

文章编号: 1006-9941(2011)06-0735-04

新型钝感含能增塑剂 3-硝基呋咱-4-甲醚的合成与性能研究

沈华平, 卢艳华, 曹一林, 何金选

(中国航天科技集团四院四十二所, 湖北 襄阳 441003)

摘要: 以氰基乙酸乙酯为起始原料, 用一锅法先行合成了前体化合物 3-氨基呋咱-4-羧酸 (AFCA), 产率 46%。再通过 $\text{NaBH}_4/\text{ZnCl}_2$ 还原体系和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化体系先后得到了 3-氨基呋咱-4-甲醇 (AFMA) 及 3-硝基呋咱-4-甲醇 (NFMA)。用 SOCl_2 将 NFMA 氯化, 得到 3-硝基-4-氯甲基呋咱 (NFCM), NFCM 与甲醇钠反应, 最终得到目标化合物 3-硝基呋咱-4-甲醚 (NFME), 产率 45%。采用傅里叶红外光谱 (FT-IR)、高分辨质谱 (HRMS)、核磁共振 (NMR) 和差热-热重联用 (DSC-TG) 等对其进行了表征, 测定了其燃烧热和感度。结果表明, NFME 具有 -67°C 的低熔点, 且对撞击和摩擦钝感; 其分解温度为 169.9°C , 燃烧热 $16940.8\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 生成焓 $407.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 均高于传统硝酸酯类增塑剂丁基硝酸基乙硝酸胺 (Bu-NENA)、三羟甲基乙烷三硝酸酯 (TMETN)、1,2,4-丁三醇三硝酸酯 (BTTN) 和硝化甘油 (NG)。

关键词: 有机化学; 3-硝基呋咱-4-甲醚 (NFME); 3-氨基呋咱-4-羧酸 (AFCA); 增塑剂; 含能材料

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.029

1 引言

决定固体推进剂能量的主要组分为氧化剂、粘合剂、增塑剂和燃料, 粘合剂和增塑剂组成的粘合剂体系是固体推进剂具有力学性能和加工性能的基础。硝酸酯是目前能量密度最高的增塑剂之一, 但这类化合物对热、机械作用和化学物质都较敏感, 目前研制的硝酸酯类固体推进剂均属一、二级危险品^[1], 而且存在延迟爆轰等目前机理不完全明白的危险现象。

呋咱类化合物是近年来含能材料领域较为热门的研究对象, 以呋咱环为基础结构单元构建的化合物普遍具有高密度、高生成焓等一系列优良的性能^[2]。据文献[3-4]报道, 某些链状呋咱、双呋咱还具有较低的熔点, 这无疑为新型呋咱类钝感含能增塑剂的合成提供了线索。自从 1968 年由 Coburn^[5] 首次合成得到 3-氨基-4-硝基呋咱以来, 至今呋咱类化合物已得到了长足的发展, 其独特的生物功能甚至在医药领域也同样受到重视。

硝基-呋咱 (NF) (图 1a) 的结构有利于形成高热稳

定性且低感度的化合物, 具有高能量高密度。呋咱环上连接的化学基团 R 可以用于对 NF 这一结构进行官能化, 从而合成硝基呋咱类含能增塑剂。Ana Racoveanu 等人^[6]报道了两种具有该结构的化合物, 其性能显示: 具有硝基-呋咱结构的化合物具有潜在的高密度、钝感, 且具有优于硝酸酯类增塑剂的能量特性, 有可能作为一类新的取代硝酸酯的高能增塑剂。

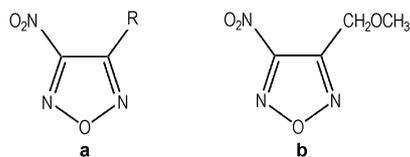


图 1 硝基-呋咱与 3-硝基呋咱-4-甲醚

Fig. 1 Nitro-furazan(a) and 3-nitrofurazan-4-monomethyl ether(b)

在固体推进剂新组份设计中, 通过醚键连接形成的呋咱和氧化呋咱长链结构不但可能具有低熔点, 而且具有提高结构安全性能和氧含量的作用, 因此本研究设计了如图 1b 结构的呋咱醚类化合物作为初步的研究目标。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

DSC-TG: 日本理学 8088 热分析仪; IR: 德国 Bruker 公司 EQUINOX 55 型傅立叶变换红外光谱仪;

