

文章编号: 1006-9941(2009)06-0740-05

氧化氰二聚环化:对称氧化呋咱衍生物制备的重要途径

李亚南¹, 舒远杰², 张志忠¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 分析了国内外构筑氧化呋咱环的几种常用方法。总结了氧化氰结构的制备方法及其优缺点,如羟肟酰氯与弱碱的作用、醛肟与氧化氮作用、胂钾盐与氧化剂作用等,以及由氧化氰二聚反应获得的具有不同对称结构的氧化呋咱衍生物。列举了部分对称氧化呋咱衍生物的性能,分析结果有望设计和合成性能良好的新氧化呋咱衍生物。

关键词: 有机化学; 氧化呋咱衍生物; 二聚反应; 氧化氰

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.06.022

1 引言

含能材料的发展趋势是寻找能量接近或高于 HMX,安全性能与 TNT 或 TATB 相当^[1]的化合物。自 1968 年 Coburn 首次合成出呋咱含能化合物^[2]以来,俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所 Khmel'nitskii 领导的研究小组一直致力于这方面的研究^[3-9],他们发现:呋咱环(氧化呋咱环)本身就是一个爆炸性基团,即便是最简单的取代呋咱(氧化呋咱),其分子能量也会因氧化呋咱环的存在而增加,并能在特定条件下(如燃烧、爆炸)释放。研究表明:对于设计含 C、H、O、N 原子的高能量密度化合物(HEDC),呋咱和氧化呋咱环是非常有效的结构单元。氧化呋咱环的氮含量高、具有“活性氧”和正的标准生成焓,且密度较高,与四唑、四嗪类等高氮化合物不同,可形成“潜”硝基内侧环结构,相当于两个硝基的作用,适合做高能材料的结构单元。

以氧化呋咱基为爆炸基团的含能衍生物有以下特点:(1)氧化呋咱基可提供相对更高的能量密度;(2)其有效氧含量高,氧化呋咱衍生物作为含能添加剂容易改善体系的氧平衡;(3)氧化呋咱基可赋予其衍生物环张力和高标准生成焓^[10]。实验发现,一个氧化呋咱基代替一个硝基,可以使化合物的密度提高 $0.06 \sim 0.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,相应的爆速可提高 $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ^[11-12]。由于氧化呋咱含能衍生物具有上述优点而备受各国含能材料研究者的关注。

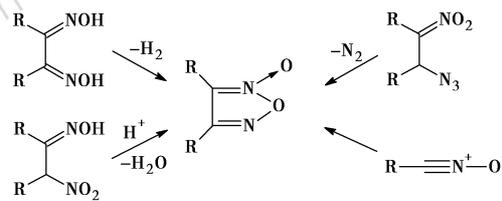
保持结构对称是提高化合物热稳定性的重要途径

径,因此所设计的呋咱和氧化呋咱含能衍生物结构应尽量对称。本文简述了构筑氧化呋咱环的几种常用方法,总结了氧化氰的主要制备方法,介绍了由氧化氰二聚反应制备具有不同对称结构的氧化呋咱衍生物。

2 氧化呋咱成环机理

2.1 氧化呋咱成环方法

自 1896 年氧化呋咱环被发现以来,人们对氧化呋咱衍生物的研究未曾间断过^[13]。经过实验和理论分析研究表明,氧化呋咱环的成环方法主要有^[14]:氧化氰二聚环化、邻二肟脱氢、邻硝基肟脱水^[15]、邻硝基叠氮脱氮等方法(Scheme 1)。



Scheme 1 Cyclization ways of furoxan ring

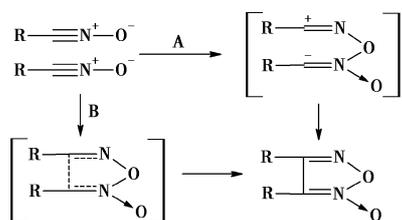
2.2 氧化氰二聚环化机理

在氧化呋咱环的成环方法中,通过氧化氰二聚可以较容易得到具有对称取代结构的化合物,其中以西安近代研究所合成的性能优良的 DNTF 最为典型^[16]。二聚环化可能的机理笔者推测如 Scheme 2 所示的 A、B 两种途径。路线 A,一分子氧化氰发生极化,其氧原子进攻另一分子氧化氰中带正电的氮原子形成 O—NO 的 σ 键,然后是形成的碳负中心进攻另一分子的碳正中心形成 C—C 的 σ 键,完成氧化呋咱环的合成;路线 B,氧化氰分子的极化与 O—NO 的 σ 键和 C—C 的 σ 键的形成同时完成,经过了一个中间过渡态后完

