

文章编号: 1006-9941(2012)03-0314-05

3,3-双(二氟氨基)氧杂环丁烷的表征及性能

张明权¹, 刘红雨¹, 高宝柱¹, 张磊¹, 康玲¹, 张可人²

(1. 黎明化工研究院, 河南 洛阳 471000; 2. 北京化工大学化学工程学院, 北京 100029)

摘要: 3,3-双(二氟氨基)氧杂环丁烷(BDFAO)是一种新型的二氟氨基含能化合物。以3,3-二氯甲基氧杂环丁烷(BCMO)为起始原料,通过胺化、酯化、氟化反应合成出BDFAO,总收率约43%。利用红外光谱、核磁共振、元素分析对合成产物进行了表征,确定其为目标产物。气相色谱分析BDFAO的纯度大于97%。利用TG-DTA对合成的BDFAO的热性能进行了分析,结果表明BDFAO熔点为43.5℃,在15~200℃范围内BDFAO未发生分解,其热稳定性较好。采用GJB772A-1997中规定的方法对BDFAO的撞击、摩擦感度进行了测试,BDFAO的撞击感度 H_{50} 为28.5 cm(5 kg落锤),摩擦感度为100%(摆角90°,压力3.92 MPa),表明BDFAO是一种对撞击较为钝感、但对摩擦敏感的含能材料。

关键词: 有机化学; 二氟氨基; 表征; BDFAO; 推进剂**中图分类号:** TJ55; O62**文献标识码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.011

1 引言

氟氮含能材料是指分子结构中含有二氟氨基($-\text{NF}_2$)的化合物或聚合物。由于N—F键具有较低的键能($280 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),二氟氨基含能物质在燃烧分解过程中形成的气体产物HF键能高($565 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),相对分子质量低,生成热高,可极大地提高发射药、推进剂和混合炸药的能量水平,是其最为理想的组分之一,在冲压发动机及高速拦截导弹使用的高能推进剂中有较好的应用前景^[1-2]。20世纪90年代以来,国外开展了一些新型氟氮含能材料的研究工作^[3-9],其中较具代表性的是美国Aerojet General公司开发的具有环氧丁烷母环的二氟氨基化合物。该类二氟氨基化合物中独特的新戊基(CH_3)₃CCH₂—结构能有效稳定 $-\text{NF}_2$,阻止HF气体放出,使得这类二氟氨基化合物具有良好的安定性和低的撞击感度^[9]。3,3-双(二氟氨基)氧杂环丁烷(BDFAO)是具有环氧丁烷母环的二氟氨基化合物的代表品种,其具有图1所示的分子结构。

文献[9]报道的BDFAO室温下是白色固体结晶,熔点43~44℃, $-\text{NF}_2$ 含量56%,化学稳定性好。BDFAO是合成新型氟氮聚合物的重要单体,可与四氢呋喃、3-二氟氨基-3-甲基氧杂环丁烷(DFAMO)、

3-叠氮甲基-3-甲基氧杂环丁烷(AMMO)等单体通过阳离子聚合来合成不同性能的高能固体推进剂用黏合剂^[9-10]。将BDFAO用100%硝酸在二氯甲烷中硝化,可制备2,2-双(二氟氨基)-1,3-丙二醇二硝酸酯高能增塑剂^[11]。

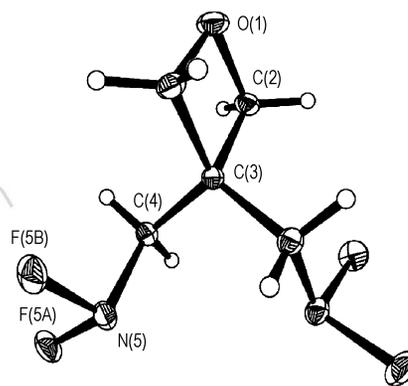


图1 BDFAO分子结构

Fig. 1 Molecule structure of BDFAO

为了给新型氟氮含能聚合物的研究提供基础材料,以3,3-二氯甲基氧杂环丁烷(BCMO)为起始原料,通过胺化、酯化、氟化反应合成出粗品BDFAO,采用低温结晶法将BDFAO粗品提纯,制得质量分数大于97%的BDFAO。采用红外光谱、核磁共振、元素分析、气相色谱、热重-差热、感度测试等分析手段对BDFAO的结构和性能进行了研究,为氟氮聚合物的合成打下了基础。

