

文章编号: 1006-9941(2003)04-0236-05

苯并氧化呋咱类化合物的研究进展

周红萍, 董海山, 郝莹

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 概述了苯并氧化呋咱类化合物的化学结构、合成、性能及应用研究的进展情况。

关键词: 有机化学; 苯并氧化呋咱; 综述; 结构; 合成; 性能; 应用

中图分类号: TQ560.7

文献标识码: A

1 引言

含能材料的发展趋势是向着高密度、高能低感的方向发展。一个氧化呋咱基代替一个硝基, 可以使含能材料密度提高 $0.06 \sim 0.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速增加 $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 左右^[1], 由于含能材料研究者的关注, 近年来这方面的研究已取得重大突破。本文主要就苯并氧化呋咱系列化合物在含能材料领域的研究进展做一个概述。

2 苯并氧化呋咱的结构研究

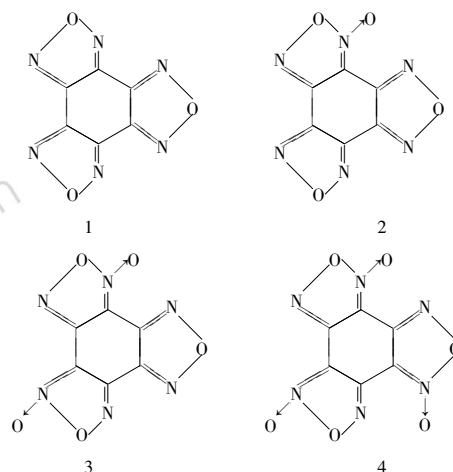
20世纪60年代以前, 人们对苯并氧化呋咱的结构一直存在着争议。曾先后提出过六元环过氧化物结构、邻二亚硝基结构和桥氧结构等。直到1961年, 由于核磁共振和四圆X光衍射仪的应用, 苯并氧化呋咱的不对称结构才得以确认。

苯并氧化呋咱的结构研究一直在持续进行。曾有人用Huckel分子轨道(HMO)方法和Pariser-Parr-Pople(PPP)程序进行计算。1990年, 王建祺等^[2]采用XPS谱对苯并氧化呋咱的结构进行了研究, 并首先采用CNDO/2的程序, 对苯并三氧化呋咱(BTF)进行了量子化学计算。

张田林等^[3]利用Sanderson分享共键能概念计算了苯并氧化呋咱共振能为 $280.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 同时根据苯并氧化呋咱H-NMR及其所具有的特征反应, 证明苯并氧化呋咱母体具有芳香性, 但由于二唑环苯并氧化呋咱的非全碳共振结构, 容易受光、热及氧化剂的破

环。例如氧化呋咱受热时会发生开环反应或歧化反应。

1995年, 吴光明等^[4]利用MINDO/3半经验方法研究了6种苯并氧化呋咱类化合物的电子结构, 它们的几何构型参数均用能量梯度方法优化, 并利用Mulliken布居分析所得到的电荷和重叠布居等成功地解释了这些化合物的X光电子能谱, 分析了它们的热稳定顺序。1999年, 俄罗斯的Yuriy N. Matyushin等^[5]报道了下面四个化合物的生成焓, 并计算了2、3和4这三种含能材料的N→O键的离解能。



结果表明: 苯并氧化呋咱类化合物N→O键离解能在 $240.3 \sim 254.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 变化。他们用MINDO程序计算了这四个化合物的键长和键角, 并指出: 用氧化呋咱基代替呋咱基使得苯环上C—C键长变短。苯并三呋咱C—C键长为 1.482 \AA , 苯并三氧化呋咱C—C键长为 1.470 \AA 。

2000年, 李金山、肖鹤鸣等^[6]运用密度泛函理论(DFT)方法对苯并氧化呋咱、邻二亚硝基苯及其间的异构体进行了计算研究。结果表明: 苯并氧化呋咱的分子能量比邻二亚硝基苯的低, 由苯并氧化呋咱异构

