

文章编号: 1006-9941(2017)10-0838-05

高纯 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF)的合成工艺

王小旭¹, 张勇², 黄明², 陈明龙¹, 孟俞富¹, 索志荣¹, 杨海君¹, 李鸿波¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 以乙二醛和盐酸羟胺为原料, 经一步法合成中间体 3,4-二氨基呋咱(DAF), 收率 48.0%, 纯度 99.8%。在 NaHCO₃ 溶液缓冲体系中, DAF 经过硫酸氢钾(KHSO₅ · 0.5KHSO₄ · 0.5K₂SO₄) 氧化制得 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF), 采用 IR、¹H NMR、MS 等对其结构进行确证, 通过高效液相色谱的面积归一化法测定产品纯度并定性、定量分析产品中所含杂质。考查了氧化反应中反应物投料比、反应时间与温度对收率的影响, 获得最佳合成工艺为: $n(\text{DAF}) : n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4) = 1 : 6 : 4$, 反应时间 5 h, 反应温度 20 ~ 25 °C, 粗品收率为 84.1%, 纯度 98.2%。粗品 DAOAF 经 HPLC 分析确定杂质为 DAF、副产物 DAAF 和 ANF。粗品于 95 °C 经 DMF 重结晶可有效除去杂质, 从而制得高纯 DAOAF (纯度 99.6%), 总回收率为 86.6%。

关键词: 3,4-二氨基呋咱(DAF); 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF); 合成

中图分类号: TJ55; TQ564; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.008

1 引言

呋咱环是氮氧五元杂环, 又称噁二唑环, 含有较多的碳氮键和氮氧键, 具有高的正生成焓, 含有活性氧; 因其芳香性, 具有较高的热稳定性和安定性及较低的感受度^[1]。在呋咱环上引入不同基团如氨基、硝基、偶氮基等可能会提高物质的能量密度和爆炸性能。

自 1968 年 Coburn^[2] 首次合成 3,4-二氨基呋咱(DAF) 以来, 已衍生出众多呋咱含能化合物^[3-6], 成为含能材料研究的热点之一。DAF 可经多种氧化剂氧化制得 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF)。DAOAF 是一种含能化合物, 其能量密度大(密度为 1.685 g · cm⁻³, 爆速 7930 m · s⁻¹, 爆压 30.6 GPa), 正生成焓高(+443 kJ · mol⁻¹), 热稳定性好(热分解温度 260 °C), 不仅具有耐热炸药六硝基芪优良的耐热性, 而且爆轰性能优于六硝基芪; 特性落高大于

320 cm(2.5 kg 落锤), 对静电火花和摩擦的刺激不敏感^[7-8], 有望成为新型冲击片雷管用始发药。目前, 国内外对 DAOAF 的研究主要集中在新合成方法、配方研制、性能测试上, 尚无用于制备标准物质的高纯 DAOAF 的合成工艺报道。

DAOAF 的合成工艺主要有两种: (1) 以适宜的氧化剂, 如 Oxone^[9]、H₂O₂/H₂SO₄^[10]、H₂O₂/HNO₃-H₂SO₄^[11] 等氧化 DAF 合成 DAOAF, 其中以 H₂O₂/HNO₃-H₂SO₄ 为氧化剂时, DAOAF 产率为 96.8%, 纯度为 99.2%, 但反应时间较长(20 h), 且易产生大量酸性废液, 不适于工艺放大。(2) 以 DAF 为原料, 先在甲酸溶液中甲酰化得到中间体 3-氨基-4-甲酰氨基呋咱和 3,4-二甲酰氨基呋咱, 再经 H₂O₂ 氧化得 DAOAF^[12], 工艺存在反应步骤多、时间长和成本高等问题。前期本课题组以 H₂O₂/浓 H₂SO₄^[10] 为氧化体系所得 DAOAF 粗品, 纯度低(92%), 反应时间长(22 h), 效果并不理想。黄明等^[13] 以乙二醛和盐酸羟胺为原料合成关键中间体 DAF, 一步法收率最高为 43%, 本研究在此基础上进一步优化 DAF 的合成工艺, 获得较佳的工艺条件; 同时还着重优化了过硫酸氢钾氧化 DAF 制备 DAOAF 的工艺条件, 并利用 HPLC 法测定产品中杂质的种类与含量, 粗品经简单后处理可成功制得高纯 DAOAF。

