

文章编号: 1006-9941(2015)08-0727-05

二(4-硝氨基呋咱基-3-氧化偶氮基)偶氮呋咱的合成及热性能

胥立文, 郑春梅, 王天易, 夏成波, 魏文杰, 王风云, 雷武, 夏明珠

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以乙二醛为原料, 经过中间体二(4-氨基呋咱基-3-氧化偶氮基)偶氮呋咱(ADAAF), 合成了高能材料二(4-硝氨基呋咱基-3-氧化偶氮基)偶氮呋咱(ADNAAF)。用红外、核磁、质谱等表征了其结构。分析了在溴酸钾和冰乙酸的氧化体系下合成中间体 ADAAF 的影响因素, 确定最佳工艺条件为: 反应温度 50 °C, 反应时间 16 h, 冰乙酸与 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF) 摩尔比为 68:1, 收率为 58.5%。采用差示扫描量热法和热重分析研究了 ADNAAF 和 ADAAF 的热性能。结果表明, ADAAF 的分解温度为 267.18 °C, 热重变化范围 50~500 °C, 共失重 90.91%; ADNAAF 的分解温度为 114.81 °C, 热重变化范围 70~500 °C, 共失重 100%。对 ADNAAF 的爆轰性能进行了理论预测, 爆速, 爆压分别为 9140 m·s⁻¹ 和 38 GPa, 是一种具有潜在应用价值的高能量密度化合物。

关键词: 二(4-氨基呋咱基-3-氧化偶氮基)偶氮呋咱(ADAAF); 二(4-硝氨基呋咱基-3-氧化偶氮基)偶氮呋咱(ADNAAF); 合成; 热性能; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.003

1 引言

高氮含能化合物是含碳和氮的杂环为骨架且氮含量较高(一般大于 20%), 是目前新型含能材料领域研究的重点与热点^[1-2]。呋咱环作为一类高氮含能结构单元被广泛应用于新型含能材料的设计合成中, 可使含能化合物具有高的生成焓和氧平衡^[3]。自 1968 年 Coburu^[4] 首次合成出 3,4-二氨基呋咱(DAF), 其良好的应用前景引起了研究者的关注。在呋咱化合物结构中引入偶氮桥—N=N—或氧化偶氮—N=N(O)—可获得爆轰性能优良, 标准生成焓高, 富含氮氧, 能量密度高, 氮含量高和耐热性能好的目标物^[5]。几十年来, 俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所 Sheremetev 等人^[6-8] 一直致力于呋咱含能化合物的研究。呋咱类高氮含能化合物作为一类新型的含能化合物受到各国的广泛重视。1981 年俄罗斯科学家 Solodyuk G D 首次报道了 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋咱(DAOAF) 的合成^[9]。1996 年 Zelinsky 有机化学研究所报道了 3,4:7,8:11,12:15,16-四呋咱基-1,5,9,13-四偶

氮环十六烷(TATF)及 3,4:7,8:11,12:15,16-四呋咱基-1,5,9,13-四氧化偶氮环十六烷(TOATF)两种大环呋咱化合物的性质^[10]。有文献对二(4-氨基呋咱基-3-氧化偶氮基)偶氮呋咱(ADAAF)爆轰性能进行了理论研究^[11], 该化合物高能基团紧密排列, 分子结构对称, 有较高的密度(1.76 g·cm⁻³)和爆热(6.26 kJ·g⁻¹)。硝氨基具有高能钝感性能^[12], 若能通过硝化反应将氨基转化为硝氨基, 可明显提高化合物的爆轰性能。二(4-硝氨基呋咱基-3-氧化偶氮基)偶氮呋咱(ADNAAF)具有良好的应用前景, 然而国内外尚未见到此化合物的合成研究报道。

本研究选用碳酸氢钠的水溶液为反应介质, 采用过硫酸氢钾复合盐氧化体系对 DAF 进行了氧化研究, 获得了 DAOAF。然后以 DAOAF 为原料, 经过氧化、硝化反应获得了 ADNAAF。利用红外光谱、核磁共振和质谱等表征了各化合物的结构, 采用差示扫描量热法(DSC)和热重分析(TG)对 ADAAF 和 ADNAAF 的热性能进行了研究, 并预估了 ADNAAF 的爆轰性能, 为该类化合物的进一步研究和应用提供了数据支持。

