

文章编号: 1006-9941(2012)04-0385-06

特 约 来 稿

呋咱醚含能化合物研究进展

王伯周, 李 辉, 李亚南, 廉 鹏, 周彦水, 王锡杰

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 呋咱醚含能化合物是一类重要的含能材料, 具有熔点较低、能量较高、塑性强的优点。从 20 世纪 90 年代起始, 该类含能化合物已成为含能材料研究领域重要方向之一。本文综述了对称与非对称呋咱醚含能化合物的醚化合成方法, 全面介绍了典型含能化合物 FOF-1、FOF-2、FOF-11 以及 FOF-13 的合成、性能及应用研究进展。设计出 11 种未见文献报道的呋咱醚含能化合物结构, 并采用半经验计算方法 PM3 进行了物化与爆轰性能预估, 其中 2 种呋咱醚含能化合物密度大于 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、爆速大于 $9000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

关键词: 有机化学; 综述; 呋咱醚含能化合物; 合成; 性能; 研究进展

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.001

1 引 言

呋咱、氧化呋咱是构建含能化合物重要的结构单元, 在分子中引入呋咱、氧化呋咱可以显著提高含能化合物的密度, 改善氧平衡^[1-4]。呋咱醚含能化合物分子内含有呋咱、氧化呋咱含能结构单元, 由于醚键的引入显著增加了柔韧性。该类化合物具有能量密度高、标准生成焓大、氮含量较高、熔点低以及塑性强等特点, 可作为熔铸炸药液相载体, 也可作为推进剂中的含能增塑剂。目前, 呋咱醚类化合物已成为高能量密度材料研究领域的热点之一^[5]。从 20 世纪九十年代开始, 俄罗斯开展了大量的研究工作, 研究了呋咱醚含能化合物醚化合成方法, 并获得了系列化合物, 其中典型化合物为: 3,3'-二硝基二呋咱醚 (FOF-1) 与 3,3'-二氰基二呋咱醚 (FOF-2)。FOF-1 熔点 $63 \sim 64 \text{ }^\circ\text{C}$ 、密度 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、氮含量为 34.43% 以及爆速 $8930 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[6-8]; FOF-2 熔点 $69 \text{ }^\circ\text{C}$ (DSC)、密度 $1.64 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、氮含量为 41.18%^[9]。国内在该研究领域起步较晚, 只有西安近代化学研究所开展了 FOF-1、FOF-2 的合成、晶体结构与性能初步研究^[6,9]。

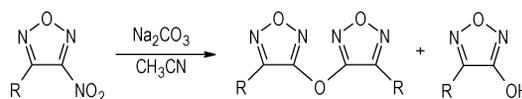
本研究综述了对称与非对称呋咱醚类含能化合物的醚化方法, 全面介绍了典型呋咱醚类含能化合物

FOF-1、FOF-2、FOF-11 以及 FOF-13 的合成、性能及应用研究进展; 同时, 以现有的含能中间体为原料, 设计出 11 种未见文献报道的呋咱醚类化合物结构, 并预估目标化合物的物化、爆轰性能, 期望获得性能优异的、具有自主知识产权的含能化合物。

2 呋咱醚含能化合物合成方法

2.1 对称呋咱醚合成方法

以硝基呋咱为原料, 无水乙腈为溶剂, 在无机弱碱 (如碳酸钠、碳酸钾等) 作用下, 经分子间或分子内脱除氮氧化物, 生成呋咱醚含能化合物及少量的副产物羟基呋咱^[8,12,15], 此反应仅限于 R 为吸电子基团, 反应过程见 Scheme 1。



