

文章编号: 1006-9941(2011)03-0262-07

3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱的合成及热分解机理

李亚南, 张志忠, 周彦水, 王伯周, 葛忠学

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以苯甲腈为原料, 经脞化、重氮化、脱氮、环化及硝化五步反应合成了 3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱; 利用红外光谱、核磁共振、质谱、元素分析等手段鉴定了化合物的结构; 探索了此化合物的氢的亲核取代(VNS)反应; 探讨了关键反应-氧化呋咱成环反应机理; 优化了脞化、氧化呋咱成环及硝化的反应条件; 利用差示扫描量热(DSC)等多种热分析手段研究了目标化合物的热分解机理。结果表明, 氧化呋咱成环反应的最佳条件: Na_2CO_3 为理论量的 1.20 倍, 反应温度 $2 \sim 10^\circ\text{C}$, 反应时间 3 h, 收率 64.7%; 目标化合物的热分解首先发生在氧化呋咱环含配位氧的 N—O 键。

关键词: 有机化学; 合成; 3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱; 亲核取代(VNS)反应; 热分解机理

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.005

1 引言

呋咱和氧化呋咱类含能化合物因具有能量密度高、标准生成焓大、氮含量高优点, 备受各国研究者的关注。俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所 Sheremeteev 等人^[1-5]对呋咱类含能化合物的研究表明, 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, 呋咱和氧化呋咱环本身就是爆炸性基团, 即使没有其它爆炸性基团存在, 绝大部分呋咱(氧化呋咱)类化合物也可以作为含能材料应用。氧化呋咱环形成一种“潜”硝基内环结构, 实验研究发现^[6], 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 $300 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

本实验参考文献[7]的方法, 以苯甲腈为原料, 合成了标题化合物-3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱。采用低温过滤的方式处理脞化产物, 较文献方法提高了产率, 减少了操作步骤; 探讨了关键反应-氧化呋咱成环反应机理及标题化合物的氢的亲核取代(VNS)反应; 考察了脞化、氧化呋咱成环及硝化等反应的影响因素, 确定了适宜的反应条件; 利用差示扫

描量热(DSC)等多种热分析手段研究了标题化合物的热分解机理。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

苯甲腈, 化学纯, 成都市科龙化工试剂厂; 盐酸羟胺, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 亚硝酸钠, 分析纯, 天津市纵横兴工贸有限公司; 浓硫酸(95%~98%)、浓硝酸(>99%)均为工业级, 西安福晨化学试剂有限公司。

ZF-II 型三用紫外仪, 上海市安亭电子仪器厂; NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型(500MHz)超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司 GCMS-QP2010 型质谱仪, 日本岛津公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEMENTAR 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法), 日本岛津公司; Q-200 型差示扫描量热仪, 美国 TA 公司; 美国 Nicolet 公司, TA 2950 热重仪; X-6 型显微熔点测定仪, 北京泰克仪器有限公司。

2.2 合成路线

以苯甲腈为起始原料, 经脞化、重氮化、脱氮、环化及硝化等五步反应合成了 3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱, 反应式见 Scheme 1。

2.3 差示扫描量热(DSC)实验条件

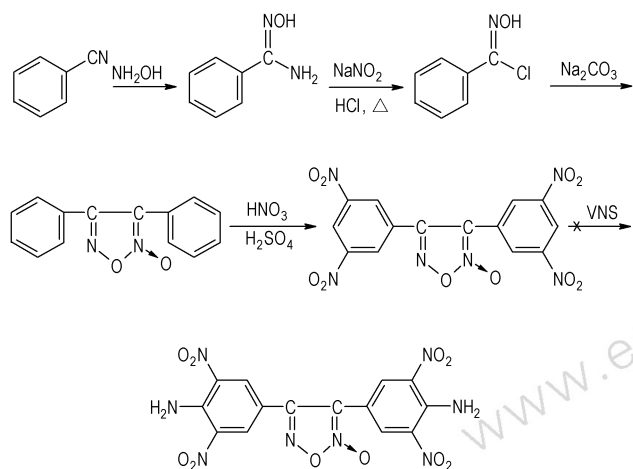
美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪, 动态氮气气氛, 压力 0.1 MPa, 升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$; 试样

收稿日期: 2010-08-18; 修回日期: 2010-09-12

基金项目: 国防科技工业基础产品创新计划科研专项(No. 2371000415)

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

量 0.5 ~ 1.0 mg, 试样皿为铝盘。



Scheme 1

2.4 热重(TG)实验条件

美国 Nicolet 公司 TA 2950 热重仪, 动态氮气气氛; 温度范围 30 ~ 440 °C; 升温速率 10 °C · min⁻¹; 试样量约 1.0 mg, 试样皿为铝盘。