2 实验部分

2.1 主要试剂与仪器

盐酸羟胺、尿素、乙二醛(aq. 40%)、氢氧化钠、

收稿日期: 2014-07-07; 修回日期: 2014-09-05

作者简介: 胥立文(1990-), 男, 硕士, 主要从事含能材料的合成研究。

e-mail: xuliwen215@163.com

通信联系人: 夏明珠(1968-), 女, 副研究员。

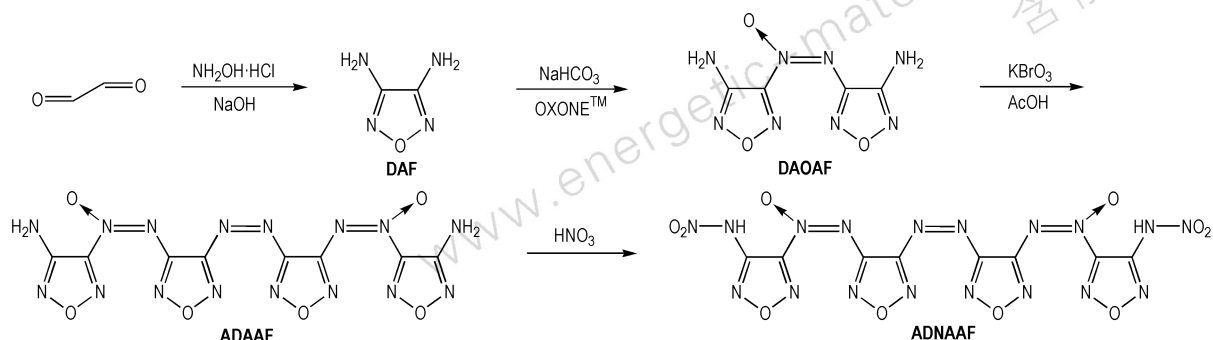
e-mail: 863271491@qq.com

过硫酸氢钾、碳酸氢钠、溴酸钾、冰乙酸均为分析纯,均购于国药集团化学试剂有限公司; 100% 硝酸, 自制。

Bruker Tensor 27 傅里叶红外变换光谱仪, 瑞士 Bruker 公司; Bruker Avance III 300M 数字化核磁共振仪, 瑞士 Bruker 公司; TSQ Quantum 质谱仪, 美国 Finnigan 公司; LC-20AT 高效液相色谱, 日本岛津公

司; WRS-1B 数字熔点仪, 上海精密科学仪器有限公司; DSC 823e 差示扫描量热仪, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司; TGA/ADTA 851e 热重分析仪, 瑞士 METTLER TOLEDO 公司。

2.2 合成路线



Scheme 1 Synthetic routes of ADNAAF

2.3 实验过程

2.3.1 DAF 的合成^[13]

向 250 mL 三口烧瓶中, 依次加入 35 mL 乙二醛 (aq. 40%), 105 g (1.75 mol) 尿素, 133.0 g (1.91 mol) 盐酸羟胺和 128 mL 蒸馏水。参照文献[13]的方法得到淡黄色针状晶体 16.8 g, 收率 35.1%。

2.3.2 DAOAF 的合成^[14]

向 500 mL 三口烧瓶中, 依次加入 2.0 g (20 mmol) DAF, 5.0 g (59.5 mmol) NaHCO₃ 和 200 mL 蒸馏水, 分批加入 12.3 g (20 mmol) 过硫酸氢钾, 参照文献[14]的方法得到橙黄色固体粉末 1.81 g, 收率 85.4%。

2.3.3 ADAAF 的合成

向三口烧瓶里依次加入 22.3 mL 冰乙酸和 1.2 g (5.7 mmol) DAOAF 搅拌, 再称量 1.2 g (7.2 mmol) KBrO₃ 在加热的条件下溶于少量的蒸馏水中, 溶解完趁热加入冰乙酸的悬浮液。加料结束后将温度慢慢升高到 50 °C, 反应 16 h。反应完全后倒入冰水中, 静置, 过滤, 将滤饼用水洗涤, 得到粗产品, 柱层析分离 (硅胶柱 200~300 目, 洗脱剂二氯甲烷) 得到深橘色固体 0.70 g, 收率 58.5%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 7.08 (s, 4H, NH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ: 147.26, 151.40, 151.95, 159.31; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3403, 3318 (—NH₂), 1637, 1507 (N=O), 1480, 1426 (C=N—O), 1265 (C—N), 950 (N—O); ESI-MS, *m/z*: 418.92 [M-H]⁻。