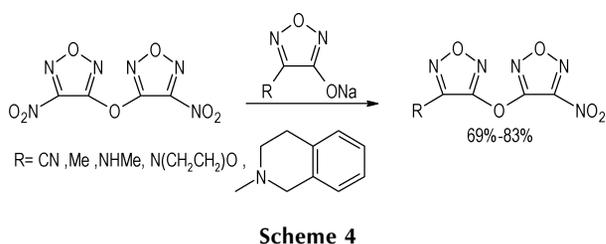
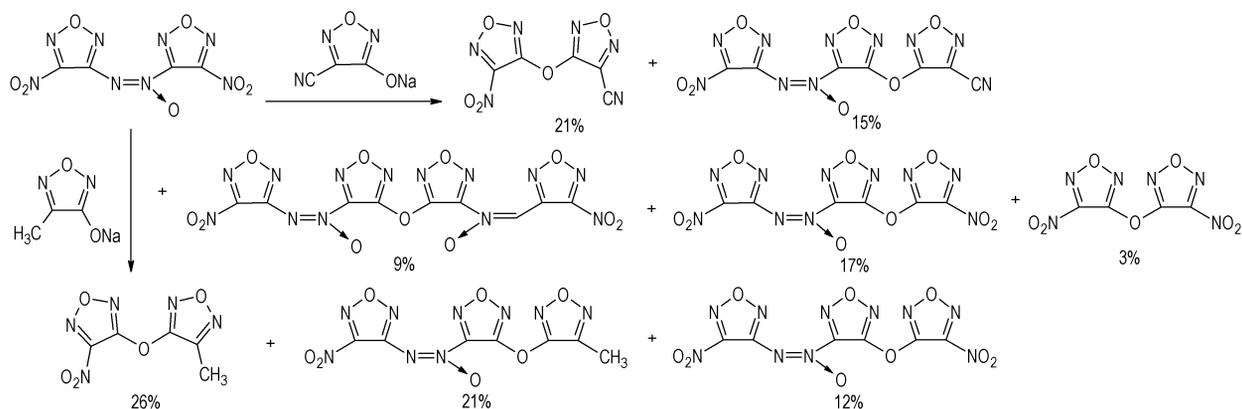
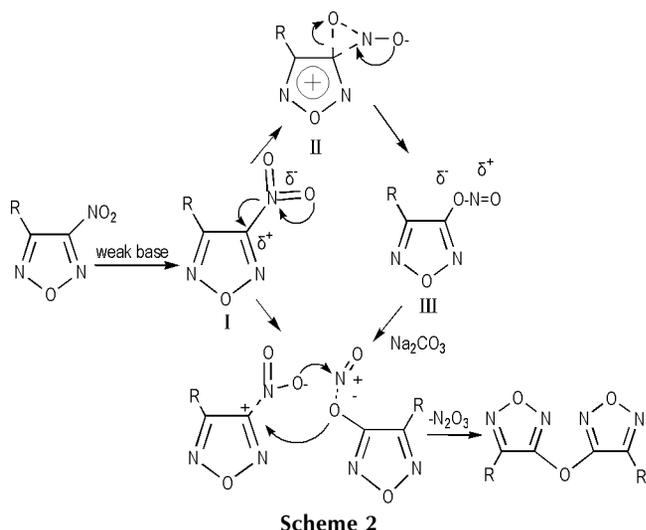
Scheme 1

硝基醚化反应机理如 Scheme 2 所示, C—NO₂ 中碳原子带正电荷, 氮原子带负电荷, 在弱碱的作用下发生电子转移, 形成过渡态 I; 然后继续在碱的作用下, 中间态 I 发生电子转移形成三元环过渡态 II, 接着重排得到亚硝酸酯中间体 III; 最后, 过渡态 I 与中间体 III 脱去一分子的三氧化二氮生成呋咱基化合物醚^[8-9]。

收稿日期: 2011-09-06; 修回日期: 2011-11-21

基金项目: 国防科研发基础计划项目 (No. B09201100051)

作者简介: 王伯周 (1967 -), 男, 研究员, 从事含能材料合成与性能研究工作。e-mail: wzbz600@163.com



2.2 非对称呋咱醚合成方法

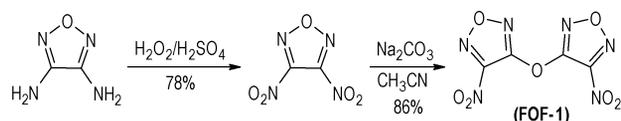
A. B. Sheremetev 等^[10]研究了4,4'-二硝基氧化偶氮呋咱与呋咱酚钠的亲核取代反应,亲核试剂进攻4,4'-二硝基氧化偶氮呋咱不同的位置,生成几种呋咱醚化合物的混合物(Scheme 3)。

