

文章编号:1006-9941(2009)01-0011-03

TOATF 制备及性能研究

李伟文¹, 李战雄¹, 王万军²

(1. 苏州大学纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021; 2. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要:以 3,4-二氨基呋咱为原料,以四醋酸铅为氧化剂氧化得到呋咱基大环化合物 3,4:7,8:11,12:15,16-四呋咱-1,2,5,6,9,10,13,14-八氮杂环十六-1,3,5,7,9,11,13,15-辛烯(TATF)。进一步以强氧化剂氧化 TATF 可得到 3,4:7,8:11,12:15,16-四呋咱-1,2,5,6,9,10,13,14-八氮杂环十六-1,3,5,7,9,11,13,15-辛烯-1,5,9,11-四氧(TOATF)。合成总收率达 35.3%。以核磁、傅立叶红外、质谱和元素分析鉴定了目标化合物的结构。以热失重法研究了 TOATF 的热稳定性,并由 DSC 法初步研究了 TOATF 与 RDX、HMX 的相容性。结果表明,TOATF 热稳定性良好,与 RDX 相容好。

关键词:有机化学;合成;呋咱;大环化合物;性能
中图分类号:TJ55; O62

文献标识码:A

1 引言

呋咱含能衍生物研究始于 20 世纪 80 年代,俄罗斯科学院柴林斯基研究所最先开始研究^[1-2],他们以 3,4-二氨基呋咱(DAF)为原料合成了一系列呋咱含能衍生物,包括单呋咱环衍生物、稠环呋咱衍生物、链状呋咱衍生物以及大环呋咱衍生物。研究表明,以呋咱环为基本单元,通过多种化学反应可衍生出一系列结构和性能不同的含能化合物新品种。正因如此,美国 and 法国等国随后也对呋咱含能衍生物展开了研究^[3-4],如美国合成出了性能优越的稠环呋咱衍生物 N-亚甲撑双(3-呋咱三唑基-4-硝基呋咱)(代号 MNOTO),法国则将 DAAF 等钝感炸药应用于推进剂配方并申请了专利。我国在这方面也开展了大量研究工作^[5-11],并得到了一系列能量特性优良的呋咱衍生物。

在众多的呋咱含能衍生物中,含有四个(或以上)呋咱环的大环衍生物具有一般含能化合物所不可比拟的超高标准生成焓。作者所在课题组曾经研究了 3,4-二氨基呋咱(DAF)的放大制备工艺,并在此基础上合成出两种大环呋咱化合物 3,4:7,8:11,12:15,16-四呋咱-1,2,5,6,9,10,13,14-八氮杂环十六-1,3,5,7,9,11,13,15-辛烯(TATF)和 3,4:7,8:11,12:15,16-四呋咱-1,2,5,6,9,10,13,14-八氮杂环十六-1,3,5,7,9,11,13,15-

辛烯-1,9-二氧(DOATF)^[11]。其中,TATF 的熔点 $T_{m.p.}$ 为 210 °C, ρ 为 1.80 g·cm⁻³, ΔH_f^0 为 4564.4 kJ·kg⁻¹。虽然其能量密度低于 CL-20,但由于具有超高标准生成焓而倍受人们关注。

以氧化偶氮基桥连的大环呋咱化合物 3,4:7,8:11,12:15,16-四呋咱-1,2,5,6,9,10,13,14-八氮杂环十六-1,3,5,7,9,11,13,15-辛烯-1,5,9,11-四氧(TOATF)由于含能基团更密集,密度比 TATF 更高,分子结构中增加了“氧”,有利于改善氧平衡,而其标准生成焓和 TATF 相当。所以与 TATF 和 DOATF 相比,TOATF 可望提供更好的爆轰性能。

据俄罗斯报道^[2],TOATF 的密度高达 1.94 g·cm⁻³,但关于该化合物的合成工艺未见具体报道。本研究在合成大环呋咱化合物 TATF 的基础上,以强氧化剂进一步氧化 TATF 得到 TOATF,并研究了 TOATF 的性能。

