

亚甲基-双-(3-硝氨基-4-甲基呋咱)的合成与性能

沈华平, 卢艳华, 曹一林, 何金选

(湖北航天化学技术研究所, 湖北 襄阳 441003)

摘 要:以乙酰乙酸乙酯为起始原料,用高压法合成了前体化合物 4-甲基-3-氨基呋咱(AMF),在盐酸催化下使 AMF 与甲醛反应得到亚甲基-双-(3-氨基-4-甲基呋咱)(MBAMF),对 MBAMF 硝化得到目标化合物亚甲基-双-(3-硝氨基-4-甲基呋咱)(MBNMF)。用 DSC-TG 研究了 MBNMF 的热分解特性,测定了 MBNMF 的感度和燃烧热。结果表明,与 HMX 相比,MBNMF 的机械感度和静电感度低,热分解峰温为 149.7℃,密度 1.63 g/cm³,燃烧热 18 628.8 kJ/kg,生成焓达 1 694.4 kJ/mol,表明 MBNMF 是一种新型高能物质。

关键词:有机化学;亚甲基-双-(3-硝氨基-4-甲基呋咱);4-甲基-3-氨基呋咱;含能材料

中图分类号:TJ55; TQ203

文献标志码:A

文章编号:1007-7812(2011)04-0037-04

Synthesis and Properties of Methylene-bis-(3-nitramino-4-methylfuran)

SHEN Hua-ping, LU Yan-hua, CAO Yi-lin, HE Jin-xuan

(Institute of Aerospace Chemical Technology, Xiangyang Hubei 441003, China)

Abstract: With ethyl acetoacetate as starting material, 3-amino-4-methylfuran (AMF) was prepared through a high pressure process, and methylene-bis-(3-amino-4-methylfuran) (MBAMF) was synthesized by reaction of AMF and formaldehyde with hydrochloric acid as catalyst. Methylene-bis-(3-nitramino-4-methylfuran) (MBNMF) was obtained by nitration of MBAMF. Thermal decomposition characteristics of MBNMF was studied by DSC-TG, and sensitivity and heat of combustion of MBNMF was determined. The results show that the mechanical sensitivity and static electricity sensitivity of MBNMF was lower than those of HMX, and MBNMF decomposed at 149.7℃. Its density was 1.63 g/cm³, and standard heat of combustion 18 628.8 kJ/kg. Its enthalpy of formation was 1 694.4 kJ/mol, higher than that of HMX (104.8 kJ/mol), revealing that MBNMF is a novel energetic material.

Key words: organic chemistry; methylene-bis-(3-nitramino-4-methylfuran); 3-amino-4-methylfuran; energetic material

引 言

呋咱环是一类重要的含能结构单元,具有氮含量高、生成焓高、热稳定性好及环内存在活性氧等优良的能量密度特性^[1-2]。俄罗斯、美国和法国等在链状呋咱的合成与应用方面率先开展了研究,如 3,3'-二硝基氧化偶氮呋咱(DNOAF),3,3'-二硝基偶氮氧化呋咱(DNAF)^[4-5]。胡焕性等人^[6]合成的 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF),具有感度适中、热安定性好等特点。

硝氨基是具有高能钝感性能的基团,如能通过

硝化反应将化合物中的氨基转化为硝氨基,可显著提高物质的能量水平。同时,相对分子质量增大和分子内大共轭键也可能有利于稳定性和安全性能的改善。因此,选择具有适当相对分子质量的环状或链状呋咱结构,并在其分子上连接硝氨基,有望得到具有优良能量和感度特性,且综合性能可能满足实际应用需求的高能量密度化合物。

亚甲基-双-(3-硝氨基-4-甲基呋咱)(MBNMF)具有满足上述条件较为理想的钝感高能结构,该结构中不仅具有硝氨基,而且分子结构对称、相对分子质量适中,同时甲基取代基可使其结构更为稳定。本研究采用高压法合成出 AMF,大大提高了