收稿日期: 2011-05-30; 修回日期: 2011-09-29

作者简介: 张明权(1966-),男,教授级高级工程师,主要从事化学推进剂原材料的研究开发。e-mail: zsz.zhzh@163.com

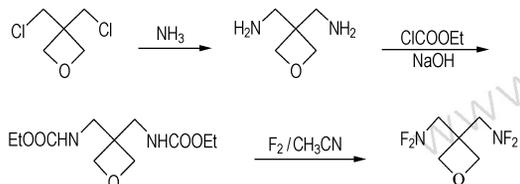
2 实验部分

2.1 原料与试剂

BCMO(工业级)、液氨(工业级)、氟气(工业级)、氯代甲酸乙酯(化学纯)、氢氧化钠(分析纯)、乙腈(分析纯)。

2.2 合成方法

BDFAO 的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of BDFAO

将适量的 BCMO 加入到不锈钢高压反应釜中, N_2 充分置换后, 通入足量的液氨, 搅拌下于约 $85\text{ }^\circ\text{C}$ 、压力 3.8 MPa 下反应 12 h , 将所得反应物料通过过滤、真空蒸馏等操作处理, 得到室温下为液体的 3,3-双(氨基)氧杂环丁烷。将制得的 3,3-双(氨基)氧杂环丁烷加入到 NaOH 水溶液中, 搅拌, 冷却至约 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 向其中缓慢滴加定量的氯甲酸乙酯, 保持反应温度 $\leq 2\text{ }^\circ\text{C}$ 。氯甲酸乙酯滴完后, 继续使体系温度 $\leq 2\text{ }^\circ\text{C}$ 维持 1 h , 然后, 经萃取、水洗、干燥、过滤、脱溶剂、重结晶等处理, 得到白色粉末状固体 3,3-双(甲氨基甲酸乙酯)氧杂环丁烷。将 3,3-双(甲氨基甲酸乙酯)氧杂环丁烷溶于乙腈中在低温下用伴氮氟气 ($V(\text{CF}_2)/V(\text{N}_2) = 1/9$) 氟化, 氟化产物经处理得到淡黄色粗品 BDFAO 结晶, 氟化及处理方法基本同文献 [9]。粗品 BDFAO 在溶剂中于低温 ($-30\text{ }^\circ\text{C}$) 下重结晶, 得到高纯度的 BDFAO。

2.3 分析仪器及测试条件

NMR 采用德国 Bruker 公司 Av400 超导核磁共振波谱仪, 用氘代三氯甲烷作为溶剂。IR 采用 Bruker 公司 VERTEX-70 型光谱仪, 溴化钾盐片晶体涂膜。热分析采用 Dupont 2010 型 TG-DTA 分析仪, 程序升温速率 $10\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 氮气流速 $150\text{ ms} \cdot \text{min}^{-1}$ 。元素分析使用德国 Elementar 公司 Vario EL III 型有机微量元素分析仪。BDFAO 纯度采用金羊 TL9000 气相色谱仪分析: 汽化温度 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 柱温 $200\text{ }^\circ\text{C}$, 检测器温度 $210\text{ }^\circ\text{C}$, 进样量 $10\text{ }\mu\text{L}$ 。撞击感度采用国产 ZBL-B 型撞击感度测试仪, 落锤质量 5 kg , 试样药量 50 mg/次 , 按国军标 GJB772A-1997.601.1 方法测定; 摩擦感度采用国产 BM-B 型摩擦感度仪, 摆角 90° , 试样压力 3.92 MPa , 药