2.5 热重与质谱(TG/MS)联用实验条件

德国 NETZSCH STA 449 C 型热质(TG/MS)联用仪, 动态氮气气氛; 温度范围 50 ~ 550 °C; 升温速率 10 °C · min⁻¹; 试样量 2.0 mg; 试样皿为铝坩埚。

2.6 实验

2.6.1 苯甲酰胺脞的合成

室温下, 将 10.0 g (0.097 mol) 苯甲腈加入 100 mL 去离子水中, 然后分批加入 13.5 g (0.194 mol) 盐酸羟胺, 并用 30% 的氢氧化钠溶液将反应液的 pH 值调节至 8, 室温反应 1 h, 升温至回流反应 2 h, 反应液变成淡黄色, 冰水浴冷却下继续搅拌、过滤、冷水洗至中性, 干燥得浅褐色固体 12.1 g, 收率为 91.7%, 用二氯甲烷和石油醚处理得白色粉状晶体, 纯度为 99.8% (HPLC), m. p. : 61.6 ~ 62.2 °C。

IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3454, 3361 (—NH₂), 3230 (NO—H), 1649 (C = N), 928 (N—O), 769, 691 (苯环)。

2.6.2 苯甲酰氯脞的合成

室温搅拌下, 将 4.0 g (0.029 mol) 苯甲酰胺脞溶解于 56 mL 11.5% 的稀盐酸中, 将反应液冷却到 5 °C 以下, 滴加 2.0 g (0.029 mol) 亚硝酸钠水溶液, 然后在 5 °C 以下保持反应 3 h, 升温到 30 ~ 35 °C 反应 2 h, 用二氯甲烷提取 (3 × 20 mL), 无水硫酸镁干燥, 蒸发

除去二氯甲烷得黄色油状液体 4.2 g, 收率为 91.8%。IR (KBr, cm⁻¹): 3345 (NO—H), 1655 (C = N), 936 (N—O), 714 (C—Cl), 762, 690 (苯环)。

2.6.3 3,4-二苯基氧化呔咱的合成

在室温下, 向四口烧瓶中依次加入 9.8 g (0.063 mol) 苯甲酰氯脞和 100 mL 无水乙醚, 将混合液降温至 0 ~ 3 °C, 滴加 140 mL 3% 的碳酸钠水溶液, 在 2 ~ 10 °C 反应 3 h 后, 蒸发除去乙醚, 冷却、过滤、水洗至中性, 干燥得淡黄色固体 4.8 g, 收率为 64.7%, 用丙酮和水处理得白色晶体, 纯度为 99.4% (HPLC), m. p. : 116.0 ~ 116.5 °C。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.508 ~ 7.590 (p, 10H, J = 41 Hz); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 114.51 (s), 122.66 (s), 126.27 (s), 128.17 (d), 128.87 (d), 129.01 (d), 130.61 (d), 131.03 (d), 156.57 (s); IR (KBr, cm⁻¹) ν : 1592, 1475, 989 (氧化呔咱环), 729, 693 (苯环); MS (*m/z*): 236 (M-2)⁺; 元素分析 C₁₄H₁₀N₂O₂ (%): 理论值 C 70.59, H 4.202, N 11.76; 实测值 C 70.83, H 4.204, N 11.54; DSC (10 °C · min⁻¹): 264.21 °C (最大放热峰)。

2.6.4 3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呔咱的合成

搅拌下, 将 4.0 g (0.017 mol) 3,4-二苯基氧化呔咱溶解于 35 mL 浓硫酸中, 冰水浴冷却下缓慢滴加发烟硝酸 11 mL, 滴加完后 40 ~ 45 °C 反应 1 h, 升温至 90 °C 反应 2.5 h, 反应液冷却后倒入碎冰中, 有大量黄色固体析出, 过滤, 依次用沸水、稀碱液、冰水洗涤至中性, 干燥得黄色固体 3.0 g, 收率为 42.7%, 纯度为 99.1% (HPLC), m. p. : 226.8 °C (DSC)。

¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 7.744 ~ 7.761 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.223 ~ 8.240 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.573 ~ 8.590 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.801 ~ 8.818 (d, 1H, J = 8.5 Hz), 8.898 ~ 8.902 (d, 1H, J = 2.0 Hz), 8.947 ~ 8.951 (d, 1H, J = 2.0 Hz); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 113.54 (s), 121.48 (d), 122.06 (s), 124.75 (s), 129.48 (s), 129.69 (s), 134.55 (s), 135.47 (s), 147.61 (s), 147.87 (s), 149.75 (s), 150.13 (s), 153.82 (s); IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3084 (苯环-H), 1613, 1544, 1462, 991 (氧化呔咱环), 1544, 1504, 1352, 1324 (—NO₂), 735, 696 (苯环); MS (*m/z*): 326 (M-2NO₂)⁺; 元素分析 C₁₄H₆N₆O₁₀ (%): 理论值 C 40.15, H 1.494, N 19.68; 实测值 C 40.64, H 1.618, N 19.82; DSC (10 °C · min⁻¹): 272.98 °C (*T*_{p1}); 428.39 °C (*T*_{p2})。

3 结果与讨论

3.1 脞化、氧化呋咱成环及硝化反应条件的优化

3.1.1 脞化反应

首先, 氢氧化钠和盐酸羟胺反应生成羟胺, 然后羟胺与苯甲腈反应生成苯甲酰胺脞。在这个过程中, 脞胺制备是放热反应, 控制氢氧化钠的滴加速度, 以免反应体系温度瞬间过高, 副产物增多, 收率降低。实验考察了苯甲腈与盐酸羟胺的不同料比、pH 值、反应温度和反应时间对脞化反应的影响。确定了合成苯甲酰胺脞的最佳条件是: 苯甲腈/盐酸羟胺的料比为 1 : 1.20, 反应温度为 90 °C, pH 值为 10, 反应时间为 2 h, 收率为 91.7% (高于文献值)。

3.1.2 氧化呋咱成环反应

氧化呋咱成环反应是在低温碱性条件下, 苯甲酰胺脞脱一分子氯化氢, 经二聚反应合成 3,4-二苯基氧化呋咱, 因此, 本实验考察了不同碱加入量 (实际加入摩尔量: 理论需要摩尔量 = $n_{\text{实}} : n_{\text{理}}$)、反应温度和反应时间对反应的影响。确定了合成 3,4-二苯基氧化呋咱的最佳条件: Na_2CO_3 加入摩尔量为理论量的 1.20 倍, 在 2 ~ 10 °C 反应 3 h, 收率为 64.7%。

3.1.3 硝化反应

硝化反应是一个强放热过程, 因此, 温度是影响硝化反应的一个很重要因素, 实验中考察了不同反应温度对合成 3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱的影响, 结果如表 1 所示。

从表 1 可以看出, 开始随着硝化反应温度的升高, 硝化产物的收率逐渐增加, 当温度达到 100 °C 时, 继续升高反应温度, 产物收率反而下降, 这是由于在高温强酸条件下, 硝化产物会发生部分分解、碳化及开环异构化等反应, 导致收率下降。因此, 考虑到产物收率和实验过程中的安全性, 反应在 80 °C 进行 2 h, 然后在 100 °C 反应 0.5 h。

表 1 温度对硝化反应的影响

Table 1 Effects of the reaction temperatures on nitration

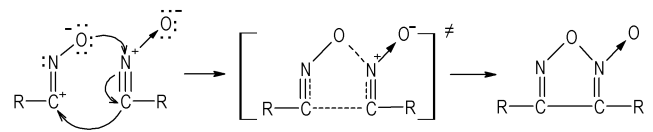
T/°C	60	80	100	120
yield/%	27.5	42.5	42.8	25.6

3.2 氧化呋咱成环反应机理

低温 (0 ~ 3 °C) 下, 在乙醚溶液中, 苯甲酰胺脞在稀碱 3% Na_2CO_3 溶液作用下脱去氯化氢, 产生氧代

脞基苯中间体, 由于此中间体不稳定而发生双分子聚合生成 3,4-二苯基氧化呋咱。反应历程见 Scheme 2 (其中 R 为苯基)。

如 Scheme 2 所示, 氧化脞二聚环化发生的是 1,3-偶极环加成反应, 过程可能为: 一分子的 O 负离子进攻另一分子中的 N 正离子, 形成 O—NO 的 σ 键, 此时, 另一分子中 $\text{C}\equiv\text{N}$ 键中的一对电子向 C 原子转移形成负 C 离子, 与此同时, 所形成的负 C 离子进攻紧邻的正 C 离子形成 C—C 的 σ 键, 整个过程的发生是协同进行的, 可能经历了一个环状过渡态, 最后形成氧化呋咱化合物。