收稿日期: 2011-02-11; 修回日期: 2011-03-03

基金项目: 国家重大安全基础研究项目(973)(批准号: 61337-01)

作者简介: 沈华平(1986-), 男, 硕士, 主要从事航空宇航推进理论与工程研究。e-mail: nerhehe@163.com

通讯联系人: 卢艳华(1971-), 男, 高级工程师, 主要从事含能材料研究。e-mail: yanhualu2000@163.com

^1H NMR, ^{13}C NMR: INOVIA600 核磁共振波谱仪; MS: 美国 Waters 公司 LCT 型质谱分析仪; HPLC: Waters 公司 2996 型高效液相色谱仪; 燃烧热: PARR 1266 氧弹式量热仪; WL-1 型撞击感度仪, 执行航天行业标准 QJ3039-1998; WM-1 型摩擦感度仪, 执行航天行业标准 QJ2913-1997。

原材料: 氰基乙酸乙酯、盐酸羟胺、亚硝酸钠、氢氧化钠、硼氢化钠、氯化锌、浓硫酸、双氧水、氯化亚砷、吡啶、甲醇钠、乙腈等均为分析纯试剂。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

3-硝基咪唑-4-甲醚 (NFME) 的合成路线如图 2 所示。首先以氰基乙酸乙酯为起始原料, 通过在碱性条件下添加羟胺使其成环, 得到 3-氨基咪唑-4-羧酸 (AFCA)。再用硼氢化钠/氯化锌体系将咪唑环上的羧基选择性还原为醇羟基, 得到 3-氨基咪唑-4-甲醇 (AFMA)。然后通过双氧水/浓硫酸体系将咪唑环上的氨基氧化为硝基, 得到 3-硝基咪唑-4-甲醇 (NFMA)。再在吡啶催化下, 用氯化亚砷使醇羟基发生氯取代, 得到 3-硝基-4-氯甲基咪唑 (NFCM)。最后在乙腈中使得到的 NFCM 与甲醇钠反应成醚, 脱去 NaCl, 得到目标化合物 NFME。

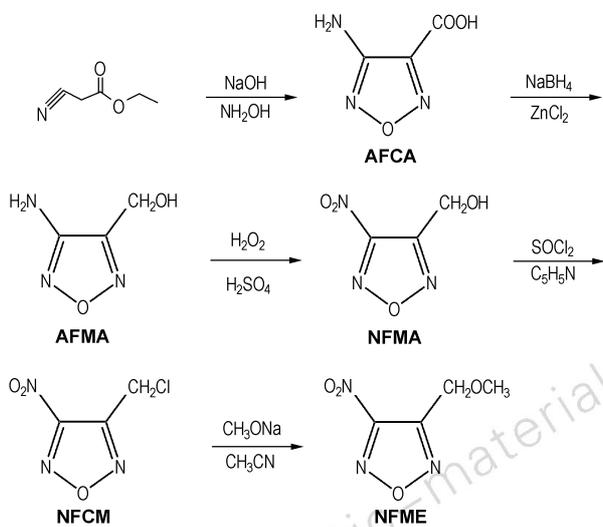


图 2 NFME 的合成路线

Fig. 2 Synthesis route of NFME

2.2.2 合成方法

(1) AFCA 的合成

取 69 g (1 mol) 亚硝酸钠与 800 mL 蒸馏水配成溶液, 113.2 g (1 mol) 氰基乙酸乙酯与 70 mL EtOH 配成溶液, 倒入烧瓶。取 40 mL 85% H_3PO_4 逐滴加入, 室温搅拌 1 h。降至 10 $^\circ\text{C}$ 搅拌过夜。加入 80 g (2 mol)

NaOH, 139 g (2 mol) $\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$ 和 168 g (3 mol) KOH, 搅拌 1 h。加热回流 2 h。冰浴冷却至环境温度并用浓盐酸调 pH = 6, 滤除白色固体。继续调 pH 至析出白色固体, 抽滤, 滤饼用蒸馏水重结晶, 得 59.4 g (0.46 mol) 白色晶体, 产率 46%, 纯度 99.1%。

