

文章编号: 1006-9941(2015)02-0130-05

N,N'-二(三硝基乙基)-5,6-二氨基咪唑并[3,4-*b*]吡嗪(DNFP)的合成与性能

李敏霞, 伍波, 杨红伟, 吕春绪, 程广斌

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 5,6-二羟基咪唑并[3,4-*b*]吡嗪(DHFP)为原料,经氯代、胺化、*N*-羟甲基化反应、缩合得到 *N,N'*-二(三硝基乙基)-5,6-二氨基咪唑并[3,4-*b*]吡嗪(DNFP),产率为 31%。采用 IR、¹H NMR、¹³C NMR、元素分析对其结构进行了表征。探讨了 DNFP 的合成反应机理及反应条件。采用密度泛函理论 B3LYP/6-311G(d,p)方法计算了 DNFP 的生成焓。同时利用 Kamlet-Jacobs 公式预测其爆热,爆速,爆压分别为: 6714 J·g⁻¹, 8.91 km·s⁻¹, 36 GPa。

关键词: 吡嗪; 三硝基乙基; 爆轰性能; *N,N'*-二(三硝基乙基)-5,6-二氨基咪唑并[3,4-*b*]吡嗪(DNFP)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.005

1 引言

高能量密度含能材料是当今含能材料领域的研究热点。为了提高炸药的能量,寻找综合性能超过 HMX,对环境友好的高能量密度材料^[1-2],是科研工作者不懈追求的目标。研究表明^[3-5]: 无氢或者少氢高氮多硝基化合物是提高 CHON 炸药能量密度的有效方法之一。多硝基的存在可以提高化合物的密度和改善氧平衡。三硝基乙基是一种多硝基基团,是设计和合成高能量密度化合物的理想修饰单元^[6,11]。含能杂环中三硝基乙基的引入打破了炸药领域中多硝基化合物的合成仅使用硝化的陈规,引起了含能领域研究者的广泛关注。三硝基乙醇与直链烷烃的氨基^[13]、咪唑的氨基^[7,12]、唑类^[8-9]的氨基、或者四嗪^[9]中的氨基 Mannich 缩合反应生成三硝基乙基类含能化合物均已有报道,相对而言,以钝感的氨基咪唑吡嗪类化合物为底物,利用此类反应生成三硝基乙基咪唑吡嗪类衍生物的合成及爆轰性能报道较少^[10]。为此,本研究以 5,6-二羟基咪唑并[3,4-*b*]吡嗪(DHFP)为原料,经过氯代、胺化、*N*-羟甲基化及缩合等四步反应得到了 *N,N'*-二(三硝基乙基)-5,6-二氨基咪唑并[3,4-*b*]吡嗪

(DNFP)。探讨 DNFP 的合成反应机理。采用密度泛函理论 B3LYP/6-311G(d,p) 基组方法对 DNFP 的结构进行全优化,通过设计等键反应计算该分子的生成焓,运用 Kamlet-Jacobs 公式预估其爆热、爆速及爆压。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

5,6-二羟基咪唑并[3,4-*b*]吡嗪(自制),三硝基甲烷(自制),三氯氧磷、五氯化磷、甲醛,分析纯,南京化学试剂厂;氨水(25%~28%),(分析纯,南京化学试剂一厂),乙腈(分析纯,京科通化工科技有限公司)。

Bruker Avance III500M 数字化核磁共振仪(瑞士 Bruker 公司),TSQ Quantum 质谱仪(美国 Finnigan 公司),Bruker Tensor27 傅里叶红外变换光谱仪(瑞士 Bruker 公司),SEA1000All 元素分析仪(日本日立公司),高效液相色谱仪(LC-20AT,日本岛津公司)

2.2 合成路线

N-三硝基乙基化合物的合成有两种路径^[14](如 Scheme 1 所示)。Path 1(一步法):氨基化合物直接和三硝基乙醇(TNE)反应得到 *N*-三硝基乙基化合物。Path 2(两步法):氨基化合物先与甲醛氮羟甲基化反应,然后与三硝基甲烷(NF)缩合反应得到 *N*-三硝基乙基化合物。反应式如图 1 所示。其中 Path 1 是两分子反应,反应时物料比例易于控制。但是部分氨基化合物以此路线得不到目标化合物,可按照 Path 2 进行反应,其原因可能有两种,一是氨基的电子云密度较低,不足以直接进攻取代三硝基乙醇上的羟基。二是