收稿日期: 2009-06-12; 修回日期: 2009-07-18

作者简介: 李亚南(1984-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail: lyn2003080094@126.com

成氧化呋咱环的合成。



Scheme 2 The synthetic mechanism of furoxan ring by dimerization of cyanide oxide

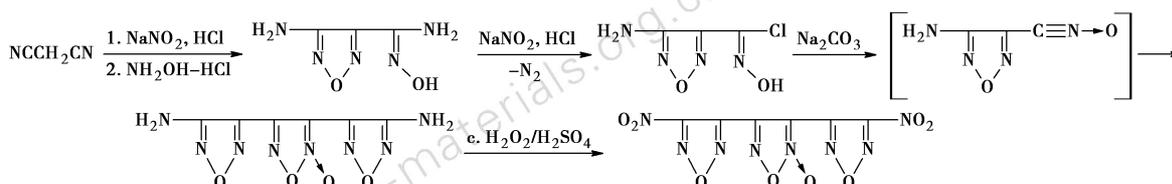
3 氧化氰的主要制备方法及其二聚反应合成对称结构氧化呋咱衍生物

应用二聚反应合成氧化呋咱衍生物,主要是生成具有对称取代结构的联氧化呋咱含能化合物。首先必须得到具有氧化氰结构的原料,进而氧化氰二聚得到含能化合物。氧化氰制备方法主要有:羟肟酰氯与弱碱的作用;醛肟和氧化氮作用^[17];胍钾盐与氧化剂作用;由 α -异亚硝基酸脱羧;甲基酮与硝酸反应等。

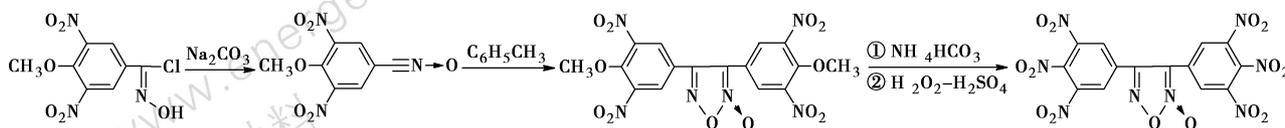
3.1 羟肟酰氯与弱碱作用

含有氧化氰结构化合物的合成,其中以羟肟酰氯与弱碱作用制备较为常用,也是实验较为成功的一种方法。羟胺酰氯在弱碱(如 Na_2CO_3)、低温($0\text{ }^\circ\text{C}$ 附近)条件下脱氯化氢形成氧化氰,然后氧化氰二聚形成氧化呋咱衍生物。

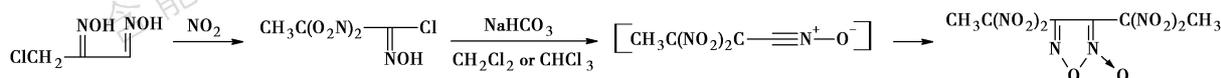
周彦水、张志忠等^[16,18-19]以丙二氰为原料合成3,4-二氨基呋咱基氧化呋咱(DATF)最为典型,将DATF



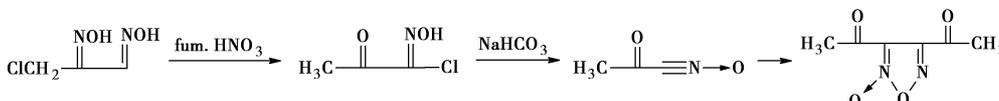
Scheme 3 The synthesis of DNTF



Scheme 4 The synthesis of 3,4-bis(3',4',5'-trinitrophenyl) furoxan



Scheme 5 The synthesis of 3,4-bis(1',1'-dinitroethyl) furoxan



Scheme 6 The synthesis of 3,4-diacetylfuroxan

的氨基继续氧化生成3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)(见Scheme 3)。DNTF的性能参数计算值:生成热为 $1113.81\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,密度为 $1.98\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $9.40\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 $41.41\text{ GPa}^{[20]}$;实测性能:实测晶体密度为 $1.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $8930\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ($d = 1.86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),特性落高 $H_{50} = 38 - 40\text{ cm}$,摩擦感度40%(90° 角)。从计算和实测数据可以看出,DNTF性能优异,具有很好的应用前景。

