

文章编号: 1006-9941(2005)03-0192-04

3, 3'-二氨基-4, 4'-偶氮呋咱及其氧化偶氮呋咱的研究进展

李洪珍, 黄明, 黄奕刚, 董海山, 李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要:高氮呋咱化合物 3, 3'-二氨基-4, 4'-偶氮呋咱(DAAzF)和 3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋咱(DAAF)具有耐热性能好, 标准生成热高、感度低、临界直径小、爆轰性能优良等优点。介绍了这两个化合物的合成方法、工艺条件和合成规模对产品收率的影响, 并对其物化性能、热安定性、爆轰性能、安全性等方面的研究进展进行了概述。两化合物有望作为新一代钝感炸药使用。

关键词:有机化学; 高氮呋咱; 钝感炸药; DAAzF; DAAF; 合成; 性质; 综述

中图分类号: TJ55

文献标识码: A

1 引言

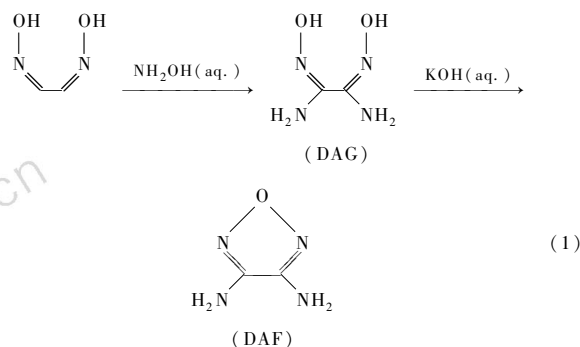
含有硝酰氧基和硝胺官能团的含能化合物, 对撞击、摩擦和静电火花的刺激相当敏感, 而含有呋咱、偶氮、氧化偶氮和 C—NO₂ 等官能团的杂环含能化合物的感度较低, 以呋咱官能团为基的含能衍生物由于具有能量密度高、标准生成焓大、氮含量高和耐热性能好等优点, 目前已成为重要的高能量密度材料。自 1968 年 Coburn 首次合成出呋咱含能化合物^[1]以来, 俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所 Sheremeteev 等人^[2-8]一直致力于这方面的研究, 他们以 3, 4-二氨基呋咱(DAF)为原料, 合成了上百种呋咱含能化合物, 并对部分其中化合物的热安定性, 小药量安全性和组分相容性等性质进行了大量的研究。在链状呋咱化合物中, 3, 3'-二氨基-4, 4'-偶氮呋咱(DAAzF)和 3, 3'-二氨基-4, 4'-氧化偶氮呋咱(DAAF)不仅具有六硝基芪(HNS)优良的耐热性, 而且还具有高标准生成焓、感度低、临界直径小、爆轰性能优于 HNS 等特点。因此, DAAzF 和 DAAF 有望作为钝感炸药使用。本文主要介绍其合成、性能及其应用方面的研究进展。

2 DAAzF 和 DAAF 的合成方法

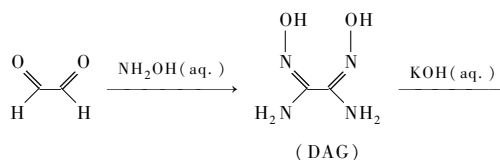
2.1 DAF 的合成

合成呋咱类含能化合物的基本结构单元是 DAF。多年来, 人们发现用多种原料和羟胺反应均可得

DAF。但所有 DAF 的合成路线均经历 3, 4-二氨基乙二肟(DAG)分子内脱水生成呋咱环的反应。关于 DAG 的合成方法已有很多文献报道^[9-13], 但这些方法所用原料或者危险(如氰气、KCN 等), 或者昂贵, 不能用于大批量合成 DAF, 从而限制了呋咱类含能材料的应用。直到 1995 年, 美国新奥尔良大学的 Gunasekaran 等人^[14]报道了一种用市售的乙二肟为原料, 经两步反应以高得率合成 DAF 的方法(反应式(1))后, DAF 的制备成本便大大降低。