2 实验部分

2.1 原材料

实验所用原材料主要有 3,4-二氨基呋咱,自制;四醋酸铅,自制;乙腈和正己烷,分析纯,中国医药(集团)上海化学试剂公司;过硫酸铵,分析纯,中国上海试剂总厂;硫酸,分析纯,天津市化学试剂一厂。

2.2 所用仪器

FT-IR 由 Nicolet-510P 傅立叶红外光谱仪测定;NMR 以瑞士 BRUKER 产 DPX-400 核磁仪记录,TMS 为内标;质谱由 HP5989A 低分辨质谱仪测定;DSC 采用美国 PE 公司 Diamond5700 型差动热分析仪测试;热失重分析采用美国 T A 公司 Q5000 型热失重分析仪。

收稿日期:2008-07-17;修回日期:2008-11-14

基金项目:国防科工委民口配套科研计划“十五”第二批重点项目(MKPT-2004-31ZD)

作者简介:李伟文(1968-),女,硕士研究生。

通讯联系人:李战雄(1970-),男,博士,副教授。

e-mail: lizhanxiong@suda.edu.cn

2.3 TATF 的制备

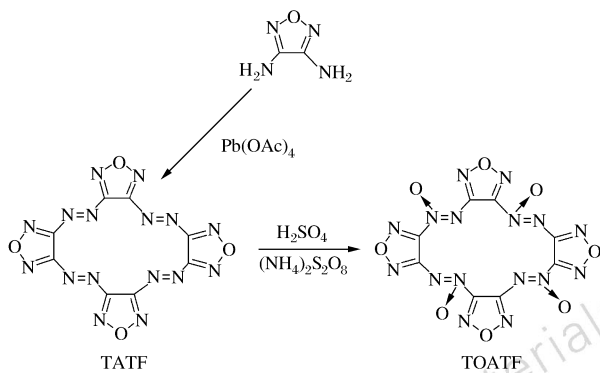
以四醋酸铅 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 作为氧化剂,乙腈作溶剂,氧化 DAF,利用 $-\text{N}=\text{N}-$ 将四个呋咱环桥连形成大环化合物 TATF。

反应时,先将 7.0 g (15.8 mmol) 四醋酸铅溶解于 30 mL 乙腈中,搅拌,加入 0.5 g (5 mmol) DAF。加完后,再继续搅拌 2 h。反应结束后,过滤,除去不溶物,收集滤液。用薄膜旋转蒸发仪除去乙腈,得红色油状粗产物。经水洗、萃取、干燥,蒸除氯仿,最后以柱层析分离(氯仿:正己烷 = 3:1)得到产物 TATF 0.28 g,产率 58%。

^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 150.2。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 1620, 1012 (呋咱环)。MS (EI): m/z 44 (N_2O), 52 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, 100%), 68 (呋咱环), 384 (M^+ , 7.5%)。元素分析(%): $\text{C}_8\text{N}_{16}\text{O}_4$ 计算值(实测值): C 25.0(24.80), N 58.3(57.96)。

2.4 TAOTF 合成

用硫酸和过硫酸铵为氧化剂,以 TATF 为原料,进一步将 TATF 分子结构的 $-\text{N}=\text{N}-$ 氧化成 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$,得到高能量密度化合物 TOATF (见 Scheme 1)。



Scheme 1

冰盐水冷却下,在三颈瓶中依次加入硫酸 12.0 mL 和过硫酸铵 10.0 g 和 1.0 g TATF (2.6 mmol)。控制加料温度低于 $0 \sim 2^\circ\text{C}$ 。加完后于室温下搅拌反应 4 h。反应液由红色渐变成黄色,用 TLC 跟踪,检测反应,无原料点后表明反应结束。过滤得到淡黄色固体产物,以甲醇重结晶得到 TOATF 0.71 g,产率为 61.0%。

^{13}C NMR (DMSO- d_6): δ 149.9, 155.8。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 1617, 1030 (呋咱环)。MS (EI): m/z 30 (NO , 100%), 52 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 68 (呋咱环)。MS (FAB): m/z 448 (M^+ , 19.6%)。元素分析(%):