量 20 mg , 按国军标 GJB772A-1997.602.1 方法测定。

3 结果与讨论

3.1 BDFAO 样品制备

文献 [9] 中 BDFAO 的合成是以 3,3-双(氨基)氧杂环丁烷为起始原料, 国内没有市售品, 通过 BCMO 的氨化反应制备了纯度大于 99.0% 的 3,3-双(氨基)氧杂环丁烷, 收率 68% 。3,3-双(氨基)氧杂环丁烷与氯代甲酸乙酯的反应放热量较大, 关键是要控制好氯代甲酸乙酯的滴加速度, 及时移除反应热, 控制反应在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 左右进行, 该步反应产物收率较高, 3,3-双(甲氨基甲酸乙酯)氧杂环丁烷精品收率在 92% 左右(文献报道粗品收率 98% [9])。氟化反应是合成 BDFAO 的关键, 使用浓度 10% (体积) 的伴氮氟气、控制气体流量 $200\sim 300\text{ cm}^3 \cdot \text{min}^{-1}$ 、氟化温度 $-20\sim -25\text{ }^\circ\text{C}$ 、氟化时间 $10\sim 15\text{ h}$ 制得了纯度为 92% 左右的粗品 BDFAO, 收率 80% (和文献 [9] 报道的 83% 粗品收率相当)。文献 [9] 在 $50\sim 60\text{ }^\circ\text{C}$ 、 6.66 Pa 高真空下使粗品 BDFAO 升华, 收集升华冷凝物得到高纯度 BDFAO。研究表明该方法操作条件苛刻, 不适用于大量粗品 BDFAO 的提纯, 我们成功地于低温下使粗品 BDFAO 在溶剂中结晶提纯, 制得纯度大于 97% 的 BDFAO, 提纯收率达到 85% 。BDFAO 合成总收率在 43% 左右。合成的 BDFAO 常温下是白色结晶物, 其外观数码照片如图 2 所示。



图 2 BDFAO 的外观数码照片

Fig.2 The DC photo of BDFAO appearance

需要强调的是在 BDFAO 合成中应重点做好防爆、防毒等安全防护工作。3,3-双(氨基)氧杂环丁烷的制备需使用液氨, 且在较高压力下进行, 危险性较大。使用的氯甲酸乙酯、氟气属剧毒危化品, 要做好安全使用与防护。合成的 BDFAO 是含能物质, 其摩擦感度较高, 应格外小心操作与处理, 防止爆炸事故发生。

3.2 表征与性能

3.2.1 红外分析

BDFAO 的红外光谱数据未见文献报道。对合成的 BDFAO 进行了 IR 测定, 红外吸收光谱如图 3 所示。图中吸收峰的归属分析如下: 波数 2900 cm^{-1} 附近为氧杂环丁烷环上 —CH_2 的 C—H 伸缩振动吸收峰; 1755 cm^{-1} 处为强的 NF_2 基团特征吸收峰, 1270 cm^{-1} 处为环醚的 C—O 键伸缩振动吸收峰, 992 cm^{-1} 处为环醚的分子骨架吸收峰, 812 cm^{-1} 处为 C—N 键伸缩振动吸收峰。IR 图谱表明, 合成产物具有目标产物 BDFAO 的结构特征。