收稿日期:2010-08-01; 修回日期:2010-10-17

基金项目:武器装备预先研究项目(51328050506)

作者简介:沈华平(1986-),男,硕士研究生,从事航空宇航推进理论与工程研究。

其产率,再经环化、成链、硝化得到 MBNMF,为开辟新的合成方法提供借鉴。

1 实 验

1.1 试剂与仪器

乙酰乙酸乙酯,分析纯,汕头市西陇化工厂;磷酸,分析纯,武汉市中天化工;氢氧化钠,分析纯,汕头市西陇化工厂;盐酸羟胺,分析纯,武汉市银河化工;石油醚,分析纯,汕头市西陇化工厂;甲醛,分析纯,汕头市西陇化工厂;浓盐酸,分析纯,武汉市化学试剂厂;发烟硝酸,分析纯,国药集团化学试剂;乙酸酐,分析纯,汕头市西陇化工厂;甲醇,分析纯,汕头市西陇化工厂。

日本理学 8088 热分析仪;Elementar 公司 Vario EL III 型元素分析仪;德国 Bruker 公司 E-QUINOX 55 型傅里叶变换红外光谱仪;INOVA600 核磁共振波谱仪;MS;美国 Waters 公司 LCT 型质谱分析仪;PARR 1266 氧弹式量热仪,充氧定容爆热,执行 Q/Gt219-2002;热容量校准值(标准物质为苯甲酸)为 2260.3J/°C。

1.2 合成路线

首先以乙酰乙酸乙酯为起始原料,用高压法合成出 AMF,AMF 产率为 18.5%,较文献[7]有较大提高。用浓盐酸作催化剂,使 AMF 与甲醛反应,将两个咪唑间通过亚甲基连接形成双咪唑,得到 MBAMF;再以发烟硝酸和乙酸酐为硝化剂,将与亚甲基相邻的两个氨基硝化为硝氨基,最终得到了 MBNMF,合成路线如图 1 所示。

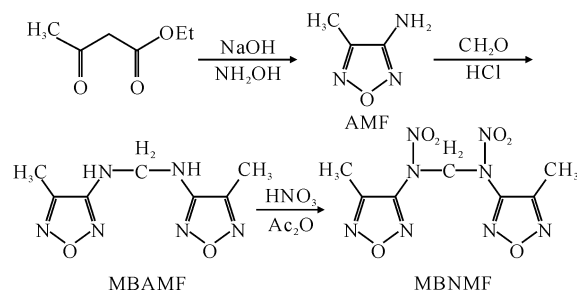


图 1 MBNMF 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of MBNMF

1.3 合成步骤

1.3.1 AMF 的合成

称取 142.4 g NaOH 与蒸馏水配成溶液。冰浴下,加入 400 mL 乙酰乙酸乙酯。搅拌 12 h,加入 234.8 g NaNO₂ 及 267.5 g 磷酸,搅拌 14 h,加入 240 g NaOH 和盐酸羟胺溶液(664 g 盐酸羟胺,1200 mL 蒸馏水)。盐酸羟胺加入过半时,滴加

NaOH 溶液(432 g NaOH,800 mL 蒸馏水),搅拌 30 min。将物料转移至高压釜,釜温 160°C,釜内压力 3.4 MPa,保温搅拌 1 h。反应完毕,降至室温,用 CH₂Cl₂ 萃取,收集有机相,加入 MgSO₄ 干燥。抽滤,旋蒸,用石油醚/CHCl₃ 重结晶,得白色固体 57 g,产率 18.5%。

IR(KBr), ν (cm⁻¹):3461,3414,3347,3233,1646,1612,1536,1458,1261,1144,1033,959,868。元素分析(C₃H₅N₃O,%) :计算值,C 36.36, H 5.05, N 42.42;实测值,C36.29, H5.11, N42.39。m. p. :72.6°C(文献^[7] 72.8~73.8°C)。MS(ESI):98.0346 ([M-1]⁻);¹H NMR (DMSO-d₆):2.15 (3H, CH₃),6.06 (2H, NH₂)。 ¹³C NMR (DMSO-d₆):157.03 (C-NH₂),145.37 (C-CH₃),8.00 (CH₃)。