收稿日期: 2003-04-29; 修回日期: 2003-06-28

基金项目: 中物院行业科学技术预先研究基金(20020541)

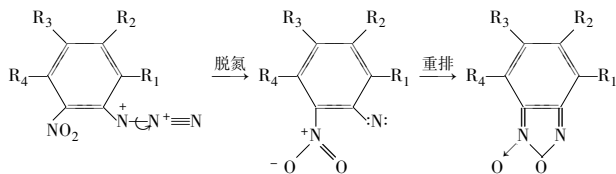
作者简介: 周红萍(1977-), 女, 硕士研究生, 从事含能材料研究。

为邻二亚硝基苯的正向反应活化能 E_a^+ 为 $51.0 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

2002年, Svatopluk Zeman 等^[7] 在 HF/6-31G** 和 AM1 水平下计算了 4,6-二硝基苯并氧化呋咱、5-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱、5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的所有 N 原子电荷, 并用 Kamlet-Jacobs 公式计算了这些化合物的爆速 D 和最大爆热 Q_{\max} , 指出分子中最活泼的氮原子电荷 q 与 D , 与 Q_{\max} 存在线性关系。

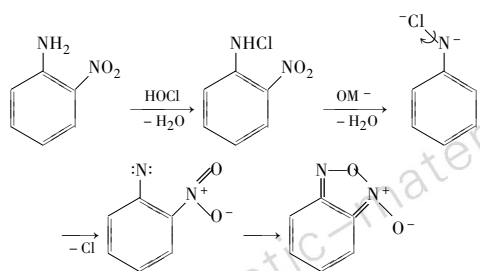
3 苯并氧化呋咱类化合物合成方法研究

合成苯并氧化呋咱化合物的方法有很多, 而最常用的方法是分解邻硝基叠氮苯及其衍生物。分解一般用热解方法, 但有时也用光解的方法。反应机理如下:



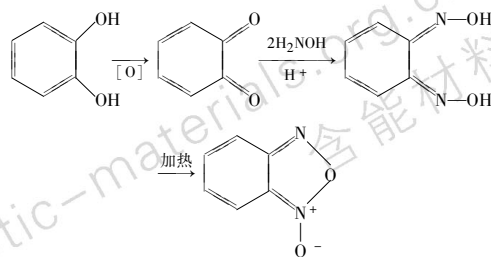
1998年, 李金山、肖鹤鸣等^[8] 运用 PM3-MO 方法对邻硝基叠氮苯分解成氧化呋咱的机理进行了计算研究, 求得反应活化能为 $119.185 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并发现苯环上其它位置的硝基(数目和位置)对邻硝基叠氮苯分解活化能的影响较小。

制备苯并氧化呋咱类化合物的另一个重要方法是氧化邻硝基苯胺及其衍生物。反应的机理如下:



尽管邻硝基苯胺氧化法广为使用, 但由于此法不成功的例子也很多, 因而其应用远不及前一方法多。近年来, 人们又相继采用相转移催化技术和电氧化合成技术使得此合成方法制备条件更温和, 产率和纯度更高。

氧化邻醌二肟也可制得苯并氧化呋咱, 第一个苯并氧化呋咱——萘并[1,2-c]氧化呋咱就是用此法得到。一般以邻苯二醌为原料, 经氧化、成肟和关环反应完成:



由于邻苯二醌制备的难度比较大, 所以这种方法已经被淘汰了。

4 苯并氧化呋咱类化合物的合成及性能

到目前为止, 已经合成出了很多苯并氧化呋咱类化合物。表 1 和表 2 列出了部分氧化呋咱类化合物的合成及性能。

表 1 一些简单苯并氧化呋咱类化合物的合成及性能

Table 1 Synthesis and property of some simple benzofuroxans

炸药名称	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	熔点 / $^{\circ}\text{C}$	爆速 / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	参考 文献
4,6-二硝基苯并氧化呋咱	1.748	170 ~ 172	7584	[1]
苯并三氧化呋咱	1.901	198 ~ 200	8610	[9][10]
7-氨基-4,6-二硝基 苯并氧化呋咱	1.901	270 (分解)	7910	[11]
5,7-二氨基-4,6-二硝基 苯并氧化呋咱	1.91	289 (分解)	8220	[11] [12]
氨基硝基苯并二氧化呋咱	1.93	202	8370	[13]

另外, 1991年 Mickael Chaykovsky 和 Horst G. Adolph^[14] 系统地报道了取代二硝基苯并氧化呋咱和取代苯并二氧化呋咱的合成方法, 这些取代基包括氨基、氟、亚氨基、羟基、酰胺等。

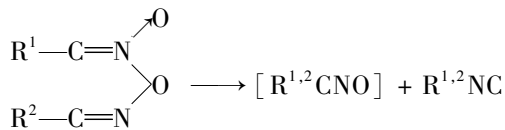
值得一提的是, 俄罗斯含能材料研究者一直都认为氧化呋咱类化合物及其衍生物氮含量高, 有活泼氧, 有正的标准生成焓, 密度大, 氧化呋咱环形成一种“潜硝基”内侧环结构, 很适于作含能材料的结构单元^[15]。具有代表性的多硝基氧化呋咱含能化合物是 1988 年俄罗斯的 Nina N. Makhova 等^[16] 报道的 3,3'-二硝基偶氮氧化呋咱 (DNAF)。它的熔点 128°C , 密度 $2.02 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 标准生成焓 $667.77 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 实测爆速 $10000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 远远高于六硝基六氮杂异伍兹烷 HNIW 即 CL-20 (美国曾报道 HNIW 实测爆速为 $9380 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。

表2 一些复杂的苯并氧化呋咱类化合物的合成及性能

Table 2 Synthesis and property of some complicated benzofuroxans

炸药名称	密度 / g · cm ⁻³	分解点 / °C	爆速计算值 / m · s ⁻¹	爆压计算值 / GPa	参考文献
6-硝基-四氧化呋咱[b,d,b'd']联苯	1.80	211	7660	25.87	[17]
N,N'-双(2,4-二硝基苯并氧化呋咱)-1,3,5-三硝基-2,6-二氨基苯	1.93	209.3	8573	-	[18]
N-(2,4,6-三硝基苯基)-N'-(2,4-二硝基苯并氧化呋咱基)-3,5-二硝基-2,6-二氨基吡啶	1.84	310	8179	-	[19]
N,N'-双(2-硝基-苯并二氧化呋咱基)-3,5-二硝基-2,6-二氨基吡啶	1.91	231.5	8626	-	[20]
N,N',N''-三(2-硝基苯并二氧化呋咱基)-三聚氰胺(TFM)	1.93	317	8729	-	[21]
N,N'-双(2,4-二硝基苯并氧化呋咱基)-3,5-二硝基-2,6-二氨基吡啶	1.90	265	8751	-	[22]
N,N'-双(2-硝基-苯并二氧化呋咱基)-1,3,5-三硝基-2,6-二氨基苯	1.935	189.2	8725	-	[22]
5-氨基-7-苦胺基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱	1.93	240	8551	-	[23]
2,8-二硝基-3,4,9,10-二氧化呋咱二苯并-1,3a,4,6a-四氮杂戊搭烯(DBBD)	1.96	275	7520	24.5	[24]
1,2,7,8-二氧化呋咱基-3,4,9,10-四硝基二苯并-1,3a,4,6a-四氮杂戊搭烯(TBBD)	2.06	340	8300	32.0	[25]
7-(1H-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(TeADNBF)	2.07	124	8400	36.5	[26]
7-(1H-1,2,4-三唑-3-氨基)-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(TADNB)	2.03	260	7791	30.8	[26]

