

文章编号: 1006-9941(2005)02-0115-03

ANBDF 的合成和稳定性研究

李军锁¹, 吕连营¹, 欧育湘²

(1. 河北工业职业技术学院环境化学系, 河北 石家庄 050091;

2. 北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 以 3,5-二硝基苯甲酸为原料, 经氨化、硝化和叠氮化热解脱氮成环三步反应合成出了 7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑 (ANBDF)。ANBDF 中含有氨基、硝基及苯并氧化咪唑环, 这些基团与苯环处于同一平面, TGA 和 DSC 分析均证明 ANBDF 是一热稳定性很高的高能炸药。

关键词: 有机化学; 7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑; 合成; 炸药; 热稳定性

中图分类号: TJ55; O626

文献标识码: A

1 引言

用氧化咪唑基代替硝基, 可以使含能材料的密度和能量提高^[1]。苯并氧化咪唑类化合物具有密度高、能量高、感度低的特点, 其合成和应用研究日益受到国内外的重视^[2-6], 其中的 7-氨基-6-硝基苯并二氧化咪唑 (ANBDF) 是一含氮氧配位键和氮氧内鎗离子型的杂环化合物, 具有密度高, 氢含量低, 氮含量高, 接近零氧平衡 (CO)、安定性好, 感度低等特点, 且容易提纯和装药成型, 可以满足未来军用装药的要求, 日益受到含能材料界的重视, 已在美国和俄罗斯得到广泛应用, 成为主要军用炸药之一。

本实验以回收的 3,5-二硝基苯甲酸为原料, 经氨化、硝化、叠氮化热解脱氮三步合成 ANBDF, 在乙酸中重结晶, 制得高纯度的产品, 并用 TGA 和 DSC 对 ANBDF 的热稳定性进行了研究。

2 实验

2.1 仪器和试剂

试剂: 3,5-二硝基苯甲酸为回收产品, 未经提纯; 其余试剂为市售分析纯。

仪器: XT4A 显微熔点测定仪 (北京科仪电光仪器厂), Nicolet-560 傅立叶转换红外光谱仪 (美国 Nicolet 公司), ARX-400 型核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司), VGzabspecZAB-HS 质谱仪 (美国 VG 公司), Vario EL 元素分析仪 (德国 Elementar 公司), DSC-7 型差示扫描量热仪 (美国 Perkin-Elmer 公司), DUPONT TGA-

2950 型热重分析仪 (美国 Du Pont 公司)。

2.2 3,5-二硝基苯胺的合成

将 5.0 g 3,5-二硝基苯甲酸加入 20 mL 发烟硫酸 (20% ~ 23%) 溶解, 加入二氯乙烷 20 mL。在低于 25 °C 条件下, 分批加入 1.7 g NaN₃。加完后, 体系升温至 60 °C 反应 4 h, 降至室温, 倾去上层的二氯乙烷, 用 250 mL 的冰水稀释, 得到黄色沉淀, 过滤, 水洗, 干燥, 得产品 3.8 g (88.0%), m. p. 158 ~ 161 °C。

2.3 五硝基苯胺的合成

将 10.0 g 3,5-二硝基苯胺加入 200 mL 100% 硫酸中, 低于 10 °C 条件下, 边搅拌边滴加硝化剂 (由 50 mL 100% 的硫酸与 23 mL 95% 的硝酸配成)。加完后继续搅拌 20 min, 升温至 75 °C 反应 2 h, 降至室温, 过滤, 得黄色固体, 用二氯乙烷精制, 得产品 7.6 g (43.7%), m. p. 195 ~ 201 °C。

2.4 ANBDF 的合成

将 1.0 g 五硝基苯胺加入 10 mL 冰乙酸中, 室温条件下加入 0.8 g 的 NaN₃。加完后继续搅拌 20 min, 升温到 80 °C, 反应 1 h 后, 降至室温, 过滤, 水洗, 干燥, 得黄色固体。用冰乙酸重结晶得针状黄色晶体 0.49 g (61.3%)。

FTIR (KBr, σ/cm^{-1}): 3394, 3288 (m, ν (N—H)), 1659 (s, 反式 ν (O—N—O)), 1634 (s, 顺式 ν (O—N—O)), 1578, 1573 (s, ν_{as} (NO₂)), 1497 (m), 1436 (m), 1322 (m), 1290 (m), 1253 (m), 969 (w), 930 (w), 801 (w), 755 (w), 630 (w)。