所得产物采用熔点仪、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、DSC-TG、FT-IR、HRMS 和元素分析等进行了表征, 数据如下: m. p. 209 $^\circ\text{C}$ (lit. m. p. 214 ~ 215 $^\circ\text{C}$ ^[7], m. p. 220 $^\circ\text{C}$ ^[8]); ^1H NMR (DMSO- d_6): 6.32 (2H, NH_2); ^{13}C NMR (DMSO- d_6): 161.17 ($-\text{COOH}$), 157.12 ($\text{C}-\text{NH}_2$), 143.12 ($\text{C}-\text{COOH}$); DSC (10 $^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$): 217 $^\circ\text{C}$ (最大放热峰); IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3445 ($-\text{OH}$), 3332 ($-\text{NH}_2$), 1749 ($\text{C}=\text{O}$), 1621 ($\text{C}=\text{N}$), 1565, 1510, 1404 ($\text{C}-\text{N}$), 1194 ($\text{C}-\text{C}$), 1006 (咪唑环), 911 ($\text{N}-\text{O}-\text{N}$), 857, 802, 784, 713, 690, 585, 536, 432 与文献[3]报道一致; HRMS calcd. for $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ 128.0096, found 128.0098; 元素分析 (%): $\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_3\text{O}_3$ (M_w 129) 计算值 (实测值): C 27.91 (27.82), H 2.33 (2.24), N 32.56 (32.53)。

(2) AFMA 的合成

用装有 150 mL 鲜蒸馏 THF 的烧瓶取 12.7 g (0.1 mol) ZnCl_2 , 加入 8 g (0.2 mol) NaBH_4 , 室温搅拌 24 h。加入 28 g (0.2 mol) AFCA 和 200 mL 鲜蒸馏的 THF, 回流 6 h。用 2N 硫酸淬灭反应, Na_2CO_3 调 pH = 5。抽滤, 滤液减压下除去溶剂, 得白色固体, 与滤饼合并后用无水乙醚洗涤。抽滤, 滤液加入 MgSO_4 除水, 减压下除去溶剂, 得淡黄色透明液体 9.8 g (0.085 mol), 产率 43%, 纯度 99.23%。

所得产物采用低温 DSC、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、FT-IR 等进行了表征, 数据如下: m. p. -59 $^\circ\text{C}$; ^1H NMR (CDCl_3): 5.12 (2H, NH_2), 4.65 (2H, CH_2), 1.85 (1H, OH); ^{13}C NMR (CDCl_3): 155.50 ($\text{C}-\text{NH}_2$), 147.69 ($\text{C}-\text{CH}_2$), 77.26 ($-\text{CH}_2\text{OH}$); IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3348 ($-\text{OH}$), 2941, 2880 ($-\text{CH}_2$), 1632 ($\text{C}=\text{N}$), 1526, 1443 ($\text{C}-\text{N}$), 1273, 1225 ($\text{C}-\text{C}$), 1048, 1002 (咪唑环), 885。

(3) NFMA 的合成

取 14 mL 浓度为 90% H_2O_2 , 低温下加入 14 mL 98% 浓硫酸和 1.75 g (0.0152 mol) AFMA。室温下搅拌 1 h。冷却至 10 $^\circ\text{C}$ 以下, 滴加 66 mL 蒸馏水, 搅拌 30 min。用 50 mL $\times 3$ 乙醚萃取混合液, 将萃取液用 100 mL $\times 2$ 蒸馏水洗涤, MgSO_4 干燥, 旋转薄膜干燥器除溶剂, 得蓝色液体 2.18 g (0.0150 mol), 产率 99%。

所得产物采用 FT-IR 进行了表征, 数据如下: IR (KBr 压片, cm^{-1}): 3305 ($-\text{OH}$), 2941, 2880 ($-\text{CH}_2$),

1626 (C=N), 1587, 1548 (—NO₂), 1459 (C—N), 1354, 1068, 1035 (呋喃环), 977, 917 (N—O—N), 835。

(4) NFCM 的合成

取 7 mL SOCl₂, 48.5 mL CH₂Cl₂, 低温下加入 7.85 mL 吡啶和 4.2 g (0.03 mol) NFMA, 搅拌 15 min。加入蒸馏水稀释, 旋转薄膜干燥器除溶剂, 得粘稠蓝绿色液体。用 20 mL x7 CH₂Cl₂ 萃取, 旋转薄膜干燥器除溶剂, 得绿色固体 2.55 g (0.016 mol), 产率 54%。