此方法可以合成非对称的呋咱醚含能化合物,但是反应产物复杂,需经过柱色谱进行分离,且收率较低,限制了其推广应用。

随后 A. B. Sheremetev 等^[11]采用醚交换法合成了系列的非对称呋咱醚化合物,收率达到 69% ~ 83%,该法为制备非对称的呋咱醚含能化合物的有效途径,其反应过程见 Scheme 4。

Scheme 3

呋咱为原料,经 Caro's 酸体系氧化生成 3,4-二硝基呋咱,在无机弱碱作用下,脱除一分子 N_2O_3 ,生成 3,3'-二硝基二呋咱基醚(FOF-1)(Scheme 5)。



3 典型的呋咱醚化合物的合成与性能

20 世纪 90 年代,A. B. Sheremetev 等报道了 3,3'-二硝基二呋咱基醚(FOF-1)、3,3'-二氰基二呋咱基醚(FOF-2)、3,4-二(4-硝基呋咱-3-氧基)呋咱(FOF-11)、3,3'-二(1-氟-1,1-二硝基甲基)二氟呋咱醚(FOF-13)的合成及部分性能。

3.1 典型呋咱醚的合成研究

3.1.1 FOF-1 的合成

俄罗斯 A. B. Sheremetev 等^[8,13],以 3,4-二氨基

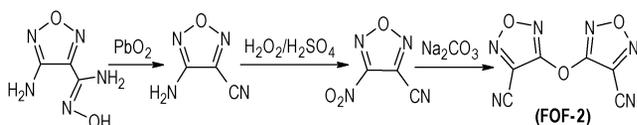
Scheme 5

国内王锡杰等^[6-7]在国外文献的基础上,采用 50% H_2O_2 氧化 3,4-二氨基呋咱,与国外采用 90% H_2O_2 ^[8]相比,安全程度大大提高,粗品纯度可达 98% 以上,而且无需纯化即可满足下步反应的需求,从而避免了进行高真空蒸馏带来的安全隐患。同时,在乙醇中培养了 FOF-1 的单晶,通过 X-射线衍射研究了其晶体结构。

3.1.2 FOF-2 的合成

以 3-氨基-4-偕氨基呋咱为原料,经 PbO_2 氧

化、Caro's 酸氧化,生成 3-硝基-4-氰基呋唑,最后经分子间醚化,脱除 N_2O_3 得到 3,3'-二氰基二呋唑基醚 (FOF-2),反应过程见 Scheme 6。



Scheme 6

范艳洁等^[9]以 3-氨基-4-酰氨基呋唑 (AAOF) 为原料,经 PbO_2 、 H_2O_2 氧化及硝基分子间醚化合成了 FOF-2; 重点研究了 Caro's acid 氧化反应,自行设计了 Caro's acid 氧化体系的组成与实验条件,避免了氰基水解副产物的产生,简化了后处理步骤,该方法安全、可靠,无需纯化,3-氰基-4-硝基呋唑 (CNNF) 纯度即可达 99.7%; 探讨了分子间硝基醚化合成 FOF-2 的反应机理,重点研究了反应的关键影响因素,体系含水量需严格控制在 0.03% 以下,醚化收率 90%, FOF-2 粗品纯度可达 99.5%; 同时通过量子化学的方法阐明了 FOF-2 的几何构型、键级、振动频率、IR 谱、热力学性质及热解机理。培养了 FOF-2 的单晶,利用 X-射线四圆单晶衍射仪测试了单晶相关参数,获得了大量的结构数据,为进一步百克量放大及应用研究提供了指导。

3.1.3 FOF-11 的合成

A. B. Sheremetev 等^[5,18]以 3,4-二氨基呋唑为原料,氧化生成 3,4-二硝基呋唑,经水解、酸化得到 3,4-二羟基呋唑,再与乙醇钠反应转化为双钠盐,最后与 3,4-二硝基呋唑反应生成 3 种化合物的混合物。通过柱色谱分离混合物,分别得到 3,4-二(4-硝基呋唑-3-氧基)呋唑 (FOF-11) (43%)、3,3'-二硝基二呋唑基醚 (10%) 和 1,4-二氧杂环己二烯并二呋唑 (12),反应过程见 Scheme 7。

