

文章编号: 1006-9941(2002)01-0010-03

N,N'-二(硝基呋咱基)草酰胺的合成及性能

李战雄¹, 欧育湘², 陈博仁²

(1. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032;

2. 北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 以3,4-二氨基呋咱为原料经酰化合成出N,N'-二(硝基呋咱基)草酰胺(DNFOA)。利用IR, ¹HNMR, MS和元素分析对其结构进行了鉴定。用悬浮法测定DNFOA密度为1.90 g·cm⁻³, 计算其标准生成焓为303.6 kJ·mol⁻¹, 爆速8 559.6 m·s⁻¹, 爆压33.6 GPa。DNFOA的撞击感度为82 cm(H₅₀, 5 kg落锤)。

关键词: N,N'-二(硝基呋咱基)草酰胺(DNFOA); 合成; 性能

中图分类号: TQ560.7; O626

文献标识码: A

1 引言

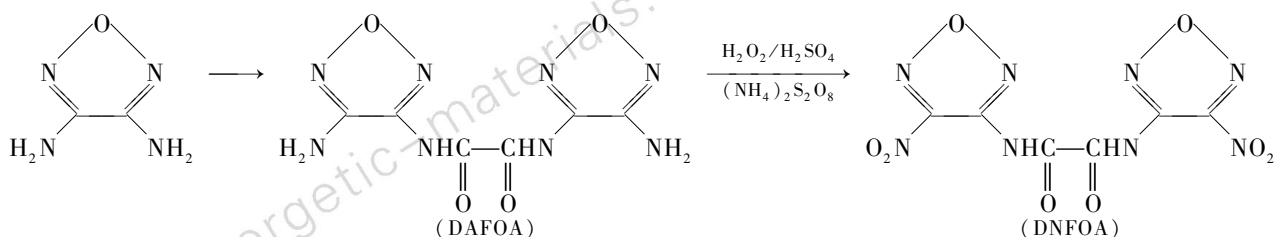
对于设计含C、H、N、O原子的高能量密度化合物, 呋咱环是一个非常有效的结构单元, 3,4-二氨基呋咱(1,2,5-噁二唑, 代号DAF)具有很好的稳定性和反应性而成为合成呋咱含能化合物的前体化合物。DAF由二氨基乙二肼(DAG)分子内缩合而成。因为DAG难于合成, 所以DAF的研究一直受到限制。虽然近年来对DAG的合成已有不少报道^[1,2,3], 但皆因所用试剂昂贵或使用原料危险而得不到推广。直至1995年, 美国新奥尔良大学的Gunasekaran等^[4]报道了一种由市售试剂合成DAG进而合成DAF的方法,

此法合成工艺简单、得率高、成本低, 可用于大批量合成DAF。

本实验采用DAF和草酰氯直接缩合, 将可提高化合物密度和热稳定性的草酰基引入呋咱含能体系, 得到了两种热稳定性好、感度低的呋咱系炸药。

2 合成

将DAF和草酰氯直接缩合得到N,N'-二(氨基呋咱基)草酰胺(DAFOA), DAFOA可进一步氧化成题称化合物N,N'-二(硝基呋咱基)草酰胺(DNFOA), 合成路线见下式。



2.1 DAFOA 合成

将2 g (20 mmol) DAF溶于80 ml 四氢呋喃(THF), 冷却至5℃后缓慢滴加1.28 g (10 mmol) 草酰氯, 低温反应2 h后升温至32℃抽空反应6 h, 反应

液降温至5℃后滤出产物, 水洗、干燥, 得1.64 g产物, 熔点为298~299℃, 得率为64.6%。元素分析(%): C₆H₆N₈O₄ 计算值: C 28.35, H 2.36, N 44.09; 实测值: C 28.55, H 2.11, N 43.82。IR(KBr压片, cm⁻¹): 3 581(—NH—), 3 376, 3 239(—NH₂), 1 719(s, —C=O), 1 579, 1 184(呋咱环)。¹HNMR(actone-d₆): δ 11.32(2H, —NH—), δ 6.32(4H, —NH₂) ppm。MS(EI): 254(M⁺, 18.6), 154(M-DAF)。