所得产物采用 FT-IR 进行了表征, 数据如下: IR (KBr 压片, cm⁻¹): 2961 (—CH₂), 1588, 1551 (—NO₂), 1459 (C—N), 1377, 1229, 1055 (呋喃环), 882 (N—O—N), 833, 737。

(5) NFME 的合成

取 4.74 g (0.03 mol) NFCM, 200 mL 乙腈和 1.72 g (0.03 mol) 甲醇钠倒入烧瓶, 加热回流 16 h。抽滤, 滤液脱除溶剂, 得棕色胶状固体。加入饱和食盐水, 乙腈萃取, MgSO₄ 除水, 减压下除去溶剂, 得棕色粘稠液体 2.07 g (0.013 mol), 产率 45%, 纯度 92.4%。

所得产物采用 ¹H NMR、¹³C NMR、FT-IR、HRMS 和元素分析等进行了表征, 数据如下: ¹H NMR (CDCl₃): 4.60 (2H, CH₂), 0.99 (3 H, CH₃); ¹³C NMR (CDCl₃): 158.77 (C—NO₂), 1448.15 (C—CH₂O—), 77.29 (—CH₂O—), 19.36 (—CH₃); IR (KBr 压片, cm⁻¹): 2963 (—CH₂), 1637 (C=N), 1587, 1547 (—NO₂), 1491, 1431 (C—N), 1352, 1253 (CH₂—O—CH₃), 1158 (C—C), 1076, 1033 (呋喃环), 991, 912 (N—O—N), 832; HRMS calcd. for C₄H₅N₃O₄ 158.0202, found 158.0279; 元素分析 (%): C₄H₅N₃O₄ (M_w 159) 计算值 (实测值): C 30.19 (30.27), H 3.14 (3.20), N 26.42 (26.31)。

3 结果与讨论

3.1 热性能

对 NFME 进行了燃烧热、低温 DSC 及 DSC-TG (10 °C · min⁻¹) 测试, 结果表明, NFME 热值为 16940.8 kJ · kg⁻¹, 生成焓为 407.0 kJ · mol⁻¹, 分解峰温 169.9 °C, 熔点 -67 °C。为了更清楚地看出 NFME 的性能水平, 将其与传统硝酸酯类增塑剂丁基硝酸基乙硝酸酯 (Bu-NENA)、三羟甲基乙烷三硝酸酯 (TMETN)、1,2,4-丁三醇三硝酸酯 (BTTN) 及硝化甘油 (NG) 进行比较^[2], 如表 1 所示。从表 1 可以看出,

NFME 的熔点低于 Bu-NENA、TMETN、BTTN 和 NG, 热分解温度和生成焓则均高于传统硝酸酯类增塑剂 Bu-NENA、TMETN、BTTN 和 NG。

表 1 NFME 和几种硝酸酯增塑剂的热性能

Table 1 Thermal characteristics of NFME and several plasticizers

plasticizer	melting point /°C	decomposition temperature /°C	ΔH _f /kJ · mol ⁻¹
Bu-NENA	-28.0	165.0	-190.4
TMETN	-3.0	158.0	-442.4
BTTN	-27.0	154.0	-387.2
NG	13.5	145.0	341.7
NFME	-67.0	169.9	407.0

3.2 感度性能

对 NFME 进行了撞击和摩擦感度测试, 结果表明, 在测试条件分别为: 锤重 10 kg, H₅₀ = 50 cm 和 90°角, 4.0 MPa 表压下, 均未引爆。将所得结果与几种传统硝酸酯类增塑剂 Bu-NENA、TMETN、BTTN 和 NG 的感度进行比较, 列于表 2。由表 2 可知, 就撞击感度而言, NFME 比传统硝酸酯类增塑剂 TMETN 和 NG 钝感; 就摩擦感度而言, NFME 低于 NG, 而和 Bu-NENA、TMETN、BTTN 相当。

表 2 NFME 和几种硝酸酯增塑剂的感度

Table 2 Sensitivities of NFME and several plasticizers

plasticizer	impact sensitivity I ₅₀ /J (10 kg)	friction sensitivity /% 90°, 4.0 MPa
Bu-NENA	98	0
TMETN	46	0
BTTN	56	0
NG	14	100
NFME	>49	0

4 结论

由测试结果可知, NFME 具有优良的热性能和感度性能。其较高的生成焓主要来源于结构中硝基-呋喃结构能量的释放。同时, 醚键的存在又有效地降低了化合物的熔点, 使其在常温下为液体。这一特性不仅有助于提高产物的增塑性能, 而且对其感度的降低同样具有显著意义, 因为常温下为液体的高能物质一般具有优于固体高能物质的安全性能。