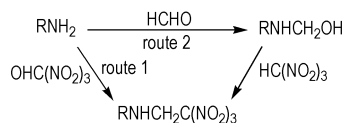
收稿日期: 2013-12-09; 修回日期: 2014-02-28

基金项目: 国家自然科学基金项目(21376121)

作者简介: 李敏霞(1988-),女,硕士研究生,主要从事含能材料的研究。e-mail: limx8353@163.com

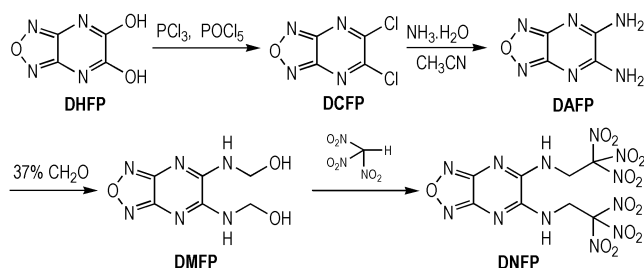
通信联系人: 程广斌(1967-),男,教授,主要从事含能材料及火炸药的研究。e-mail: gcheng@mail.njust.edu.cn

部分氨基具有还原性,在酸性条件下能和硝基发生氧化还原反应,先和甲醛反应可降低其还原性。



Scheme 1 Two synthesis routes of *N*-trinitroethyl

为此,本研究以 DHFP 为原料,经过氯代和胺化反应得到 5,6-二氨基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(DAFP); DAFP 采用上述的路径 2,先与甲醛反应得到氮羟甲基中间体 5,6-二羟甲基氨基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(DMFP);后分子间脱水缩合得到目标化合物 DNFP。具体反应式如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Synthesis route of target compound

2.3 实验步骤

2.3.1 5,6-二氯呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(DCFP)的制备

室温搅拌下,向装有 2.7 g (13 mmol) 五氯化磷和 1.0 g (6.5 mmol) 5,6-羟基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪的反应瓶,缓慢加入 4.5 mL 三氯氧磷,升温至回流,反应 5 h,冷却至室温,减压蒸馏除去三氯氧磷,于冰浴条件下向其中缓慢加入 2.0 mL 冰水,过滤,将滤饼溶解于 1.0 mL 丙酮和 1.5 mL 水的混合液中,静置,析出固体,过滤,干燥得到无色固体 0.86 g,收率 69%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1573, 1462 ~ 1158 (C=N), 1032 (呋咱环), 870 ~ 820 (C-Cl); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz), δ : 155.6 (C-Cl), 151.2 (C-N); ESI-MS (m/z): 192 [$M+1$] $^+$; 元素分析 (C₄Cl₂N₄O, %) 计算值, C 25.26, N 29.47, Cl 37.37, 实测值, C 25.17, N 29.03, Cl 37.72。

2.3.2 5,6-二氨基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(DAFP)的制备

0 °C 搅拌下,向装有 2.5 mL 乙腈和 12.0 mL (25% ~ 28%) 氨水的反应瓶中,分批加入 3.8 g (20 mmol) DCFP,温度控制在 0 °C,反应 2.5 h,有大量黄色固体析出,过滤,洗涤,将滤饼溶于 *N,N'*-二甲基甲酰胺(DMF)中静置,析出固体,过滤干燥得到黄

色固体 DAFP 2.3 g,收率 75%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3465 ~ 3228 (NH₂), 1657 ~ 1532 (C=N), 1338 ~ 1017 (呋咱环), 850 (C-N); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz), δ : 150.8 (C-NH₂), 150.5 (C-N); ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 7.6 (NH₂); ESI-MS (m/z): 153 [$M+1$] $^+$; 元素分析 (C₄H₄N₆O, %) 计算值, C 31.58, H 2.65, N 55.24, 实测值, C 31.50, H 2.47, N 54.97。