苯并氧化呋咱类化合物是一类比较有应用潜力的含能材料。近年来关于它们热分解行为也有一些报道。氧化呋咱类化合物的热分解过程表示如下:



2000年,北京理工大学的王鹏等^[27]用DTA技术研究了八种苯并氧化呋咱类化合物的热分解唯象动力学。指出苯并氧化呋咱类化合物的热分解行为是由结构决定的,一般说来,随着氧化呋咱基团数目的增加,对应化合物的热稳定性下降。另外,苯环上其它取代基团的结构和数目对化合物的热稳定性也有较大的影响。

2002年,雷英杰等^[28]利用DSC及FT-IR技术,对7-氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的热分解行为进行了研究,同时通过分析非等温DSC曲线,计算得到了7-氨基-4,6-二硝基氧化呋咱的临界热爆炸温度为542.8 °C。

5 苯并氧化呋咱类化合物的应用研究

1912年,A. G. Green和F. M. Rowe发表了制备4,6-二硝基苯并氧化呋咱(KDNBF)的生产技术条件,产品代号为RD132。作为一种新的起爆药,它易点火,有良好的产气性和引火性能,主要用于动力源驱动装置和电火管开关。1983年,美国的Spear和Norris研究了KDNBF其苯并氧化呋咱碱金属盐类的结构和性

能,其钠盐和钾盐是性能优异的起爆药,钡盐可作为耐热起爆药。1995年,仁志奇、于天义等人^[29]研究了制备KDNBF的三种方法,并把它应用于电炮管和点火具中,获得了成功。

1977年,美国Lawrence Livermore实验室的McGuire详细报道了BTF的性质。其密度为1.90 g · cm⁻³,爆速为8 610 m · s⁻¹,爆压大于33 GPa。圆筒实验表明BTF的能量比HMX大5%。桥丝起爆敏感,是第一个被考虑用来代替桥丝雷管中泰安的含能材料。

1992年Norris^[11]对5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(美国代号CL-14)做了配方研究,粘结剂使用乙烯/醋酸乙烯酯(EVA)。对下面三种造型粉配方作板痕实验:CL-14/EVA(91/9),PBXC-13即RDX/EVA(91/9),PBXC-17即HMX/EVA(91/9),实验结果发现:CL-14配方威力为RDX的91.4%,而CL-14单质的撞击感度低于TNT。不难发现:CL-14有较好的应用前景。

2002年,李上文等^[30]提到氧化呋咱类化合物(如DNAF)在低特征信号推进剂的添加剂中有良好的应用前景。

6 结论

综上所述的绝大多数化合物都具有较高的密度和较好的热稳定性。一般来说,在设计炸药分子时,要考虑密度、能量和感度、稳定性等多方面的因素。对于苯并氧化呋咱类化合物,尤其是氨基硝基苯并氧化呋咱

类化合物,分子中兼具 TATB(芳环中含有氨基和硝基)和 BTF(芳环中含有氧化呋咱基团)的分子特征。一方面,氨基的推电子效应使 C-NO₂ 键能增强,又由于氨基与硝基的氧原子之间形成强的分子内和分子间氢键,更增强了分子的稳定性,因而具有优良的热稳定性和较低的感受度;另一方面,分子中引入氧化呋咱基团,可明显提高化合物的密度和爆轰性能。因此,在钝感冲击片雷管和钝感传爆药中可能具有潜在的应用前景。

所以,我们认为,对于苯并氧化呋咱类化合物在以下几个方面开展研究工作很有价值:(1)设计并合成新的苯并氧化呋咱类化合物。(2)到目前为止,虽然已经报道了若干新型的苯并氧化呋咱类化合物的合成,但对于它们的实际应用研究都不太多。我们认为,探索它们的应用可能性是很有意义的。(3)对可用的该类化合物寻求最佳的合成途径。