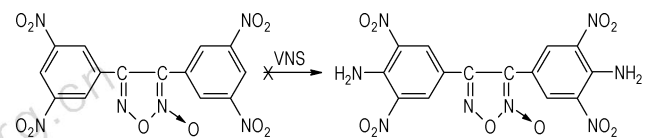


Scheme 2

3.3 VNS 反应条件探索

异常亲核取代氢 (VNS) 反应是含有硝基的芳烃的邻、对位质子被氨基等取代的反应。该方法可将氨基引入到多硝基芳香族化合物中, 使化合物具有更高的密度和更好的热稳定性, 并且获得更低的感度。

本实验期望通过 VNS 反应, 在 3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱的取代基两硝基间引入氨基, 生成 3,4-二(3',5'-二硝基-4'-氨基苯-1'-基)氧化呋咱 (Scheme 3), 提高其密度, 改善热稳定性, 降低感度。



Scheme 3

实验中, 分别考察了以二甲基亚砜 (DMSO) 为反应介质, 以叔丁醇钾为碱性催化剂, 1,1,1-三甲基碘化胍 (TMHI) 和 4-氨基-1,2,4-三氮唑 (ATA) 分别作为 VNS 氨化试剂; 以碳酸氢钠为碱性催化剂, 盐酸羟胺为 VNS 氨化试剂, 与 3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱的反应, 通过调节反应温度、反应时间、物料比等因素, 均没有得到期望的 3,4-二(3',5'-二硝基-4'-氨基苯-1'-基)氧化呋咱目标物。前两者生成黑褐色固体, 通过液相色谱分析, 成分复杂, 且没有主成分, 分析原因, 可能是因此 VNS 反应需要在强碱作为催化剂的条件下进行, 而氧化呋咱衍生物在强碱性条件

下会发生多种副反应,如:氧化呋咱被还原成呋咱、氧化呋咱环的开环反应、氧化呋咱化合物的异构化反应等^[8];后者分离出的物质经结构表征为原料,分析原因,可能是盐酸羟胺作为胺化试剂的反应活性较低。因此,通过所选 VNS 反应条件向标题化合物分子中引入氨基的途径较难实现。

2.4 热分解机理

2.4.1 试样的热行为

在升温速率为 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的 DSC 曲线(图 1)上,呈现 1 个吸热、2 个明显放热过程, $T_{p1} = 226.76\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的尖锐吸热峰为试样熔化峰,显示试样的熔点为 $226.76\text{ }^{\circ}\text{C}$; $T_{p2} = 272.98\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的放热峰为试样第 1 阶段的热分解放热峰; $T_{p3} = 428.39\text{ }^{\circ}\text{C}$ 的放热峰为试样第 2 阶段的热分解放热峰。从 TG 曲线(图 2)中可以看出试样的热分解至少分为两个阶段,当温度为 $340.6\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,第一阶段分解深度约 55.5%;温度达到 $480.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,第二阶段累计分解深度约为 69.8%,显示该试样的多阶段热分解特性。

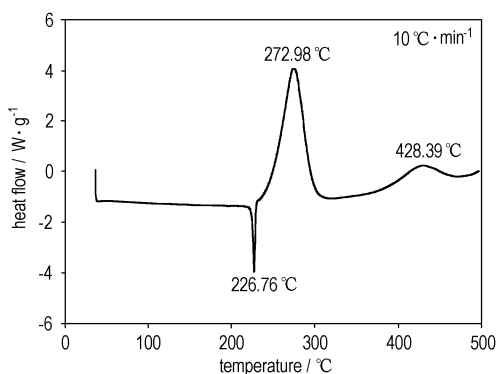


图 1 试样的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of sample

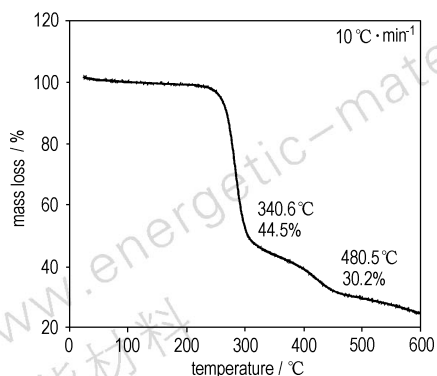


图 2 试样的 TG 曲线

Fig. 2 TG curve of sample

2.4.2 试样的热分解凝聚相变化

对试样进行了凝聚相红外测试。试样的微观分子结构中存在 $\text{C}=\text{N}$ 、 $-\text{NO}_2$ 、 $\text{C}=\text{N}-\text{O}$ 、 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 等基团,在红外光谱中各官能团的吸收有相互重叠的部分,其基团的红外解析如表 2 所示。