2.3.3 5,6-二羟甲基氨基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(DMFP)的合成

室温搅拌下,将 3.0 g (20 mmol) DAFP 加入到 8 mL 37% 甲醛和 2 mL 水的混合液中,反应 30 h,静置,析出固体,过滤,水洗,五氧化二磷干燥,得到固体 4.0 g,收率 92%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1022 (呋咱环), 3100 (NH), 3400 (OH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz) δ : 150.2 (C-NH), 149.6 (C-N), 65.1 (CH₂); ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 4.8 (s, 4H, CH₂); 6.1 (s, 2H, OH); 8.6 (s, 2H, NH), 元素分析 (C₆H₈N₆O₃, %) 计算值, C 33.96, H 3.77, N 39.62, 实测值, C 33.55, H 3.56, N 40.03。

2.3.4 *N,N'*-二(三硝基乙基)-5,6-二氨基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(DNFP)的合成

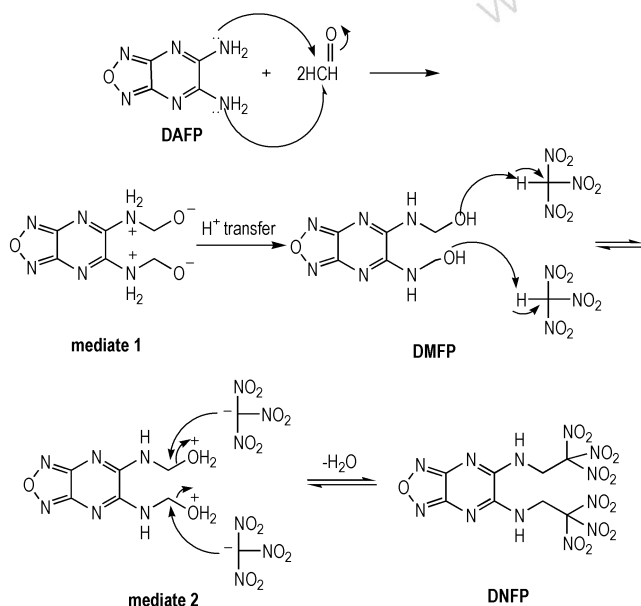
配置质量分数为 20% 的硝仿水溶液(0.75 g 硝仿溶解于 3 mL 水中),将 0.42 g (2 mmol) 化合物 5,6-二羟甲基氨基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪,缓慢加入到此溶液,室温搅拌 30 h,产生悬浮液,置于冰箱中静置 2 h,离心,抽滤,滤饼于 1,4-二氧六环溶剂中重结晶,过滤,冰水洗涤并干燥得到浅黄色固体 0.62 g,收率 65%。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 1028 (呋咱环), 1600 (NO₂), 3350 (NH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 126 MHz), δ : 151.2 (C-NH), 150.3 (C-N), 128.5 (C(NO₂)), 50.0 (CH₂); ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 5.6 (d, 4H, CH₂), 8.95 (t, 2H, NH); 元素分析 (C₈H₆N₁₂O₁₃, %) 计算值, C 20.08, H 1.25, N 35.15, 测量值, C 20.52, H 1.42, N 34.72。

3 结果与讨论

3.1 DNFP 的合成机理及合成条件的探讨

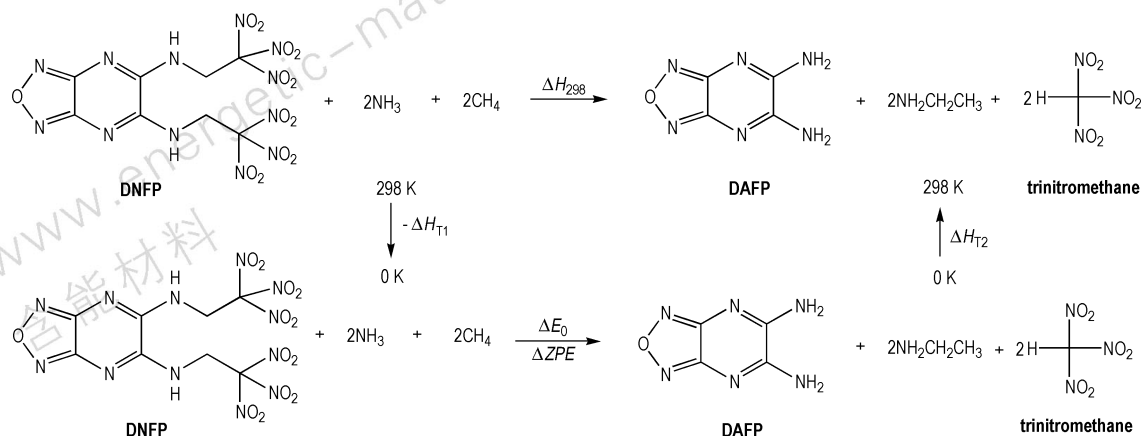
以水作为溶剂,以摩尔比 $n(\text{DAFP}) : n(\text{TNE}) = 1 : 2$,反应温度为 60 °C,一步法反应并未得到 DNFP。尝试添加催化剂无水 FeCl₃,提高反应温度,增加三硝基