Makhova N N等^[21]在1996年以3,5-二硝基-4-甲氧基苯甲酰氯肟与碳酸钠作用,通过二聚、氨化、氧化等反应合成了具有对称取代结构的新含能化合物—3,4-二(3',4',5'-三硝基苯基)氧化呋咱(见Scheme 4)。

1963年,Ungnade H E和Kissinger L W^[22]以氯甲基乙二肟为原料,经二氧化氮氧化、碳酸氢钠脱氯化氢及二聚反应生成了3,4-二(1',1'-二硝基乙基)氧化呋咱(见Scheme 5)。

1893年,Behrend R和Schmitz J^[23]首先用发烟硝酸处理氯甲基乙二肟得到乙酰偕氯肟,Ungnade H E和Kissinger L W^[24]用弱碱碳酸氢钠处理乙酰偕氯肟得到3,4-二乙酰基氧化呋咱(见Scheme 6)。

由上述的几个反应可以看出,羟肟酰氯与弱碱(如 Na_2CO_3 、 NaHCO_3)作用生成氧化氰结构,反应条件比较温和,对设备的要求不太高,有利于实现规模化生产。特别是由氰基经羟肟酰胺、羟肟酰氯到氧化氰结构,整个合成过程的条件温和,易于控制和操作,如DNTF的合成过程。

3.2 醛肟与氧化氮作用

Wakefield 和 Wright^[25]以五氟苯甲醛肟为原料,经氧化氮作用生成五氟苯硝酰肟,然后失去亚硝酸生成氧化氮结构,二聚得到 3,4-二(五氟苯基)氧化呋咱;同样可以经亚硝酰肟和碳酸钠作用后生成五氟苯甲氧化氮,然后两分子聚合生成 3,4-二(五氟苯基)氧化呋咱(见 Scheme 7)。

1959 年,Boyer J H 和 Alul H^[17]报道了苯甲醛肟和乙酰甲肟与氧化氮作用,在高温条件下硝化得到高收率的硝酰肟,然后失去亚硝酸分子生成氧化氮结构,二聚获得了 3,4-二苯基氧化呋咱和 3,4-二乙酰基氧化呋咱。

苯乙酮与含有氧化氮的硝酸作用,生成苯乙酮肟,进一步转化为异亚硝基苯乙酮肟,然后再脱去一分子亚硝酸生成苯甲酰基氧化氮,通过二聚反应获得苯甲酰基氧化呋咱(见 Scheme 8)。

醛肟与氧化氮作用合成氧化氮结构的过程中,反应条件较为苛刻,基本都要用到强氧化剂(如 N_2O_4 、浓硝酸等),因此对反应设备的要求更高,且不易操作,不利于目标物的大规模生产。

3.3 由肟钾盐与氧化剂作用

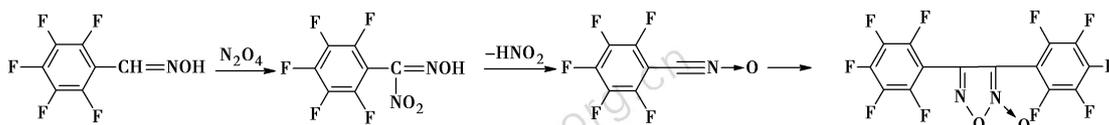
Ovchinnikov I V 等^[3]用两种方法合成了 3,4-二叠氮羰基氧化呋咱。第一种方法是以丙二酸二乙酯为原料,通过与水合肟、亚硝酸等反应合成目标物;第二种

方法是在低温($0 \sim 5 \text{ }^\circ\text{C}$)条件下,以 CCl_4 为溶剂,用二硝基乙酰肟钾盐与四氧化二氮作用合成目标物(Scheme 9)。第一种方法的原料较为常见和易得,反应条件也比较温和,但是反应步骤较多,反应时间长,可能导致产率降低;第二种方法原料经一步氧化反应就可以生成目标物,步骤少,用时短,但需在低温强氧化剂(N_2O_4)条件下进行,对反应设备的要求更高。