1.3.2 MBAMF 的合成

取 20 g AMF,8 g 甲醛,5 mL 浓盐酸,250 mL 蒸馏水,倒入 1000 mL 单口烧瓶,回流 10 min。冰浴冷却,抽滤。用 DMF/蒸馏水重结晶,烘干,得 31 g 白色固体,产率 75%。

IR(KBr), ν (cm⁻¹):3349,1611,1562,1393,1242,1121,1063,970,867。元素分析(C₇H₁₀N₆O₂,%) :计算值,C 40.00, H 4.76, N 40.00;实测值,C40.23, H4.60, N40.11。m. p. :192.2°C(文献^[8] 198°C)。MS(ESI):209.0786([M-1]⁻);¹H NMR (CDCl₃):2.24(s, 6 H, CH₃),4.89(2 H, CH₂),7.26 (2 H, NH);¹³C NMR(DMSO-d₆):154.92(C-NH₂),143.26(C-CH₃),77.10(CH₂),6.94(CH₃)。

1.3.3 MBNMF 的合成

取 50 g 发烟硝酸,低温下缓慢加入 30 g 乙酸酐和 21 g MBAMF,搅拌 2 h。将所得溶液倒入装有冰块的烧杯,出现白色固体。用甲醇重结晶,晾干得 14.5 g 白色晶体,产率 48.3%。

IR(KBr), ν (cm⁻¹):3445,3041,1595,1509,1392,1133,1068,1036,907,850。元素分析(C₇H₈N₈O₆,%) :计算值,C 28.00, H 2.67, N 37.33;实测值,C28.39, H2.83, N37.54; m. p. :91.4°C(文献^[8] 90°C)。密度 1.63 g/cm³。MS(ESI):301.3502([M-1]⁺)。 ¹H NMR (CDCl₃):2.40(s, 6 H, CH₃),6.31(s, 2 H, CH₂)。 ¹³C NMR(CDCl₃):151.80(C-N),150.38(C-CH₃),77.38 (CH₂),8.49(CH₃)。

1.4 性能测试

分别按照 QJ3039-1998、QJQ2913-1997 和 QJ1469-1988 测试 MBNMF、HMX 和 4-氨基-3-叠氮羰基氧化咪唑(AAF)和 DNOAF 的撞击感度、摩擦感度和静电

感度。

按照 Q/Gt219-2002 方法测定 MBNMF 的燃烧热, 技术条件为充氧定容爆热。

2 分析与讨论

2.1 呋咱成环反应机理

在碱性条件下, 乙酰乙酸乙酯水解为乙酰乙酸钠(1), 随后亚甲基发生亚硝化反应形成肟基(2), 并在酸性环境中去碳酸基, 生成肟基丙酮(3)^[7]。肟基丙酮在羟胺存在下可得到 AMF 成环的前体化合物(4), 但这一化合物不易脱水成环, 即使增加 4 倍回流时间, AMF 的产率也仅提高至 15%。值得注意的是, 反应时间的增加会导致副产物增多。AMF 的成环反应机理如图 2 所示。