乙醇的量,以及更换溶剂甲醇、盐酸溶液等均未得到目标化合物 DNFP。其原因可能是氨基与三硝基乙醇的反应与氨基的活性有关。DAFP 中呋咱环的强吸电子效应使得氨基的电子云密度降低,再者氨基的孤对电子和呋咱吡啶环形成了 $p-\pi$ 共轭,使得氨基的电子云密度由于电子离域的影响进一步降低,最终导致 DAFP 中氨基活性较低,不足以直接进攻取代三硝基乙醇上的羟基,须采用分步反应才可以得到 DNFP。其中具体的反应机理如 Scheme 3 所示: DAFP 中的氨基进攻甲醛中羰基的碳原子形成氮正离子中间体,再经 H^+ 转移生成氮羟甲基化产物 DMFP,氮羟甲基化产物和三硝基甲烷 (NF) 发生分子间脱水生成 DNFP。



Scheme 3 Reaction mechanism for DNFP synthesis

DNFP 两步合成法中 DNFP 的合成收率较小,为 59.8% (以 DMFP 计),羟甲基化产率为 92%,影响 DNFP



Scheme 4 Born-Haber system forming for DNFP

合成收率的步骤主要是缩合反应。由于 DMFP 在不同的溶剂中溶解差异较大,直接影响着 DNFP 的合成收率。在室温条件下考察质子溶剂甲醇、乙醇及水和非质子丙酮及乙腈对目标化合物 DNFP 合成收率的影响,结果见表 1。

由表 1 可以看出,在非质子溶剂丙酮和乙腈中反应时间较长,反应产率较低,分别为 25% 和 20%。而在质子溶剂甲醇、乙醇及水中,反应时间明显缩短,反应产率较高。可能由于 DNFP 在非质子性溶剂中溶解度较小,在强质子溶剂水中溶解度相对大些。质子溶剂可以与反应中产生的负离子氧形成氢键,从而使得氧强烈的溶剂化,分散负电荷,进而负离子更稳定,有利于解离反应的进行。

表 1 反应溶剂对 DNFP 反应收率的影响

Table 1 Effects of various solvents on the yield of DNFP

solvent	t/h	yield/%
ethanol	45	68
methanol	45	68
water	30	65
acetone	72	25
acetonitrile	72	20

Note: Water, methanol and ethanol were protic solvent. Acetone and acetonitrile were aprotic solvent.

3.2 DNFP 的生成热及爆炸性能的计算

运用 Gaussian 98 程序^[15],采用密度泛函理论 B3LYP/6-311G(d,p)优化了 DNFP 的几何构型。通过设计等键反应能预测许多有机化合物的生成热 (HOF)。所设计的等键反应过程中,呋咱吡啶骨架保持不变,反应前和反应后化学键的数量和形式均保持相同,这样可以减少系统误差,而且大的分子改变成小分子的时候也不改变其主要骨架。运用 Born-Haber 循环^[16]进行计算 (Scheme 4 所示)。

在 298 K 下的反应焓的变化可以表示为:

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta_f H_P - \sum \Delta_f H_R \quad (1)$$

$\Delta_f H_R$ 和 $\Delta_f H_P$ 分别是 298 K 反应物与生成物标准生成热之和, ΔH_{298} 可用(2)式计算:

$$\Delta H_{298} = \Delta E_{298} + \Delta(PV) = \Delta E_0 + \Delta ZPE + \Delta H_T + \Delta nRT \quad (2)$$

