

文章编号: 1006-9941(2007)06-0577-04

## 一种改进的3-氨基-4-硝基呋咱合成方法

张君启, 张炜, 朱慧, 王春华, 王有为

(国防科学技术大学航天与材料工程学院, 湖南长沙410073)

**摘要:**以3,4-二氨基呋咱(DAF)为原料,过氧化氢为氧化剂,以钨酸钠-草酸为共催化剂,代替传统合成方法的钨酸钠-浓硫酸共催化剂,合成了3-氨基-4-硝基呋咱(ANF)。采用正交设计的方法,考察了反应时间、反应温度和共催化剂用量对产率的影响,最终得到ANF合成的较佳工艺条件:反应时间6 h,反应温度30℃,共催化剂与原料摩尔比1:1,在上述条件下ANF产率可达33.7%。

**关键词:**有机化学; 3-氨基-4-硝基呋咱(ANF); 3,4-二氨基呋咱(DAF); 合成; 正交设计

**中图分类号:** TJ55; V512

**文献标识码:** A

### 1 引言

呋咱类化合物分子结构中含有C=N和N—O—N键,因而具有较高的生成焓<sup>[1]</sup>,呋咱环的芳香性使得呋咱类化合物具有钝感、热稳定性好的特点<sup>[2]</sup>,而高氮、低碳氢含量及易形成分子晶体使其密度较大<sup>[3]</sup>,因此,呋咱类化合物在含能材料方面具有广阔的应用前景<sup>[4-7]</sup>。

3-氨基-4-硝基呋咱(ANF)只含有一个活泼氨基,易发生氧化、取代反应,可以利用此性质制备不对等取代基团的单呋咱化合物。相对于3,4-二氨基呋咱(DAF),ANF发生氧化反应时副反应的几率要小得多。因此ANF可以作为众多不对等取代单呋咱的前驱体,在单呋咱衍生物的合成中具有重要的应用前景。

文献[8]报道的ANF合成方法是目前国内外合成ANF的主要方法,该方法是以50%高浓度过氧化氢为氧化剂,钨酸钠-浓硫酸为共催化剂。但该合成方法周期长达18 h,效率较低,同时浓硫酸的使用使反应温度极难控制,导致发生副反应的几率增加,甚至得不到目标产物。

本研究采用市售30%低浓度过氧化氢为氧化剂,钨酸钠-草酸为共催化剂,该催化剂具有较强的选择氧化性,在有机合成中被广泛采用。改进后的合成方法具有操作简单、反应条件温和、反应周期短、成本低等优点。同时采用正交设计的方法,研究了反应温度、催化剂用量及反应时间对产率的影响规律。

### 2 实验

#### 2.1 主要原料及仪器

草酸: AR,长沙分路口塑料化工厂; 30%过氧化

氢: AR,长沙分路口塑料化工厂; 二水合钨酸钠: AR,天津市福晨化学试剂厂; DAF: 重结晶,自制<sup>[9]</sup>。

Avatar360 FTIR 红外光谱仪: 美国 Nicolet 公司; CDR-34P 型差动热分析仪: 上海天平仪器厂; JNM-MY60FT型 1H 核磁共振仪: 日本电子; 显微熔点测定仪: 北京第三光学仪器厂。

#### 2.2 实验过程

称取 1.64 g (18.2 mmol) 草酸配成饱和溶液,加入 100 mL 三口烧瓶中;再称取等摩尔二水合钨酸钠加入烧瓶中,将烧瓶置于冰水浴中,缓慢滴加 60 g (0.53 mol) 30% 过氧化氢,搅拌直至钨酸钠全部溶解。称取 1.3 g (13 mmol) DAF 分批加入烧瓶中,控制烧瓶内温度不高于 5℃; DAF 加入完毕后,将温度升至室温,恒温反应 4~8 h。反应完毕,以二氯甲烷萃取溶液,将萃取液减压蒸馏回收大部分二氯甲烷,剩余溶液真空干燥得到亮黄色 ANF,称量计算产率(以 DAF 计)。

### 3 结果及讨论

#### 3.1 产物分析

使用显微熔点仪测定熔点,实测值为 124℃(文献值<sup>[8]</sup> 125℃)。

以  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$  为参比物,在氮气气氛下进行差热分析,结果如图 1 所示:在 124℃ 有一吸热峰,对应 ANF 的熔点(文献值<sup>[8]</sup> 125℃),在 170℃ 有一放热峰,对应 ANF 的分解温度(文献值<sup>[8]</sup> 为 170℃)。

