

文章编号: 1006-9941(2015)05-0433-05

4,6-二硝基-7-羟基苯并氧化呋咱钠的合成和性能

梁坤, 刘玉存

(中北大学化工与环境学院, 山西太原 030051)

摘要: 以间溴苯甲醚等为原料, 经硝化、取代、环化得到 4,6-二硝基-7-羟基苯并氧化呋咱钠 (NaDNP), 总收率 45.6%。采用高效液相色谱、Na 元素分析、视频显微镜、核磁共振 ($^1\text{H NMR}$, $^{13}\text{C NMR}$)、傅里叶红外 (FT-IR) 光谱对其纯度、形貌、结构进行了表征。用差示扫描量热法 (DSC)、5s 延滞期爆发点研究了其热行为。用撞击、火焰、热丝、静电火花火感度研究了其感度性能。结果表明: 升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时 NaDNP 的放热峰温度为 $283.11\text{ }^\circ\text{C}$, 5s 延滞期爆发点 $300.3\text{ }^\circ\text{C}$, 显示 NaDNP 耐热性较好。撞击感度 H_{50} 为 37.4 cm , 火焰感度 H_{50} 为 18.5 cm , 热丝感度 E_{50} 为 1.278 mJ , 静电火花感度 E_{50} 为 4.3 mJ , 比斯蒂芬酸铅 (LTNR) 钝感。NaDNP 可用作起爆药中间体。

关键词: 苯并氧化呋咱; 合成; 性能**中图分类号:** TQ564; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.006

1 引言

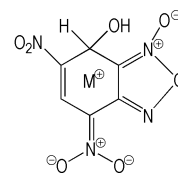
叠氮化铅、斯蒂芬酸铅是广泛应用于军用工品的现役起爆药。但是叠氮化铅机械感度过高, 斯蒂芬酸铅对静电极为敏感并且它们都含有对人体和环境产生危害的重金属铅。因此, 发展安全、绿色、高能量、耐热的火工药剂成为当前发展的重点, 新的环境友好型火工药剂不断出现。

4,6-二硝基-7-羟基-7-氢化苯并氧化呋咱钾 (KDNBF, $\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_7\text{K}$) 是研究较多的一种无铅点火药, Drost 于 1899 年首次合成^[1]。直到 1965 年才确定其结构为一种 Meisenheimer 配合物^[2-4]。1983 年, 美国的 Spear 等^[5]研究了不同 4,6-二硝基-7-羟基-7-氢化苯并氧化呋咱金属配合物 (MDNBF, Scheme 1) 的结构和性能, 其钠盐和钾盐是有潜力的起爆药, 钡盐可作为耐热起爆药。国内任志奇等^[6]于 1995 年研究了制备 KDNBF 的三种方法, 并把它成功应用于电爆管和点火具中。

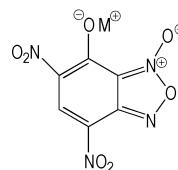
2011 年, Michanel D. Williams 等^[7]报道的 4,6-二硝基-7-羟基苯并氧化呋咱的钾盐 KDNP ($\text{C}_6\text{H}_3\text{O}_4\text{N}_7\text{K}$) 也是一种苯并氧化呋咱类含能材料。它是建立在

KDNBF 结构基础上, 属于真正的有机金属盐类起爆药。但是 KDNP 耐热性 (分解温度 $285\text{ }^\circ\text{C}$ 左右) 比 KDNBF (分解温度 $217\text{ }^\circ\text{C}$ 左右^[8]) 好很多。而且易于制备、安全性好, 是替代目前各种弹药用斯蒂芬酸铅的理想选择。国内也未见相关研究报道。

基于上述研究基础, 本课题采用无水法合成了 4,6-二硝基-7-羟基苯并氧化呋咱的钠盐 NaDNP, 并对其结构、性能进行了表征和研究。作为一种起爆药中间体, NaDNP 的合成为进一步研究类似金属盐 (MDNP, Scheme 2) 做了技术储备, 且对于同行研发新型起爆药具有借鉴作用。