¹HNMR ((Me₂SO-d₆), δ/ppm): 10.229 (s, 1H, NH); 9.223 (s, 1H, NH)。MS (EI), m/z : 254 (M⁺), 208 (M⁺—NO₂)。元素分析 (%) C₆H₂N₆O₆: 计算值 C 28.35, H 0.79, N 33.07; 实测值 C 28.33, H 0.76, N 33.54。

收稿日期: 2004-10-09; 修回日期: 2005-01-18

作者简介: 李军锁 (1963 -), 男, 副教授, 材料学专业, 从事有机合成、有机废水处理。e-mail: junsuoli@hotmail.com

3 结果与讨论

3.1 合成反应讨论

(1) 在3,5-二硝基苯甲酸的氨解反应中,发生了Schmidt重排反应^[7],即在强酸性条件下,叠氮基与羧基作用,再发生重排得到3,5-二硝基苯胺,该反应产率可达84%~90%。反应过程中温度要控制不超过62℃,否则副产物增加,产物得率明显降低。

(2) 五硝基苯胺的合成是本反应过程的关键,该分子的特点是苯环上有六个取代基,理论上,取代基之间形成位阻,苯环上取代基越多,位阻越大,使反应较难进行。实验结果与此相符,此步反应得率仅51.1%。必须严格控制硝化剂中含水量和硫酸含量,必须保证硝化剂中含水量低于1%,硫酸的浓度控制在99.5%~100%,否则得率显著降低。该化合物非常不稳定,当硝化剂中水分过多或硫酸浓度超过100%时,五硝基苯胺分子3,5位上的硝基很容易被羟基或磺酸基取代,而得不到目标产物。洗涤时只能用1,2-二氯乙烷,在任何情况下,五硝基苯胺都不得与水接触。

(3) 2,3,4,5,6-五硝基苯胺分子苯环上,于3位和5位的两个硝基非常活泼,很容易被叠氮基取代,无需分离直接加乙酸,使之在乙酸中热解脱氮,并分别与各自相邻的硝基形成呋咱环,而生成ANBDF,得率较高,86.8%,这是由ANBDF分子结构所决定的。ANBDF分子中的C、N原子均是 sp^2 杂化,构成所有原子参与的大 π 键共轭体系,这是热力学上非常稳定的体系,生成物是热力学稳定体系,反应势能图中的势能降大,反应受热力学控制,反应进行彻底,故得率很高。

3.2 ANBDF的热稳定性分析及讨论

热失重和差示扫描量热的测试均在氮气气氛下进行,流速40 mL/min,升温速率10℃/min,铝样品池,样品质量1.5 mg,测试结果分别见图1和图2。

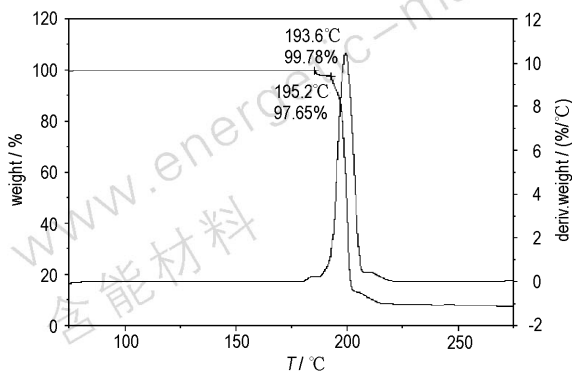


图1 ANBDF的TGA曲线

Fig.1 TGA curves of ANBDF

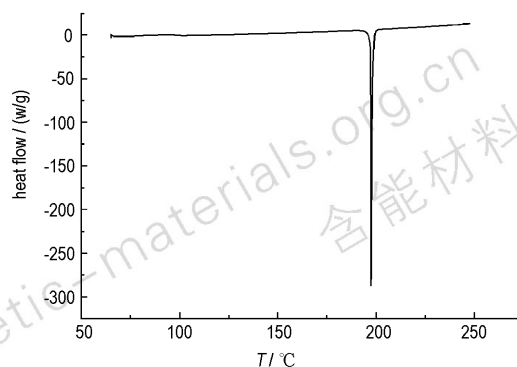


图2 ANBDF的DSC曲线

Fig.2 DSC curves of ANBDF

由图1的TGA曲线可知,ANBDF在193.6℃开始分解,但分解量很小,只有0.22%;195.2℃时分解量为2.35%。当温度升至198.8℃时,分解速率达到峰值。完全分解后仍有7%左右的残余物。由图2的DSC曲线可知,ANBDF在199.3℃有一最大放热峰。ANBDF的TGA和DSC分析均表明,该化合物较稳定。

