

文章编号: 1006-9941(2007)01-0006-03

大环呔唑化合物 TATF 与 DOATF 合成与性能研究

李战雄¹, 唐松青¹, 王万军²

(1. 苏州大学材料工程学院, 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 3,4-二氨基呔唑为原料, 合成得到呔唑基大环化合物 3,4:7,8:11,12:15,16-四呔唑基-1,5,9,13-四偶氮环十六烷 (TATF) 和 3,4:7,8:11,12:15,16-四呔唑-1,9-二氧化偶氮-5,13-二偶氮环十六烷 (DOATF), 以核磁、红外、质谱、元素分析鉴定了其结构。计算得出两个大环呔唑化合物的标准生成焓分别为 4526.0 kJ·kg⁻¹ 和 4144.2 kJ·kg⁻¹, 计算爆速分别为 8150 m·s⁻¹ 和 8180 m·s⁻¹, 爆压分别为 29.5 GPa 和 29.2 GPa。分别以 TATF 和 DOATF 取代 NEPE 复合固体推进剂中的 20% HMX, 计算得出推进剂的比冲分别为 252.5 s 和 276.2 s。

关键词: 有机化学; 呔唑; 大环化合物; 合成; 性能

中图分类号: TQ564.2; TJ55; O626

文献标识码: A

1 引言

各国含能材料专家对呔唑含能衍生物进行了三十多年的研究, 合成出了一系列单呔唑化合物、链状呔唑化合物以及稠环化合物^[1-3]。含有四个(或以上)呔唑环的大环呔唑化合物具有一般含能化合物所不能比拟的超高标准生成焓。1996年, 俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所报道了两种大环呔唑化合物 3,4:7,8:11,12:15,16-四呔唑基-1,5,9,13-四偶氮环十六烷 (TATF) 和 3,4:7,8:11,12:15,16-四呔唑-1,5,9,13-四氧化偶氮环十六烷 (TOATF) 的一些性能^[4]。其中, TATF 的熔点为 210 °C, 密度为 1.80 g·cm⁻³, 标准生成焓 (ΔH_f^0) 为 4564.4 kJ·kg⁻¹; TOATF 的熔点为 234~235 °C, 密度 1.94 g·cm⁻³, 标准生成焓为 3324.0 kJ·kg⁻¹。

可见两种大环呔唑化合物具有非常高的标准生成焓, 但关于其制备工艺至今未见报道。本文在呔唑衍生物起始原材料——3,4-二氨基呔唑 (DAF) 的放大制备工艺基础上^[5], 以 DAF 为原料, 以四醋酸铅为氧化剂合成得到了大环呔唑化合物 TATF。以 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呔唑 (DAOAF) 为原料首次制备了一种新型大环呔唑化合物 3,4:7,8:11,12:15,16-四呔唑基-1,9-二氧化偶氮-5,13-二偶氮环十六烷

(DOATF), 并研究了题称化合物的一些性能。

2 实验部份

2.1 原材料

实验所用原材料主要有 3,4-二氨基呔唑, 自制; 四醋酸铅, 自制; 二氯甲烷和正己烷, 分析纯, 中国医药(集团)上海化学试剂公司; 过氧化氢, 分析纯, 中国上海试剂总厂; 乙酸, 分析纯, 天津市化学试剂一厂。

2.2 仪器

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 测定; 化合物元素分析由德国 HERAEUS 产 1106 型元素分析仪测定; 采用 TGA Q500 热失重仪研究呔唑化合物对固体推进剂组分热分解的影响, 试样量 5 mg, 程序升温速率 10 °C·min⁻¹。

2.3 合成

2.3.1 合成路线

以 DAF 为原料, 经 Pb(OAc)₄ 氧化得到含有四个呔唑环的偶氮大环化合物 TATF。以 H₂O₂/H₂SO₄ 氧化 DAF 得到 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呔唑 (DAOAF), 再以 Pb(OAc)₄ 氧化 DAOAF 得到了含四个呔唑环的偶氮、氧化偶氮大环化合物 DOATF (见 Scheme 1)。

2.3.2 TATF 的合成

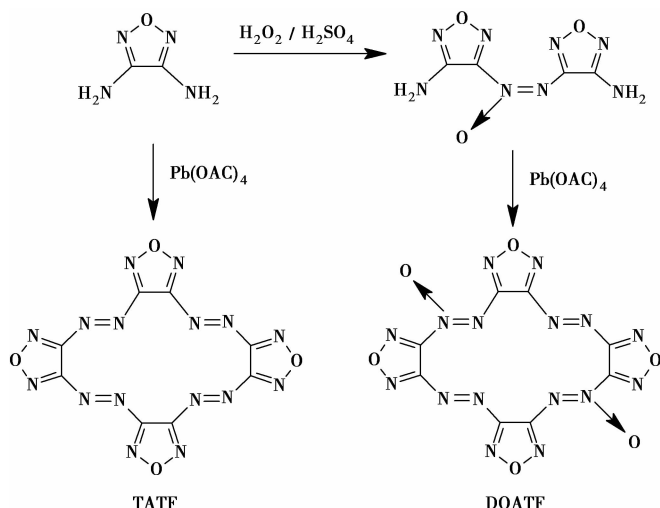
将 Pb(OAc)₄ 13.3 g (30 mmol)、四丁基溴化铵 0.97 g (3 mmol) 和 DAF 0.6 g (60 mmol) 依次加入 50 mL 乙腈中, 于室温下反应 4 h 后滤去不溶的固体, 滤液蒸干所得的深红色粘稠油状物以少量苯溶解后作柱层析(二氯甲烷/正己烷 = 2:1), 得 TATF 0.05 g,