Scheme 1 Metal 4,6-dinitro-7-hydroxy-7-hydrobenzofuroxan (MDNBF) Meisenheimer adduct



Scheme 2 4,6-Dinitro-7-hydroxybenzofuroxan, metal salt (MDNP)

收稿日期: 2014-07-24; 修回日期: 2014-11-04

基金项目: 国家自然科学基金资助 (U1330135)

作者简介: 梁坤 (1988-), 男, 在读硕士研究生, 主要从事绿色新型火工药剂的合成与应用研究。e-mail: lk_mr@hotmail.com

2 实验部分

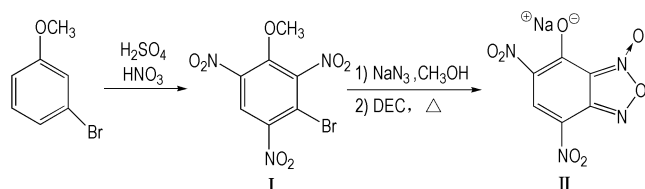
2.1 试剂与仪器

主要试剂: 碳酸二乙酯, 分析纯, 天津市凯力达化工贸易有限公司; 间溴苯甲醚, 分析纯, 上海至鑫化工有限公司; 甲醇、异丙醇、丙酮、发烟硫酸、发烟硝酸等均为市售分析纯; 叠氮化钠, 工业品。

主要仪器: 旋转蒸发器; 恒温水浴锅; 搅拌器; 400 MHz 超导核磁共振波谱仪, AVANCE III TM 400MHz, 瑞士 Bruker 公司; Thermo iCAP 6300 型电感耦合等离子原子发射光谱仪, 美国赛默飞世尔公司; ZRD-1 全自动熔点测试仪, 天津市新天光分析仪器技术有限公司; 微机差热天平 HCT-1, 北京恒久科学仪器厂; Perkin Elmer Spectrum 100 红外光谱仪, 美国珀金埃尔默股份有限公司; LC3000 高效液相色谱仪, 北京创新通恒科技有限公司; Primo Star 视频显微镜, 德国 Carl Zeiss 股份公司。

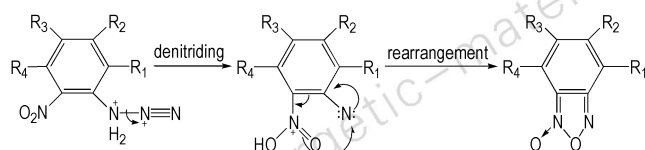
2.2 合成路线与原理

采用间溴苯甲醚和叠氮化钠为原料合成 NaDNP。合成路线见 Scheme 3。



Scheme 3 Synthetic route of NaDNP

反应过程中的关键一步是苯并氧化咪唑的成环反应, 本研究采用热解邻硝基叠氮苯。反应机理见 Scheme 4。



Scheme 4 Mechanism of adjacent nitro azide benzene pyrolytic

2.3 实验过程

2.3.1 2,4,6-三硝基间溴苯甲醚 (I) 的制备:

往盛有 8.94 g (0.0487 mol) 间溴苯甲醚的三口圆底烧瓶中加入 24 mL 发烟硫酸充分搅拌。冰盐浴冷却至 10 °C 以下缓慢滴加 35 mL 发烟硝酸, 维持温

度在 5 ~ 10 °C, 加完后将温度升高至 50 °C 并保持 1 h, 然后冷却至室温, 倾入冰水中。过滤, 洗涤, 烘干。得硝化产物 2,4,6-三硝基间溴苯甲醚 (I) 10.33 g (0.0321 mol)。其熔点为 98.5 °C, 产率为 67%。

2.3.2 4,6-二硝基-7-羟基苯并氧化咪唑钠 (II) 的制备:

取 8.00 g (0.0248 mol) 中间产物 I 加入 150 mL 甲醇中, 然后加入 3.22 g (0.0495 mol) NaN₃ 于 95 °C 条件下冷凝回流 1 h, 在回流过程中剩余物质也溶解完毕; 待混合物缓慢冷却后, 旋蒸除去甲醇, 得黄/橙色固体加入适量丙酮, 过滤。旋蒸除去丙酮, 得黄色胶状物质。

将所得黄色胶状物质加入 150 mL 碳酸二乙酯中于 135 °C 条件下冷凝回流 2 h。现象为反应 5 ~ 10 min 时, 黄色胶状物质溶解, 开始析出棕色沉淀。缓慢冷却到室温, 冰浴 30 min, 过滤并用异丙醇洗涤, 自然环境下干燥。得到 4.45 g (0.0169 mol) 流散性良好的目标产物 4,6-二硝基-7-羟基苯并氧化咪唑钠 (II)。产率为 68%。

3 表征

3.1 高效液相色谱分析

NaDNP 用甲醇溶解, 液相色谱条件: 柱温为 20 °C, 流动相为甲醇: 水 = 1 : 1 双组份流动相。进样量 10 μL, 流速 1.0 mL · min⁻¹, 面积归一化法定量。从色谱图 (见图 1) 得到主要物质峰面积判断产物纯度 95%。

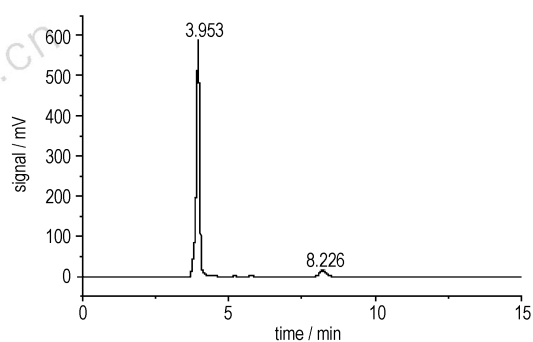


图 1 NaDNP 的高效液相色谱图

Fig. 1 HPLC of NaDNP

3.2 Na 元素含量测定

为了进一步确定合成的 NaDNP 的成分与纯度, 对合成产物的 Na 元素含量进行了测定。测试结果, NaDNP 中 Na 元素含量 (质量百分比) 为 8.16%, 理论值为 8.70%。

3.3 结晶形貌表征

采用上述无水合成工艺,得到 NaDNP 粗品,如图 2 所示。由图 4 可见,NaDNP 粗品呈深棕色颗粒状,流散性较好,有部分晶体团聚成较大的块,可小心地打散成小颗粒。400 倍视频显微镜观察其结晶多为棱柱状或圆柱状聚晶结构(见图 3)。



图 2 NaDNP 的外貌照片

Fig. 2 Appearance of NaDNP

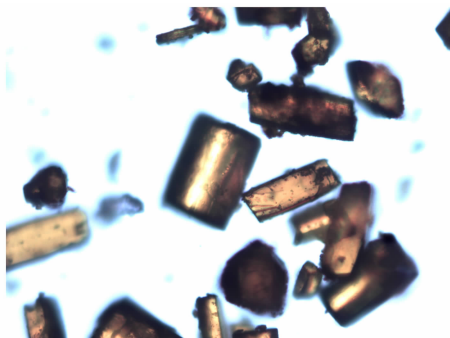


图 3 NaDNP 的视频显微照片($\times 400$)

Fig. 3 Video micrograph of NaDNP($\times 400$)