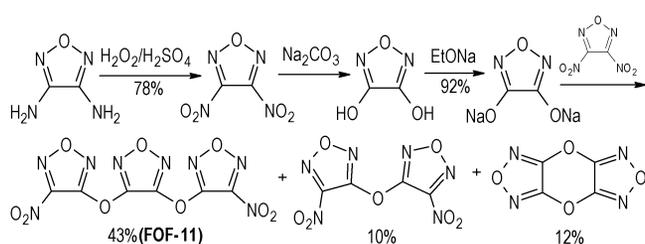
3.1.4 FOF-13 的合成

A. B. Sheremetev^[16]报道了以 3,3'-二氰基二呋唑基醚 (FOF-2) 为原料,经羟胺还原、重氮化、氧化、氟化等反应合成了 3,3'-二(1-氟-1,1-二硝甲基)二呋唑基醚 (FOF-13) 的合成路线,但未报道具体的合成方法,反应过程见 Scheme 8。

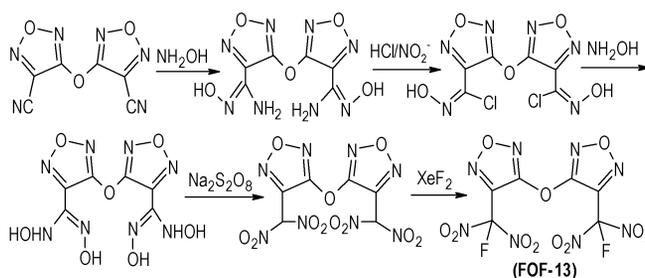
3.1.5 3,3'-二(硝基-NNO-氧化偶氮基)二呋唑基醚合成

A. B. Sheremetev 等^[14,17]以 3-硝基-4-(叔丁基-NNO-氧化偶氮基)呋唑为原料,在无水乙腈体系中,醚化生成 3,3'-二(叔丁基-NNO-氧化偶氮基)二呋唑

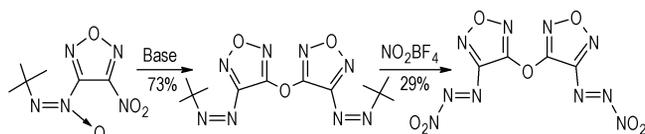
基醚,收率 73%,最后经 NO_2BF_4 硝化生成无色晶体 3,3'-二(硝基-NNO-氧化偶氮基)二呋唑基醚 (Scheme 9),收率 29%。



Scheme 7



Scheme 8



Scheme 9

3.2 典型呋唑醚性能

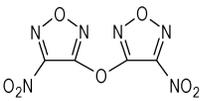
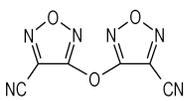
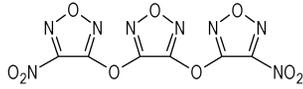
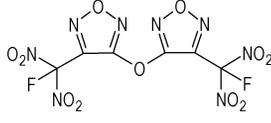
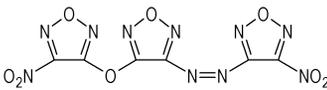
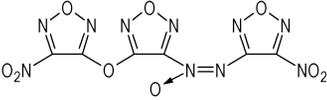
呋唑醚类化合物因具有能量密度高、标准生成焓大、熔点低、氢含量少(或者无氢)、增塑性等优点,故可以作为含能增速剂或低信号特征推进剂中的氧化剂组分使用,备受含能材料研究者的关注。本文归纳,总结了 FOF-1、FOF-2、FOF-11 以及 FOF-13 等典型呋唑醚类含能化合物的物化和爆轰性能,见表 1。

FOF-1 熔点 $63 \sim 64 \text{ } ^\circ\text{C}$,理论密度 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $8930 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,其能量密度高于 RDX 及 TNAZ,大大高于 TNT,感度与 RDX 相当。FOF-1 具有低熔点、高能量密度的特点,可与其他炸药形成低共熔混合物,可作为熔铸炸药中的液相载体,使炸药的爆速和爆压显著提高,塑性更好,还可以作为固体推进剂中的增塑剂及氧化剂,应用前景广泛^[5-6,8,13]。