图 3 为试样的总红外吸收强度-温度曲线,试样在加热过程中,总红外吸光强度突变过程也显示了试样的两阶段分解。在 $130\sim 230\text{ }^{\circ}\text{C}$ 过程中红外吸光度呈升高趋势,在此阶段中试样熔化伴随缓慢分解,并逐渐形成红外吸收强度大的中间物质; $230\sim 300\text{ }^{\circ}\text{C}$ 过程中红外吸光度呈突变性升高至突变性降低,表明试样产生了明显的化学变化; $300\sim 428\text{ }^{\circ}\text{C}$ 过程中红外总吸光度也呈现出较小的突变,此过程中曲线上的凹陷说明此时化合物部分碳化变黑,增加了红外吸收强度,显示二次分解过程。由此可以推断出该化合物分两阶段分解。

表 2 试样红外光谱特征基团频率解析表

Table 2 Infrared spectrum analysis of sample

libration intension/ cm^{-1}	intension	libration type	functional group
3084	m	$\nu-\text{CH}$	$-\text{CH}$
834, 741, 732, 720	s	$\delta-\text{CH}$	
1302	m	$\nu-\text{C}-\text{N}$	
510	w	$\delta-\text{C}-\text{N}$	
1599, 1500	s	$\nu-\text{C}=\text{C}$	benzene
1542, 1323	s	$\nu-\text{NO}_2$	NO_2
834, 819	s	$\delta-\text{NO}_2$	
1611	s	$\nu-\text{C}=\text{N}$	$-\text{C}=\text{N}$
1461, 1428	m	$\nu-\text{O}-\text{N}\rightarrow\text{O}$	
1350	s	$\nu-\text{N}-\text{O}$	
1182, 990, 912, 858	m	$\nu-\text{N}=\text{N}=\text{O}$	furoxano ring

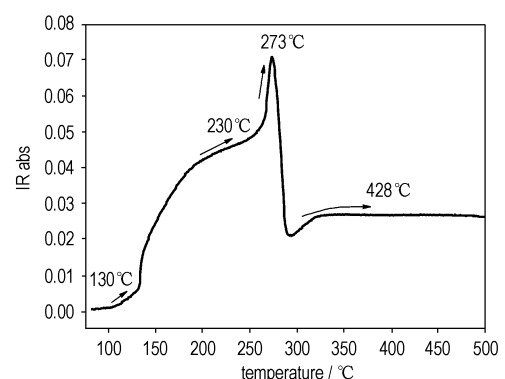


图 3 试样总红外吸收强度-温度曲线

Fig. 3 Infrared intensity-temperature curve of sample

图 4 为试样在升温过程中红外图谱的变化,从图中可以看出,随着温度的升高,曲线发生了明显的变化。硝基吸收峰($1542, 1323 \text{ cm}^{-1}$)逐渐减弱;氧化呋咱环中 O—N(O) 键($1461, 1428 \text{ cm}^{-1}$)在升温过程中逐渐断裂;芳环(3084 cm^{-1})的峰变化较为明显,随着温度升高,C—H 键红外吸收谱峰向高频区“漂移”,峰强度逐渐地降低显示了该键的断裂,最终在红外图谱上消失。

图 4、图 5 都显示了试样在升温过程中,红外图谱在 $2300 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 频率范围内的变化。从图中可以看出,随着温度的升高,在 2334 cm^{-1} 处出现了 CN→O 的吸收特征,说明在升温过程中,试样分子中氧化呋咱环首先发生开裂。

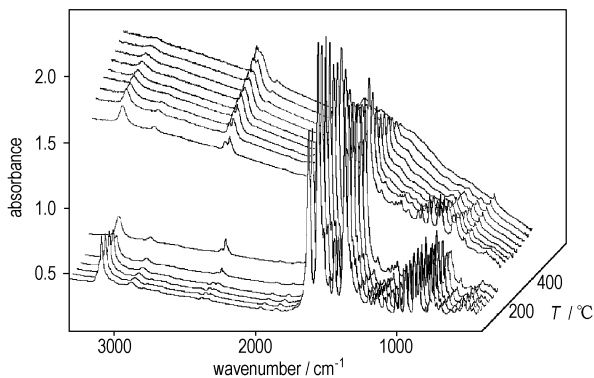


图 4 试样在升温过程红外图谱的变化
Fig. 4 Infrared spectra of sample upon increasing temperature

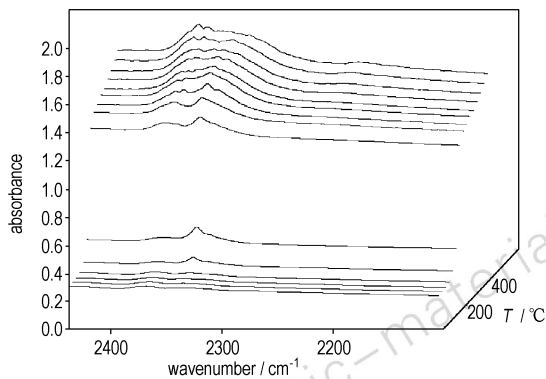


图 5 试样在升温过程 $2300 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ 红外图谱的变化
Fig. 5 Infrared spectra of sample between $2300 \sim 2400 \text{ cm}^{-1}$ upon increasing temperature