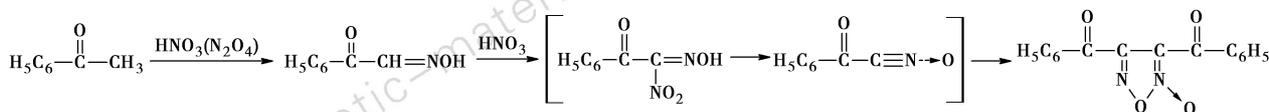
1988 年, Makhova N N 等^[3]报道了以 3,4-二叠氮羰基氧化呋咱为原料,合成出了 3,3-二硝基偶氮氧化呋咱(DNAF, m. p. 为 $128 \text{ }^\circ\text{C}$, ρ 为 $2.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, ΔH_f 为 $667.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, D 为 $10230 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$),它是目前报道爆速最高的氧化呋咱化合物。

3.4 其它方法制备含氧化氮结构单元的化合物

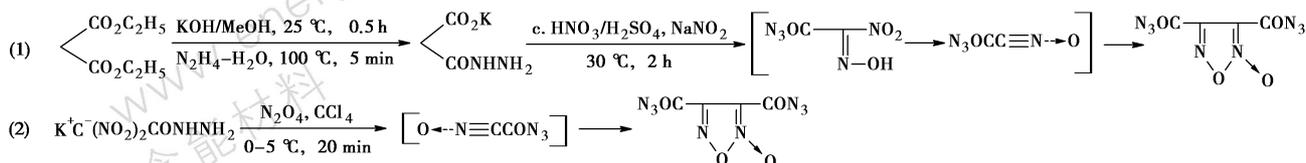
Ovchinnikov I V 等^[26-27]应用氧化氮二聚通过两种途径合成了 3,4-二硝基氧化呋咱,第一种方法是用二硝基甲烷钾盐,在浓硫酸的作用下脱水生成硝基氧化氮,聚合生成目标物;第二种方法是以 1-硝基-2-甲基丙烯在硝化剂(如: HNO_3 , HNO_3/H_2SO_4 , N_2O_5 , N_2O_5/HNO_3)作用下生成硝基氧化氮,进而二聚生成目标物(Scheme 10)。两种方法的优点就是初始物通过一步反应可以生成目标物;但缺点是都存在反应条件比较苛刻,前者需要在高温和浓硫酸或发烟硫酸下进行,后者则需要强氧化剂,对反应设备提出了更高的要求。



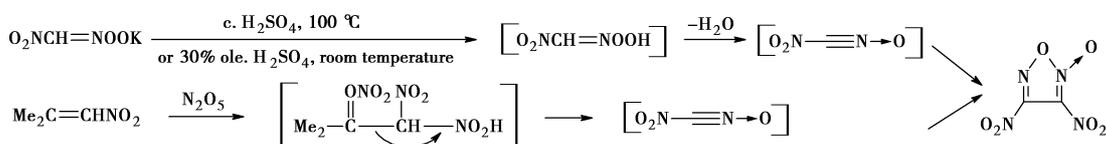
Scheme 7 The synthesis of 3,4-bis(pentafluorophenyl) furoxan



Scheme 8 The synthesis of 3,4-dibenzoylfuroxan



Scheme 9 The synthesis of 3,4-diazidocarbonylfuroxan



Scheme 10 The synthesis of 3,4-dinitrofuroxan

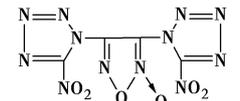
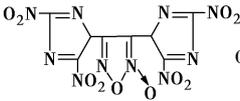
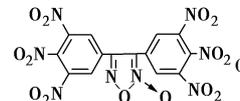
综上所述,在氧化氟的制备方法中,羟肟酰氯与弱碱作用的反应条件温和,工艺简单,设备要求不高,易于工业化;而其余方法,如醛肟和氧化氮作用、胍钾盐与氧化剂作用等,反应过程中都需要高温或用到强氧化剂(如 N_2O_4 、浓硝酸等),反应条件较为苛刻,对设备要求更高,且不易操作,不利于工业化。因此,通过对羟肟酰氯与弱碱作用生成氧化氟,二聚生成氧化呋咱衍生物的进一步理论和实验研究,有望设计、合成出性能良好的新含能衍生物。

4 对称取代氧化呋咱衍生物的性能

通过氧化氟二聚合成的氧化呋咱含能衍生物,分子中含有氧化呋咱环、氮杂环及硝基等结构,使这些含能化合物具有能量密度高、标准生成焓大、氮含量高和爆速高等优点;同时,由于分子结构具有对称取代的特点,从而改善了化合物的热安定性,使其能更好的满足高能、低/钝感新型含能材料的要求。表 1 列举了部分对称取代氧化呋咱(联氧化呋咱)衍生物的性能数据。

表 1 联氧化呋咱硝基衍生物及性能^[28]

