

10 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮二呋咱(DAAF)

DAAF是黑橘色晶体,含氮量为57%,密度为 $1.7\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,生成焓为 $538\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,DSC起始分解温度为 $315\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。冲击感度 $H_{50}>320\text{ cm}(2.5\text{ kg})$,摩擦感度 $>353\text{ N}$ (BAM试验),所以该化合物感度性能很好。

DAAF的合成方法是^[25]:以3,4-二氨基呋咱(DAF)^[26]为起始原料,通过氧化反应生成二氨基氧化偶氮二呋咱(DAAOF),再通过氧化还原反应生成DAAF。DAAOF不稳定,易发生爆炸,所以在合成时应特别注意。该合成路线虽然工艺不是很复杂,反应温度也不高,但DAAF的产率不高,反应时间较长。

11 结束语

具有含氮量高、生成焓高和热安定性好等特点的四唑、四嗪类富氮含能化合物,有的已被用于气体发生剂,并显示出了良好的应用前景,有的还需进一步研究。目前这些化合物的合成大多仍停留在实验室阶段,还不能大批量地工业化生产,这是因为在合成中还存在许多问题,有的合成反应步骤多,有的原料难以获得,有的目标产物的产率较低,所以要使这些富氮含能化合物广泛应用于气体发生剂及其它领域,还需要深入研究其合成方法,即采用易得无毒原料高产率地工业化生产目标产物。另外,应在理论化学的指导下,设计比较简单的合成工艺,采用易得的原料,这样才能降低生产成本,使这些富氮化合物真正应用到实际中。

参考文献:

- [1] Mendenhall I V, Taylor R D. Gas generant compositions containing stabilizer[P]. USP 5472535, 1995.
- [2] Hayashi T, Miyasaka R, Wada Y, et al. A study on the evaluation of linear burning rate of a gas generating agent in a closed vessel[J]. *Journal of Japan Explosives Society*, 2002, 63(4): 204-208.
- [3] Hiskey M A, Chavez D E. 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials [J]. *J. Energ. Mat.*, 1999, 17(4): 357-377.
- [4] Coburn M D, Buntain G A, Harris B W, et al. An improved synthesis of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetra-azine. II. From triaminoguanidine and 2,4-pentanedione[J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1991, 28(8): 2049-2050.
- [5] Marcus H J, Remanick A. The reaction of hydrazine with 3,6-diamino-5-tetrazine[J]. *J. Org. Chem.*, 1963, 28(9): 2372-2375.
- [6] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Propellant containing 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine or salts thereof[P]. USP 6458227, 2002.
- [7] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material[J]. *Angew. Chem.*, 2000, 112(10): 1861-1863.
- [8] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D. Preparation of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine)[P]. USP 6342589, 2002.
- [9] Kerth J, Lobbecke S. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT-A new promising nitrogen-rich compound[J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2002, 27(3): 111-118.
- [10] 胡荣祖, 卢兴森, 孔杨辉, 等. 1,1'-二甲基-5,5'-偶氮四唑-水合物的热行为和裂解过程研究[J]. *化学学报*, 1987, 45(11): 1119-1123.
HU Rong-zu, LU Xing-sen, KONG Yang-hui, et al. A study of thermal behaviors and the degradation process of 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole monohydrate[J]. *Acta Chimica Sinica*, 1987, 45(11): 1119-1123.
- [11] ZHAO Feng-qi, HU Rong-zu, CHEN Pei, et al. Kinetics of the exothermic decomposition reaction for 1,1'-dimethyl-5,5'-azotetrazole monohydrate[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2004, 27(1): 68-73.
- [12] Finnegan W G, Henry R A, Lieber E. Preparation and isomerization of 5-alkylaminotetrazoles[J]. *J. Org. Chem.*, 1953, 18(7): 779-791.
- [13] Herbst R M, Roberts C W, Harvill E J. The synthesis of 5-aminotetrazole derivatives[J]. *J. Org. Chem.*, 1951, 16(1): 139-149.
- [14] Kirsten G W, Smith G B. Reduction of nitroguanidine. V. The synthesis of (a) α -methyl-, (b) α -ethyl-, (c) α -n-butyl- γ -aminoguanidine [J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 1936, 58(1): 800-801.
- [15] Williams M M, McEwar W S, Henry R A. The heats of combustion of substituted triazoles, tetrazoles and related high nitrogen compounds [J]. *J. Phys. Chem.*, 1957, 61(3): 261-267.
- [16] Lobbecke S, Pfeil A, Krause H H. Thermoanalytical screening of nitrogen-rich substances [J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 1999, 24(3): 168-175.
- [17] Sauer J, Pabst G R, Holland U, et al. 3,6-bis(2H-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine: A versatile bifunctional building block for the synthesis of linear oligoheterocycles [J]. *Eur. J. Org. Chem.*, 2001, 66(4): 697-706.
- [18] 江银枝, 胡惟孝. 对称S-四嗪衍生物的合成及生物活性[J]. *合成化学*, 2003, 11(2): 96-98.
JIANG Yin-zhi, HU Wei-xiao. Synthesis and bioactivities of S-tetrazines [J]. *Chin. J. Synth. Chem.*, 2003, 11(2): 96-98.
- [19] Highsmith T K, Blau R J, Lund G K. Biterazoleamine gas generant compositions[P]. USP 5682-014, 1997.
- [20] Norris W P, Henry R A. Cyanoguanyl azide chemistry [J]. *J. Org. Chem.*, 1964, 29(3): 650-660.
- [21] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of guanidinium-5-aminotetrazolate (GA) - A new nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 2003, 28(4): 181-188.
- [22] Hiskey M A, Goldman N, Stine J R, et al. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate [J]. *J. Energ. Mat.*, 1998, 16(2-3): 119-127.