4 结论

用回收的3,5-二硝基苯甲酸为原料,不经提纯,合成出感度低、爆速高、能量高的含能化合物ANBDF,第三步反应得率达86.8%,产品容易提纯,用价廉无毒的乙酸重结晶精制后,可得黄色针状晶体ANBDF,且可控制其粒度,用于制备各种类型的炸药成品。

用TGA和DSC对ANBDF的热稳定性进行了研究,TGA分析结果表明,ANBDF在193.6℃开始分解,失重0.22%,195.2℃分解失重2.35%,当温度升至198.8℃时,分解速率达到峰值,完全分解后仍有7%左右的残余物。DSC分析结果表明,ANBDF的分解峰温199.3℃。TGA和DSC均表明ANBDF是热稳定性良好的单质炸药。

参考文献:

- [1] 鲁鸣久,刘鸿. 2,4-二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):13-15.
- [2] 李加荣. 呋咱系列含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报,1998,21(56):56-60.
LI Jia-rong. Research developoment of furazan energetic materials[J]. *Huozhaya Xuebao*,1998,21(56):56-60.
- [3] Michael Chaykovsky, Horst G Adolph. Substituent effects on the conversion of azido and diazotrinobenzene to benzofuroxans and difuroxans [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1991, 28(6): 1491-1495.
- [4] 王鹏,温玉全,金韶华,等. 苯并氧化呋咱化合物的热分解[J]. 含能材料,2000,8(1):27-30.

WANG Peng, WEN Yu-quan, JIN Shao-hua, et al. Thermal decomposition of benzofuroxan compounds [J]. *Hanneng Cailiao*, 2000, 8 (1):27-30.

[5] 陈捷,汪佩兰,张孝仪,等. 苯并氧化呋咱(BTF)的安定性[A]. 2002 年材料科学与工程进展[C], 北京:冶金工业出版社,2003, 1044-049.

[6] 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.

LEI Ying-jie, ZHU Chun-hua, HU Rong-zu, et al. Kinetics of the exothermic decomposition reaction and critical temperature of the thermal explosion for 7-amino-4, 6-dinitrobenzodifuroxan (ADNBF) [J]. *Huozhayao Xuebao*, 2002, 25(3):42-43.

[7] 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]. 兵工学报,1992,(2):15-16.

Synthesis of 7-Amino-6-nitrobenzodifuroxan and its Thermal Properties

LI Jun-suo¹, Lü Lian-ying¹, OU Yu-xiang²

(1. Chemistry Department, Shijiazhuang Normal College, Shijiazhuang 050801, China;

2. School of Material Science and engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: 7-amino-6-nitrobenzodifuroxan (ANBDF) was synthesized through three reactions from starting material 3,5-dinitrobenzoic acid with high yield. ANBDF molecule contains one amino-group, one nitro-group and two benzofuroxan rings that are on the benzene ring and are on the same plane. This particular structure characterizes its high thermal stability. The results of TGA and DSC show that ANBDF is an excellent explosive with high thermal stability.

Key words: organic chemistry; 7-amino-6-nitrobenzodifuroxan; synthesis; explosive; thermal stability

读者·作者·编者

2005 年火炸药新技术学术研讨会

由总装备部火炸药技术专业组、火炸药燃烧国防科技重点实验室、中国兵工学会火炸药专业委员会共同主办,中国兵器工业第二〇四研究所承办的"2005 年火炸药新技术学术研讨会"将于 2005 年 5~6 月在湖南长沙举行。

会议主题: 火炸药技术创新与可持续发展

会议内容:

高能量密度化合物的合成与应用

新型功能材料合成与应用

火炸药数值模拟仿真技术

火炸药先进制造技术

火炸药安全性与可靠性新技术

火炸药应用基础创新研究

新型含能材料合成与应用

新型火炸药技术

火炸药装药新技术

火炸药理化分析与测试的新技术

火炸药燃烧与爆炸新技术

新概念火炸药及其应用

联系人: 林遵义, 高茵

地 址: 西安市 18 号信箱 中国兵器工业第二〇四研究所科技委, 710065

电 话: 029-88291376 029-88291263 传 真: 029-88220423

E-mail: 204kjw@204s.com