

文章编号: 1006-9941(2012)01-0137-02

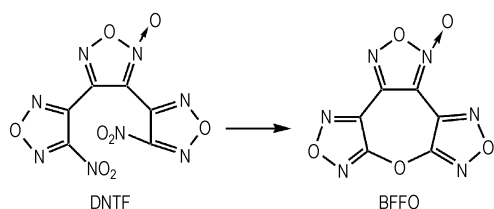
双呋咱并[3,4-b:3',4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氧杂环庚三烯的合成

周彦水, 王伯周, 王锡杰, 周 诚, 霍 欢, 张叶高, 刘 鹏

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

1 引 言

含有呋咱或氧化呋咱含能结构单元分子中引入醚键,可增加其柔韧性。该类化合物具有能量密度高、标准生成焓大、氮含量较高、熔点低以及塑性强等特点,可以作为熔铸炸药液相载体,也可作为推进剂中的含能增塑剂使用^[1-2]。本课题组自行设计了双呋咱并[3,4-b:3',4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氧杂环庚三烯(BFFO)的分子结构与合成方法,采用3,4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)氧化呋咱(DNTF)^[3]为原料,经醚化合成出未见文献报道的含能化合物BFFO(Scheme 1),采用红外光谱、核磁共振光谱以及元素分析进行了结构表征,并测定了其物化性能和爆轰性能。



Scheme 1 The designed synthetic route of BFFO

2 合成方法

室温下向 100 mL 的反应瓶中分别加入 50 mL 无水乙腈、20.0 g (64.2 mmol) 3,4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)氧化呋咱(DNTF)和 9.2 g (86.8 mmol) 无水碳酸钠,反应约 5 min 后,升温至 80 °C(回流)反应 3.5 h,冷却,倒入 160 mL 水中,用 120 mL 二氯甲烷萃取三次,分离有机相,无水硫酸镁干燥 6 h,过滤、蒸干得白

收稿日期: 2011-12-01; 修回日期: 2011-12-08

基金项目: 国防科研基础计划项目(No. B0920110005)

作者简介: 周彦水(1963-),男,副研,主要从事新型含能材料合成研究。e-mail: zys197@163.com

通讯联系人: 王伯周(1967-),男,研究员,主要从事新型含能材料合成研究。e-mail: wbz600@163.com

色固体 7.6 g,收率为 50.1%,m. p. 92 ~ 94 °C,纯度 99.6% (HPLC: 美国 Varian5000 型,阵列检测器, C18 色谱柱,流动相为 V(甲醇): V(水) = 5 : 95,流量 1.0 mL · min⁻¹,进样量 5 μL(由定量环控制),紫外检测器检测波长为 220 nm)。

¹³C NMR(DMSO-d₆, 500 MHz), δ: 160.50, 159.98, 144.39, 137.78, 135.52, 105.03; IR(KBr, cm⁻¹), ν: 1655, 1562, 1384(呋咱环), 1623, 1543, 1470, 997(氧化呋咱环), 1151(醚键); MS(EI) m/z (%): 236(M⁺, 48), 30(100); 元素分析(%), C₆N₆O₅: 计算值(实测值) C 30.51(30.87), N 35.59(35.99)。

3 理化性质与爆轰性能

采用实验测试和 VLW^[4]程序计算的方法,得到了 BFFO 的部分物化爆轰性能数据,结果如表 1 所示。

表 1 BFFO 的性能

Table 1 The properties of BFFO

properties	results	test condition
appearance	white solid	eyeballing
density/g · cm ⁻³	1.866	X-ray single-crystal
melting point/°C	92 ~ 94	melting point apparatus
dissolubility	soluble in acetic acid and acetone	
detonation velocity /m · s ⁻¹	8256 (ρ = 1.850 g · cm ⁻³)	GJB772A - 1997 702.1
explosion heat /J · g ⁻¹	6162 (ρ = 1.870 g · cm ⁻³)	VLW
impact sensitivity/%	12	GJB772A - 1997 601.1
friction sensitivity/%	0	GJB772A - 1997 602.1
H ₅₀ /cm	57.5	GJB772A - 1997 601.2

以 DNTF 为原料合成了 BFFO,表征了结构,测试了物化性能及爆轰性能,结果表明,BFFO 熔点为 92 ~ 94 °C,密度为 1.866 g · cm⁻³,爆速为 8256 m · s⁻¹

($1.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 撞击感度为 12%, 摩擦感度为 0%, H_{50} 为 57.5 cm, 具有熔点低、感度低、能量密度高的特点, 综合性能优异, 有望将其用于熔铸炸药中的液相载体炸药组分。

关键词: 有机化学; 双呋咱并[3,4-b:3',4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氧杂环庚三烯; 合成; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.032

参考文献:

[1] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V. Comparative charac-

teristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.

[2] Sheremetev A B, Mantseva E V. Hydroxyfurazans: Outlook to using [C] // Proc 32th International ICT - Conference. Karlsruhe. 2001: 103-1.

[3] 周彦水, 王伯周, 李建康, 等. 3,4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)氧化呋咱合成、表征与性能研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(6): 1673-1680.

ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang, et al. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4-bis(4'-nitrofurazano-3'-yl) furoxan [J]. *Acta Chim Sinica*, 2011, 69(6): 1673-1680.

[4] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 爆轰产物状态方程[J]. *中国科学 B 辑*, 2008, 38(12): 1129-1132.



《含能材料的研究与发展》专辑征稿

——纪念董海山院士诞辰 80 周年

董海山院士, 含能材料专家, 1932 年 10 月出生于河北滦县。董海山院士长期从事核武器用高能炸药的合成与应用研究, 是我国这一领域的著名专家和主要学术带头人之一。董海山院士首次合成出一系列“并列多硝基化合物”等近 20 种新化合物, 与兵器部、中科院合作成功研究了 2 号炸药和 HMX 的合成工艺, 并研制了我国第一个“塑料粘性炸药”, 阐明了以硝仿为酸组分的曼尼希反应机理, 发现了伯胺的三硝基乙基-N-亚硝基化反应, 论证了炸药某些性能表征方法, 负责研制成功了低感度高能炸药、新传爆药和钝感炸药等产品, 用于两弹型号装备, 为我国“两弹一星”事业做出了突出贡献。

董海山院士作为《含能材料》创始人之一及第一任主编, 生前一直关心支持刊物的成长与发展。为纪念董海山院士诞辰 80 周年, 《含能材料》将于 2012 年第 5 期组织出版《含能材料的研究与发展》专辑。内容包括含能材料研究的合成、性能、安全评价、应用等, 特别是含能材料的研制、应用中的新思路与新方法。

《含能材料》诚邀董海山院士的同学、同事、朋友撰稿, 缅怀董海山院士为我国含能材料发展所做贡献, 共同探讨含能材料的发展变化, 共同促进含能材料学科的进步。

来稿时请在“拟投栏目”中选择《含能材料的研究与发展》——纪念董海山院士诞辰 80 周年专辑。专辑截稿时间为 2012 年 7 月 30 日。

《含能材料》编辑部