收稿日期: 2017-04-17; 修回日期: 2017-05-27

基金项目: 中国国防科工局技术基础项目(JSJL2015212A-001); 四川省学术和技术带头人培养资金(2015 年); 西南科技大学研究生创新基金资助(17ycx003)

作者简介: 王小旭(1993-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成。e-mail: jupiterxiaoxu@foxmail.com

通信联系人: 李鸿波(1973-), 男, 教授, 主要从事有机合成、含能材料领域的研究工作。e-mail: li-honggg@163.com

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

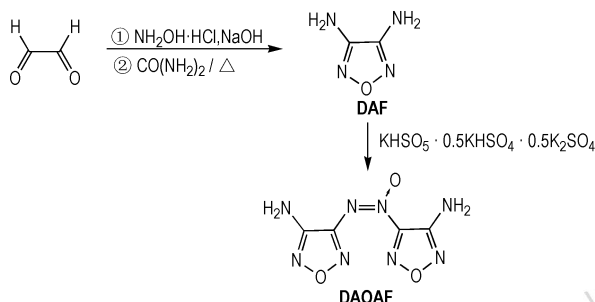
3-氨基-4-硝基呋啉(ANF)、3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋啉(DAAF)等标准品(自制,纯度大于99%,满足色谱分析要求);乙二醛(40%)、盐酸羟胺、尿素、氢氧化钠、碳酸氢钠、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)等试剂均为分析纯,购于成都市科龙化工试剂厂;过硫酸氢钾(42%~46%)为分析纯,购于上海麦克林生化科技有限公司。

WRS-2 微机熔点仪,上海申光仪器仪表有限公司;AV 600 型(600 MHz)超导核磁共振波谱仪,瑞士 Bruker 公司;Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国 Nicolet 公司;Varian 325-LC-MS 质谱仪,美国 Agilent 公司;Zorbax SB-C18 柱,美国 Agilent 公司;Ultimate3000DGLC 双三元、二维液相色谱仪,美国 Thermo Fisher Scientific 公司。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

以乙二醛和盐酸羟胺为原料,一步法合成中间体 DAF。DAF 在 NaHCO_3 溶液缓冲体系中经过过硫酸氢钾氧化,最终生成 DAOAF。合成路线见 Scheme 1。



2.2.2 DAF 的合成

将装有搅拌和温度计的 2 L 三口烧瓶置于冰浴中。取 115 mL(1.0 mol)乙二醛(40%)加入到三口烧瓶中,开启搅拌,加入 500 mL 水,再加入 450 g(6.5 mol)固体盐酸羟胺,搅拌溶解。冰浴搅拌下,将 280 g(7.0 mol)氢氧化钠溶于 600 mL 水的溶液于 6 h 内缓慢滴加至三口烧瓶中($T < 15\text{ }^\circ\text{C}$)。滴毕,缓慢升温至 $102\sim 108\text{ }^\circ\text{C}$,回流反应 6 h。 $80\text{ }^\circ\text{C}$ 下减压蒸馏出约 350 mL 溶剂,反应液中加入 350 g(5.8 mol)尿素,升温至 $105\text{ }^\circ\text{C}$ 进行回流反应 22 h。冷却后置于冰箱中冷藏,析出白色针状结晶。抽滤、水洗、真空干燥得白色针状晶体

48.0 g,收率 48.0%。纯度 99.8% (HPLC 归一化法)。m. p. $181.7\sim 183.0\text{ }^\circ\text{C}$ 。

$^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): 5.8; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3430, 3324 ($-\text{NH}_2$), 1480, 1392 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$); MS (APCI) m/z : 101.0 [$\text{M}+\text{H}$] $^+$ 。

2.2.3 高纯 DAOAF 的合成

将 100 g(1.0 mol)新制得的 DAF, 252 g(3.0 mol)碳酸氢钠, 6 L 水加入 10 L 反应瓶中,搅拌并将体系温度稳定在 $20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 。待 DAF 溶解后,于 1 h 内分三批次加入 615 g(2.0 mol)过硫酸氢钾,体系变黄。加毕恒温继续搅拌反应 2 h。反应液中再加入 252 g 碳酸氢钠,于 1 h 内分三批次加入 615 g 过硫酸氢钾,控制温度 $20\sim 25\text{ }^\circ\text{C}$ 搅拌反应 3 h。静置、抽滤、水洗、真空干燥得橙黄色粉末 89.1 g,收率 84.1%,纯度 98.22% (HPLC 归一化法)。