2.3.4 ADNAAF 的合成

将 2 mL 纯硝酸加入到圆底烧瓶中, 置于冰盐浴中。分批加入 0.42 g (1 mmol) ADAAF, 溶液变成浅黄色的透明溶液, 加料完毕后, 温度控制在 0~5 °C 继续搅拌 1 h。反应完全后倒入冰水中, 静置, 过滤, 滤饼用 5% NaOH 水溶液夜溶解, 后用 10% 的稀硝酸酸化, 析出固体, 经过滤、洗涤、真空干燥得到黄色固体 0.37 g, 收率 72.5%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 5.03 (s, 2H, NH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 75 MHz) δ: 147.66, 153.62, 155.30, 159.10; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3272 (—NH), 1615, 1299 (NO₂), 1488, 1376 (C=N—O), 1250 (C—N), 947 (N—O), 744; ESI-MS, *m/z*: 508.83 [M-H]⁻。

3 结果与讨论

3.1 KBrO₃ 氧化 DAOAF 的机理推测

由于配位氧对该共轭体系的影响, 使得化合物 DAOAF 中远离配位氧端的氨基电子密度较高, 易在 KBrO₃ 氧化作用下, 首先生成羟胺中间体 1, 进一步氧化得到亚硝基中间体 2, 因为氧的电负性比氮强, 化合物 DAOAF 中远端氨基优先进攻亚硝基中的氮原子, 形成羟胺结构, 加热脱水失去一分子的水, 最终得到化合物 ADAAF, 反应机理如 Scheme 2。

3.2 ADAAF 合成条件优化

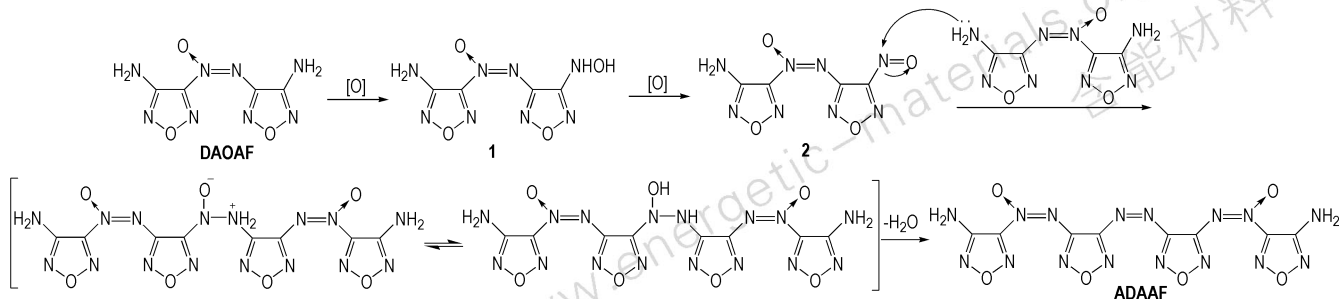
3.2.1 反应温度

设定反应时间为 16 h, 冰乙酸与 DAOAF 摩尔比为

68 : 1, 研究了反应温度对 ADAAF 收率影响, 结果见表 1。

由表 1 可知, 在 40 °C 以下, 产物的收率较低。根据液相色谱、薄层色谱(TLC)的跟踪监测, 发现反应不完全, 可能是由于反应需要一定的活化能, 在温度低的

环境下分子间有效碰撞几率小, 导致反应不完全; 在 60 °C 与 70 °C 条件下, 反应虽然进行完全, 但产物收率有所降低, 其原因可能是温度太高, 导致副产物生成。故最佳反应温度为 50 °C。