FOF-2 撞击感度为 0%,摩擦感度 0%, $H_{50} \geq 125.9 \text{ cm}$,理论生成焓 $405.27 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,爆速 $6820.2 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,可作为钝感高能含能增塑剂使用^[9]。

表 1 典型呋唑醚含能化合物的物化和爆轰性能

Table 1 Physico-chemical, detonating performances of representative energetic compounds based on furoxanyl ether

No.	sym-bol	chemical structural formula	$m(N)$ /%	$T_{m.p.}$ /°C	ρ /g · cm ⁻³	ΔH_f /kJ · mol ⁻¹	D /m · s ⁻¹
1	FOF-1		34.43	63 ~ 64	1.91	350.56	8930
2	FOF-2		41.18	69	1.64	576.84	(6820.19) ¹⁾
3	FOF-11		34.15	40	1.91	(398.7) ¹⁾	8960
4	FOF-13		28.14	48	1.97	-146.3	-
5	-		41.18	oil	-	(796.71) ¹⁾	-
6	-		39.33	41 ~ 42	-	(733.17) ¹⁾	-

Note: 1) The data in the brackets are theoretical values.

FOF-11 的密度高达 1.91 g · cm⁻³, 爆速为 8960 m · s⁻¹, 理论生成焓 398.7 kJ · mol⁻¹, 熔点 40 °C, 适合作为高能熔铸炸药组分^[5,18]。

FOF-13 密度为 1.97 g · cm⁻³, 撞击感度低, 热稳定性良好, 在 270 °C 以下无明显热分解, 且与混合炸药、固体火箭推进剂的主成分 (TNT、RDX、HMX、NC、AP、ADN 等) 以及其他的呋唑醚含能化合物相容性极好, 综合性能优于二(2-氟代-2,2-二硝基乙基) 缩甲醛 (简称 FEFO), 非常适合作为含能增速剂使用^[16]。

4 新型呋唑醚化合物设计及性能预估

以现有的含能中间体出发, 设计了 11 种未见文献报道的呋唑醚类化合物结构, 并采用半经验计算方法 PM3^[19] 预估了目标化合物的物化、爆轰性能。具体设计化合物化学结构, 与预估性能数据见表 2。

此类化合物生成焓大, 化合物 viii、xi 的生成焓更是超过 700 kJ · mol⁻¹, 分别达到 775.26 kJ · mol⁻¹ 和 951.73 kJ · mol⁻¹。此外, 此类化合物还具有密度大、

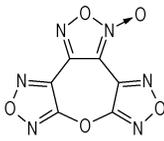
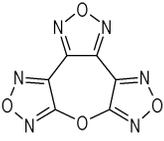
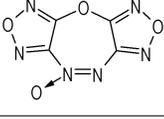
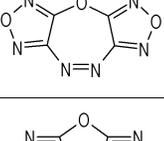
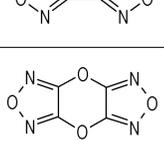
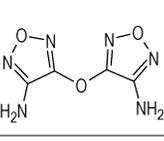
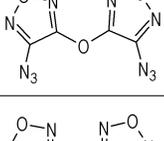
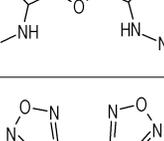
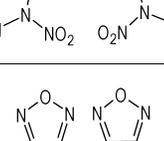
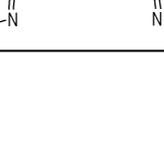
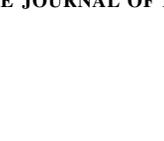
能量高的优点, 密度大都高于 1.80 g · cm⁻³, 其中化合物 i、v、viii、x 的密度均超过 1.90 g · cm⁻³, 爆速均大于 8000 m · s⁻¹; 化合物 iii、viii、ix 的爆速均超过 9000 m · s⁻¹, 显示出良好的应用前景。

5 结论与展望

呋唑醚类化合物因其能量密度高、增塑性强等特点受到含能材料研究领域的广泛关注。本研究综述了呋唑醚类化合物的构建方法, 并对典型的呋唑醚含能化合物的合成及性能研究进行了介绍。自行主设计了系列呋唑醚含能化合物, 并采用半经验计算方法 PM3 预估了其物化及爆轰性能, 筛选出 2 种密度大于 1.90 g · cm⁻³、爆速大于 9000 m · s⁻¹ 的呋唑醚含能化合物。建议: 尽快开展 FOF-1、FOF-2 等性能优异的呋唑醚含能化合物在混合炸药与推进剂中的应用研究; 加大呋唑醚含能化合物合成探索研究, 获得具有自主知识产权的含能化合物, 提升我国含能材料研究领域的创新能力。