收稿日期: 2006-05-08; 修回日期: 2006-08-07

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); 国家安全重大基础研究课题子专题 (51337-01-03-01)

作者简介: 李战雄 (1970-), 男, 博士, 副教授, 从事推进剂化学品合成研究工作。e-mail: lizhanxiong@suda.edu.cn

得率 8.7%。熔点 210 ~ 212 °C, $R_f = 0.61$ (二氯甲烷/正己烷 = 2 : 1)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6): $\delta 150.2$ 。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 1620, 1012 (呋唑环)。MS (EI): m/z 44 (N_2O), 52 ($\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$, 100%), 68 (呋唑环), 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)。



Scheme 1

2.3.3 DOATF 的合成

将浓硫酸 18 mL (95%) 缓慢加入冷却的 75 mL 30% 过氧化氢 (H_2O_2) 水溶液中, 然后分批加入 DAF 6.0 g (0.06 mol); 升温至 45 °C 反应 6 h 后冷却, 滤集得第一批产物 3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮 (DAOAF) 4.05 g; 滤液以一倍体积的水稀释, 静置过夜得第二批产物 0.51 g; 所得 DAOAF 熔点为 262 °C, 总得率为 71.7%。 ^1H NMR (DMSO- d_6): $\delta 6.92$ (2H, $-\text{NH}_2$); $\delta 6.66$ (2H, $-\text{NH}_2$)。 ^{13}C NMR (DMSO): $\delta 148.03$, 150.86, 152.28, 153.73。MS (CI): m/z 112 (M -氨基呋唑基偶氮, 89%), 84 (氨基呋唑基偶氮, 18%)。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 3410, 3300 ($-\text{NH}_2$), 1650, 1050 (呋唑环)。元素分析(%): $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_3$ 计算值(实测值) C 22.64(22.75), H 1.89(1.88), N 52.83(52.97)。

将 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 4.43 g (10 mmol)、0.8 g 四丁基溴化铵 (2.5 mmol) 和 DAOAF 0.53 g (2.5 mmol) 依次加入 45 mL 乙腈中于室温反应 3 h 后, 滤去不溶固体, 滤液蒸干所得深红色粘稠油状物以少量苯溶解后作柱层析 (二氯甲烷/正己烷 = 2 : 1), 得得 DOATF 0.25 g, 得率 45.0%。产物熔点 93 ~ 94 °C, $R_f = 0.71$ (二氯甲烷/正己烷 = 2 : 1)。 ^{13}C NMR (DMSO- d_6): $\delta 154.0$, 152.5, 151.1, 148.3。FTIR (KBr 压片, cm^{-1}): 1616, 1025 (呋唑环)。MS (EI): m/z 30 (NO , 100%), 52

($\text{N}=\text{C}-\text{C}=\text{N}$), 68 (呋唑环)。MS (FAB): m/z 416 (M^+ , 12%)。元素分析(%): $\text{C}_8\text{N}_{16}\text{O}_6$ 计算值(实测值) C 23.08(23.42), N 53.85(53.71)。

3 性能研究

将偶氮基 $-\text{N}=\text{N}-$ 和氧化偶氮基 $-\text{N}(\text{O})=\text{N}-$ 引入化合物有利于其标准生成焓的提高。利用基团加和法计算标准生成焓时, $-\text{N}=\text{N}-$ 的引入可使化合物标准生成焓增加 211.6 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 而 $\text{C}-\text{NO}_2$ 和 $\text{C}-\text{ONO}_2$ 却分别使标准生成焓减少 78.1 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ (芳香族) 和 64.7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

热失重分析表明, TATF 和 DOATF 均表现为一步分解, 其中, 两者分别在 187 °C 和 101 °C 出现加速分解, 可见 TATF 的热稳定性能比 DOATF 好。

根据 Kamlet 方程计算得到了两个大环呋唑化合物的性能(见表 1), 可知 TATF 和 DOATF 除了有好的爆轰性能外, 还具有非常高的标准生成焓。

表 1 TATF 和 DOATF 的性能

Table 1 Properties of TATF and DOATF

explosive	T_{mp} /°C	ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	D / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p_{CJ} /GPa	$\Delta H_f^{(1)}$ / $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$
TATF	210	1.80	8150	29.5	4526.0
DOATF	93	1.75	8180	29.2	4144.2

Note: 1) Calculated by group addition method.