Table 1 Furoxano nitro-derivatives and properties

compands	molecular formula	ΔH_f° /kJ · mol ⁻¹ /g · cm ⁻³	d /km · s ⁻¹	D /°C	T_p /°C
	$C_6N_8O_6$	644.3 (1113.8)	1.93 (1.98)	8.93 (9.25)	237-290
	$C_4N_{12}O_6$	890.8 (109.8)	1.84 (2.25)	9.48 (10.32)	/
	$C_8H_2N_{10}O_{10}$	/ (628.5)	1.71 (1.99)	/ (9.57)	/
	$C_{14}H_4N_8O_{14}$	343.6 (297.5)	1.52 (1.79)	/ (9.01)	274-390

Note: The data is theoretical values in the parentheses. ΔH_f° is enthalpy of formation; d is density; D is detonation velocity; T_{dec} is temperature from DSC.

5 结 语

在氧化呋咱含能衍生物合成领域,目前已经合成出了很多化合物,因其具有能量密度高、标准生成焓大、氮含量高优点,成为未来非常有发展潜力的高能量密度材料。然而除了取代苯并氧化呋咱衍生物具有优良的热安定性外,大多数存在热安定性差的缺点,极

大地限制了其应用范围,因此设计并合成综合性能良好(尤其改善热安定性)的氧化呋咱类含能化合物,将成为合成领域的重要课题。通过二聚反应合成的氧化呋咱衍生物,分子结构中的氧化呋咱环、氮杂环、硝基等基团,保持了此类化合物能量密度高、标准生成焓大、氮含量高优点;同时对称的分子结构使其在热安定性方面得到较大改善。

通过对二聚反应机理和实验条件的进一步探索,尤其是羟肟酰氯与弱碱作用生成氧化氟,二聚生成氧化呋咱衍生物的进一步理论和实验研究,有望设计并合成出满足火炸药技术发展和高性能武器装备要求的新型氧化呋咱类含能材料,使其在含能材料领域得到广泛的应用。

参考文献:

- [1] 舒远杰,龙新平. 含能材料: 辉煌的 20 世纪及其前途 [C] // 四川省中青年专家大会, 四川成都, 2002, 10.
SHU Yuan-jie, LONG Xin-ping. Energetic Materials: Splendor in 20th Century and future [C] // The Convention for Young Experts of Sichuan Province, Chengdu, 2002 (in Chinese).
- [2] Coburn M D. Picrylamino-substituted heterocycles: II furazan [J]. *J Heterocycl Chem*, 1968, 51: 83-87.
- [3] Khmel' nitskii L I, Novikov S S, Godovikova T I. Chemistry of furoxans: Structure and synthesis M: Nauka, 1996.
- [4] Batog L V, Rozhkov V Y, Konstantinova L S, et al. Triazolyl-1, 2, 5-oxadiazoles: a new class of energetic compounds [C] // 30th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 29-July 2, 1999, 57: 1-11.
- [5] Nivikova T S, Melnikova T M, Kharitonova O V, et al. Effective method for oxidation of aminofurazans to nitrofurazans [J]. *Mendeleev Commun*, 1994, (4): 139-140.
- [6] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1995, 32(2): 371-384.
- [7] Sheremeteev A B. 3, 3-Bis (1-fluoro-1, 1-dinitromethyl) difurazan-yl-ether [C] // 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 30-July 3, 1998, 58: 1-6.
- [8] Sheremeteev A B, Kulagina V O. Zero-hydrogen furazan macrocycles with oxy-and azo-bridges [J]. *J Org Chem*, 1996, 61 (5): 1510-1511.
- [9] Matyushin Y N, Pepekin V I, Lebedev V P, et al. Thermochemical properties and quantum-Chemical parameters of benzotrifurazan and its N-oxides [C] // 30th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1999, 77: 1-9.
- [10] 李战雄. 呋咱和氧化呋咱基含能衍生物的合成、结构及性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2001.
LI Zhan-xiong. Study on synthesis, structure and properties of furazano- and furoxano-energetic derivatives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2001.
- [11] Sheremeteev A B, Kulagina V O. Furazan derivatives: high energetic