取 50.0 g 粗品 DAOAF 于 $95\text{ }^\circ\text{C}$ 经 DMF(约 150 mL)重结晶。冷却、抽滤、乙醇充分洗涤、真空干燥得橙黄色粉末 43.3 g,回收率 86.6%,纯度 99.6% (HPLC 归一化法)。m. p. $248.7\sim 249.4\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ ($\text{DMSO}-d_6$): 6.97, 6.71; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3431, 3341, 3272, 3219 ($-\text{NH}_2$), 1477, 1410 ($\text{C}=\text{N}-\text{O}$), 1026 ($\text{N}-\text{O}$); MS (ESI) m/z : 211.1 [$\text{M}-\text{H}$] $^-$ 。

3 结果与讨论

3.1 DAOAF 中杂质表征及纯度分析

采用 HPLC(面积归一化法)测定产品纯度^[14],并分析产品中杂质。DAF、ANF、DAAF、DAOAF 在同一液相色谱条件下分析,结果见图 1。

液相色谱条件: Zorbax SB-C18 (250 mm \times 4.6 mm, 5.0 μm) 柱;流动相为乙腈/水(体积比为 40/60);流速为 $0.8\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$;柱温 $25\text{ }^\circ\text{C}$;检测波长 230 nm;进样体积 10 μL 。

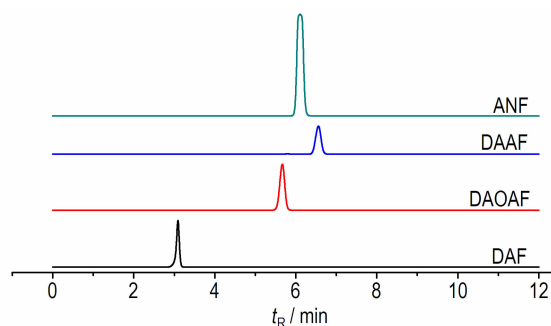


图 1 DAOAF 及杂质的 HPLC 谱图

Fig. 1 HPLC spectra of DAOAF and impurities

粗品 DAOAF 及其重结晶后的 HPLC 谱见图 2。从图 1 和图 2 可知,粗品 DAOAF 中主要杂质为原料 DAF、副产物 ANF 和 DAAF。通过高效液相色谱的面积归一化法测定 DAOAF 纯度及杂质含量,粗品和高纯 DAOAF 及其所含杂质的相对含量分别见表 1、表 2。

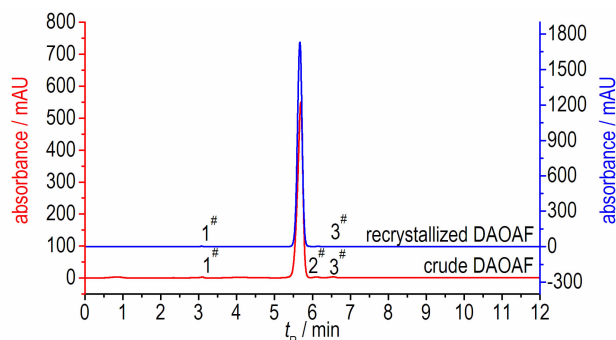


图 2 粗品和重结晶后 DAOAF 的 HPLC 谱图

Fig. 2 HPLC spectra of crude DAOAF and recrystallized DAOAF

表 1 粗品 DAOAF 及其杂质相对含量

Table 1 Relative content of crude DAOAF and its impurities

compound	retention time/min	peak area/%
DAOAF	5.70	98.22
DAF(1#)	3.09	0.28
ANF(2#)	6.14	0.62
DAAF(3#)	6.56	0.88

表 2 高纯 DAOAF 及其杂质相对含量

Table 2 Relative content of high-purity DAOAF and its impurities

compound	retention time/min	peak area/%
DAOAF	5.70	99.6
DAF(1#)	3.09	0.1
DAAF(3#)	6.56	0.3

从图 2 和表 2 中看出,粗品 DAOAF 于 95 °C 经 DMF 重结晶后,可完全除尽杂质 ANF,同时有效减少杂质 DAF 和 DAAF 的含量,从而制得高纯 DAOAF (纯度 99.6%)。

3.2 DAOAF 收率的影响因素

过硫酸氢钾氧化 DAF 生成 DAOAF 的过程中,NaHCO₃ 和过硫酸氢钾的投量都会对反应收率造成影响,同时反应时间和温度对收率也有较大的影响。本实验着重考查了反应物投料比、反应时间和温度对 DAOAF 收率的影响。