以 DMSO 为溶剂,对产物进行 <sup>1</sup>H NMR 分析,结果如图 2 所示。胺的 <sup>1</sup>H 化学位移一般为 0.5~5,由于呋咱具有一定的芳香性,所以呋咱的氨基化学位移应与芳香胺的类似,一般为 2.5~5,4.362 处为 ANF 中胺的 <sup>1</sup>H 化学位移。

收稿日期: 2007-03-14; 修回日期: 2007-05-11

作者简介: 张君启(1979-),男,博士研究生,研究方向为高氮高能物质的分子设计、合成及应用。e-mail: zhjunkey@yahoo.com.cn

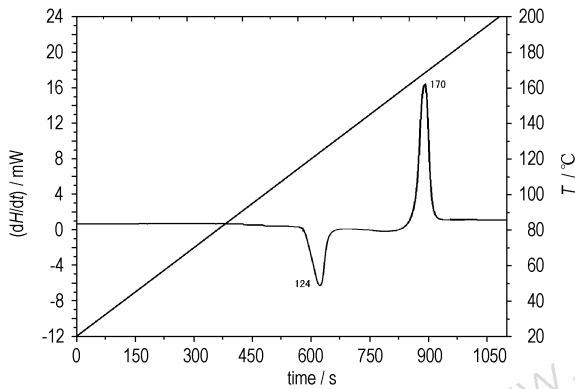


图1 ANF的DSC曲线  
Fig.1 The DSC plot of ANF

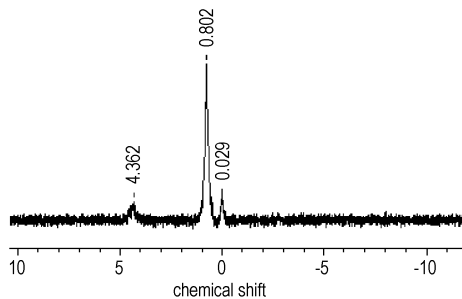


图2 ANF的<sup>1</sup>H NMR图谱  
Fig.2 The <sup>1</sup>H NMR spectra of ANF

KBr压片,进行红外分析,表1为红外吸收峰值及峰的归属。

所有分析用样品均经重结晶处理。熔点测试、差热分析、核磁共振及红外分析的结果表明,合成的物质即目标产物ANF。

表1 ANF红外吸收峰值及归属

Table 1 The characteristic FTIR peaks of ANF

wave number/cm <sup>-1</sup>		characteristic vibration
observation	ref. [8]	
3452, 3339	3448, 3340	—NH <sub>2</sub> asym. str. and sym. str.
1640	1639	—NH <sub>2</sub> bending
1525	1524	—NO <sub>2</sub> asym. str.
1372	1371	—NO <sub>2</sub> str.
1211	1209	C—C—N asym. str.
1043, 833	1043, 832	N—O—N str.

### 3.2 反应条件的优化

影响产率的因素有很多,为获得最佳的反应条件,采用正交法,考查反应温度(A)、反应时间(B)和共催化剂与DAF的摩尔比(C)三个因素对产率的影响规律,试验的因素、水平和正交试验的结果分别见表2和表3。

表2 正交试验因素与水平

Table 2 The factors and levels of orthogonal test

factors	levels		
	1	2	3
temperature/°C (A)	30	40	50
reaction time/h (B)	4	6	8
mole ratio of cocatalyst to DAF (C)	1 : 2	1 : 1	2 : 1

表3 正交试验结果

Table 3 The results of orthogonal test

No.	factors and levels			ANF yield/%
	A	B	C	
1	1	1	1	4.853
2	1	2	2	33.70
3	1	3	3	23.71
4	2	1	2	6.628
5	2	2	3	12.36
6	2	3	1	5.197
7	3	1	3	13.85
8	3	2	1	11.13
9	3	3	2	13.26
<i>K</i> <sub>1</sub>	62.26	25.33	21.18	
<i>K</i> <sub>2</sub>	24.19	57.19	53.59	
<i>K</i> <sub>3</sub>	38.24	42.17	49.92	
$\bar{K}_1$	20.75	8.44	7.06	
$\bar{K}_2$	8.06	19.06	17.86	
$\bar{K}_3$	12.75	14.06	16.61	
<i>R</i>	12.69	10.62	10.80	

从表3可以看出,各因素对ANF产率的影响顺序为:反应温度>共催化剂与DAF摩尔比>反应时间,反应温度对ANF产率的影响最为显著,反应时间、共催化剂与DAF摩尔比对产率的影响基本相当。综合考虑各因素水平对产率的影响,可以确定最佳反应条件为A1、B2、C2,即反应温度30℃,反应时间6h,共催化剂与DAF的摩尔比1:1时ANF的产率最大,可达33.7%。