表 2 设计呋咱醚含能化合物的物化和爆轰性能预估

Table 2 The calculated physico-chemical, detonating performances of designed energetic compounds based on furoxanyl ether

No.	chemical structural formula	ρ /g · cm ⁻³	ΔH_f /kJ · mol ⁻¹	D /m · s ⁻¹	p /GPa
i		1.96	537.09	8765	40.03
ii		1.90	629.68	8530	35.88
iii		1.95	479.91	9033	43.53
iv		1.95	507.90	8935	40.58
v		1.95	500.31	8849	42.76
vi		1.87	259.96	8512	35.26
vii		1.73	424.34	8152	27.30
viii		1.96	775.26	9293	43.42
ix		1.89	276.97	9094	42.70
x		1.96	94.63	8101	27.57
xi		1.87	951.73	8720	33.41

参考文献:

- [1] Hiskey M, Chavez I. Insensitive high-nitrogen compounds: DE; 2001776133[P]. 2001.
- [2] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3, 4-双(4'-氨基呋咱基-3')氧化呋咱的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 54-56.
ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, HUANG Xin-ping, et al. Synthesis and properties of 3, 4-bis(4'-aminofurazano-3') furoxan [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(1): 54-56.
- [3] 李战雄, 唐松青, 欧育湘, 等. 呋咱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] Novikova, T S, Melnikova, T M, Kharitonova O V, et al. Novel synthesis of 3, 4-dicyanofuraxan [J]. *Mendeleev Commun*, 2001, 11(1): 30-32.
- [5] Sheremetev A B, Kharitonova O V, Aleksandrova N S, et al. Dinitro trifurazans with oxy, azo and azoxy bridges [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23: 142-149.
- [6] 王锡杰, 廉鹏, 葛忠学, 等. 3, 3'-二硝基双呋咱醚(FOF-1)合成? 晶体结构及理论研究[J]. 化学学报, 2010, 68(6): 557-563.
WANG Xi-jie, LIAN Peng, GE Zhong-xue, et al. Synthesis, characterization and of 4, 4'-dinitrodifurazanyl ether [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 31(5): 12-14.
- [7] 王锡杰, 葛忠学, 姜俊, 等. 4, 4'-二硝基双呋咱醚合成的合成与表征[J]. 火炸药学报, 31(5): 12-14.
WANG Xi-jie, GE Zhong-xue, JIANG Jun, et al. Synthesis and characterization of 4, 4'-dinitrodifurazanyl ether [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 31(5): 12-14.
- [8] Sheremetev A B, Kharitonova O V, Mel'nikova T M, et al. Synthesis of symmetrical difurazanyl ethers [J]. *Mendeleev Commun*, 1996, 6(4): 141-143.
- [9] 范艳洁, 王伯周, 来蔚鹏, 等. 3, 3'-二硝基双呋咱基醚(FOF-2)的合成、表征及量子化学研究[J]. 有机化学, 2009, 29(6): 416-462.
WANG Xi-jie, GE Zhong-xue, JIANG Jun, et al. Synthesis and characterization of 4, 4'-dinitrodifurazanyl ether [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 31(5): 12-14.
- [10] Sheremetev A B, Aleksandrova N S, Melnikova T M, et al. Synthesis of Difurazanyl Ethers form 4, 4-Dinitroazoxyfurazan [J]. *Heteratom Chemistry*, 2000, 11(1): 48-56.
- [11] Sheremetev A B, Mantsvea E V, Dmitriev D E, et al. Transetherification of difurazanyl ethers as a route to unsymmetrical derivatives of difurazanyl ethers [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2002, 51(4): 659-662.
- [12] Sheremetev A B, Aleksandrova N S. An efficient synthesis of hydroxyfurazans [J]. *Mendeleev Commun*, 1998, 8(6): 238-239.
- [13] Novikova T S, Mel'nikova T M, Kharitonova O V, et al. An effective Method for Oxidation of Aminofurazans to Nitrofurazans [J]. *Mendeleev Commun*, 1994, 138.
- [14] Averkiev B B, Antipin M Y, Sheremetev A B, et al. Four 3-cyanodifurazanyl ethers: potential propellants [J]. *Acta Crystallographica Section C*, 2003, 59: 383-387.
- [15] Sheremetev A B, Kulagina V O. Zero-Hydrogen Furazan Macrocycles with Oxy and Azo Bridges [J]. *J. Org. Chem*, 1996, 61: 1510-1511.
- [16] Sheremetev A B. 3, 3-Bis(1-Fluoro-1, 1-dinitromethyl) difuraza-