3.2.1 反应物投料比的影响

室温,反应时间为 5 h,反应物 DAF、NaHCO₃ 与过硫酸氢钾的投料比对 DAOAF 收率的影响见表 3。由表 3 可知,当反应物摩尔比 $n(\text{DAF}) : n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4) = 1 : 6 : 5$ 时,DAOAF 收率最佳(84.8%),考虑到过硫酸氢钾使用成本因素,选用 $n(\text{DAF}) : n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4) = 1 : 6 : 4$ 为宜(收率 84.1%)。

表 3 反应物摩尔比对 DAOAF 收率的影响

Table 3 Effect of reactant molar ratio on the yield of DAOAF

$n(\text{DAF}) : n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4)$	yield/%
1 : 6 : 2	70.4
1 : 6 : 3	76.7
1 : 6 : 4	84.1
1 : 6 : 5	84.8
1 : 6 : 6	81.3
1 : 4 : 4	68.7
1 : 8 : 4	75.4

3.2.2 反应时间的影响

由于 DAF 制备 DAOAF 为氧化反应,氧化剂过硫酸氢钾应分批分量于一定时间内加入,避免副产物生成,故氧化剂加毕后的总反应时间对产品收率的影响需进一步考察。室温,反应物投料比 $n(\text{DAF}) : n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4) = 1 : 6 : 4$ 时,反应时间对 DAOAF 收率的影响见图 3。由图 3 可知,当反应时间 5 h 时,DAOAF 收率最佳(84.1%),若继续延长反应时间,DAOAF 的收率并无明显提升。薄层色谱检测同时表明反应 5 h 后,原料 DAF 反应较完全且副产物少。故反应时间确定为 5 h。

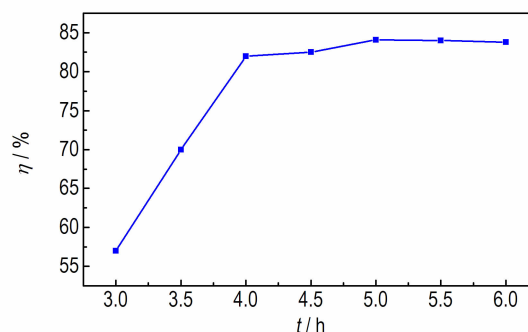


图 3 反应时间对 DAOAF 收率的影响

Fig. 3 Effect of reaction time on the yield of DAOAF

3.2.3 反应温度的影响

反应物摩尔比 $n(\text{DAF}) : n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4) = 1 : 6 : 4$, 反应时间为 5 h 时, 反应温度对 DAOAF 收率的影响见图 4。由图 4 可知, 温度低于 17 °C 时, 反应速率较慢, 原料反应不充分, DAOAF 收率较低(不足 78%); 当温度高于 30 °C 时, 易产生副产物 ANF 和 DAAF, 导致 DAOAF 收率明显下降。因反应过程中体系温度会有轻微变化, 故将反应温度控制在 20 ~ 25 °C 为宜。

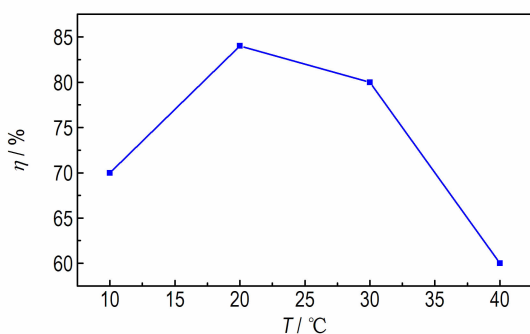


图 4 反应温度对 DAOAF 收率的影响

Fig. 4 Effect of reaction temperature on the yield of DAOAF

4 结论

(1) 以乙二醛和盐酸羟胺为原料经一步法合成中间体 DAF, 收率为 48.0%, 纯度 99.8%。

(2) 在 NaHCO_3 溶液缓冲体系中, DAF 经过硫酸氢钾氧化可制得 DAOAF。优化后的最佳合成工艺为: $n(\text{DAF}) : n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4) = 1 : 6 : 4$, 反应时间 5 h, 反应温度 20 ~ 25 °C。产品收率为 84.1%, 纯度 98.22%。

(3) HPLC 法测定出粗品 DAOAF 主要杂质为原料 DAF、副产物 DAAF 与 ANF。粗品 DAOAF 于 95 °C 经 DMF 重结晶可实现高纯 DAOAF 的制备, 回收率 86.6%, 纯度 99.6%。

参考文献:

[1] Olofson R A, Michelman J S. Furazan[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1965, 30(6): 1854-1859.
 [2] Coburn M D. Picrylamino-substituted heterocycles II Furazans [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1968, 5(1): 83-87.
 [3] Sheremetev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(2): 371-385.