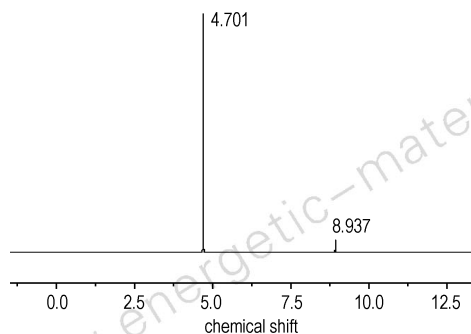


图 4 NaDNP 的 ^1H NMR 谱

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of NaDNP

3.4 NaDNP 的核磁共振分析

NaDNP 分子结构只有一个氢原子故在重水中的 ^1H NMR 光谱分析(见图 4)只有一个质子峰, ^1H NMR

(400 MHz, D_2O) δ : 8.937(s, 1H),重水溶剂的溶剂峰为 4.701。

NaDNP 苯环上六个碳原子分别处在不同的六种电磁环境,导致在核磁共振 ^{13}C NMR 光谱(见图 5)中出现六个峰, ^{13}C NMR(101 MHz, D_2O) δ :111.970, 116.424, 127.096, 135.572, 147.489, 162.651。这与芳香环上碳核磁共振峰介于 110 ~ 160 相吻合。用重水作溶剂,在碳谱中没有溶剂峰。

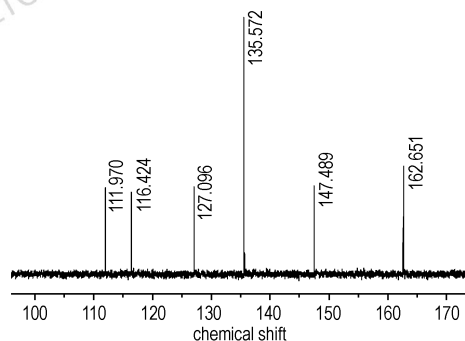


图 5 NaDNP 的 ^{13}C NMR 谱

Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of NaDNP

3.5 红外光谱分析

NaDNP 的红外光谱如图 6 所示。由图 8 可见,1574、1639(氧化咪唑环),1482、1584(苯环),1337、1533($-\text{NO}_2$),1127、1211(C—O)。表明合成的化合物中含有苯环、硝基、氧化咪唑环和 C—O 键等官能团,这与目标产物结构相符合。

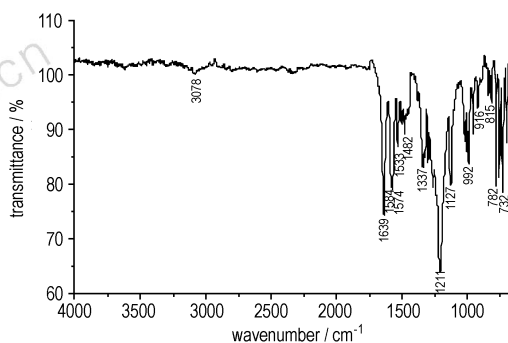


图 6 NaDNP 的红外光谱图

Fig. 6 IR spectrum of NaDNP

4 性能研究

4.1 热分析

在升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,同时通入 $50\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 的氮气保护的条件下,得到 NaDNP 的 DSC 曲线如图

7 所示。由图 7 可见, NaDNP 没有经过熔化吸热过程, 受热分解迅速, 峰形尖锐, 初始分解温度 273.21 °C, 峰温 283.11 °C, 具有起爆药的显著特征。上述结果表明, NaDNP 的热分解温度比 KDNBF (217 °C 左右^[8]) 高, 与斯蒂芬酸铅相当, 略低于 BNCP (301.72 °C^[9]), 因而具有良好耐热性。

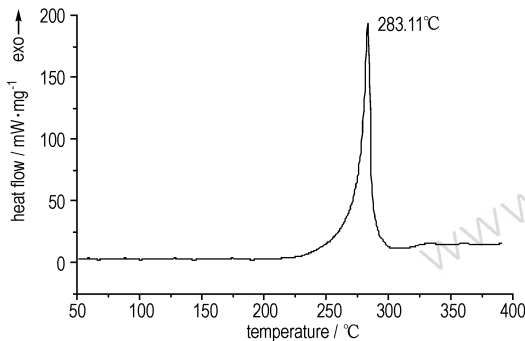


图 7 NaDNP 的 DSC 曲线 (20 °C · min⁻¹)

