

文章编号: 1006-9941(2014)03-0428-02

双胍基均四嗪十氢十硼酸盐的合成

王为强, 薛云娜, 梅苏宁, 李亚妮, 万洪, 张前, 余秦伟

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪为原料通过胍基取代反应合成了 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪,以十氢十硼酸双四乙基铵盐为原料通过离子交换法制备了十氢十硼酸,再经过成盐反应合成了双胍基均四嗪十氢十硼酸盐化合物,产率为 80%。通过 IR、¹H NMR、元素分析等方法对产物的结构进行了表征。采用氧弹燃烧法,测试其燃烧热值为 37.5 kJ·g⁻¹。

关键词: 有机化学; 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪; 双胍基均四嗪十氢十硼酸盐

中图分类号: TJ55; O626

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.029

1 引言

多面体硼酸盐和碳硼烷类高能化合物已应用于高能推进剂和炸药领域,具有优异的性能。多面体硼酸盐具有易合成、毒性低、应用领域广泛等特点,一直受到研究人员的广泛关注^[1]。目前已报道的该类化合物为十氢十硼酸的金属盐,如 K₂B₁₀H₁₀、Cs₂B₁₀H₁₀,其生成焓较低,产气量小且燃烧特征信号明显^[2]。

近年来,国外文献^[3-4]报道了将咪唑类、三唑类及四唑类等含氮杂环阳离子与 [B₁₂F₁₂]²⁻、[B₁₂H₁₂]²⁻ 结合制备系列杂环多面体硼烷离子盐的研究,该类物质具有高能、高密度的特点,可用作高密度推进剂燃料及燃料助剂。富氮化合物由于含有大量的 N—N 键和 C—N 键,尤其 N—N 键和 N=N 键的引入使其具有较高的正生成焓^[5]。因此,将富氮化合物与多面体硼烷结合是制备高能材料的新途径。

本研究在文献[6]的基础上合成了 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪,并将其与十氢十硼酸的成盐反应合成了一种未见文献报道的双胍基均四嗪十氢十硼酸盐化合物。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

仪器: 美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪、瑞士 BRUKER 公司 AV500 型

收稿日期: 2013-09-20; 修回日期: 2013-12-29

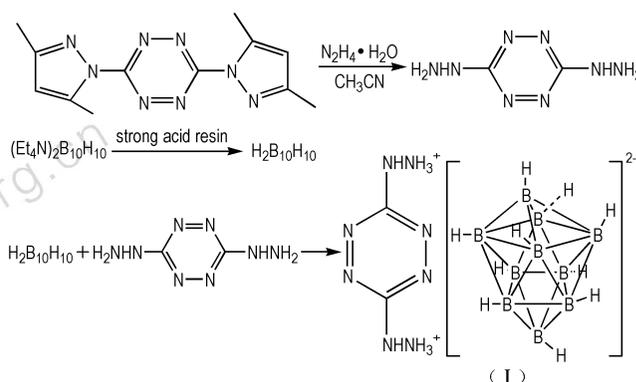
作者简介: 王为强(1983-),男,工程师,主要从事催化合成相关研究。
e-mail: wqwang07611@163.com

(500MHz) 超导核磁共振仪、Vario EL III 型元素分析仪、北京泰克仪器公司 X-4 数字显示显微熔点仪。

试剂: 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)(自制)、十氢十硼酸双四乙基铵盐([N(C₂H₅)₄]₂B₁₀H₁₀)(自制),一水合胍,乙腈等主要试剂均为分析纯。其中,[N(C₂H₅)₄]₂B₁₀H₁₀通过硼氢化四乙基铵的热解来合成^[7],产品纯度 99%。

2.2 合成路线

合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis of dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine decahydrodecaborate

2.3 双胍基均四嗪十氢十硼酸盐的制备

2.3.1 3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪的制备^[6]

在三口烧瓶中依次加入 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(6.0 g, 22.2 mmol)和 60 mL 的乙腈,加热搅拌至完全溶解,逐滴加入 2.5 mL 一水合胍,待一水合胍滴加完毕,升温至 80 °C 回流 1h,将溶液冷却至室

温,过滤,用乙腈洗涤滤饼3次,干燥后得2.81 g暗红色粉末,产率88.8%,m.p. 157~158℃。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3292, 3224, 3027, 1639, 1541, 1053, 941 (N=N)。Anal. calcd for $\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_8$: C 16.90, H 4.23, N 78.87; found C 16.90, H 4.30, N 77.80。

2.3.2 双胍基均四嗪十氢十硼酸盐(I)的制备

将 $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ (1.0 g, 2.6 mmol)加入20 mL水中,搅拌至完全溶解,倒入强酸性阳离子交换柱,加水淋洗至流出液为中性,将收集的淋洗液于35℃下减压浓缩至40~50 mL备用。