图 6 为试样特征官能团红外吸收强度-温度曲线,从图 6 中可以看出,因氧化呋咱环中 O—N(O) 键是分子中“薄弱环节”,故其断裂先于分子中的其他键;在氧化呋咱环开裂的同时,硝基($-\text{NO}_2$)也经历了与亚硝基氧($-\text{ONO}$)的互变异构过程,在此过程中,亚

硝基氧(O—NO)结构易断裂生成 NO,断裂的 NO 被分子上的活性氧进一步氧化成 NO_2 ,分子剩余的苯环和氧化呋咱环裂解残余部分再进一步反应生成 HCN 气体,剩余部分“残渣”。

2.4.3 试样的 TG/MS 法热分解气相产物分析

TG-MS 实验中,样品置于 TG 的样品盘上,TG 和 MS 的接口为负压(1.0 Ba),将试样热分解生成的气体带入 MS 质量分析器中,在 $275 \text{ }^\circ\text{C}$ 首先出现 NO(其特征质量数为: 30, 14, 16)的最大峰 MS 信号、其次是 NO_2 (其特征质量数为: 46, 14, 16)的离子流最高峰;在 $278 \text{ }^\circ\text{C}$ 首先出现 HCN(其特征质量数为: 27, 12, 14)的离子流最高峰,其次是 CO_2 (其特征质量数为: 44, 12, 16)和 CO(其特征质量数为: 28, 12, 16),且从生成气体的离子流强度随温度的变化曲线证实试样的热分解有明显的两阶段气体释放过程(图 7),这与脂肪族硝基化合物、硝酸酯、硝酸胺类化合物热分解时首先产生 NO_2 有所不同^[9-10]。

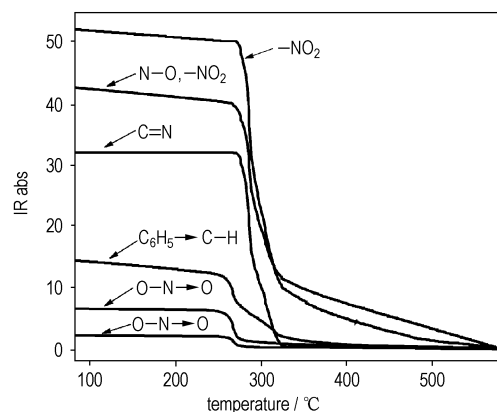


图 6 试样特征官能团红外吸收强度-温度曲线
Fig. 6 Curve of infrared intensity vs temperature of functional group

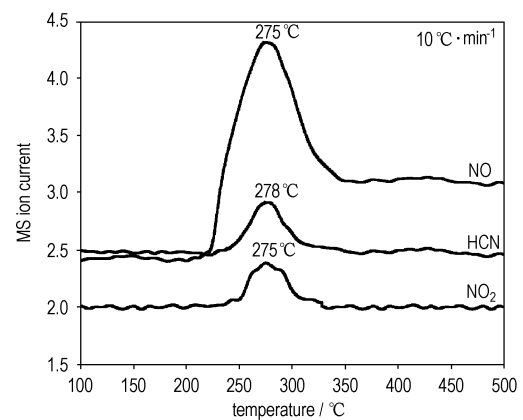


图 7 试样气相产物随温度变化的离子流图
Fig. 7 Ion curves of gas products with the change of temperature

2.4.4 试样热分解机理解析

硝基苯衍生物的 C—NO₂ 键断裂能 (BDE) 为 297 kJ·mol⁻¹, 与脂肪 C—NO₂ 键的 BDE 值 (约 251 kJ·mol⁻¹)、硝胺 N—NO₂ 键的 BDE 值 (约 209 kJ·mol⁻¹) 和硝酸酯 O—NO₂ 键的 BDE 值 (约 168 kJ·mol⁻¹) 相比都大^[11]。即使在硝基邻位存在其他取代基, 各键的 BDE 值变化都不大, 这说明不同硝基苯衍生物的稳定性较硝胺及硝酸酯的好。