$\text{C}_8\text{N}_{16}\text{O}_8$ 计算值(实测值): C 21.43 (21.42), N 50.00 (49.71)。

2.5 TOATF 性能研究

TOATF 的熔点为 $230 \sim 232^\circ\text{C}$ (文献值为 $234 \sim 235^\circ\text{C}$ [2]), 其密度高达 $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。表 1 比较了 DOATF、TATF 和 TOATF 的基本性能。

表 1 TATF、DOATF 和 TOATF 的性能比较

Table 1 The properties of TATF, DOATF and TOATF

explosive	$T_{m.p.}/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f^0/\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
TATF ^[11]	210	1.80	4526.0
DOATF ^[11]	93	1.75	4144.2
TOATF	230-232	1.94	3324.0

利用热重分析(TG)研究了 TOATF 的热稳定性。结果表明,TOATF 在加热至 232.23°C 时失重 5%,快速失重于 302.37°C 发生。TATF 最大失重速率峰出现在 187°C , DOATF 的最大失重速率峰出现在 101°C , 故 TOATF 的热稳定性优于 TATF 和 DOATF。

为研究目标化合物 TOATF 在改性双基推进剂中应用的可能性,采用 DSC 初步研究了 TOATF 与 RDX、HMX 相容性^[12]。实验时,升温速率 $10^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,混合炸药为 1:1 (重量),药量 3 mg。图 1 和表 2 分别给出了热分析曲线,以及 TOATF、RDX、HMX 及各混合组分的热分析数据。

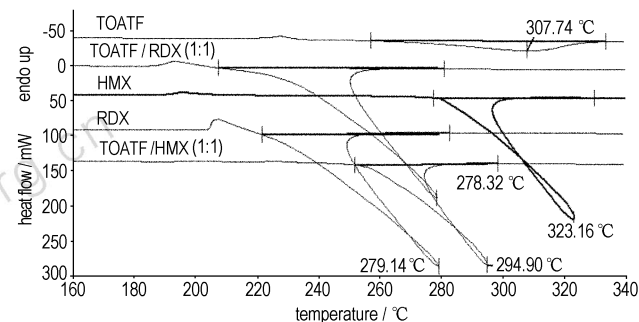


图 1 TOATF 与 RDX、HMX 及混合组分的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of TOATF, RDX, HMX and their blends

表 2 TOATF 与 RDX, HMX 相容性

Table 2 Compatibility of TOATF with RDX and HMX

sample	endothermic peak/ $^\circ\text{C}$	exothermic peak/ $^\circ\text{C}$	$\Delta T/^\circ\text{C}$
RDX	209.20	279.14	-
HMX	191.20	323.16	-
TOATF	227.55	307.74	-
TOATF/RDX	192.00	278.32	0.8
TOATF/HMX	230.0	294.90	12.8

按照混合炸药的分解热峰与相对不稳定组分的分解热峰温度差 (ΔT) 来判断混合炸药中组分的相

容性,如果 ΔT 小于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$,则两组分相容,双组分体系安全^[13]。从测试结果可知,TOATF 与 RDX 和 HMX 相容,与 RDX 的相容性比 HMX 好。

3 结 论

以四醋酸铅 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 为氧化剂氧化 DAF 得到大环化合物 TATF,进一步以强氧化剂硫酸/过硫酸铵氧化 TATF 时,氧化反应发生在 TATF 的偶氮桥上,由此得到以氧化偶氮桥连的大环呋唑化合物 TOATF。合成总收率达到 35.3%。TOATF 的密度达 $1.94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,是一种具有高标准生成焓的高能量密度化合物。

热分析研究表明,TOATF 加热至 $302.37\text{ }^{\circ}\text{C}$ 才发生快速失重,表明其热稳定性良好。利用热分析方法初步研究了炸药混合组分 (TOATF/RDX 以 1 : 1 混合) 的相容性,表明 TOATF 与 RDX 和 HMX 均相容,但与前者的相容性更好。