《含能材料》征稿启事

感谢广大作者在 2004 年对《含能材料》关心与厚爱。编辑部期望 2005 年里仍得到您的支持。因此,我们特向工作学习在含能材料领域的研究人员以及广大师生征集稿件。

一、征稿内容

- | | |
|---|---|
| (1) 炸药的合成与应用;装药、成型、加工及其相关技术; | (7) 爆炸技术及其应用; |
| (2) 炸药、推进剂、火工药剂、烟火剂及其应用技术; | (8) 含能材料的环境适应性和力学性能; |
| (3) 含能材料用聚合物、增塑剂及其相关物的合成与应用; | (9) 与含能材料有关的安全防护和环境保护技术; |
| (4) 含能材料的配方研制及相关技术; | (10) 与本学科相关的科研动态、会议简讯、获奖信息、书评或新书介绍等报道性文章; |
| (5) 含能材料的性能检测技术(包括理化性能、爆轰性能、安全性能及其相容性); | (11) 有关科研机构的简要介绍。 |
| (6) 含能材料的储存寿命研究; | |

二、来稿注意事项

- (1) 出示作者单位介绍信或推荐信,以证明所投论文没有涉及秘密(作者所在单位负责稿件的保密评审工作,如果作者中包括国外学者,需附国外学者同意的信函。);
- (2) 声明来稿没有一稿两投(以研究通讯形式发表过或在学术会议上宣读过的论文,可在充实内容后以研究论文形式发表);
- (3) 注明作者工作单位、地址、邮政编码、电话、传真、e-mail 地址(请指定通讯联系人);第一作者简介:姓名(出生年-)、性别、学历职称、研究方向。
- (4) 提供英文图文摘要;单独一页,用英文表达,包括题名、作者姓名、图和简短的文字说明,以引导读者阅读。图的选取,以能反映全文要点的简图或示意性说明(如公式、反应式、线条图等)为佳(没有图也可),图文摘要不同于正文摘要,不要太详细,也不要总结结果。
- (5) 中、英文摘要和关键词;其中,第一关键词为来稿所属学科,学科体系采用国家技术监督局发布的学科分类与代码(国标 GB/T13745-92),如无机化学,物理化学等。
- (6) 提供中英文对照的图题、表题;提供英文的图中注释及表中内容;文后的中文文献请提供相应英文;
- (7) 提供中图分类号(《中国图书馆分类法》第四版);提供基金资助名称及项目编号;
- (8) 英文论文请附中文摘要(包括题名、作者单位及关键词);
- (9) 本刊现已加入《中国学术期刊(光盘版)》、"中国期刊网"、"万方数据资源系统(ChinaInfo)数字化期刊群"、"中文科技期刊数据库",凡不愿意加入的作者,请来稿时声明;本刊所付稿酬已包含刊物内容上网服务的报酬,不再另付。
- (10) 推荐几位(3~5)同行专家,以供编辑部参考,并编入审稿专家数据库。

三、来稿方式

来稿请通过 e-mail(HNCL01@caep.ac.cn) 发送至编辑部,也可将稿件一式三份邮寄至编辑部,我部收到稿件后即发出稿件回执,并开始稿件审理工作。

其它相关信息,可通过本刊网站查询。

通用网址:含能材料

www.energetic-materials.org.cn

欢迎您的投稿!

感谢您的投稿!