Scheme 2 Mechanism of oxidation from DAOAF to ADAAF

表 1 反应温度对 ADAAF 收率的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on the yield of ADAAF

temperature/°C	30	40	50	60	70
yield/%	35.2	43.9	58.5	51.6	45.2

3.2.2 反应时间

设定反应温度为 50 °C, 冰乙酸与 DAOAF 摩尔比为 68 : 1, 研究了反应时间对 ADAAF 收率影响, 结果见表 2。

表 2 反应时间对 ADAAF 收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield of ADAAF

time/h	4	8	12	16	20
yield/%	10.3	44.6	53.6	58.5	57.1

从表 2 可以看出, 随着反应时间的不断延长, 产物收率先增加后降低; 当反应时间为 16 h 时, 收率最高, 延长时间, 收率没有明显提高。因此, 最佳反应时间为 16 h。

3.2.3 冰乙酸与 DAOAF 摩尔比

设定反应温度为 50 °C, 反应时间为 16 h, 研究了冰乙酸与 DAOAF 摩尔比对反应收率的影响, 结果见表 3。

表 3 试剂料比对 ADAAF 收率的影响

Table 3 Effect of molar ratio of CH₃COOH and DAOAF on the yield of ADAAF

$n(\text{CH}_3\text{COOH}) : n(\text{DAOAF})$	50 : 1	60 : 1	68 : 1	80 : 1
yield/%	45.9	50.2	58.5	45.6

从表 3 可以看出, 随着冰乙酸与 DAOAF 摩尔比

的增加, 有利于反应的进行, 收率呈上升趋势。当 $n(\text{CH}_3\text{COOH}) : n(\text{DAOAF})$ 达到 68 : 1 时, 收率达 58.5%, 随着两者摩尔比的继续增大, 收率下降, 这可能是因为冰乙酸用量过多会溶解部分产物。因此, 最佳冰乙酸与 DAOAF 摩尔比为 68 : 1。

3.3 ADAAF 与 ADNAAF 的热性能

ADAAAF 和 ADNAAF 在 10 °C · min⁻¹ 升温速率下的 DSC 和 TG 曲线如图 1 和图 2 所示。

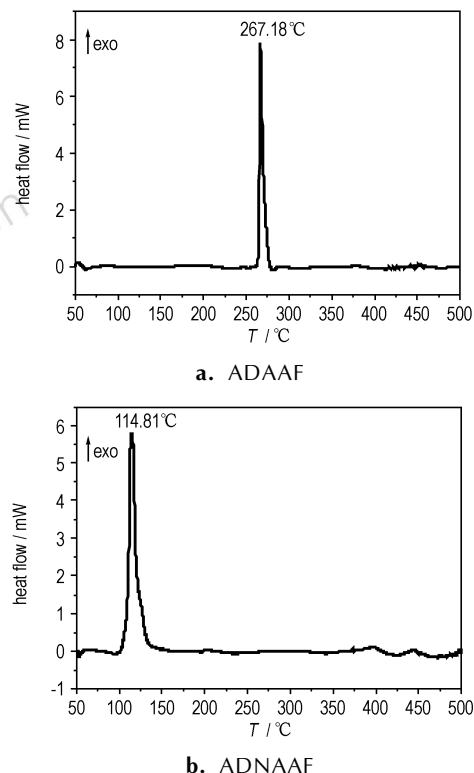


图 1 ADAAF 和 ADNAAF 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of ADAAF and ADNAAF