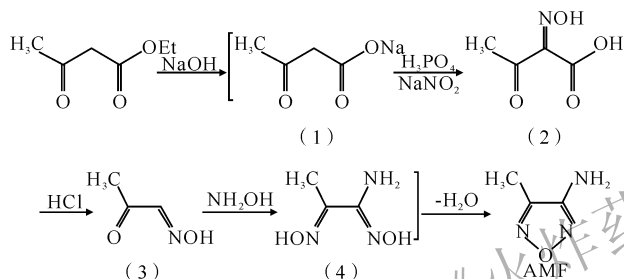


图 2 呋咱成环反应机理

Fig. 2 Cyclization mechanism of furazan

2.2 性能研究

2.2.1 机械感度

感度特性的测定结果如表 1 所示。

表 1 MBNMF、HMX、AAF 和 DNOAF 的感度测试结果

Table 1 Test results of sensitivity of MBNMF, HMX, AAF and DNOAF

化合物	I_{50}/J	$P/\%$	E_{50}/mJ
MBNMF	23.5	44	238.3
HMX	15.2	64	100.5
AAF	4.39	96	24.58
DNOAF	28.2	100 ⁽¹⁾	

注: (1) 摆角 90°, 表压 4.0 MPa; (2) I_{50} 为撞击感度, 落锤质量 10 kg; P 为摩擦感度, 摆角 66°, 表压为 2.5 MPa; E_{50} 为静电感度, 电容 3900×3PF。

由表 1 可见, MBNMF 的撞击感度低于 AAF 和 HMX, 与同类呋咱含能化合物 DNOAF 接近, 摩擦感度和静电感度则均低于 HMX 及 AAF。

2.2.2 能量特性

MBNMF 热值的测试结果 H_u 为 18628.8 kJ/kg (热容量校准值为 2260.3 J/°C, 标准物质为苯甲酸); 生成焓为 1694.4 kJ/mol。

为了更清楚地看出 MBNMF 的能量水平, 将其与 DNOAF、DNTF、CL-20、HMX 进行比较^[6,9-11], 如表 2 所示, MBNMF 的燃烧热及生成焓均高于传统高能化合物 CL-20、HMX 和同类呋咱含能化合物 DNOAF、DNTF。

表 2 MBNMF、DNOAF、DNTF、CL-20 和 HMX 的生成焓

Table 2 Enthalpy of formation of MBNMF, DNOAF, DNTF, CL-20 and HMX

化合物	$\Delta H_c/(kJ \cdot kg^{-1})$	$\Delta H_f/(kJ \cdot mol^{-1})$
MBNMF	18628.8	1694.4
DNOAF	8632.6	774.0
DNTF	9632.5	644.3
CL-20	8290.9	415.5
HMX	9502.5	95.4

注: ΔH_c 为燃烧热; ΔH_f 为生成焓。

2.2.3 热分解特性

MBNMF 的 DSC-TG 曲线如图 3 所示。由图 3 可知, 91.3°C 处有一吸热峰, 归属于 MBNMF 的融解过程, 随即在 115~280°C 出现明显失重, 约为 99%, 主要为呋咱链及呋咱环的裂解, 超过 280°C 后的失重不明显并趋于稳定。MBNMF 热分解峰温为 149.6°C, 低于 HMX 的 288.6°C。

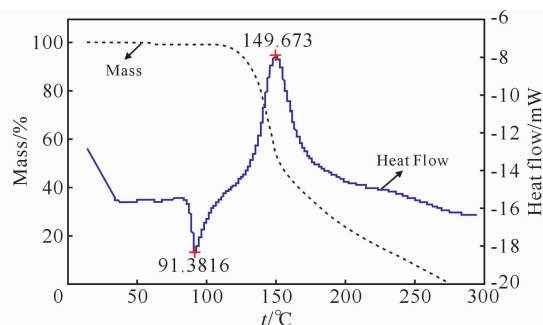


图 3 MBNMF 的 DSC-TG 曲线

Fig. 3 DSC-TG curve of MBNMF

3 结论

(1) 以乙酰乙酸乙酯为原料, 经环化、成链、硝化等步骤合成出 MBNMF。该方法改进了 AMF 的合成工艺, 使乙酰乙酸乙酯与氢氧化钠、盐酸羟胺在 3.4 MPa 下反应, 合成出该化合物, 收率由文献[7]的 10% 提高到 18.5%。

(2) MBNMF 的分解峰温为 149.7°C, 撞击感度 I_{50} 为 23.5 J, 摩擦感度为 44%, 静电感度为 238.3 mJ。虽然热稳定性低于 HMX, 但其感度明显低于 HMX, 可作为不敏感炸药使用。