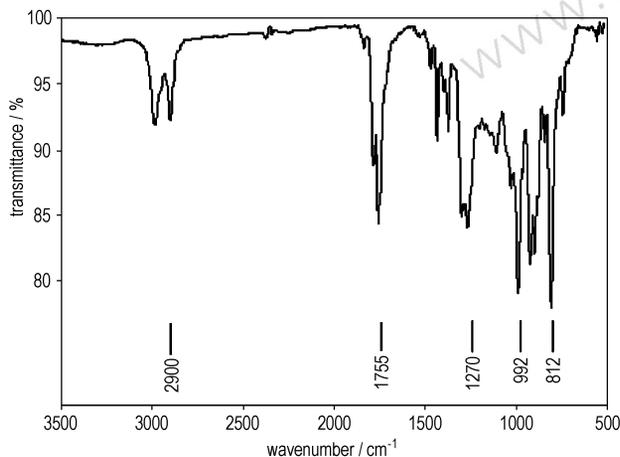


图 3 BDFAO 的红外图谱

Fig. 3 IR spectra of BDFAO

3.2.2 核磁共振分析

对合成的 BDFAO 样品分别进行了氢、碳核磁共振测定, 其 ^1H NMR 谱图如图 4 所示, ^{13}C NMR 谱图如图 5 所示。从 ^1H NMR 谱图可以看出, 化学位移 4.60 处是 BDFAO 分子中氧杂环丁烷环上 2 个亚甲基的 ^1H 原子核的共振吸收峰, 该氢核受 —NF_2 的影响很弱, 呈现一较强的共振单峰; 而直接与 —NF_2 基团相连的两个亚甲基的 ^1H 原子核由于受到 —NF_2 强吸电子基团的影响, 在化学位移 4.00 处裂分为三重峰, 4 个峰的面积比为 $3.98 : 1.00 : 1.99 : 1.03 \approx 4 : 1 : 2 : 1$, 与理论值一致。 ^{13}C NMR 谱图在化学位移 39.49 处是 BDFAO 分子中季碳原子核的共振单峰, 67.4 处为与 NF_2 基团相连的 2 个亚甲基的碳原子核的共振三峰, 77.23 处为氧杂环丁烷环上 2 个亚甲基的碳原子核的共振三峰, 分别对应于 BDFAO 分子结构中三种不同的碳核化学环境, 与目标产物 BDFAO 结构十分吻合。合成的 BDFAO 的 ^1H NMR 和 ^{13}C NMR 谱图与文献报道值 (^1H NMR $4.00(\text{t}, 4\text{H}), 4.60(\text{s}, 4\text{H})$; ^{13}C NMR $39.490, 67.398(\text{t}, 2\text{C}), 77.230(\text{t}, 2\text{C})$) 一致^[9]。

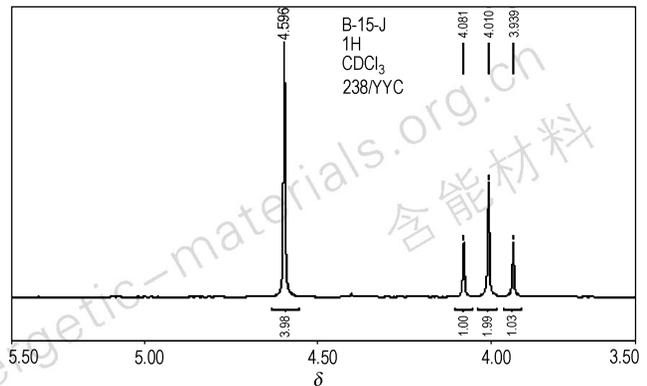


图 4 BDFAO 的 ^1H NMR

Fig. 4 ^1H NMR of BDFAO

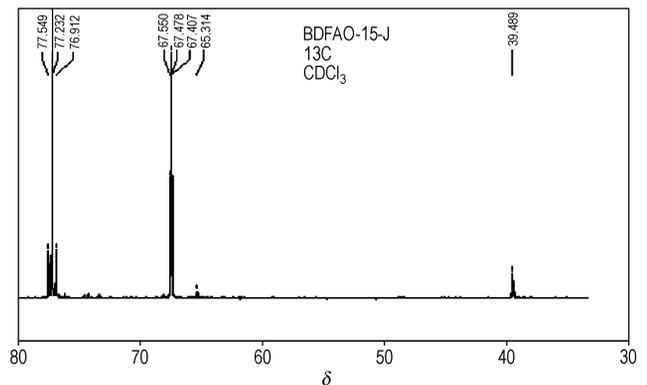


图 5 BDFAO 的 ^{13}C NMR

Fig. 5 ^{13}C NMR of BDFAO

3.2.3 元素和纯度分析

对合成的不同批次的 BDFAO 样品的 C、H、N 元素含量进行了测定, 测定值与理论值对比见表 1。文献中未见有关 BDFAO 纯度及其分析方法的报道, 采用气相色谱对 BDFAO 纯度进行了分析, 由于 BDFAO 常温下是固体, 将其先用乙腈溶解, 配成质量分数为 20% 左右的溶液, 采用溶液进样方式有效解决了进样困难问题。由于 BDFAO 的升华作用, 其在 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 的汽化室中迅速汽化为 BDFAO 气体, 可方便地检测得到。不同批次的 BDFAO 样品的纯度分析结果见表 1。

表 1 BDFAO 的元素分析及纯度

Table 1 Elementary analysis and purity of BDFAO %				
No.	C	H	N	purity(GC)
1	31.95	4.25	16.20	97.02
2	31.78	4.13	15.84	97.21
3	32.06	4.36	14.47	98.24
4	31.88	4.26	15.02	98.56
calculation value	31.92	4.29	14.89	—