式(2)中, ΔE_0 是在 0 K 时生成物和反应物总能量之差; ΔZPE 是在 0 K 时生成物和反应物零点能之差; ΔH_T 是从 0 K 到 298 K 的温度校正系数; $\Delta(PV)$ 在理想气体反应中等于体积变化时所做的膨胀功 ΔnRT (J)。对于等键反应, 由于 $\Delta n=0$, 所以 $\Delta(PV)=0$ 。化合物 NH_3 、 CH_4 、 $\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$ 生成热的实验值通过已知文献查得^[11,17], 呋咱吡嗪环和三硝基甲烷的生成热通过高水平 CBS-4M 方法, 结合原子化反应计算求得。 N,N' -二(三硝基乙基)-5,6-二氨基呋咱并[3,4-b]吡嗪(DNFP)的生成热就可以运用 Born-Haber 计算(见表 2)。

表 2 DNFP 及参考物的总能量和生成焓

Table 2 Total energy and heat of formation for the title and reference compounds

compound	E /a. u.	ZPE /a. u.	ΔH_T /kJ · mol ⁻¹	H_f /kJ · mol ⁻¹
DNFP	-1943.179045	575.31	80.52	516.52
CH_4	-40.5339287	112.24	10.01	-74.60 ^[11]
NH_3	-56.5826353	86.27	10.05	-45.90 ^[11]
$\text{Ring}(\text{NH}_2)_2$	-558.63857	259.82	24.39	377.39 ^[17]
Trinitromethane	-654.1638359	136.82	26.41	-13.40 ^[17]
$\text{NH}_2\text{CH}_2\text{CH}_3$	-135.2214430	232.75	14.37	-47.50 ^[17]

Note: E is the total energy of compound, ZPE is vibrational zero-point energy, ΔH_T is thermal correction to enthalpy, H_f is heat of formation.

由 DNFP 的稳定构型, 利用 Monte-Carlo 方法^[18]和自编程序, 基于 $0.001\text{e} \cdot \text{bohr}^{-3}$ 等电子密度面所包围的体积空间求得分子平均摩尔体积, 进而由摩尔质量求得分子的密度。用 Kamlet-Jacobs 方程^[19]计算 DNFP 的爆轰性能, 见表 3。由表 3 可知, 所获得的目标化合物与 HMX 爆轰性能相当。

表 3 DNFP, HMX 的爆轰性能参数

Table 3 Detonation performance of DNFP and HMX

compound	ΔH_f /kJ · mol ⁻¹	Q /J · g ⁻¹	D /km · s ⁻¹	p /GPa
DNFP	516.52	6714.27	8.91	36.00
HMX ^[20]	-95.4	6168.42	9.01	37.85

Note: ΔH_f is heat of formation, Q is heat of detonation, D is detonation velocity, p is detonation pressure.

4 结 论

以 5,6-二羟基呋咱[3,4-b]吡嗪 DHFP 为原料, 经氯代、胺化、羟甲基化, 缩合等四步反应得到 N,N' -二(三硝基乙基)-5,6-二氨基呋咱并[3,4-b]吡嗪(DNFP), 总收率为 31% (以 DHFP 计)。DNFP 的合成需先经过羟甲基化, 后缩合反应得到。探讨了溶剂对 DNFP 合成收率的影响, 确定最佳溶剂为质子性溶剂。DNFP 的爆热、爆速、爆压及生成焓分别为 $6714\text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $8.91\text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 36 GPa 及 $516.52\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 接近 HMX 的爆轰性能。

参考文献:

- [1] 阳世清, 徐松林, 黄亨健, 等. 高氮化合物及含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526-536.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compounds and their energy materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526-536.
- [2] 罗义芬, 王伯周, 陈晓芳, 等. 1,3,4,6-四硝基吡嗪[4,3-c]并吡嗪(TNPP)合成[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 814-815.
LUO Yi-fen, WANG Bo-zhou, CHEN Xiao-fang, et al. Synthesis of 1,3,4,6-tetranitropyrazole[4,3-c] pyrazole(TNPP)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 814-815.
- [3] 贾思媛, 张海昊, 王伯周, 等. 3,4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)呋咱的合成与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 289-293.
JIA Si-yuan, ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and characterization of 3,4-bis-(3'-aminofurazal-4'-yl)-furazan(BATF)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 289-293.
- [4] Nivikova T S, Meinikova T M, Khari-tonova O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans[J]. *Mendeleev Communication*, 1994, 4(4): 138-140.
- [5] Sheremeteev A B. Chemistry of furazan fused to five membered rings[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(2): 371-385.
- [6] YIN Ping, ZHANG Qing-hua, ZHANG Jia-heng, et al. N-Trinitroethylamino functionalization of nitromidazoles; a new strategy for high performance energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2013, 1(25): 7500-7510.
- [7] Margarita A E, Igor V O, Alexander S K, et al. Henry and manich reactions of polynitroalkes in ionic liquids [J]. *Mendeleev Commun*, 2011, 21(1): 21-23.
- [8] ZHANG Qing-hua, ZHANG Jia-heng, Damon A P, et al. Energetic N-Trinitromethyl-substituted mono-, di-, and triaminotetrazoles[J]. *Chemistry European Journal*, 2013, 19(33): 11000-11006.
- [9] Michael G, Thomas M K. Development and testing of energetic materials: the concept of high densities based on the trinitroethyl functionality[J]. *Advanced Functional Materials*, 2009, 19(3): 347-365.
- [10] Sarchenkov I B, Andrianov V G, Mishnev A F. The chemistry of