收稿日期: 2001-05-17; 修回日期: 2001-10-30

作者简介: 李战雄(1970-), 男, 博士, 现从事有机化学研究, 发表论文10余篇。

2.2 DNFOA 合成

在低温下由 10 ml 30% 的 H_2O_2 、8 ml 浓 H_2SO_4 、8 g $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 配好氧化剂,备用。将 DAFOA 0.8 g (3 mmol)分批加入以上氧化剂中,升温至 40 $^{\circ}\text{C}$ 反应 5 h后将反应液倾入 200 ml 冷水中;沉析,滤集得到 0.81 g 产物,熔点为 237 $^{\circ}\text{C}$,得率 84.4%。产物以 40 ml 丙酮/水混合溶剂(1:1)于 55 $^{\circ}\text{C}$ 下重结晶得白色针状晶体,熔点 243 ~ 244 $^{\circ}\text{C}$ 。元素分析(%): $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_8$ 计算值: C 22.39, H 0.60, N 35.67; 实测值: C 23.17, H 0.93, N 36.12。IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3 338 (—NH—), 1 742 (s), 1 730 (—C=O), 1 609, 1 048 (呋咱环)。 ^1H NMR (actone- d_6): δ 11.09 (2H, —NH—) ppm。MS (EI): m/z 30 (基峰), 272 (M^+), 157 ($\text{M}/2$); MS (FAB): 313 ($\text{M}-1$)。

3 性能研究

3.1 DAFOA 和 DNFOA 的稳定性

除了在 N,N'-二甲基甲酰胺和二甲基亚砷中有一定的溶解度外,DAFOA 几乎不溶于所有溶剂;而 DNFOA 则溶于二氯甲烷、丙酮、甲醇等常用溶剂,尤以在丙酮中溶解度大,不溶于石油醚、乙醚等溶剂。

DAFOA 分子中存在四个氨基,可形成分子间或分子内氢键,故热稳定性很好,其熔点达 298 ~ 299 $^{\circ}\text{C}$ 。热失重试验表明,DAFOA 从 270 $^{\circ}\text{C}$ 开始失重,最大失重速度峰于 289.4 $^{\circ}\text{C}$ 才出现(见图 1)。而将 DAFOA 分子中的两个伯氨基氧化成硝基得到的 DNFOA 分子内存在的两个仲氨基仍可以和邻近的羰基氧原子形成分子内氢键,故 DNFOA 也有很好的热稳定性;其熔点为 243 ~ 244 $^{\circ}\text{C}$,热失重从 224.9 $^{\circ}\text{C}$ 开始,最大失重速度峰于 241.2 $^{\circ}\text{C}$ 才出现,至 256.8 $^{\circ}\text{C}$ 方分解完毕(见图 2)。