按照以 TATF 和 DOATF 取代 NEPE 推进剂中的 20% HMX 计算(压力为 70 atm), 所得到的复合推进剂比冲为 252.5 s 和 276.2 s, 其中 DOATF 推进剂比原配方 NEPE 推进剂的比冲(268.6 s)高出 7.6 s(见表 2)。可见, 大环呋唑化合物有望作为推进剂中氧化剂使用。

表 2 TATF 和 DOATF 推进剂的性能

Table 2 Properties of TATF and DOATF base propellants

propellant	I_{sp} /s	I_p / $\text{s} \cdot \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	T_c /K	\bar{M}	O_{balance}	ρ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
TATF	252.5	503.1	3080	21.15	0.41	1.99
DOATF	276.2	556.5	3894	19.78	0.53	2.01
NEPE	268.6	540.6	3549	18.86	0.48	2.01

Note: I_{sp} , special pulse; T_c , combustion temperature; \bar{M} , average molecular weight.

4 结果与讨论

DAF 两个氨基由于氮氧杂环的拉电子作用碱性

甚弱,但仍可以 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化体系氧化得到氧化偶氮桥连的 DAOAF。若以素有环化剂之称的 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 直接氧化 DAF,则得到分子间缩合成环的四呋咱基大环产物 TATF,但产率低(仅 8%)。氧化产物中同时还有含五个、六个呋咱环的以偶氮桥连的大环化合物,以薄层层析检测反应液时两种具有更大环的呋咱衍生物的比移值(R_f)分别为 0.60 和 0.43(展开剂为二氯甲烷/正己烷 = 2 : 1)。

如使用氧化性较强的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化体系氧化 DAF,则得到含两个呋咱基的二氨基氧化偶氮呋咱(DAOAF),由于 DAOAF 分子结构中的两个氨基反应性比 DAF 强,在使用 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 氧化时可以较高收率(45%)得到含四个呋咱环的偶氮、氧化偶氮大环化合物 DOATF,作为含能化合物其氧平衡得到改善。

5 结论

(1) 以 3,4-二氨基呋咱为原料,以四醋酸铅为氧化剂合成得到了两种呋咱基大环化合物 TATF 和 DOATF,其标准生成焓分别为 $4526.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 和 $4144.2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,计算爆速分别为 $8150 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 $8180 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压分别为 29.5 GPa 和 29.2 GPa,爆轰性能良好。

(2) 以 TATF 或 DOATF 取代 NEPE 推进剂中的 20% HMX,在压力为 70 atm 下计算得到的两种复合固

体推进剂的比冲分别为 252.5 s 和 276.2 s,其中 DOATF 基推进剂的比冲比原 NEPE 推进剂高出 2.8%。

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V, et al. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [A]. Proc. Twenty-second international pyrotechnics seminar [C], July 15 - 19, USA: Colorado, 1996: 377 - 388.
- [2] 李战雄,唐松青,欧育湘,等. 呋咱含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 59 - 65.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, OU Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59 - 65.
- [3] 李战雄. 几种呋咱含能衍生物的性能研究[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 90 - 93.
LI Zhan-xiong. Properties of some furazan energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 90 - 93.
- [4] Sheremeteev A B, Kharitonova O V, Melnikova T M, et al. Synthesis of symmetrical difurazanyl ethers [J]. *Mendeleev Communication*, 1996: 141 - 143.
- [5] 李战雄,唐松青,刘金涛,等. 3,4-二氨基呋咱 500 克级合成[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 72 - 73.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, et al. Synthesis of 3,4-diaminofurazan by 500 grams scale [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 72 - 73.

Synthesis and Property of Furazan Macrocyclic Compounds TATF and DOATF

LI Zhan-xiong¹, TANG Song-qing¹, WANG Wan-jun²

(1. School of Materials Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China;

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

Abstract: Two furazan macrocyclic compounds 3,4 : 7,8 : 11,12 : 15, 16-tetrafurazan-1,5,9,13-tetrazocyclohexadecane (TATF) and 3,4 : 7,8 : 11,12 : 15, 16-tetrafurazan-1,9-dioxazo-5,13-diazocyclohexadecane (DOATF) were synthesized by using 3,4-diaminofurazan (DAF). The structures were characterized by FTIR, NMR, MS and elemental analysis. The standard enthalpy (ΔH_f^0) of formation of TATF and DOATF were calculated to be $4526.0 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ and $4144.2 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ respectively. These two compounds all have excellent detonation performance with detonation velocity to be $8150 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ and $8180 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, detonation pressure to be 29.5 GPa and 29.2 GPa. Using TATF or DOATF as energetic component to substitute 20% of HMX in certain NEPE propellant, the energy pulse of two furazan-base propellants was calculated to be 252.5 s and 276.2 s respectively.

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