Fig. 7 DSC curve of NaDNP at a heating rate of 20 °C · min⁻¹

4.2 热与感度性能

4.2.1 5 s 延滞期爆发点

参照 GJB5891.20-2006《起爆药爆发点测定 5 s 延滞期法》^[10] 中规定的方法, 采用 8 号平底铝质雷管壳长度 45 mm, 被测药量 5 mg, 测得 5 s 延滞期爆发点为 300.3 °C, 与其他几种起爆药的比较结果见表 1。结果表明, NaDNP 的耐热性较好, 5 s 爆发点比高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴 (BNCP) 低, 比斯蒂芬酸铅 (LTNR) 和四氮烯 (DDNP) 高, 与叠氮化铅 (LA) 相当。这可能与其分子内存在苯环和氧化呋咱环的共振结构致使电子分布更趋均匀而安定化有关。

表 1 NaDNP 与常用起爆药的 5 s 延滞期爆发点比较

Table 1 The comparison of 5s delay time deflagration point for NaDNP with other common primary explosives

sample	NaDNP	LTNR	BNCP	LA	DDNP
explosion temperature for 5 s/°C	300.3	282 ^[11]	362 ^[11]	327 ^[11]	170 ^[11]

Note: LTNR, lead 2,4,6-trinitroresorcinat; BNCP, tetraamminebis(5-nitrotetrazolato)cobalt(III) perchlorate; LA, lead azide; DDNP, diazodinitrophenol.

4.2.2 感度测试

参照 GJB5891.22-2006《机械撞击感度试验》^[12] 中规定的方法, 落锤质量 1.2 kg, 被测药量 20 mg, 压药压力 39.2 MPa。50% 发火落高 (H_{50}) 为 37.4 cm,

标准偏差为 0.06 cm。

限于实验室的实际实验条件, 火焰感度参照了 GJB772A-1997 方法 604.1^[13] 中规定的炸药与烟火药剂通用测试方法进行了测试, 装药量 20 mg, 标准发火索点燃, 得 50% 发火高度 (H_{50}) 为 18.5 cm。

热丝起爆 50% 发火电压为: 8.8 V, 标准偏差为: 0.22 V。即 50% 发火能量 (E_{50}) 为 1.278 mJ。(Φ16 μm 的 Ni-Cr 丝, 电容为 33 μF, 被测药量 40 mg, 电极塞内径为 4.50 mm, 电极塞体积为 0.03 cm⁻³)

参照 GJB5891.27-2006《静电火花感度试验》^[14] 中规定的方法, 电容器容量 500 pF, 电极间隙 0.12 mm, 串联电阻为 0, 被测药量 20 mg。测得 50% 发火能量 (E_{50}) 为 4.3 mJ, 比较结果见表 2。结果表明, NaDNP 的静电火花感度比 LTNR 低一个数量级, 和 LA 相当, 比 DDNP、BNCP 高。

表 2 NaDNP 与常用起爆药的静电火花感度比较

Table 2 The comparison of electrostatic spark sensitivity for NaDNP with other common primary explosives

sample	NaDNP	LTNR	BNCP	LA	DDNP
E_{50} /J	0.0043	0.0009 ^[15]	0.78-0.91 ^[11]	0.007 ^[15]	0.012 ^[15]

5 结果与讨论

(1) 以间溴苯甲醚为起始原料通过两步法获得 4,6-二硝基-7-羟基苯并氧化呋咱钠 (NaDNP), 总得率 45.6%。该工艺特点是合成路线较短, 原料简单易得, 反应条件温和, 不含重金属铅、钡等。

(2) 性能研究表明 NaDNP 的热稳定性良好, 热分解温度为 283.11 °C; 5 s 爆发点比 BNCP 低, 比 LTNR 和 DDNP 高, 与 LA 相当, 说明 NaDNP 的耐热性较好; 撞击感度为 37.4 cm; 火焰感度为 18.5 cm; 热丝感度为 1.278 mJ; 静电火花感度为 4.3 mJ 比 LTNR 钝感, 比 LA、DDNP、BNCP 敏感。

(3) 本研究得到的 NaDNP 是一种优良的起爆药中间体, 可在实际应用方面进一步开展工作。

参考文献:

- [1] Drost V P. Structure and properties of the hydroxide dinitrobenzofuroxan[J]. *Justus Liebigs Ann Chem*, 1899, 307: 49.
- [2] Norris W P, Osmundsen L. Research of hydroxide dinitrobenzofuroxan[J]. *Org Chem*, 1965, 30: 2407.
- [3] Boulton A J, Clifford D P. Molecular structure of novel materials[J]. *Chem Soc*, 1965: 5414.
- [4] Brown N E, Keyes R T. Structure of salts of 4,6-dinitrobenzofuroxan[J]. *Chem Soc*, 1965: 5414.

- roxan[J]. *Org Chem*, 1965, 30:2452.
- [5] Spear R J, Norris W P. Structure and properties of the potassium hydroxide-dinitrobenzofuroxan adduct (KDNBF) and related explosive salts[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1983, 8: 85-88.
- [6] 任志奇, 于天义, 许碧英. 新起炸药 4,6-二硝基苯并氧化呋咱钾的制备及其应用研究[J]. *含能材料*, 1995, 3(4): 7-13.
REN Zhi-qi, YU Tian-yi, XU Bi-ying. Preparation and application of potassium dinitrobenzofuroxan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1995, 3(4): 7-13.
- [7] Fronabarger J W, Williams M D, Sanborn W B, et al. KDNF-a lead free replacement for lead styphnate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36: 459-470.
- [8] JohnFronabarger, Michael Williams, Magdy Bichay. Environmentally acceptable alternatives to existing primary explosives[C]// Joint Armaments Conference-Dallas, TX. 2010. 5.
- [9] 盛涤伦, 马凤娥, 孙飞龙, 等. BNCP 起爆药的合成及其主要性能[J]. *含能材料*, 2000, 8(3): 100-103.
- SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100-103.
- [10] GJB5891.20-2006. 起爆药爆发点测定 5 s 延滞期法[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2006.
- [11] 盛涤伦, 马凤娥. 新型起爆药 DACP 的合成及其主要性能[J]. *含能材料*, 2006, 14(3): 161-164.
SHENG Di-lun, MA Feng-e. Synthesis and main properties of new initiating explosive DACP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 161-164.
- [12] GJB5891.22-2006. 机械撞击敏感度试验[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2006.
- [13] GJB772A-1997. 炸药试验方法[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 1997.
- [14] GJB5891.27-2006. 静电火花敏感度试验[S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 2006.
- [15] 劳允亮, 盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011: 107-116.

Synthesis and Characterization of 4, 6-Dinitro-7-hydroxybenzofuroxan Sodium Salt

LIANG Kun, LIU Yu-cun

(School of Chemical Engineering and Environment of North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 4, 6-Dinitro-7-hydroxybenzofuroxan sodium salt (NaDNP) was synthesized via nitration, substitution and annulation using 3-bromoanisole, etc. as materials in yield of 45.6%. Its purity, morphology and structure were confirmed by high performance liquid chromatography, Na elemental analysis, video microscope, ^1H NMR, ^{13}C NMR, FT-IR spectra. Its thermal behavior was studied by DSC and 5 s delay time deflagration point. Its sensitivity properties was studied by impact, flame, hot wire and electrostatic spark sensitivity. Results show that the thermal decomposition peak temperature of NaDNP at a heating rate of $20\text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ is $283.11\text{ }^\circ\text{C}$ and 5 s delay time deflagration point is $300.3\text{ }^\circ\text{C}$, revealing that NaDNP has good heat resistance. Its impact sensitivity H_{50} is 37.4 cm, flame sensitivity H_{50} 18.5 cm, hot wire sensitivity E_{50} 1.278 mJ, electrostatic spark sensitivity E_{50} 4.3 mJ, which is more insensitive than lead 2,4,6-trinitroresorcinate (LTNR). NaDNP can be used as an intermediate of primary explosive.

Key words: benzofuroxan; synthesis; performance

CLC number: TQ564; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.006