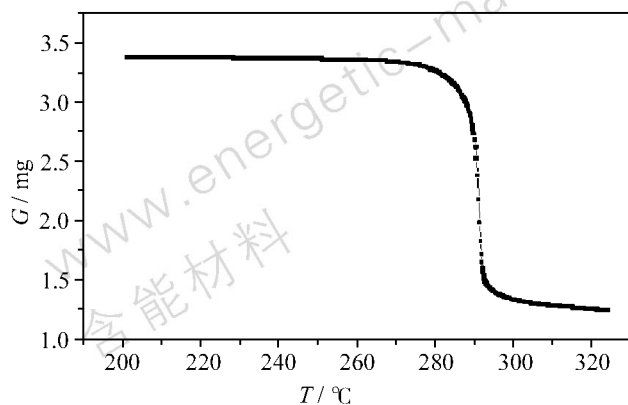


图 1 DAFOA 热失重曲线

Fig. 1 Thermal loss weight curve of DAFOA

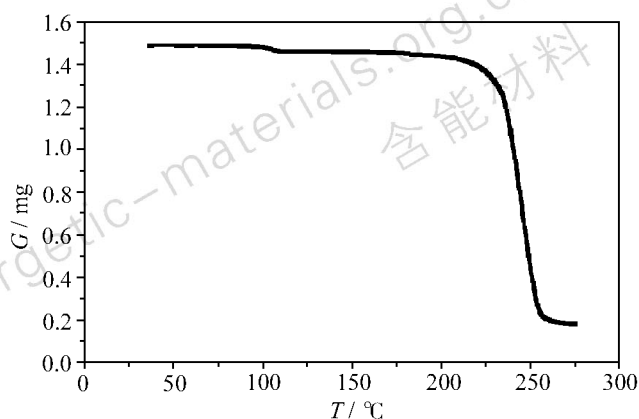


图 2 DNFOA 热失重曲线

Fig. 2 Thermal loss weight curve of DNFOA

3.2 DNFOA 的爆轰性能

DNFOA 的计算标准生成焓为 303.2 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 悬浮法测得密度为 1.90 $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 根据 Kamlet 方程计算出 DNFOA 的爆速 $D = 8\,559.6 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 $p_{\text{CJ}} = 33.6 \text{ GPa}$ 。DNFOA 的爆轰性能与黑索今(RDX)相当, 但撞击感度却比 RDX 小, 二者性能比较见表 1。

表 1 DNFOA 和 RDX 的性能比较

Table 1 Comparison of DNFOA and RDX

化合物代号	DNFOA	RDX
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.90 ¹⁾	1.816
$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	303.6 ²⁾	80.6
$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	8 559.6 ³⁾	8 850
$p_{\text{CJ}} / \text{GPa}$	33.57 ³⁾	33.8
H_{50} / cm	82 (5 kg 落锤)	26 (2.5 kg 落锤)

注: 1) 悬浮法测定值; 2) 计算值; 3) Kamlet 方程计算值。

4 结果与讨论

本实验在呋咱体系中首次引入了草酰基, 得到两个含能化合物 DAFOA 和 DNFOA, 性能研究表明, 两者均具有很好的热稳定性, DNFOA 的感度为 82 cm (5 kg 落锤), 为综合性能良好的呋咱系炸药。DAFOA 和 DNFOA 均为草酰胺基桥连的链状双呋咱结构, 由于草酰胺基 N 原子上的 H 可和羰基 O 原子形成分子内氢键, 使得化合物稳定性提高, 氢键的形成也有利于含能化合物感度的降低。

在分子中引入能形成分子间和(或)分子内氢键的氨基(或亚氨基), 可增大分子的晶格能。究其原因, 显然是分子间(或分子内)氢键的形成, 但更本质的认识可从非键连接原子间的轨道通过空间相互作用

来解释^[5]。在局部平面构型下,硝基 N 原子和相邻氨基 N 原子以及硝基 O 原子和相邻氨基 N 原子之间的孤对电子轨道彼此靠近,对称性匹配,彼此吸引作用较强,使分子总能量下降,体系更为稳定。

参考文献:

- [1] Pearse G A, Jr., Pflaum R T. Furazan[J]. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81: 6505.
- [2] Ungnade H E, Kissinger L N, Narath A, et al. The structure of amidoxime II: oxamidoxime[J]. J. Org. Chem., 1963, 28: 134 - 136.
- [3] Park P J, Stern A G, Willer R L. A convenient laboratory preparation of cyanogen[J]. Synth. Commun., 1990, 20: 2901 - 2906.
- [4] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. J. Heterocyclic Chem., 1995, 32: 1405 - 1407.
- [5] 肖鹤鸣. 硝基化合物的分子轨道理论[M]. 北京: 国防工业出版社, 1993.

Synthesis and Properties of N,N'-Di(nitrofurazano) oxalamide

LI Zhan-xiong¹, OU Yu-xiang², CHEN Bo-ren²

(1. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Science, Shanghai 200032, China;
2. School of Chemical Engineering and Material Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: N,N'-di(nitrofurazano) oxalamide (DNFOA) was synthesized from 3,4-diaminofurazan by acidylating. The structure of DNFOA has been identified by IR, ¹HNMR, MS and elemental analysis. The density of DNFOA was determined to be 1.90 g · cm⁻³ by suspension method. The values of the standard enthalpy, the detonation velocity and the explosive pressure at C-J point were calculated to be 303.6 kJ · mol⁻¹, 8 559.6 m · s⁻¹, 33.6 GPa, respectively. As a low-sensitivity high energetic density compound, the impact - sensitivity (*H*₅₀) of DNFOA was mensurated to be 82 cm(5 kg drop hammer).

Key words: N,N'-di(nitrofurazano) oxalamide (DNFOA); synthesis; property