- materials from diaminofurazan [C] // 22th International Pyrotechnics Seminar, Colorado(USA), 1996: 377 - 388.
- [12] Sheremeteev A B, Pivina T S. Nitrofurazanyl moiety as an alternative to picrylone for high energetic material construction [C] // 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1996, 30: 1 - 13.
- [13] 夏云霞. 4-氨基苯并二氧杂呋喃的合成研究 [D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2004: 1 - 2.
XIA Yun-xia. Study on the synthesis of 4-aminobenzodifuroxans [D]. Mianyang: Chinese Academy of Engineering Physics, 2004: 1 - 2.
- [14] 李战雄, 唐松青. 氧化呋喃衍生物的合成方法 [C] // 中国宇航学会固体火箭推进专业委员会第二十一届年会固体火箭推进技术学术会议论文集, 上海, 2004.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing. The synthetic methods of furoxano derivatives [C] // The solid rocket propulsion technology academic conference proceedings of twenty-first annual meeting of Chinese Society of Astronautics of solid rocket propulsion Professional Committee, Shanghai, 2004.
- [15] Curini M, Epifano F, Marcotullio M C, et al. Alumina promoted cyclization of α -nitrooxime: a new entry to the synthesis of 1, 2, 5-oxadiazoles *N*-oxides (furoxans) [J]. *Tetrahedron Lett*, 2000, 41 (4): 8817 - 8820.
- [16] 胡焕性, 覃光明, 张志忠. 3, 4-二硝基呋喃基氧化呋喃炸药 [P]. CN: 02101092. 7, 2002. HU Huan-xing, QING Guang-ming, ZHANG Zhi-zhong. 3, 4-dinitrofurazanyl furoxano explosives [P]. CN: 02101092. 7, 2002.
- [17] Boyer J H, Alul H. Aldoximes and dinitrogen [J]. *J Amer Chem Soc*, 1959, 81: 4237 - 4239.
- [18] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3, 4-双(3'-氨基呋喃基)氧化呋喃的合成及性能 [C] // 2005 年火炸药学术研讨会, 长沙, 2005: 5 - 8.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. The synthesis and properties of 3, 4-bis(3'-amino-furazanyl) furoxan [C] // The 2005 Symposium on Explosive, Changsha, 2005: 5 - 8.
- [19] 王军, 董海山, 黄奕刚, 等. 3, 4-二氨基呋喃基氧化呋喃的合成 [J]. 含能材料, 2004(增刊): 91 - 93.
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. Synthesis of 3, 4-diaminofurazanofuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 91 - 93.
- [20] Chaoyang Zhang. Computational investigation of the detonation properties of furazans and furoxans [J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2006, 765: 77 - 83.
- [21] Makhova N N, Epishina M A. 3, 4, 5-Trinitrophenylfuroxans: synthesis and kinetics of hydrolysis [C] // 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1996, 134: 1 - 7.
- [22] Ungnade H E, Kissinger L W. Nitration of chloroglyoximes, chlorofuroxans and other nitration products [J]. *Tetrahedron*, 1963, 1: 143 - 154.
- [23] Behrend R, Schmitz J. *Liebigs Ann.*, 1983, 277: 210.
- [24] Ungnade H E, Kissinger L W. Nitration of α -oximino esters and acids [J]. *J Org Chem*, 1959, 24(5): 666 - 668.
- [25] Wakefield B J, Wright D J. Synthesis and cycloaddition reactions of pentafluoro and perchlorobenzo-nitrile *N*→oxide [J]. *J Chem Soc*, 1970, (9): 1165 - 1168.
- [26] Ovchinnikov I V, Makhova N N, Khmel L I. *Mendeleev Commun*, 1993, 210.
- [27] Ovchinnikov I V, Makhova N N, Khmel L I. *Rus Chem Bull*, 1995, 44: 702.
- [28] Makhova N N. Synthesis, physical-chemical and detonation characteristics of nitrofuraxans as promising building blocks for energetic materials design [C] // 28th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1997, 69: 1 - 12.

Dimerization Reaction of Cyanide Oxide: Important Route for Synthesis of Furoxan Derivatives

LI Ya-nan¹, SHU Yuan-jie², ZHANG Zhi-zhong¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Common methods of furoxan ring formation were analyzed. Main preparation reactions of cyanide oxide and their advantages and disadvantages were summarized, such as the reaction of hydroxamic chloride and weak base, the reaction of aldehyde oxime and nitric oxide, the reaction of hydrazide potassium salt and oxidants, et al. Dimerization reaction of cyanide oxide leads to formation the furoxan derivatives with symmetrical substituent groups. The properties of some symmetrical furoxan derivatives were listed.

Key words: organic chemistry; furoxan derivatives; dimerization reaction; cyanide oxide