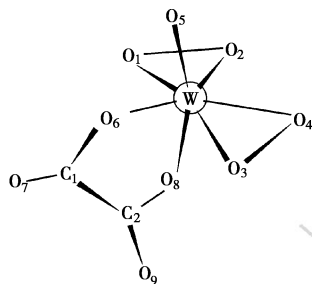
### 3.3 反应条件对产率的影响

#### 3.3.1 反应温度对产率的影响

表3显示反应温度对产率的影响与反应时间、共催化剂用量的影响规律截然不同,其原因与温度对反应速率的影响及配合物的形成有关。

当温度在30℃时,反应速率最慢,钨酸钠在过氧化氢溶液中生成了过氧钨酸盐,加入草酸后,又形成过氧钨酸配合物(Scheme 1),该配合物具有一定的亲油性,也是真正的氧化剂,但过氧钨酸盐及过氧钨酸配合物最为稳定,同时过氧化氢自身的分解速率也最慢,致使整个反应向有利于ANF生成的方向进行,所以在30℃时ANF的产率受反应时间、共催化剂量的影响

最大。当温度升至 40 °C 时,反应速率增加,但过氧钨酸盐及过氧钨酸配合物的稳定性下降,过氧化氢自身分解速率也增加,所以虽然整个反应的总速率增加,但 ANF 的产率相对 30 °C 时却呈下降趋势,此时产率还受反应时间、共催化剂量的影响。



Scheme 1

温度进一步升高至 50 °C 时,过氧钨酸盐及过氧钨酸配合物的生成及分解速率增加,过氧化氢的分解速率也增加,而 ANF 的生成速率也在增加,所以整个反应能在较短的时间内达到平衡,ANF 的产率受温度影响最为显著,而反应时间及共催化剂量的影响则不明显。试验 7 ~ 试验 9 能充分证明这一点,虽然反应时间及共催化剂量变化较大,但 50 °C 时 ANF 的产率基本在 12% 左右,说明高温时温度是产率的主要影响因素。

### 3.3.2 共催化剂与 DAF 摩尔比对产率的影响

从表 3 可以看出,当共催化剂与 DAF 的摩尔比为 1 : 1 时,ANF 的产率最高,共催化剂量太少 ANF 产率较低,共催化剂量太大 ANF 产率稍微下降。

当共催化剂量较少时,形成的过氧钨酸配合物的量也少,导致反应过程的实际氧化剂量减少,因此对 DAF 的氧化效果不明显;而当共催化剂量大大多于 DAF 时,形成的配合物量较多,反应中的实际氧化剂量大于实际需求,导致生成的 ANF 可能继续被氧化为副产品,致使 ANF 产率下降。

试验 6 和试验 3 能充分说明这一点,试验 6 在较低的温度(40 °C)和较长的时间(8 h)条件下,ANF 的产率也只有 5.197%,其主要原因就是共催化剂量太少;而试验 3 在 30 °C、8 h 的反应条件下产率仍比试验 2 低,其主要原因则为共催化剂量太大。因此共催化剂与 DAF 的摩尔比应在一合理范围内,太小或太大都将导致 ANF 产率下降。

### 3.3.3 反应时间对产率的影响

从表 3 可以看出,反应时间与共催化剂量对产率的影响规律基本相似,这也可以从反应过程中过氧钨酸配合物的形成得到解释。

反应开始时,过氧化氢浓度较高,反应向生成配合物方向进行,配合物氧化 DAF,反应又向生成 ANF 的方向进行,整个反应可以看作由过氧化氢 $\Rightarrow$ 配合物 $\Rightarrow$ ANF 的连续反应,因此随着反应时间的增加,ANF 的产率提高。同时,随着反应时间的延长,过氧化氢浓度降低,主要是参与反应而消耗及自身分解,因此配合物的生成速率减小,而分解速率增加,ANF 的浓度则一直增加又导致整个反应速率降低,至某一特定时间,整个反应趋于平衡,此时 ANF 的浓度达到最大,产率最大。当反应时间进一步延长,ANF 浓度达到最大后,其副反应增加,直接导致 ANF 浓度的下降,产率降低。因此反应时间不能太短,否则 DAF 转化不完全,但是反应时间也不能太长,否则副反应发生几率增加,导致 ANF 产率下降。

## 4 结 论

(1) 采用 30% 低浓度过氧化氢,草酸-钨酸钠作为共催化剂,改进了合成方法,与传统合成 ANF 方法相比,改进后的合成方法具有条件温和、操作简单、合成周期短及成本低等优点。

