH大于10时,随着pH值的升高,收率逐渐降低;当pH在8~10时,收率达到最大值。分析认为,这是由于在酸性条件下羟胺不能有效地从盐酸羟胺中分解放出;同时,在强碱条件下氰基有部分发生水解生成羧酸(羧酸盐),从而导致收率降低。因此,实验过程中调节pH值在8~10范围内为宜。

2.1.4 时间的影响

为选择合适的反应时间,在30~35 $^\circ\text{C}$ 时考察了不同反应时间对反应产物收率和纯度的影响,结果见表3。

表3 反应时间对产物收率和纯度的影响

Table 3 Effect of the reaction time on the yield and purity

t/h	0.5	1.0	1.5	2.5
Yield/%	81.1	94.6	96.7	95.4
Purity/%	92.2	96.9	99.2	99.1

由表3可以看出,当反应时间为0.5h时,反应时间明显不够,收率和纯度较低;随着反应时间的增加,收率和纯度逐渐升高;当反应时间大于1.5h时,收率稍有降低。因此,较佳的反应时间为1.5h。

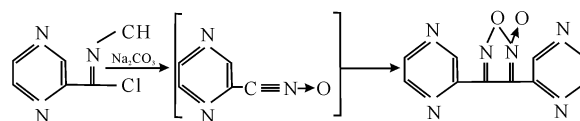
2.2 重氮化、脱氮反应

2-偕胺脲基吡嗪在低温下(0~5 $^\circ\text{C}$)发生重氮化反应,进而升温脱氮生成2-偕氯脲基吡嗪。实验过程中发现,重氮化反应的加料温度和反应温度必须保持在5 $^\circ\text{C}$ 以下,如果此时温度升高(大于5 $^\circ\text{C}$),反应液会快速膨胀致使反应难于进行;脱氮反应的温度需控制在20~30 $^\circ\text{C}$,温度过高会因瞬间产生气体过多来不及溢出而发生喷料现象,反应进行到不再有气体溢出为止。

2.3 氧化呋咱成环反应

2.3.1 氧化呋咱成环反应机理

低温(0~3 $^\circ\text{C}$)下,在乙醚溶液中,2-偕氯脲基吡嗪在稀碱 Na_2CO_3 溶液(质量分数3%)作用下脱去氯化氢,产生2-氧化氰吡嗪,由于此中间体不稳定而发生双分子聚合生成3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱。反应历程简述如下:



2.3.2 氧化呋咱成环反应的条件

氧化呋咱成环反应是在低温碱性条件下,偕氯脲基脱氯化氢后二聚成氧化呋咱化合物。因此,考察了碱加入摩尔量($n_{\text{实际}} : n_{\text{理论}}$)、反应温度和反应时间对反应的影响,结果如表4~表6所示。

表4 Na₂CO₃ 加入量对DPF收率及纯度的影响Table 4 Effect of the amount of Na₂CO₃ on yield and purity of DPF

<i>n</i> _实 : <i>n</i> _理	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

由表4可以看出,随着碱(Na₂CO₃)加入量的增加,收率逐渐增大,纯度变化不大,到一定值后,收率不再增加,还有所降低。这是由于随着碱量的增加,偕氯脒基能充分转化成氧化脒结构,通过二聚合成氧化呋咱;此时,进一步增加碱的加入量,部分氧化呋咱产物在碱性条件下分解,故收率有一定的降低。因此,实验过程中碱的摩尔量控制在理论值的1.10~1.25倍。

表5 反应温度对摩尔DPF收率及纯度的影响

Table 5 Effect of reaction temperature on yield and purity of DPF

<i>t</i> /°C	-10~-5	2~10	15~20
Yield/%	65.1	75.6	71.6
Purity/%	99.3	99.3	99.4

表5结果表明,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,纯度变化不大。实验温度应控制在2~10°C。

表6 反应时间对DPF收率及纯度的影响

Table 6 Effect of reaction time on yield and purity of DPF

<i>t</i> /h	2	3	4	5	6
Yield/%	46.4	63.8	75.6	75.7	75.5
Purity/%	99.3	99.3	99.4	99.2	99.4

表6结果表明,随着反应时间的延长,产物的收率逐渐提高,纯度变化不大;当反应时间大于5h时,收率基本不变。综合考虑较佳的反应时间为4h。

2.4 DPF 的性能

DPF是一种淡黄色至黄色粉状固体,可溶于丙酮、二甲基亚砜(DMSO)、乙醇、乙酸乙酯、二甲基甲酰胺(DMF)、二氯甲烷、乙酸等溶剂,不溶于水、乙醚等。熔点155.9~156.3°C,热分解峰温度256.08°C,采用Gaussian98程序中的PM3方法及Kamlet公式对其性能进行预估:密度1.66g/cm³,生成热707.6kJ/mol,爆速6702.13m/s,爆压16.3GPa,爆热4921.4kJ/kg。

3 结 论

(1) 以2-氰基吡嗪为原料,与羟胺发生加成反应生成2-偕胺脒基吡嗪,然后经重氮化、脱氮得到2-偕氯脒基吡嗪,在弱碱条件下经关环反应生成3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱(DPF);用红外光谱、核磁共振、元素分析等手段鉴定了目标化合物及中间体的结构。