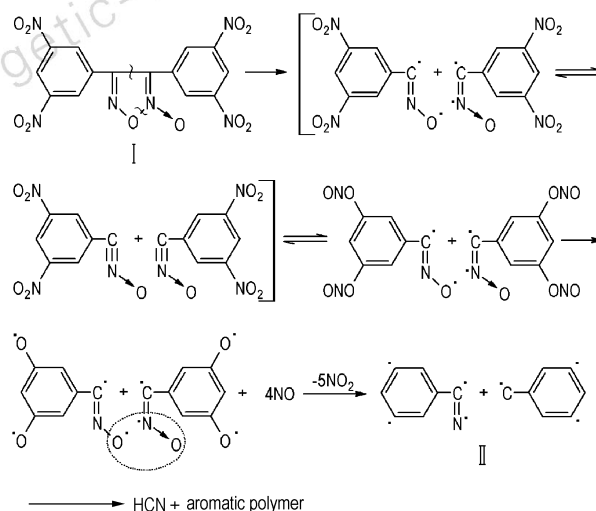
硝基苯衍生物中的 C—NO₂ 在凝聚相中容易异构化成亚硝基氧苯, 亚硝基氧苯中 O—NO 键容易断裂, 其 BDE 值大约为 99.2 kJ·mol⁻¹, 硝基芳香化合物在凝聚相中热解生成大量的 NO, 是该反应存在的证据。亚硝基苯中间物生成的可能途径是通过与自由基的反应, 一个 O 被抽走, 或者是芳香自由基和 ·NO 自由基结合。由于这两条途径都是双分子反应, 因此发生在低温凝聚相中的可能性更大, 这些反应已为一些实验所验证。亚硝基苯中间物能够在硝基芳香化合物的分解中存在的另一原因是与 C—NO₂ 键的 BDE 值 (297 kJ·mol⁻¹) 相比它的 C—NO 键的 BDE 低得多, 为 212.5 kJ·mol⁻¹。亚硝基芳香化合物分解是 NO 生成的一个来源, 在一些研究中认为亚硝基芳香化合物会发生形成偶氮和氧化偶氮的偶联反应^[12]。

理论研究表明^[13]: 呋咱 (氧化呋咱) 及其自由基分子中, 环上 N—O 键的键长超过其通常值, 使得 N—O 键未能有效参与环共轭, 从而使整个环不能形成稳定的共轭体系, 同时也使得 N—O 键可能成为所有分子热安定性的“薄弱环节”, 即成为导致分子热分解的“引发点”。¹H、¹³N 和 X 射线结构分析也表明^[14]: 呋咱环内存在明显的键长变长和键角的扭曲, 特别是在氧化呋咱结构单元中很长的 O—N(O) 键, 显示其较环中其他键更弱。

由原位红外图谱、DSC 图、TG 图等随温度的变化曲线可以推断出, 3,4-二(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱 (DNBF) 的分解分两个阶段, 第一阶段首先为氧化呋咱环上 O—N(O) 键的断裂, 在红外图谱上 2334 cm⁻¹ 观察到 CN→O 的峰, 而硝基与亚硝基氧的互变、氧化呋咱环上 C—C 的断裂同时发生, 然后脱去 4 分子的 NO, 在升温过程中, NO 被分子中的氧自由基进一步氧化成 NO₂, 同时断裂的氧化呋咱环也失去一分子 NO₂, 此时在 1542, 1323 cm⁻¹ 处的变化较为明显。并且通过 TG/MS 法检测到试样的热分解气相产物 NO 和 NO₂ 的离子流最大峰信号。至此, 完成

了热分解过程的第一阶段, 计算累积质量损失 55.0%, 而实测值为 55.5%, 二者的数据基本吻合。

热分解的第二阶段是中间物 II 的裂解和芳环的聚合, 利用红外凝聚相和 TG/MS 法主要检测到 HCN 的吸收峰及离子流 MS 信号峰, 证明生成了 HCN 气体, 最终剩余 30% 的物质形成难以分解的芳香聚合物。可能的热分解过程见 Scheme 4。



4 结论

(1) 以苯甲腈为原料, 经脞化、重氮化、脱氮、二聚及硝化等反应合成了目标化合物, 利用红外光谱、核磁共振、元素分析、质谱等手段鉴定了目标化合物及中间体的结构。

(2) 优化了脞化、氧化呋咱成环及硝化反应的条件。脞化反应: 物料的摩尔比 1 : 1.20, pH = 10, 90 °C 反应 2 h, 收率 91.7%; 氧化呋咱成环反应: Na₂CO₃ 量为理论量的 1.20 倍, 2 ~ 10 °C 反应 3 h, 收率为 64.7%; 硝化反应: 80 °C 进行 2 h, 然后在 100 °C 反应 0.5 h, 收率 42.7%。

(3) 探索了标题化合物的 VNS 反应, 结果表明, 此化合物通过 VNS 反应向分子中引入氨基基团较难实现。

(4) 利用 DSC 等多种热分析手段研究了标题化合物的热分解机理, 结果显示, 此化合物的热分解首先是从氧化呋咱环含配位氧的 N—O 键, 随后进一步断裂生成 NO₂ 等小分子。

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B. Chemistry of furazan fused to five-membered rings[J]. *J Heterocyclic Chem*, 1995, 32(2): 371-385.

