

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-13

DNTF的合成新工艺

桑 梁¹,叶子鸿²,陆 明¹,许元刚¹

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 南京理工大学 钱学森学院, 江苏 南京 210094)

摘 要: 为提高3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)合成过程的安全性、降低工艺的毒性,以1,3-丙酮二羧酸为原料,经过腈化、成环、氧化、硝化四步反应,经过氨基呋咱乙酸、硝基呋咱乙酸两个重要中间体合成了DNTF,总收率为22%,纯度达98%以上。通过单晶X-射线衍射、核磁共振、红外光谱等表征了关键中间体和产物的结构。通过单因素实验确定了较优的合成工艺,其中氧化反应收率可达97%,硝化反应收率可达56.5%。通过DSC、ARC和RC1研究了氧化反应和硝化反应的工艺安全风险,结果表明,氧化反应工艺危险度较高,硝化反应的工艺危险度为2级,该工艺具有一定的工程化前景。

关键词: 含能材料;DNTF;合成;工艺优化;安全风险评估

中图分类号: TJ55;O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025018

0 引言

随着新型含能材料的发展,呋咱衍生物因具有高密度、正生成焓和良好的热稳定性等优异的综合性能受到科研人员的广泛关注^[1-3]。呋咱衍生物中的3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)具有高密度($1.94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、优异的爆轰性能(爆速: $9250\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压: 45.8 GPa)、好的热稳定性(分解温度: $275\text{ }^{\circ}\text{C}$)和较低的熔点($110\text{ }^{\circ}\text{C}$)等优点,因而有广泛的应用前景^[4-8]。

2002年,胡焕性等^[9]首次报道了DNTF的合成,用丙二腈、亚硝酸钠和羟胺一锅法制备3-氨基-4-偕氨基胍基呋咱(AAOF),随后将亚硝酸钠与AAOF加入到盐酸与氯化亚铜的混合溶液中得到3,4-双(氨基呋咱基)氧化呋咱(DATF),再将氨基氧化得到DNTF,但至今未公开详细工艺步骤。2004年,王军等^[10]提出了经典的四步反应路线。在AAOF的基础上,先用盐酸与亚硝酸钠制备3-氨基-4-偕氯胍基呋咱(ACOF),随后加入碳酸钠使ACOF环化为DATF,最后用双氧水、

硫酸和过硫酸铵氧化得到DNTF。该合成方法使用了昂贵的氧化剂过硫酸铵,大大增加了生产成本,不适合大规模生产及应用。后人针对DATF和DNTF的合成进行了一系列工艺优化:ACOF的环化试剂从碳酸钠被优化为碳酸钾和乙醚、碳酸银和四氢呋喃,DATF的收率逐步提高至80%;DATF的氧化试剂也被优化为三氟乙酸酐和双氧水、50%双氧水和硫酸、70%双氧水和硫酸,实现了DNTF的百克级合成^[11]。总之,DNTF的合成成本高、工艺危险(需要高浓度双氧水)且中间体毒性大(致敏)阻碍了其广泛应用。因此,寻找一条安全性高、毒性小的合成路线具有重要的意义。

2005年,Sheremetev等^[12]提出了一种新的DNTF合成方法。以3-氨基-4-甲基呋咱为原料,通过三步法合成了DNTF,但需要用到六甲基二硅烷胺、正丁基锂和五氧化二氮,合成原料昂贵且危险性高,总收率也仅有23%。2017年,Duddu等^[13]提出先氧化后成环的合成思路:选用 $(\text{Bmim})_4\text{W}_{10}\text{O}_{23}$ 作为催化剂,双氧水作为氧化剂氧化ACOF得到3-硝基-4-偕氯胍基呋咱(NCOF),随后用碳酸钠进行环化得到DNTF。但环化的收率仅为27%,使得总收率降至14%。2020年,于琼等^[14]选用钨酸钠作为催化剂、甲磺酸作为脱水剂以及双氧水作为氧化剂氧化ACOF得到NCOF。NCOF经过硝化、成盐、中和、重结晶得到DNTF,从丙二腈计,总收率仅为13%。2023年,本课题组^[15]根据Sheremetev^[16]的方

收稿日期:2025-01-21;修回日期:2025-03-26

网络出版日期:2025-04-29

基金项目:国家自然科学基金(22475102,22105102,22135003)

作者简介:桑梁(2000-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:1315417205@qq.com

通信联系人:许元刚(1990-),男,教授,博导,主要从事多氮含能化合物合成及应用研究。e-mail:yuangangxu@163.com

引用本文:桑梁,叶子鸿,陆明,等. DNTF的合成新工艺[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025018.