(1) 以氰基乙酸乙酯为起始原料, 经环化、还原、氧化、氯代、醚化, 成功合成出了未见文献报道的目标含能化合物 NFME, 并通过 FT-IR、MS、NMR 和 HPLC

等进行了表征。

(2) 对 NFME 进行了低温 DSC、DS-TG 和燃烧热测试, 结果表明, NFME 具有 $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的低熔点, 其分解峰温为 $169.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, 热值为 $16940.8\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 生成焓为 $407.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 均高于传统硝酸酯类增塑剂 Bu-NENA、TMETN、BTTN 和 NG。

(3) 对 NFME 进行了机械感度测试, 结果表明 NFME 对撞击和摩擦钝感。

(4) 与几种传统硝酸酯类增塑剂相比, NFME 具有更高的正生成焓和热稳定性, 同时具有较低感度和熔点, 在固体推进剂领域具有潜在应用前景。

参考文献:

- [1] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.
 Ji Yue-ping, Li Pu-rui, Wang Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [2] 李战雄, 唐松青. 氧化呋喃衍生物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 77-79.
 Li Zhan-xiong, Tang Song-qing. Review on the synthesis of furan derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 77-79.
- [3] 李战雄, 唐松青, 欧育湘, 等. 呋喃含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 59-65.
 Li Zhan-xiong, Tang Song-qing, Ou Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.
- [4] 范艳洁, 王伯周, 来蔚鹏, 等. 3, 3'-二氰基二呋喃基醚(FOF-2)的合成、表征及量子化学研究[J]. 有机化学, 2009, 29(4): 614-620.
 Fan Yan-jie, Wang Bo-zhou, Lai Wei-peng, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3, 3'-dicyanodifurazanyl ether (FOF-2)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(4): 614-620.
- [5] Michael D Coburn. Picrylamino-substituted heterocycles[J]. *J Heterocyclic Chem*, 1986, 5: 83-87.
- [6] Ana Racoveanu, David A Skyler, Benjamin K Leipzig. Novel plasticizer for im compliant solid propellants[R]. SR-1374.
- [7] Aleksei B Sheremetev, Nataliya S Aleksandrova, Dmitrii E Dmitriev. Synthesis and X-ray study of novel azofurazan-annulated macrocyclic lactams[J]. *J Heterocyclic Chem*, 2005, 42: 519-525.
- [8] Kevin G Meyer. Improved synthesis of 3-aminofurazan-4-carboxylic acid[J]. *Organic Preparations and Procedures Int*, 2004, 36(4): 361-390.

Synthesis and Characterization of Novel Insensitive Energetic Plasticizer 3-Nitrofurazan-4-monomethyl Ether

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

(The 42nd Institute of the Fourth Academy of CAS, Xiangyang 441003, China)

Abstract: With ethyl cyanoacetate as starting materials, 3-aminofurazan-4-carboxylic acid (AFCA) was prepared through one-pot reaction in 46% yield. And 3-aminofurazan-4-monomethyl alcohol (AFMA) was synthesized by reduction reaction of AFCA through $\text{NaBH}_4/\text{ZnCl}_2$ system. 3-Nitrofurazan-4-monomethyl alcohol (NFMA) was obtained by oxidation of AFMA through $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ system. 3-Nitrofurazan-4-chloromethylene (NFCM) was obtained by chlorination of NFMA and SOCl_2 . And 3-nitrofurazan-4-monomethyl ether (NFME) was synthesized by etherification reaction of NFCM and sodium methoxide in 45% yield. Their structures were characterized by FT-IR, MS, NMR and DSC-TG, and sensitivity and heat of combustion of NFME were measured. The results show NFME has a low melting point of $-67\text{ }^{\circ}\text{C}$ and is insensitive to impact and friction. NFME decompose at $169.9\text{ }^{\circ}\text{C}$, and its standard combustion heat is $18628.8\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, formation enthalpy $1694.4\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, higher than nitrate plasticizer Bu-NENA, TMETN, BTTN and NG.

Key words: organic chemistry; 3-nitrofurazan-4-monomethyl ether (NFME); 3-aminofurazan-4-carboxylic acid (AFCA); plasticizer; energetic materials

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.06.029