(2) 低温(0~3°C)下,在乙醚溶液中,2-偕氯脒基吡嗪在稀碱Na₂CO₃溶液(质量分数3%)作用下脱去氯化氢,产生2-氧化脒吡嗪,此中间体不稳定而发生双分子聚合生成3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱。

(3) 优化了脒化、重氮化/脱氮及氧化呋咱成环反应的条件。脒化反应:反应物料的摩尔比1:1.15, pH=10, 30~35°C反应1.5h;重氮化在0~5°C下反应3h,脱氮反应在20~30°C进行2h;氧化呋咱成环反应:Na₂CO₃摩尔量为理论量的1.10~1.25倍,2~10°C反应4h,总收率为51.0%,纯度99.3%。

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B. Chemistry of furazan fused to five-membered rings [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1995, 32 (2):371-385.
- [2] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic material [C] // *Proc 21th International Pyrotechnics Seminar*. Beijing: [s. n.], 1995: 249-254.
- [3] Churakov A M, Semenov S E, Ioffe S L, et al. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using dinirogen pentoxide [J]. *Mendeleev Communication*, 1995(3):102-103.
- [4] Makhova N N, Kulikov A S, Blinnikov A N, et al. 4-Amino-3-azidocarbonylfuroxan as an universal synthon for the synthesis of energetic compounds of the furoxan series [C] // *30th International Annual Conference of ICT*. Karlsruhe: ICT, 1999: 58/1-58/10.
- [5] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V, et al. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [C] // *Proc 22th International Pyrotechnics Seminar*. Colorado: [s. n.], 1996: 377-388.
- [6] Nivikova T S, Meinikova T M, Kharitonova O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans [J]. *Mendeleev Com-*

(下转第57页)

into Eq. (5), we can get Eq. (7) for dissolution process of DNTF in NMP, and Eq. (8) in DMSO.

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.55 \times 10^{-4} (1-\alpha)^{1.19} \quad (7)$$

$$\frac{d\alpha}{dt} = 1.24 \times 10^{-4} (1-\alpha)^{0.88} \quad (8)$$

3 Conclusions

(1) The enthalpies of DNTF in NMP and DMSO were investigated by RD496-2000 Calvet microcalorimeter at 298.15 K.

(2) The concentration of the solution (*b*) almost has little influence on the values of the molar enthalpies. The differential enthalpies of DNTF in NMP and DMSO are 24.81 and 1.60 kJ · mol⁻¹.

(3) The kinetic equations of the dissolution processes of DNTF are $d\alpha/dt = 1.55 \times 10^{-4} (1-\alpha)^{1.19}$ in NMP, and $d\alpha/dt = 1.24 \times 10^{-4} (1-\alpha)^{0.88}$ in DMSO.

References:

- [1] ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, HU Rong-zu, et al. Thermochemical properties and non-isothermal decomposition reaction kinetics of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. Journal of Hazardous Materials, 2004, A113:67-71.
- [2] HU Huan-xing, QIN Guang-ming, ZHANG Zhi-zhong. 3, 4-dinitrofurazanfuroxan explosive; CN, 02101092.7[P]. 2002.
- [3] ZHAO Feng-qi, LI Shang-wen, LUO Yang, et al. Effect of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) on combustion properties of smokeless propellant [C] // 36th International annual conference of ICT and 32th international pyrotechnics seminar karlsruhe federal republic of germany. Karlsruhe; ICT, 2005:74-80.
- [4] HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi. A study on the properties and application of high energy density material DNTF [J]. Acta Armamentarii, 2004, 25(2):155-158.
- [5] WEI Lun, WANG Qiong-lin, LIU Shao-wu, et al. Application of high energy density compounds CL-20, DNTF and AND in high energy propellant [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(1):17-20.
- [6] ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou. Study progress of several high energy density materials (HEDM) [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2008, 25(2):93-97.
- [7] Martheda V K. The enthalpy of solution of SRM (KCL) in H₂O [J]. Journal of Research of the National Bureau of Standards, 1980, 85(5):467-481.
- [8] HU Rong-zu, GAO Sheng-li, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal Analysis Kinetics [M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [9] XING Xiao-ling, XUE Liang, ZHAO Feng-qi. Thermochemical properties of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethylene (FOX-7) in dimethyl sulfoxide (DMSO) [J]. Thermochimica Acta, 2009, 491:35-38.
- [7] Communication, 1994(4):139-140. Sheremeteev A B, Mantseva E V, Aleksandrova N S, et al. Reaction of nitrofurazans with sulfur nucleophiles [J]. Mendeleev Communication, 1995(1):25-27.
- [8] Sheremeteev A B. 3, 3-Bis(1-fluoro-1, 1-dinitromethyl) difurazan-yl-ether [C] // 29th International Annual Conference of ICT. Karlsruhe; ICT, 1998:58/1-58/6.
- [9] 李战雄. 呋喃和氧化呋喃基含能衍生物的合成、结构及性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2001.
- LI Zhan-xiong. Study on synthesis, structure and properties of furazanoand furoxano energetic derivatives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2001.
- [10] 鲁鸣久, 刘鸿. 4, 6-二硝基苯并氧化呋喃的制备与性能 [J]. 火炸药学报 (原兵工学报 · 火化工分册), 1982(3):12-14.
- LU Ming-jiu, LIU Hong. Preparation and properties of 4, 6-dinitrobenzofuroxan [J]. Journal of Chemical Ordnance Fire Fascicle, 1982(3):12-14.

(上接第43页)