参考文献:

- [1] 鲁鸣久,刘鸿. 4,6-二硝基苯并氧化呋咱的制备与性能[J]. 兵工学报火化工分册,1982,(3):12-14.
- [2] 王建祺,廖支援,吴文辉,等. 多硝基化合物分子内电荷(CT)现象的 XPS 研究[J]. 中国科学(B辑),1990,(9):90-94.
- [3] 张田林,赵志超. 苯并呋咱-N-氧化物及衍生物研究发展近况[J]. 江苏化工,1996,24(4):12-15.
- [4] 吴光明,陈光巨,黄元河,等. 芳香族多硝基类化合物电子结构的量子化学研究[J]. 北京师范大学学报(自然科学版),1995,31(3):367-372.
- [5] Yuriy N Matyushin, Vitaliy I Pepekin, Vyacheslav P Lebedev. Thermochemical properties and quantumchemical parameters of benzotrifuroxan and its N-oxides[A]. 30th Int. Annu. Conf. of ICT [C]. 1999.
- [6] 李金山,肖鹤鸣,董海山. 苯并氧化呋咱稳定性和异构化的 DFT 和 ab initio 研究[J]. 化学物理学报,2000,13(1):55-59.
- [7] Svatopluk Zeman, Radim Huczala, Zdenek Friedl. The study of chemical micromechanism governing detonation initiation of some m-dinitrobenzo polyazarenes[J]. Journal of Energetic Materials. 2002,20:53-69.
- [8] 李金山,肖鹤鸣,陈兆旭,等. 邻硝基叠氮苯分解机理的 PM3-MO 方法研究[J]. 分子科学学报,1998,14(3):193-197.
- [9] 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. 241-243.
- [10] McGuire R R. Properties of benzotrifuroxan[R]. UCRL-52353,1977.
- [11] Chen Boren, Liao Zhiyuan. Synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan[A]. 21th Int. Annu. Conf. of ICT [C]. 1990.
- [12] William P Norris, David J Vanderah, Michael P Kramer. Synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan [P]. US 1,078,1992.
- [13] Stephen L Christian, Andrew P Chafin, Arnold T Nielsen. Synthesis of aminonitrobenzodifuroxan[P]. U. S. 5,149,818,1992.
- [14] Michael Chaykovsky, Horst G. Adolph. Substituent Effects in the conversion of azido and diazodinitrobenzenes to benzofuroxans and difuroxans[J]. J. Heterocyclic Chem,1991,(28):1491-1495.
- [15] Lobbecke S, Pfeil A, Krause H. Thermal analysis of different nitro furoxans [A]. 30th Int. Annu. Conf. of ICT [C]. 1999.
- [16] Nina N Makhova, Alexander N Blinnikov. 4-amino-3-azidocarbonylfuroxan as an universal syntol for the synthesis of energetic compounds of the furoxan series [A]. 30th Int. Annu. Conf. of ICT [C]. 1999.
- [17] Chen Boren, Liao zhiyuan. Synthesis of 6-nitro-tetra-furoxano[b,d,b',d'] biphenyl [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics,1990,15:97-98.
- [18] Wang Naixing, Chen Boren, Ou Yuxiang. Synthesis of N-2,4,6-trinitro phenyl-N'-2,4-dinitrobenzofuroxano-3,5-dinitro-2,6-diaminopyridine [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics,1992,17:265-266.
- [19] 王乃兴,陈博仁. N,N'-双(2,4-二硝基苯并氧化呋咱)-1,3,5-三硝基-2,6-二氨基苯的合成[J]. 北京理工大学学报,1992,12(40):43-47.
- [20] 王乃兴,陈博仁,欧育湘. N,N'-双(2-硝基-苯并二氧化呋咱)-3,5-二硝基-2,6-二氨基吡啶的合成[J]. 化学通报,1994,(4):37-39.
- [21] 王乃兴,陈博仁,欧育湘. N,N',N''-三(2-硝基苯并二氧化呋咱)-三聚氰胺的合成研究[J]. 兵工学报,1993,(4):89-91.
- [22] 王乃兴. 高氮高密度芳香族含能材料及含能添加剂的合成研究[D]. 北京:北京理工大学,1993.
- [23] 陈博仁,欧育湘,李建军. 5-氨基-7-苦胺基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱的合成[J]. 含能材料,1994,2(1):12-14.
- [24] Ganesan Subramanian, Joseph H Boyer. Reaction of benzotriazo[2,1- α]benzotriazole derivatives. 1. synthesis of new insensitive high-density energetic compounds[J]. J. Org. Chem, 1995,(60):6110-6113.
- [25] 李战雄. 呋咱和氧化呋咱系含能化合物合成、结构及性