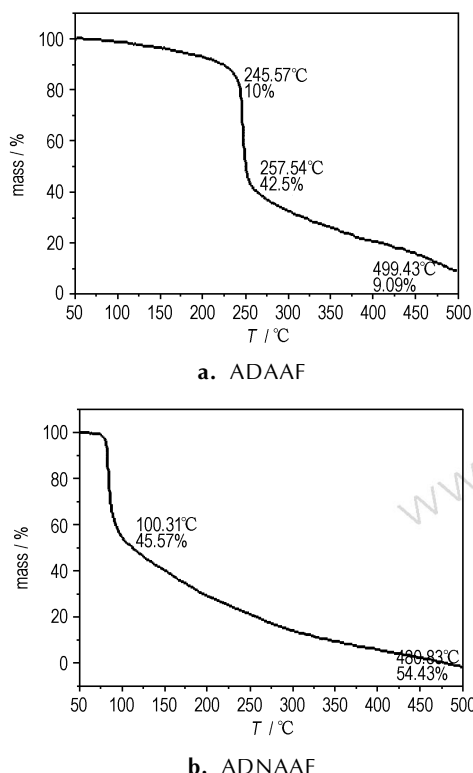


图2 ADAAF和ADNAAF的TG曲线

Fig.2 TG curves of ADAAF and ADNAAF

从图1可以看出, ADAAF的DSC曲线在 $T_p = 267.18\text{ }^\circ\text{C}$ 时有一个明显的放热峰,为该物质的热分解放热峰。ADNAAF的DSC曲线在 $T_p = 114.81\text{ }^\circ\text{C}$ 时有一个明显的放热峰,为该物质的热分解放热峰。ADNAAF分解温度比ADAAF提前了约 $152\text{ }^\circ\text{C}$, ADNAAF的热稳定性一般,这是由于硝基是较敏感基团,使其更容易分解。

从图2a可知, ADAAF失重共分三个阶段。第一阶段为 $50 \sim 245.57\text{ }^\circ\text{C}$,失重约为10%;第二阶段为 $245.57 \sim 257.54\text{ }^\circ\text{C}$,失重约为47.5%;第三阶段为 $257.54 \sim 499.43\text{ }^\circ\text{C}$,失重约为33.41%,温度最高升至 $499.43\text{ }^\circ\text{C}$,尚有9.09%未分解。从图2b可知,当温度为 $70 \sim 100.31\text{ }^\circ\text{C}$ 时,ADNAAF失重45.57%;在温度 $100.31 \sim 480.83\text{ }^\circ\text{C}$ 的过程中,失重较平缓,约为54.43%。

3.4 爆轰性能预估

采用Gaussian03 (Revision E. 01)^[15],利用文献[16]的方法计算得到ADNAAF的分子摩尔体积 $V = 268.41\text{ cm}^3 \cdot \text{mol}^{-1}$,理论密度为 $1.90\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

采用PM3半经验方法^[17]得到目标物的气态生成焓 $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{g}) = 2001.35\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。用Politzer分子表面静

电势的方法^[18]计算了升华焓 $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\circ = 226.28\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,从而求得凝聚态ADNAAF的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{298}^\circ(\text{s}) = 1775.07\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。通过Kamlet-Jacobs半经验方程^[19-21]预测ADNAAF的爆速和爆压分别为 $9140\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和38 GPa。

4 结论

(1) 以乙二醛为起始原料,合成了ADAAF和ADNAAF,并采用红外光谱、核磁共振、质谱等对中间体以及产物进行了结构表征。

(2) 确定了合成中间体ADAAF的最佳工艺条件:反应温度 $50\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间16 h,冰乙酸与DAOAF摩尔比为68:1。

(3) 初步研究了ADAAF和ADNAAF的热性能。结果表明,ADAAF的分解温度为 $267.18\text{ }^\circ\text{C}$,共失重90.91%;ADNAAF的分解温度为 $114.81\text{ }^\circ\text{C}$,共失重100%,ADNAAF的热稳定性一般。

(4) ADNAAF的理论密度为 $1.90\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,标准摩尔生成焓为 $1775.07\text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。其爆速和爆压分别为 $9140\text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和38 GPa,是一个性能优异、具有潜在应用价值的高能量密度化合物。

参考文献:

- [1] Singh R P, GAO Hai-xiang, Meshri D T, et al. Nitrogen-rich heterocycles[J]. *High Energy Density Materials, Springer Berlin Heidelberg*, 2007, 125: 35-83.
- [2] Singh R P, Verma R D, Meshri D T, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(22): 3584-3601.
- [3] 李加荣. 呋咱系列含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 1998, 21(3): 56-59.
LI Jia-rong. Research development of furazan energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 21(3): 56-59.
- [4] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energy materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 187-204.
- [5] 范艳洁, 王伯周, 周彦水, 等. 3, 3'-二氰基-4, 4'-偶氮呋咱(DCAF)合成及晶体结构[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 385-388.
FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and crystal structure of 3, 3'-dicyano-4, 4'-azofurazan (DCAF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 385-388.
- [6] Sheremetev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(2): 371-385.
- [7] Sheremetev A B, Kulagina V O. Zero-hydrogen furazan macrocycles with oxy and azo bridges[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61(5): 1510-1511.