(2) 正交试验结果表明,合成 ANF 的最佳工艺条件为:反应温度 30 °C,反应时间 6 h,共催化剂与 DAF 摩尔比 1 : 1,此时 ANF 的产率可达 33.70%。

(3) 结果分析表明,在较低反应温度条件下,反应时间及共催化剂量是影响 ANF 产率的主要因素,且二者对产率的影响规律基本相同;而在较高反应温度条件下,ANF 产率主要受温度影响,反应时间及共催化剂量对产率的影响较小。

### 参考文献:

- [1] Zelenin A K, Trudell M L. Synthesis and structure of dinitroazofurazan [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1998, 35: 151 - 155.
- [2] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds [R]. NTIS No: DE-2001-776133, 2001.
- [3] Olofson R A, Michelman J S. Furazan [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1965, 30(6): 1854 - 1859.
- [4] Ovchinnikov L N, Makhova N N, Khmel'nitskii L I, et al. Dinitrodiazofuroxan: New super high energy explosive [J]. *Doklady Chemistry*, 1998, 359(4): 499 - 502.
- [5] Chassaing, Alain, Finck, et al. Propellants with a high specific impulse, comprising furazan derivatives [P]. US 5747729, 1998.
- [6] Chavez D, Hill L, Hiskey M, et al. Preparation and explosive properties of azo- and azoxy-furazans [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18: 219 - 236.
- [7] ZHANG Jun-qi, ZHANG Wei, ZHU Hui, et al. The energy properties of fuel-rich propellants comprising furazans derivatives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(4): 36 - 40.

- [8] Novikova T S, Melnikova T M, Kharitonova O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans [J]. *Mendelev Communication*, 1994, (4): 138 - 140.
- [9] 张兴高. 高氮化合物的合成及其含能材料热分解研究[D]. 长沙: 国防科学技术大学, 2005.

- [10] Dickman M H, Pope M T. Peroxo and superoxo complexes of chromium, molybdenum and tungsten[J]. *Chemical Review*, 1994, 94: 569 - 584.

## Synthesis of 3-Amino-4-nitrofurazan by an Improved Method

ZHANG Jun-qi, ZHANG Wei, ZHU Hui, WANG Chun-hua, WANG You-wei

(Aerospace and Materials Engineering College, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

**Abstract:** 3-Amino-4-nitrofurazan (ANF) was successfully synthesized from 3,4-diamino-furazan (DAF) by an improved method. In the synthesis, oxalic acid was employed with sodium tungstate as a cocatalyst instead of sulfuric acid, and 30%  $H_2O_2$  was employed as the oxidizer instead of 50%  $H_2O_2$ . The effects of reaction temperature, reaction time and quantity of catalyst on the conversion of DAF to ANF was studied by orthogonal design. The optimal reaction conditions were obtained as follows: reaction temperature 30  $^{\circ}C$ , reaction time 6 h, the mole ratio of cocatalyst to DAF 1 : 1. The conversion of DAF was about 33.70% under the optimal reaction conditions.

**Key words:** organic chemistry; 3-amino-4-nitrofurazan (ANF); 3,4-diamino-furazan (DAF); synthesis; orthogonal design

(上接 573 页)

## Numerical Simulation on Transformation Characteristic of Global Hole in Charge with Loading Rate

WEI Ke-zhen, ZHANG Qi

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** In order to study the boundary pressure of charge hole in warhead and the effects of the relative hole bulk on the temperature in hole, a model of charge hole was established by ANSYS software, and transformation characteristic of the hole was simulated with solid-liquid coupling method of LS-DYNA. The transformation process of hole under loading was studied as well. Results show that, with loading rates increasing, the relative bulk of hole lessens and the boundary pressure of the hole increases. However, when the load is up to the maximal load and maintained, their change is slow.

**Key words:** explosion mechanics; solid-liquid mixed charging; loading rate; global hole; relative change

✻✻✻✻✻✻✻✻  
✻ 读者·作者·编者 ✻  
✻✻✻✻✻✻✻✻

## 更正

本刊 2007 年第 1 期《HZSM-5 催化下  $N_2O_5$  对氯苯的绿色硝化研究》表 1 ~ 表 5 收率数据有误, 现更正如下:

表 1 硝化收率 7%, 11%, 13%, 13% ;

表 2 硝化收率 2%, 8%, 11%, 12% ;

表 3 硝化收率 1%, 5%, 8%, 9%, 11%, 12% ;

表 4 硝化收率 14%, 12%, 11% ;

表 5 硝化收率 11%, 11%, 10%, 8% 。

特此说明。(作者:钱华 jyqianhua@yahoo.com.cn)

《含能材料》编辑部  
2007 年 12 月