(3)MBNMF 具有较高的正生成焓,在固体推进剂领域具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 李亚南,张志忠,周彦水,等. 3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋咱的合成与表征[J]. 火炸药学报,2009,32(6):40-43.
LI Ya-nan, ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and characterization of 3,4-bis(pyrazine-2'-yl) furoxan[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2009, 32(6):40-43.
- [2] 薛云娜,杨建明,李春迎,等. 3,4-二苯基氧化呋咱的高效合成[J]. 火炸药学报,2010,33(1):34-37.
XUE Yun-na, YANG Jian-ming, LI Chun-ying, et al. Synthesis of 3,4-diphenylfuroxan with high efficiency [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2010,33(1),34-37.
- [3] 张兴高,张炜,朱慧,等. 3,3'-二硝基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DNOAF)的热分解特性[J]. 推进技术,2007,28(4):445-448.
ZHANG Xing-gao, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. Thermal decomposition of 3,3'-diamino-4,4'-azoxy-furazan(DNOAF)[J]. Journal of Propulsion Technology,2007,28(4):445-448.
- [4] Alexander K Z, Mark L, Synthesis and structure of dinitroazofurazan[J]. J Heterocyclic Chem, 1998, 35: 151-155.
- [5] 洪伟良,田德余,刘剑洪,等. 含二硝基偶氮氧化呋咱推进剂的能量特性研究[J]. 固体火箭技术,2001,24(2), 41-53.
HONG Wei-liang, TIAN De-yu, LIU Jian-hong, et al. Study on the energy characteristic of propellant containing dinitroazofuroxan [J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2001,24(2),41-53.
- [6] 胡焕性,张志忠,赵凤起,等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004,25(2):155-158.
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF[J]. Acta Armamentar II, 2004,25(2): 155-158.
- [7] Sheremetev A, B, Shamshina Yu, L, Dmitriev D, E. Synthesis of 3-alkyl-4-aminofurazans [J]. Russian Chemical Bulletin, International Edition,2005,54(4):1032-1037.
- [8] Rodney L, Robert S, D. Synthesis and properties of methylene-bis-(nitraminofurazans) [J]. J Heterocyclic Chem, 1992,29:1835-1839.
- [9] Luo C. Solid rocket propellants present and future, AD-A350217[R]. Springfield; NTIS,1998:16-20.
- [10] Zelenin A K, Trudell M L. Synthesis and structure of dinitroazofurazan[J]. J Heterocyclic Chem,1998, 35: 151-155.
- [11] 郑伟,王江宁. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)的研究进展[J]. 含能材料,2006,(14): 463-466.
ZHENG Wei, WANG Jiang-ning. Review on 3,4-bis-nitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2006(14): 463-466.

(上接第 36 页)

参考文献:

- [1] 代晓淦,文玉史,申春迎. 模拟破片撞击下 PBX-2 炸药的响应规律[J]. 火炸药学报,2010,33(6):18-20.
DAI Xiao-gan, WEN Yu-shi, SHEN Chun-ying. Response rule for PBX-2 explosive under simulated fragment impact [J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants,2010,33(6):18-20.
- [2] Forbes J W, Tarve C M. The effect of confinement and temperature on the shock sensitivity of solid explosives [C]//11th International Detonation Symposium. Snowmass:[s. n.], 1998:145-152.
- [3] Sandusky W, Andrews A, Alexander E. Hazard tests on a heated TATB-based high explosive[C]//11th International Detonation Symposium. Snowmass:[s. n.], 1998: 428-433.
- [4] 代晓淦,文玉史,申春迎,等. 热和枪击复合环境试验中 PBX-2 炸药响应特性研究[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4):41-44.
DAI Xiao-gan, WEN Yu-shi, SHEN Chun-ying. et al. Study of reaction haracteristic for PBX-2 explosive under heat and bullet impacting multiple test[J]. Chinese Journal of Explosives and Propellants, 2009, 32(4):41-44.
- [5] 董海山,周芬芬. 高能炸药及相关物性能[M]. 北京: 科学出版社,1989.