- furazano[3,4-b]pyrazine: properties of 5,6-diamino-and 5,6-dihydrazinofurazino-furazano[3,4-b]pyrazine[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1999, 35(4): 499–508.
- [11] WU Qiong, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. Molecular design of tetrazole-and tetrazine-based high-density energy compounds with oxygen balance equal to zero[J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 2013, 58(10): 2748–2762.
- [12] Aleksei B S, Nataly S A, Nadezhda V P, et al. Ionic liquids as unique solvents in one-pot synthesis of 4-(N, 2,2,2-Tetranitroethylamino)-3-R-Furazans[J]. *Chemistry European Journal*, 2013, 19(37): 12446–12457.
- [13] Avdonin V V, Volkov G A, Galkin P V, et al. Preparation and properties of N-fluoro-and N-nitrobis(2,2,2-trinitroethyl) ureas[J]. *Izvestiya Akademii Nauk Seriya Khimicheskaya*, 1992, 8: 1857–1863.
- [14] Ovchinnikov I V, Kulikov A S, Epishina M A, et al. Synthesis of N-trinitroethyl derivatives of linear and heterocyclic nitrogen-containing compound[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2005, 54(5): 1346–1349.
- [15] Jaidann M, Roy S. A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives[J]. *Journal Hazard Materials*, 2010, 176: 165–173.
- [16] PAN Yong, LI Jin-shan, CHENG Biao, et al. Computational studies on the heats of formation, energetic properties, and thermal stability of energetic nitrogen-rich furazano[3,4-b]pyrazine-based derivatives[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 992: 110–119.
- [17] ZHANG Xiao-wen, ZHU Wei-hua, XIAO He-ming. Comparative theoretical studies of energetic substituted carbon- and nitrogen-bridged difurazans[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2010, 114(1): 603–612.
- [18] Caflisch R E. Monto carto and quasi-monto carto methods[J]. *Acta Numerica*, 1998, 7: 1–49.
- [19] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I: a simple method for calculating detonation properties of C H N O explosives[J]. *Journal of Chemistry Physics*, 1968, 48(1): 23–25.
- [20] Talawar M B, Sivabalan R, Mukundan T, et al. Environmentally compatible next generation green energetic materials[J]. *Journal Hazard Material*, 2009, 161: 589–607.

Synthesis and Properties of 5,6-Di(trinitroethylamino) furazao[3,4-b]pyrazine

LI Min-xia, WU Bo, YANG Hong-wei, Lü Chun-xu, CHENG Guang-bin

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 5,6-Di(trinitroethylamino) furazano[3,4-b]pyrazine (DNFP) was synthesized from 5,6-dihydroxyfura-zano[3,4-b]pyrazine by four steps reactions including chlorination, amination, N-hydroxymethyl and condensation reaction in a yield of 31%. And its structure was determined by IR, ^1H NMR, ^{13}C NMR and elemental analysis. The reaction condition and mechanism of DNFP were studied. The heat of formation of DNFP was calculated by DFT/B3LYP methods, and other detonation performances of DNFP were predicted by Kamlet-Jacobs formula. Results show that its heat of detonation is $6714 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, detonation velocity $8.91 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, and detonation pressure 36 GPa.

Key words: pyrazine; trinitroethyl; detonation performance; 5,6-di(trinitroethylamino) furazao[3,4-b]pyrazine

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.005