从表 1 可以看出, 研究初期合成的 BDFAO 样品

(1和2)纯度相对较低,其N含量与理论值偏差相对大一些。后期合成的样品3、4的纯度均在98%以上,其C、H、N含量与理论值接近。

3.2.4 热分析

使用TG-DTA联用分析仪测定了BDFAO热性能,结果如图6所示。从BDFAO的DTA曲线可以看出,BDFAO的熔点为43.5℃(43~44℃^[9]),其在120℃有一较小的吸热峰,是其升华吸热所致。DTA曲线上未呈现放热峰,表明在15~200℃测试温度范围内BDFAO未发生分解(文献报道的BDFAO初始热分解温度为208℃^[9]),BDFAO的热稳定性较好。TG曲线表明,BDFAO从46℃左右即有失重发生,温度达到70℃以上时,失重速率加剧,在130℃时失重达到94%,这主要是由于BDFAO的升华作用造成的。

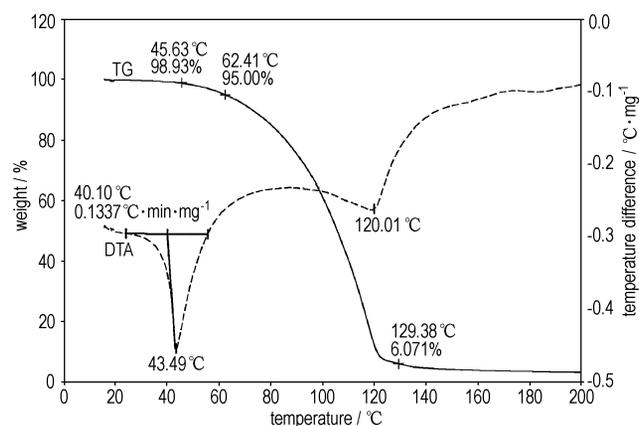


图6 BDFAO的TG-DTA曲线

Fig.6 TG-DTA curves of BDFAO

3.2.5 BDFAO的感度

按国军标GJB772A-1997中601.1和602.1的方法分别测定了不同批次的BDFAO的撞击感度(5 kg落锤)和摩擦感度(摆角90°,压力3.92 MPa)。结果见表2。

表2 BDFAO的撞击感度和摩擦感度

Table 2 Impact and friction sensitivity of BDFAO

No.	impact sensitivity H_{50} /cm	friction sensitivity/%
1	28.2	100
2	28.3	100
3	28.5	100
4	28.8	100
average	28.5	100

文献[9]给出的BDFAO的撞击感度 H_{50} 仅是一范围:大于100 cm(2 kg落锤),而其摩擦感度数据未见文献报道。由表2可以看出,四个BDFAO样品的

平均 $H_{50} \approx 28.5$ cm(5 kg落锤),说明BDFAO是一种对撞击较为钝感的含能材料。而纯度相对较低的样品1和2的撞击感度特性落高 H_{50} 和纯度大于98%的BDFAO样品(3和4)的 H_{50} 差别不大,说明BDFAO样品中的少量杂质对BDFAO的撞击感度影响甚小。测定的四个BDFAO样品的摩擦感度均为100%,表明BDFAO是对摩擦较为敏感的含能物质,因此,在对BDFAO进行转移、贮存、运输等操作处理时一定要防止摩擦与振动,防止爆炸事故发生。

4 结论

(1)以3,3-二氯甲基氧杂环丁烷(BCMO)为起始原料,通过氨化、酯化、氟化反应合成出纯度大于97%的BDFAO,总收率约43%。

(2)利用红外光谱、核磁共振、元素分析对合成产物进行了表征:首次给出了BDFAO的红外光谱数据;合成的BDFAO的¹H NMR和¹³C NMR数据与文献报道值一致;C、H、N元素分析结果与理论值吻合。确定合成产物为目标产物BDFAO。

(3)合成的BDFAO的熔点为43.5℃,在15~200℃范围内BDFAO不发生分解作用,其热稳定性良好。

(4)BDFAO的撞击感度 $H_{50} \approx 28.5$ cm(5 kg落锤),摩擦感度为100%(摆角90°,压力3.92 MPa)。BDFAO是一种对撞击钝感、但对摩擦较为敏感的含能化合物。

参考文献:

- [1] Gregory Young, Kenneth K Kuo. Characterization of combustion and propulsive behavior of NF₂-based solid propellants [C] // 50th JANNAF Propulsion Meeting. Salt Lake City, USA. 2001: 287-303.
- [2] David C Sayles, Huntsville Ala. Composite rocket propellant composition with a controllable pressure exponent; US 5059260 [P], 1997.
- [3] Prakash G K Surya, Etkorn Markus, Olah George A, et al. Triphenylmethyl difluoramines: A stable reagent for the synthesis of gem-bis(difluoramines) [J]. *Chemical Communications*, 2002 (16): 1712-1713.
- [4] Politzer Peter, Lane Pat. Computational studies of structures and properties of energetic difluoramines [J]. *Advances in Molecular Structure Research*, 1997 (3): 269-285.
- [5] Dalinger Igor L, Vinogradov Vasilii M, Shevelev Sv'yatoslav A. Synthesis and calculation of properties of N-(difluoroamino) azoles, the novel type of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1998, 23 (4): 212-217.
- [6] Robert D Chapman, Matthew C Davis, Richard Gilardi. A new preparation of gem-bis(difluoroamino)-alkanes via direct fluorination of geminal bisacetamides [J]. *Synthetic Communications*, 2003, 33 (23): 4173-4184.

- [7] Prakash Surya G K. Synthesis of 1,3-bis(*N,N'*-difluoroamino) adamantane: Addition of difluoroamino radicals to 1,3-dehydroadamantane[J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2002, 117: 103–105.
- [8] FAN Xiao-wei, JU Xue-hai, XIAO He-ming, et al. Theoretical studies on heats of formation, group interactions, and bond dissociation energies in neopentyl difluoroamino compounds [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2006, 801: 55–62.
- [9] Archibald Thomas G, Manser Gerald E, Immoos John E. Difluoroamino oxetanes and polymers formed therefrom for use in energetic formulations: US 5420311 [P], 1995.
- [10] Malik Aslam A, Archibald Thomas G, Carlson Roland P, et al. Polymerization of energetic, cyclic ether monomers using boron trifluoride tetrahydrofuranate: US 5468841 [P], 1995.
- [11] Archibald Thomas G, Manser Gerald E. Neopentyl difluoroamino compounds for use in energetic formulations: US 5789617 [P], 1998.

Property and Characterization of 3,3-Bis(difluoroaminomethyl) oxetane

ZHANG Ming-quan¹, LIU Hong-yu¹, GAO Bao-zhu¹, ZHANG Lei¹, KANG Ling¹, ZHANG Ke-ren²

(Liming Research Institute of Chemical Industry, Luoyang 471000, China; 2. Chemical Engineering College, Beijing University of Chemical Technology, Beijing 100029, China)

Abstract: 3,3-Bis(difluoroaminomethyl) oxetane (BDFAO) is a new energetic compound. BDFAO was synthesized from 3,3-bis(chloromethyl) oxetane (BCMO) by amination, esterification and fluorination. Total yield is about 43%. Synthesized compounds were characterized by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, GC (gas chromatograph) and elemental analysis. It was proved to be BDFAO and its purity is above 97%. The thermal properties of synthesized BDFAO were investigated by TG-DTA (thermogravimetry and differential thermal analysis). Results show it has better thermal stability and its melting point is about 43.5 °C. The sensitivities of BDFAO were determined by GJB772A–1997. The impact sensitivity H_{50} is about 28.5 cm (5 kg hammer), the friction sensitivity is 100% (90° angle, 3.92 MPa) and it is insensitive to impact but sensitive to friction.

Key words: organic chemistry; difluoroamino; characterization; BDFAO; propellant

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.03.011



会 讯 II

第三届中国国际纳米技术产业发展论坛暨纳米技术成果展纳米材料与纳米器件国际研讨会

会议时间: 2012年9月12~15日

会议地点: 中国苏州

主办单位: 科学技术部、中国科学院、江苏省人民政府

<http://www.chinanosz.com>; www.c-mrsmeeting.com

承办单位: 中国材料研究学会 国家纳米科学中心

中国科学院苏州纳米技术和纳米仿生研究所 苏州大学 苏州工业园区

联系人: 陈辉(中国材料研究学会)

地址: 北京海淀区紫竹院路62号赛迪大厦4102室

Tel: 86-10-6871-0443 Fax: 86-10-6872-2033 E-mail: c-mrs@163.com

第六届上海国际分析化学研讨会

会议时间: 2012年10月16~18日

会议地点: 上海新国际博览中心

会议主题: 分析化学与我们的生活

主办单位: 中国化学会

<http://www.ccs.ac.cn>

协办单位: 慕尼黑展览(上海)有限公司

联系人: 林金明 010-62792343 jmlin@mail.tsinghua.edu.cn 张灿 010-62568157 zcc@iccas.ac.cn