- [8] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V. Furazan derivatives high energetic materials from diaminofurazan [C] // Proceedings of 22nd International Pyrotechnics Seminar. Fort Collins, Colorado. 1996: 377-388.
- [9] Solodyuk G D, Boldyrev M D, Gidasov B V, et al. Oxidation of 3,4-diaminofurazan by some peroxide reagents [J]. *Zhurnal Organicheskoi Khimii*, 1981, 17(4): 756.
- [10] Eman V E, Sukhanov M S, Lebedev O V, et al. Polydiazenofurazans; novel macrocyclic systems [J]. *Mendeleev Communications*, 1996, 2: 66-67.
- [11] LI Xiao-hong, ZHANG Rui-zhou, ZHANG Xian-zhou. Computational investigation of the heat of formation, detonation properties of furazan-based energetic materials [J]. *Structural Chemistry*, 2013, 24(4): 1193-1200.
- [12] 沈华平, 卢艳华, 曹一林, 等. 亚甲基-双-(3-硝氨基-4-甲基呋嗪)的合成与性能 [J]. 火炸药学报, 2011, 34(4): 37-40.
SHEN Hua-ping, LU Yan-hua, CAO Yi-lin, et al. Synthesis and properties of methylene-bis-(3-nitramino-4-methylfurazan) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(4): 37-40.
- [13] 黄明, 李洪珍, 李金山. 3,4-二氨基呋嗪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] 高莉, 杨红伟, 汤永兴, 等. 偶氮及氧化偶氮呋嗪化合物的合成与表征 [J]. 火炸药学报, 2013, 36(1): 47-51.
- GAO Li, YANG Hong-wei, TANG Yong-xing, et al. Synthesis and characterization of azofurazan and azoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(1): 47-51.
- [15] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B.05 [CP], Gaussian: Wallingford, inc., 2004.
- [16] Kotomin A A, Kozlov A S. Calculation of densities of organic compounds from contributions of molecular fragments [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2006, 79(6): 957-966.
- [17] 邱玲, 居学海, 肖鹤鸣. 高能化合物生成热的半经验分子轨道研究 [J]. 含能材料, 2004, 12(2): 69-73.
QIU Ling, JU Xue-hai, XIAO He-ming. Semi-empirical MO investigation on heats of formation for energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 69-73.
- [18] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation [J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 923-928.
- [19] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-35.
- [20] XIAO He-ming, XU Xiao-juan, QIU Ling. Theoretical design of high energy density materials [J]. *Science, Beijing*, 2008.
- [21] Politzer P, Murray J S. Some perspectives on estimating detonation properties of C, H, N, O compounds [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8(3): 209-220.

Synthesis and Thermal Performance of Bis[4-nitraminofurazanyl-3-azoxy]azofurazan

XU Li-wen, ZHENG Chun-mei, WANG Tian-yi, XIA Cheng-bo, WEI Wen-jie, WANG Feng-yun, LEI Wu, XIA Ming-zhu

(School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing 210094, China)

Abstract: The high energy compounds bis[4-nitraminofurazanyl-3-azoxy]azofurazan (ADNAAF) was synthesized from bis[4-aminofurazanyl-3-azoxy]azofurazan (ADAFAF) using glyoxal as starting material. The structures of ADNAAF and ADAFAF were characterized by IR, NMR and MS. With KBrO_3 and glacial acetic acid as oxidation system, the factors affecting the synthesis of ADAFAF were studied. The optimum reaction conditions were found to be as follows: the reaction temperature 50 °C, reaction time 16 h, and $n(\text{CH}_3\text{COOH}) : n(\text{DAOAF}) = 68 : 1$, with a yield of 58.5%. The thermal properties of ADNAAF and ADAFAF were studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry analysis. Results show that the initial decomposition temperature of ADAFAF and ADNAAF are 267.18 °C and 114.81 °C, respectively, and the mass loss of ADAFAF due to overall reaction (50-500 °C) is 90.91% and ADNAAF (70-500 °C) is 100%. The detonation performances of ADNAAF were estimated by Gaussian 03. The detonation velocity of ADNAAF is 9140 m s^{-1} and detonation pressure is 38 GPa, which indicates that ADNAAF is a high energy density compound with potential application value.

Key words: bis[4-aminofurazanyl-3-azoxy]azofurazan (ADAFAF); bis[4-nitraminofurazanyl-3-azoxy]azofurazan (ADNAAF); synthesis; thermal property; detonation performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.08.003