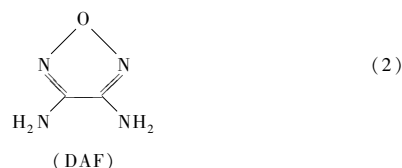
1997 年, Zelenin 等人对该方法进行了改进^[15], 第一步以乙二醛为原料, 在 10 °C 下与盐酸羟胺水溶液混合, 加热至回流, 可使 DAG 的合成达到 1 kg 级, 收率提高到 64%。第二步, 在不锈钢的密封罐中, 在碱性条件下, DAG 脱水缩合成环, 得到 DAF。在 300 g 级的 DAF 合成中, 其收率为 30% ~ 47%。合成路线见反应式(2)。



收稿日期: 2004-09-21; 修回日期: 2004-12-20

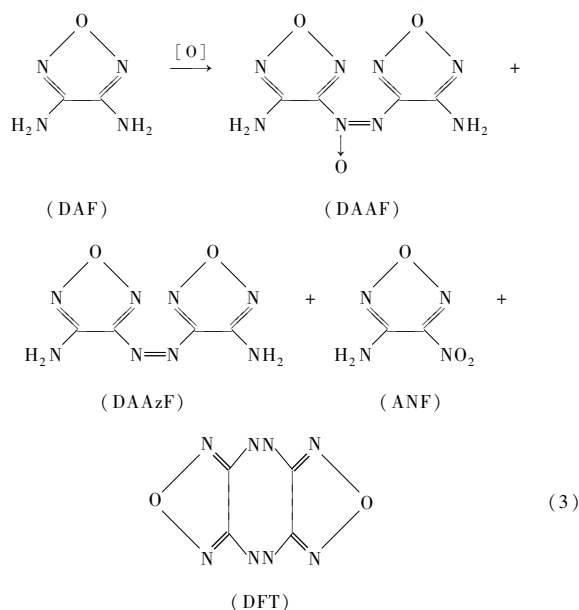
基金项目: 中国工程物理研究院重大基金(2002Z0501)和化工材料研究所所长基金(42101030403)资助项目

作者简介: 李洪珍(1971-), 女, 助理研究员, 硕士, 主要从事炸药合成与配方研究。



2.2 DAAF 的合成

DAAF 最初由俄罗斯科学家 Solodyuk 等人于 1981 年合成^[16]。但 DAF 的氧化产物含有四种组分(见反应式(3))。其中 ANF 含量虽然不多,但严重影响 DAAF 的热安定性。



2000 年, Chavez 等人优化了上述 DAAF 的合成工艺^[17]。室温下利用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化体系氧化 DAF 即可得到 DAAF, 其收率约 90% 左右, 合成路线见反应式(4)。实验发现, 通过改变 DAAF 的合成规模、 H_2O_2 的用量和酸的滴加速度等实验条件, DAAF 的纯度 (>95%) 和收率变化较小, 具体见表 1^[17]。用乙腈或二甲基亚砷/水对 DAAF 粗产品进行重结晶可得到纯度非常高的 DAAF (>99.5%)。

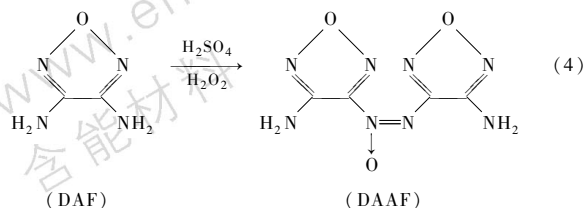


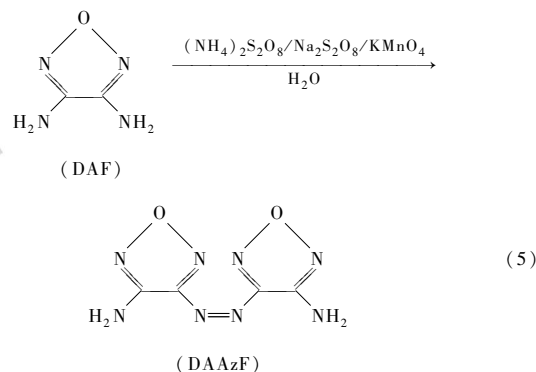
表 1 合成规模和工艺条件对 DAAF 收率的影响

Table 1 Effect of scale up and process conditions on the synthesis of DAAF

No.	scale/g	conditions	yield/%
1	20	30% H_2O_2	90
2	50	30% H_2O_2	92
3	50	35% H_2O_2	92
4	50	35% H_2O_2	88
5	100	35% H_2O_2	89
6	50	35% H_2O_2 , fast acid addition	88
7	40	35% H_2O_2	90
8	40	20% excess of H_2O_2 , H_2SO_4	90
9	60	20% deficiency of H_2O_2 , H_2SO_4	90