将3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪(0.37 g, 2.6 mmol)在搅拌条件下分批加入到上述十氢十硼酸的水溶液中,待3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪完全溶解后,继续搅拌1 h,将反应液于40℃减压蒸干,真空烘箱中60℃干燥6 h后得到0.54 g土黄色固体,产率80%。

IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3210, 2471 (B—H), 1679, 1625, 1442 (四嗪环骨架), 1193, 1023, 820, 547。¹H NMR(D_2O , 500 MHz) δ : 2.8629~3.6537(m, 2H); -0.4981~0.7185(m, 8H)。Anal. calcd for $\text{C}_2\text{H}_{18}\text{N}_8\text{B}_{10}$: C 9.16, H 6.87, N 42.74; found C 9.12, H 6.89, N 42.94。

2.3.3 燃烧热性能测试

采用氧弹燃烧法^[8]测试合成的双胍基均四嗪十氢十硼酸盐的燃烧热值为 $37.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。同时,测定了十氢十硼酸铯 $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 的燃烧热值为 $36.2 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ 。

目标化合物比 $\text{Cs}_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$ 的燃烧热值略高,同时由于其含有较多的N—N键、N=N键、C—N键和C=N键,因而可推测其生成焓较高,具有高能量^[5]。

3 结论

通过合成中间体3,6-双胍基-1,2,4,5-四嗪,将其

与十氢十硼酸成盐制备了双胍基均四嗪十氢十硼酸盐,产率为80%。该化合物燃烧热值为 $37.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$,推测其在高能推进剂和烟火剂等领域具有潜在的应用价值。

参考文献:

- [1] 唐松青, 丁宏勋. 硼氢化合物作为固体推进剂高燃速调节剂的最新进展[J]. 推进技术, 1983(2): 35-51.
Tang S Q, Ding H X. Progress of boron hydrides as solid propellant burning rate regulator[J]. *Journal of Propulsion Technology*, 1983(2): 35-51.
- [2] Terrence P G. Bis-triaminoguanidine decahydrodecaborate, process for preparation and high energy propellant: US 400268 [P]. 1978, 12.
- [3] Shackelford S A, Belletire J L, Boatz J A, et al. Bridged heterocyclic dicationic closo-icosahedral perfluoroborane, borane, and carborane salts via aqueous, open-air benchtop synthesis[J]. *Org Lett*, 2010, 12(12): 2714-2717.
- [4] Shackelford S A, Belletire J L, Boatz J A, et al. Pairing heterocyclic cations with closo-icosahedral borane and carborane anions. I. benchtop aqueous synthesis of binary triazolium and imidazolium salts with limited water solubility[J]. *Organic Letters*, 2009, 11(12): 2623-2626.
- [5] Gao H X, Huang Y G, Twamley B, et al. Energetic N,N',N'-tetraaminopiperazinium salts[J]. *Chem Sus Chem*, 2008, 2: 222-227.
- [6] 潘勃, 何金选, 陶永杰. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪及其盐的合成与表征[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 116-117.
PAN Bie, HE Jing-xuan, TAO Yong-jie. Synthesis and characterization of 3,6-dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine and its energetic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 116-118.
- [7] 王为强, 薛云娜, 杨建明, 等. 高燃速推进剂用硼氢化物的研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 132-136.
WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, YANG Jian-ming, et al. A review of boron hydrides used in high burning rate propellant[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 132-136.
- [8] 张勤林, 楼旭俊, 余天兴, 等. 助燃条件下硼粉燃烧热测试不确定度分析[J]. 含能材料, 2012, 20(3): 324-328.
ZHANG Qin-lin, LOU Xu-jun, YU Tian-xing, et al. Uncertainty analysis of combustion heat test for boron powder under combustion supporting condition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 324-328.

Synthesis of Dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine Decahydrodecaborate

WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, MEI Su-ning, LI Ya-ni, WAN Hong, ZHANG Qian, YU Qin-wei

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

Abstract: 3,6-Dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine and decahydrodecaboric acid were synthesized from the starting material 3,6-di(3,5-dimethyl pyrazole)-1,2,4,5-tetrazine and $[\text{N}(\text{C}_2\text{H}_5)_4]_2\text{B}_{10}\text{H}_{10}$, respectively. Dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine decahydrodecaborate was obtained by neutralization reaction with the yield of 80%. The compound was characterized by IR, ¹H NMR, and elemental analysis. Moreover, the combustion heat of the compound determined by oxygen bomb combustion is $37.5 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$.

Key words: organic chemistry; 3,6-dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine; dihydrazine-1,2,4,5-tetrazine decahydrodecaborate

CLC number: TJ55; O626

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.03.029