[4] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.
 [5] 张寿忠, 冯晓晶, 朱天兵, 等. 新型含能材料呋唑类化合物的研究进展[J]. *化学推进剂与高分子材料*, 2013, 11(2): 1-5. ZHANG Shou-zhong, FENG Xiao-jing, ZHU Tian-bing, et al. Research progress in novel energetic materials—furazan-based compounds [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(2): 1-5.
 [6] And A B S, Kulagina V O, Ivanova E A. Zero-hydrogen furazan macrocycles with oxy and azo bridges[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61(4): 1510-1511.
 [7] Cannizzo L F, Hamilton R S, Highsmith T K, et al. Furazan-based energetic ingredients[R]. ADA405840/XAB, 1999.
 [8] Sinditskh V, Manh V U, Shelaputina V, et al. Study on thermal decomposition and combustion of insensitive explosives 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan and 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan[C] // Proceedings-2007 International Autumn Seminar on Propellants, Explosives and Pyrotechnics, Xi'an, 2007, 422-428.
 [9] Francois E G, Chavez D E, Sandstrom M M. The development of a new synthesis process for 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(6): 529-534.
 [10] 周群, 王伯周, 张叶高, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑合成工艺的改进及性能[J]. *火炸药学报*, 2013, 36(2): 16-19. ZHOU Qun, WANG Bo-zhou, ZHANG Ye-gao, et al. Improvement on synthesis process and properties of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2013, 36(2): 16-19.
 [11] 刘燕, 安崇伟, 王晶禹. 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑的合成[J]. *合成化学*, 2016, 24(10): 899-902. LIU Yan, AN Chong-wei, WANG Jing-yu. Synthesis of 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2016, 24(10): 899-902.
 [12] 吴敏杰, 陈树森, 金韶华, 等. 一种合成 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑的新方法[J]. *含能材料*, 2013, 21(2): 273-275. WU Min-jie, CHEN Shu-sen, JIN Shao-hua, et al. A new method to synthesize 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 273-275.
 [13] 黄明, 李洪珍, 李金山. 3,4-二氨基呋唑的三种简便合成方法[J]. *含能材料*, 2006, 14(2): 114-115. HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Three methods of synthesizing 3,4-diaminofurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(2): 114-115.
 [14] 何乃珍, 索志荣, 张勇, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑的纯度测定及杂质表征[J]. *含能材料*, 2016, 24(8): 793-797. HE Nai-zhen, SUO Zhi-rong, ZHANG Yong, et al. Determination of 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan characterization of impurities[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(8): 793-797.

Synthesis of High-purity 3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAOAF)

WANG Xiao-xu¹, ZHANG Yong², HUNG Ming², CHEN Ming-long¹, MENG Yu-fu¹, SUO Zhi-rong¹, YANG Hai-jun¹, LI Hong-bo¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010 China;

2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999 China)

Abstract: 3,4-Diaminofurazan (DAF) was synthesized from glyoxal and hydroxylamine by one step with yield of 48.0% and purity of 99.8%. 3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAOAF) was successfully obtained through the reaction of DAF and potassium monopersulfate triple salt ($\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4$) as oxidant in the buffer system of NaHCO_3 solution. Its structure was characterized by IR, ^1H NMR and MS spectra. The purity of DAOAF was determined by HPLC and the impurities contained were also qualitatively and quantitatively analyzed. The optimum synthesis conditions are determined as follows: the molar ratio of $n(\text{DAF}) : n(\text{NaHCO}_3) : n(\text{KHSO}_5 \cdot 0.5\text{KHSO}_4 \cdot 0.5\text{K}_2\text{SO}_4)$ is 1 : 6 : 4 for 5 h at 20–25 °C, the yield and purity of crude product are 84.1% and 98.2%, respectively. The impurities contained in the crude DAOAF are DAF, DAAF and ANF. The impurities can be removed effectively by recrystallizing from DMF at 95 °C, thus producing high-purity DAOAF (99.6%), with a total recovery rate of 86.6%.

Key words: 3,4-diaminofurazan (DAF); 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAOAF); synthesis

CLC number: TJ55; TQ564; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.008

读者·作者·编者

《含能材料》“损伤与点火”征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部