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B, Kharitonova O V, Melnikova T M, et al. Synthesis of symmetrical difurazanyl ethers[J]. *Mendeleev Communication*, 1996: 141 - 143.
- [2] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V, et al. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [C] // Proc. Twenty-second International Pyrotechnics Seminar, July 15 - 19, USA: Colorado, 1996: 377 - 388.
- [3] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofutazan: Useful precursors for the synthesis of density energetic materials[J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32: 1405 - 1407.
- [4] Willer R L, Moore D W. Synthesis and chemistry of some furazano- and furoxano-[3, 4-b]piperazines[J]. *J Org Chem*, 1985, 50: 5123 - 5127.
- [5] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高密度材料 3,4-二硝基呋唑基氧化呋唑性能及应用研究[J]. *兵工学报*, 2004, 25(2): 155 - 158.
- [6] HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(2): 155 - 158.
- [7] 周彦水, 张志中, 李建康, 等. 3,4-双(3'-氨基呋唑基)氧化呋唑的合成及性能[C] // 2005 年火炸药学术研讨会论文集. 长沙, 2005: 5 - 8.
- [8] 李洪珍, 黄明, 李金山, 等. 3-叠氮-4-氨基呋唑的合成及其晶体结构[J]. *合成化学*, 2007, 15(6): 710 - 713.
- [9] LI Hong-zhen, HUANG Ming, LI Jin-shan, et al. Synthesis and crystal structure of 3-azido-4-aminofurazan [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2007, 15(6): 710 - 713.
- [10] LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis and crystal structure of 5,5'-bis(azidomethyl)-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazole) [J]. *Chemical Journal on Internet*, 2001, 3: 13.
- [11] LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis of two furazano azides [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2001, 10(3): 322 - 324.
- [12] 李战雄, 唐松青, 刘金涛, 等. 3,4-二氨基呋唑 500 克级合成[J]. *含能材料*, 2002, 10(2): 72 - 73.
- [13] LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, et al. Synthesis of 3,4-diaminofurazan by 500 gram scale [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 72 - 73.
- [14] 李战雄, 唐松青, 王万军. 大环呋唑化合物 TATF 与 DOATF 合成与性能研究[J]. *含能材料*, 2007, 15(1): 6 - 8.
- [15] LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, WANG Wan-jun. Synthesis and property of TATF and DOATF [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 6 - 8.
- [16] 牛福水, 欧育湘, 陈博仁. 乙酸-2,2,4-三硝基-4-氮杂-1-戊醇酯的合成及性能研究[J]. *含能材料*, 1997, 5(4): 140 - 143.
- [17] NIU Fu-shui, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis and property of 2,2,4-trinitro-4-aza-1-pentyl acetate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(4): 140 - 143.
- [18] 胡丽爱, 劳允亮, 孙艳峰. 相容性判据与动力学参数研究[J]. *火工品*, 1995(1): 25 - 29.
- [19] HU Li-ai, LAO Yun-liang, SUN Yan-feng. A study of criterion of compatibility and kinetic parameters [J]. *Initiating Explosive Devices*, 1995(1): 25 - 29.

Preparation and Properties of TOATF

LI Wei-wen¹, LI Zhan-xiong¹, WANG Wan-jun²

(1. College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China;

2. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China)

Abstract: Using 3,4-diaminofurazan (DAF) as starting materials, and lead tetracetate as oxidation reagent, macrocyclic compound of 3,4:7,8:11,12:15,16-tetrafurazano-1,2,5,6,9,10,13,14-octaazacyclohexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaene (TATF) was obtained as intermediate. The 3,4:7,8:11,12:15,16-tetrafurazano-1,2,5,6,9,10,13,14-octaazacyclohexadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaene-1,5,9,11-tetraoxide (TOATF) was synthesized followed by oxidation reaction using Caro's acid as oxidation reagent. The total yield is 35.3%. The structure of macrocyclic compounds was identified by NMR, FT-IR, MS and elemental analysis. TOATF was identified to be thermal stable by TG technique. The compatibility of TOATF with RDX and HMX was studied using DSC method, and the result show that TOATF is compatible with RDX.

Key words: organic chemistry; synthesis; furazan; macrocyclic compound; property