- [2] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic materials [C] // Proc. 21th International Pyrotechnics Seminar, Beijing, 1995: 249–254.
- [3] Churakov A M, Semenov S E, Ioffe S L, et al. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using dinirogen pentoxide [J]. *Mendeleev Commun*, 1995(3): 102–103.
- [4] Makhova N N, Kulikov A S, Blinnikov A N, et al. 4-Amino-3-azidocarbonylfuroxan as an universal synthon for the synthesis of energetic compounds of the furoxan series [C] // 30th International Annual Conference of ICT, Germany, Karlsruhe, 1999: 58/1–58/10.
- [5] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V, et al. Furoxan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [C] // Proc. Twenty-second International Pyrotechnics Seminar, USA; Colorado, 1996: 377–388.
- [6] 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.
LU Ming-jiu, LIU Hong. Preparation and properties of 4, 6-dinitrobenzofuroxan [J]. *J Chem Ordnan Fire*, 1982(3): 12–14.
- [7] 霍欢, 王伯周, 罗义芬, 等. 3, 4-双(3', 5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱的合成 [J]. 合成化学, 2009(2): 208–210.
HUO Huan, WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, et al. Synthesis of 3, 4-bis(3', 5'-dinitrobenzene-1'-yl) furoxan [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2009(2): 208–210.
- [8] Chassaing A. Propellants with a high specific impulse, comprising furoxan derivatives: US 5747729 [P]. 1998.
- [9] 贡雪东, 肖鹤鸣. 一元硝酸酯热分解反应理论研究 [J]. 物理化学学报, 1997, 13(1): 36–41.
GONG Xue-dong, XIAO He-ming. Theoretical study on pyrolysis of mononitrate ester [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 1997, 13(1): 36–41.
- [10] 潘清, 汪渊, 陈智群, 等. NEPE 推进剂的热分解研究 (III): HMX/RDX/AP-NEPE 推进剂的热分解 [J]. 炸药学报, 2003, 26(3): 78–80.
PAN Qing, WANG Yuan, CHEN Zhi-qun, et al. The thermal decomposition of NEPE propellant (III): Thermal decomposition of HMX/RDX/AP-NEPE propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2003, 26(3): 78–80.
- [11] Brill T B, James K. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives [J]. *Chem Rev*, 1993(93): 2667–2692.
- [12] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 134–135.
LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008: 134–135.
- [13] 张朝阳, 舒远杰, 王新锋, 等. 呋咱及其自由基结构和性质的理论研究 [J]. 含能材料, 2004, 12(4): 222–226.
ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, WANG Xin-feng, et al. Theoretical study on structures and properties of furazan and its radicals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 222–226.
- [14] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32(2): 371–384.

Synthesis and Thermal Decomposition Mechanism of 3,4-Bis(3',5'-dinitrobenzene-1'-yl) furoxan

LI Ya-nan, ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, GE Zhong-xue

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

Abstract: 3,4-Bis(3',5'-dinitrobenzene-1'-yl) furoxan was synthesized via five-step reactions of oximation, diazotization, denitrification, cyclization and nitration using benzonitrile as starting materials. The reaction conditions were optimized, and the cyclization could be performed at 2~10 °C within 3 h and Na₂CO₃ in excess of 20% with a yield of about 64.7%. The product's structure was characterized by IR, NMR, MS and elemental analysis. In addition, the mechanism of the key reaction-cyclization was suggested. The vicarious nucleophilic substitution of hydrogen (VNS) reaction of the target compound was explored, and it could not go under the conditions applied by the authors. Furthermore, the thermal decomposition of this furoxan was studied with differential scanning calorimetry (DSC), IR, and thermogravimetry/mass spectrum (TG/MS), and the related mechanism was proposed and analysed in detail. The initial step of decomposition is dissociation of N—O bond with coordination oxygen in furoxan ring.

Key words: organic chemistry; synthesis; 3,4-bis(3',5'-dinitrobenzene-1'-yl) furoxan; vicarious nucleophilic substitution (VNS) reaction; thermal decomposition mechanism

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.03.005