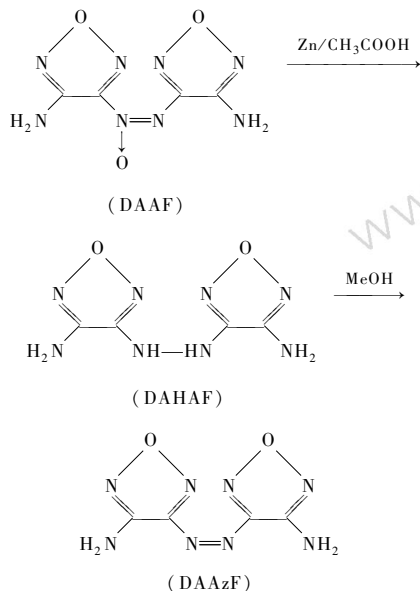
2.3 DAAzF 的合成

DAAzF 的结构类似于 DAAF。DAAzF 的制备有两种方法。方法一^[18]: 用过硫酸铵等单电子氧化剂氧化 DAF, 合成路线见反应式(5), 得到的粗产物为 DAAzF 和 DAAF 的混合物。试验发现反应条件对 DAAzF 的收率有一定的影响。用过硫酸铵作氧化剂, 收率为 52% ~ 67% (摩尔)。当温度在 70 °C 时, 其收率随着反应时间的延长而增加, 收率可从 61% ~ 64% (摩尔) 增加到 65% ~ 68% (摩尔)。降低 10% ~ 20% 过硫酸铵用量, 则收率下降到 54% ~ 60% (摩尔)。若用过硫酸钠代替过硫酸铵, 可以使收率提高到 82%。



方法二^[17,19]: 在甲醇溶剂中, 用锌粉还原 DAAF 得中间体 3, 3'-二氨基-4, 4'-氢化偶氮呋咱 (DAHAF), 然后再向反应液中通空气使其氧化为 DAAzF。中间体 DAHAF 可以用重结晶方法精制, 它本身也是一种含能材料, 可用作推进剂。合成路线见反应式(6)。DAAzF 样品的精制方法有三种, 一是将 DAAzF 粗产物用水煮沸, 水可溶解大部分 DAAF, 最终

得到较纯的 DAAzF; 第二种是用四氢呋喃萃取, 蒸发掉溶剂得到很纯的 DAAzF; 第三种是我们通过实验发现的, 在常温下先用 DMSO/水直接洗涤粗产物, 然后用甲醇洗涤, 可得到纯 DAAzF。后两种方法更佳, DAAzF 的纯度大于 99%。



3 DAAzF 和 DAAF 的性能研究

纯 DAAF 为橙黄色粉末, 晶体密度 $1.747 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 $250 \text{ }^\circ\text{C}$, 热分解峰温 $252 \text{ }^\circ\text{C}$, 生成热 $+443 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 爆速 $8.02 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 29.9 GPa ($1.69 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。DAAzF 为橙红色粉末, 晶体密度 $1.728 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 $315 \text{ }^\circ\text{C}$, 热分解峰温 $315 \text{ }^\circ\text{C}$, 生成热为 $+536 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 爆速 $7.6 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 26.2 GPa ($1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。DAAF 和 DAAzF 的落锤撞击感度都大于 320 cm , 火花感度大于 0.36 J , 摩擦感度大于