- 能研究[D]. 北京:北京理工大学,2001.
- [26] Mehilal, Arun K Sikder, Rajendra B Slalunke. Synthesis, characterization and explosives properties of 7-(1H-1,2,4-triazol-3-amino)-4,6-dinitrobenzofuroxan (TADNB) and 7-(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-amino)-4,6-dinitrobenzofuroxan (TeADNBF) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2002, (20):39-52.
- [27] 王鹏,温玉全,金韶华,等. 苯并氧化呋化化合物的热分解[J]. *含能材料*,2000,8(1):27-29.
- [28] 雷英杰,朱春华,胡荣祖,等. ADNBF 的热分解机理及临界热爆炸温度的研究 [J]. *火炸药学报*,2002,25(3):42-43.
- [29] 任志奇,于天义,许碧英. 新起炸药 4,6-二硝基苯并氧化呋钾的制备及应用研究 [J]. *含能材料*,1995,3(4):7-13.
- [30] 李上文,赵凤起,袁潮. 国外固体推进剂研究与开发的趋势 [J]. *固体火箭技术*,2002,25(2):36-42.

Progress in Studies on Benzofuroxan Compounds

ZHOU Hong-ping, DONG Hai-shan, HAO Ying

(*Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China*)

Abstract: The chemical structures, syntheses, properties, and applications of benzofuroxan compounds are reviewed. This paper mainly consists of three parts. The first part describes three synthetic routes used for benzofuroxans, i. e. thermolysis or photolysis of *o*-nitro-azidobenzene and its derivatives, oxidation of *o*-nitroaniline and its derivatives and oxidation, oximation and cyclization of oxophenic acid. The second part summarizes the property data of 17 benzofuroxans, including density, melting point, decomposition temperature, detonation velocity and detonation pressure etc. The third part gives some examples of benzofuroxan compounds' application in primary explosives, PBXs, and propellants. In addition, the authors have put forward a few proposals concerning the further researches on benzofuroxan explosives.

Key words: organic chemistry; benzofuroxan; review; structure; synthesis; property; application

(上接 230 页)

Development on Some New Insensitive Individual Explosives Abroad

WANG Zhen-yü

(*Xi'an Modern Chemical Research Institute, Xi'an 710065 China*)

Abstract: The syntheses and performances of some new insensitive individual explosives are introduced, including nitro-compound explosives FOX-7, LLM-105, MTNI, 4,6-nitroanilinodinitrobenzofuroxans, PL-1, LLM-116, ANTZ, nitramine explosives I-RDX, TEX and other explosives DAAT, DAAF, DAAzF. The detailed synthetic procedures and a few PBX's formulations based on the insensitive explosives mentioned above are given, especially those for FOX-7 and LLM-105. In addition, some reference data concerning the properties of a number of insensitive explosives are summarized in this paper. FOX-7 and LLM-105 are attractive for applications in insensitive munitions due to their high energy level, moderate sensitivity, and good thermal stability.

Key words: material science; insensitive explosive; review; FOX-7; LLM-105