- nyl Ether [C] // Proc. 28th Int. Annual Conf. ICT, Karlsruhe, Germany. 1998: 58/1 – 58/6.
- [17] Sheremetev A B, Semenov S E, Kuzmin V S, et al. Synthesis and X-Ray Crystal Structure of Bis-3, 3-(nitro-NNO-azoxy)-difurazanyl Ether[J]. *Chem. EUR. J.*, 1998, 4(6): 1023 – 1026.
- [18] Sheremetev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of High Energetic materials [C] // Proc. 3th International Symposium on Pyrotechnics and Explosives, Beijing, China. 1995: 249 – 254.
- [19] 邱玲, 居学海, 肖鹤鸣. 高能化合物生成热的半经验分子轨道研究[J]. *含能材料*, 2004, 12(2): 69 – 73.
- QIU Ling, JU Xue-hai, XIAO He-ming. Semi-empirical MO investigation on heats of foration for energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 69 – 73.

Review on Energetic Compounds Based on Furoxanyl Ether

WANG Bo-zhou, LI Hui, LI Ya-nan, LIAN Peng, ZHOU Yan-shui, WANG Xi-jie

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

Abstract: Energetic compounds based on furoxan ether were a type of important energetic materials with lower melting point, good energy and excellent plasticity. Since 1990s, the type of energetic compounds has been an important research direction in the synthetic fields of energetic materials. In this paper, the synthetic methods of symmetrical and unsymmetrical energetic compounds based on furoxan ether were reviewed. Some representative energetic compounds, such as FOF-1, FOF-2, FOF-11 and FOF-13, were reviewed, and their syntheses, performances and application were introduced in detail. The structures of 11 novel energetic compounds based on furoxan ether were designed, and their physico-chemical properties, detonating performance were calculated by MP3 semi-empirical method, and the results show that calculated densities of two designed compounds exceed $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, and theoretical detonation velocities are more than $9000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$.

Key words: organic chemistry; furoxanyl ether; energetic compounds; synthesis; review

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.04.001



《含能材料》创刊 20 周年纪念活动——专刊征稿

2013 年,《含能材料》迎来创刊 20 周年。过去的 20 年,是我国含能材料科学技术事业大发展的 20 年,也是《含能材料》稳步发展、茁壮成长的 20 年。作为以董海山院士为代表的我国火炸药科技事业的开拓者们创建的专业学术期刊,《含能材料》见证了我国火炸药、推进剂等领域 20 年来的光辉发展历程。20 年来,《含能材料》凝炼出“传承火药文明,创新能源材料”的办刊理念。

重温过去,展望未来,为纪念《含能材料》创刊 20 周年,《含能材料》将于 2013 年 4 月(第 2 期)出版“《含能材料》创刊 20 周年纪念专刊”,并特设新能源材料专栏,报道聚变能源材料、储氢材料、金属氢等新能源材料的研究成果。

为此,特向国内外广大专家征集研究快报、研究论文和综述,以期集中反映我国近年来在含能材料、新概念含能材料及其相关领域取得的重要学术成果。

稿件类型:(1) 简要报道新概念含能材料最新研究成果的研究快报(英文),以基金项目为主;(2) 具有较高创新性的原创研究论文;(3) 具有较高水平的综述文章。

截稿日期:2012 年 12 月 30 日。

请通过《含能材料》网上投稿系统直接上传稿件,请在“拟投栏目”中选择“《含能材料》创刊 20 周年纪念专刊”。

《含能材料》编辑部