36 kg (BAM)。详细参数见表 2^[16,20,21]。

从表中的 DSC 数据可知, DAAF 和 DAAzF 都表现出良好的热安定性。DAAzF 的熔点和热分解温度高于 DAAF, 与 HNS 和 TATB 相当, 可用做耐热炸药。在真空安定性实验中, DAAF 的真空安定性较好, 而 DAAzF 真空安定性较差, 其放气量大于 $5 \text{ ml} \cdot \text{g}^{-1}$, 不能单独用作推进剂组分。在安全性方面, DAAzF 和 DAAF 的落锤撞击感度与 TATB 相近, 钝感于 HNS, 同时它们对火花和摩擦刺激钝感。DAAzF 和 DAAF 的爆轰性能与 TATB 相当, 但优于 HNS。两者的临界直径小于 3 mm , 而对撞击钝感的传统炸药的临界直径都比较大。

据文献报道^[19], LANL 对 DAAF/Kel-F 800 (95/5 (vol.)), ρ 为 $1.691 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 样品用标准圆筒 (筒管内径为 1 英寸, 内衬铜壁厚为 0.1 英寸) 进行了圆筒实验, 测得其比动能 E_{10} 为 $1.22 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$, 介于炸药 PBX 9502 (TATB/Kel-F 800: 95/5) ($1.04 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) 和 PBX 9501 (HMX/粘结剂: 95/5) ($1.58 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) 之间。另外, 对 DAAF/Kel-F 800 炸药配方进行冲击波引爆试验 (楔形试验), 获得了起始冲击压力与到达爆轰距离的关系方程:

$$\log p = 1.0524 - 0.4762 \log x$$

PBX 9501 起始冲击压力与到达爆轰距离的关系方程:

$$\log p = 1.0999 - 0.5878 \log x (\rho = 1.833 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3})$$

两个方程相似, 因此, DAAF 的冲击波感度与 HMX 相似。DAAF 的这种对撞击钝感而又对冲击波较敏感的特性不同于传统炸药感度与性能的对对应关系。

表 2 几种猛炸药的性能参数^[16,20,21]

Table 2 Properties of several high explosives

testing item	DAAzF	DAAF	HNS	TATB	
physical parameters	crystal density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.728	1.747	1.74	1.938
	melting point/ $^\circ\text{C}$	315	250	315	330
detonation parameters	$D/\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$7.6(1.65)^{1)}$	$8.02(1.69)$	$6.80(1.60)$	$7.66(1.847)$
	p_{CJ}/GPa	$26.2(1.65)$	$29.9(1.69)$	$20.0(1.60)$	$25.9(1.847)$
	critical diameter/mm	<3	<3	~0.5	~9
safety testing	H_{50}/cm , (2.5 kg, type 12)	>320	>320	54	>320
	spark sensitivity/J	>0.36	>0.36		
	friction sensitivity/kg(BAM ²⁾)	>36	>36		
thermal properties	DSC onset/ $^\circ\text{C}$, ($2 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$)	315	252	315	>325
	VST($\text{ml} \cdot \text{g}^{-1}/100 \text{ }^\circ\text{C}/48 \text{ h}$)	5.87	0.69	0.03	0.02
	$\Delta H_f/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	+536	+443	+78.2	-154.2

Note: 1) The data in the brackets are density. 2) BAM, German Bundesanstalt for Materialprüfung Apparatus.

4 结束语

目前,关于 DAAF 和 DAAzF 两个化合物的应用研究还很少。主要是用它们来代替 HNS,与 TATB 组成混合炸药以提高炸药爆轰性能,降低其临界直径而又不牺牲其撞击感度和热安定性。美国能源部已研制了 TATB/DAAzF(50/50,wt.%)的炸药配方^[17],目的是为了取代 TATB/HNS 配方,以改善其爆轰性能和安全性能等方面的缺点。由于 DAAF 和 DAAzF 对撞击、火花和摩擦等刺激钝感,预计在将来钝感炸药研制中会起重要的作用。

参考文献:

- [1] Coburn M D. Picrylamino-substituted heterocycles: II furazan [J]. *J. Heterocycl. Chem.*, 1968, 5(1): 83 - 87.
- [2] 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 [A]. 30th International Annual Conference of ICT [C], June 29 ~ July 2, 1999. 58.
- [3] Batog L V, Rozhkov V Y, Konstantinova L S, et al. Triazolyl-1, 2, 5-oxadiazoles: A new class of energetic compounds [A]. 30th International Annual Conference of ICT [C], June 29 ~ July 2, 1999. 57.
- [4] Löbbecke Pfeil A, Krause H. Thermal analysis of different nitrofuroxans [A]. 30th International Annual Conference of ICT [C], June 29 ~ July 2, 1999. 116/1 - 12.
- [5] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32(2): 371 - 384.
- [6] Sheremeteev A B. 3,3-Bis(1-fluoro-1,1-dinitromethyl) difurazanylether [A]. 29th International Annual Conference of ICT [C], June 30 ~ July 3, 1998. 58/1 - 6.
- [7] Sheremeteev A B, Kulagina V O. Zero-hydrogen furazan macrocycles with oxy- and azo-bridges [J]. *J. Org. Chem.*, 1996, 61(5): 1510 - 1511.
- [8] Matyushin Y N, Pepekin V I, Lebedev V P, et al. Thermal chemical properties and quantum; Chemical parameters of benzotrifurazan and its N-oxides [A]. 30th International Annual Conference of ICT [C], June 29 ~ July 2, 1999. 77/1 - 9.
- [9] Pearce G A, Jr, Pflaum R T. Interaction of metal ions with amidoximes [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1959, 81: 6505.
- [10] Ungnade H E, Kissinger L W, Narath A, et al. The structure of amidoxime - II. Oxamidoxime [J]. *J. Org. Chem.*, 1963, 28(1): 134 - 136.
- [11] Ungnade H E, Kissinger L W. Nitration of chloroglyoximes chlorofuroxans and other nitration products [J]. *Tetrahedron*, 1963, 19(1): 143 - 154.
- [12] Park P J, Stern A G, Willer R L. A convenient laboratory preparation of cyanogen [J]. *Synth. Commun.*, 1990, 20(18): 2901 - 2906.
- [13] Ungnade H E, Fritz G, Kissinger L W. Structure and physical properties of glyoximes [J]. *Tetrahedron*, 1963, 19(1): 235 - 248.
- [14] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1995, 32(6): 1405 - 1407.
- [15] Zelenin A K, Trudell M L. A two-step synthesis of diaminofurazan and synthesis of N-monoarylmethyl and N,N'-diarylmethyl derivatives [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1997, 34(4): 1057 - 1060.
- [16] Solodyuk G D, Bolydrev M D, Gidaspov B V, et al. Oxidation of 3,4-diaminofurazan by some peroxide reagents [J]. *Zh. Org. Khim.*, 1981, 17(4): 861 - 865.
- [17] Michael A Hiskey, David E Chavez, Robert L Bishop, et al. Use of 3, 3'-diamino-4,4'-azoxyfuran and 3, 3'-diamino-4,4'-azofuran as insensitive high explosive materials [P]. USP 6358339, 2002.
- [18] Gunasekaran A, Trudell M L, Boyer J H. Dense energetic compounds of C, H, O and N atoms. IV: nitro- and azido-furazan derivatives [J]. *Heteroatom Chemistry*, 1994, 5(5/6): 441 - 446.
- [19] David E Chavez, Larry Hill, Michael A Hiskey. Preparation and explosive properties of azo- and azoxy-furazans [J]. *J. Energet. Mater.*, 2000, 18(2 & 3): 219 - 236.
- [20] Cannizzo L F, Hamilton R S, Highsmith T K, et al. Furazan-based energetic ingredients [R]. ADA405840/XAB.
- [21] Dobratz B M, Crawford P C, 著. 化学炸药及炸药模拟材料性能 [M]. 陈颂汾, 译. 绵阳: 中国工程物理研究院化工材料研究所, 2003.

Progress in Diaminoazofurazan and Diaminoazoxyfurazan

LI Hong-zhen, HUANG Ming, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan, LI Jin-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Diaminoazofurazan (DAAzF) and diaminoazoxyfurazan (DAAF) have merits including good heat-resistant property, high heat of formation, low sensitivity, small critical diameter and good detonation performance. The synthetic procedure, physical-chemical property, detonation performance, sensitivity as well as thermal stability of both DAAF and DAAzF are reviewed. In addition, effects of technological process and synthesis scale on the yield are discussed. It is found that DAAzF and DAAF are promising in insensitive explosive applications.

Key words: organic chemistry; high nitrogen furazan; insensitive explosive; DAAF; DAAzF; synthesis; property; review