SANG Liang, YE Zi-hong, LU Ming, et al. New Synthesis Process of DNTF[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025018.

法一锅法合成了3-氨基-4-乙酸呋咱(AFAA),然后用30%双氧水和硫酸氧化得到3-硝基-4-乙酸呋咱(NFAA),最后用稀硝硫混酸硝化NFAA得到DNTF,总收率超过40%。该方法避免使用了高浓度的双氧水且硝化过程在室温下进行,具有较好的应用前景,然而AFAA的合成所需原材料(吡咯、亚硝酸酯类)成本较高、毒性大、稳定性差,存在较大安全隐患。

因此,本研究以1,3-丙酮二羧酸为原料,经脞化、成环、氧化、硝化四步反应合成DNTF。该工艺方法把氧化步骤提前、且不需要高浓度双氧水,最后硝化条件下形成氧化呋咱环,避免经历易致敏、毒性大的中间体DATF。研究通过工艺优化确定较优的反应条件,并针对氧化和硝化反应进行了反应热安全风险评估。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:1,3-丙酮二羧酸(97%,麦克林Macklin)、盐酸(37%,国药)、乙酸(99%,迈瑞尔)、亚硝酸钠

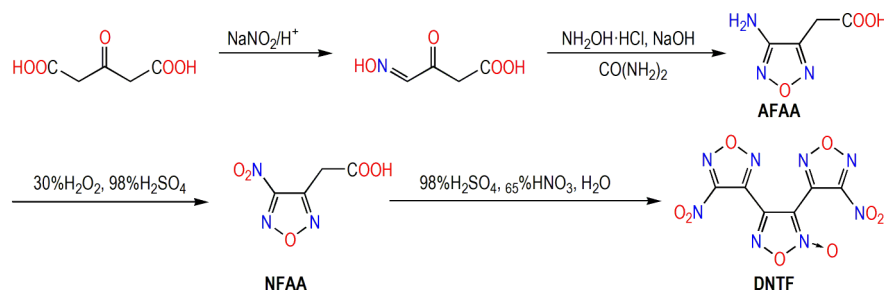
(99%,沪试)、盐酸羟胺(99%,麦克林Macklin)、氢氧化钠(96%,国药)、尿素(99%,麦克林Macklin)、浓硫酸(98%,国药)、双氧水(30%,国药)、无水硫酸镁(99%,迈瑞尔)、发烟硝酸(98%,国药)、硝酸(65%,国药)、乙酸酐(98%,国药)、乙醚(99%,国药)、二氯甲烷(99%,沪试)。

仪器:Avance III 500 MHz核磁共振仪,德国布鲁克公司;Nicolet IS-10傅里叶变换红外光谱仪,美国赛默飞;DSC204 F1 Phoenix差示扫描量热仪,德国NETZSCH;Smart Apex II型X-射线单晶衍射仪,德国布鲁克公司;RC1 mx全自动反应量热仪,梅特勒-托利多公司;Phi-TEC I绝热量热仪,英国赫尔公司。

1.2 合成与表征

1.2.1 合成路线

以1,3-丙酮二羧酸为原料合成DNTF,合成路线见Scheme 1。1,3-丙酮二羧酸经过脞化和环化得到AFAA,AFAA被双氧水和硫酸氧化为NFAA,然后在65%硝酸/98%硫酸/水体系中乙酰基硝化环化形成氧化呋咱环即DNTF。



Scheme 1 Synthesis of DNTF

1.2.2 合成步骤与表征

4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸:-5℃下,将1,3-丙酮二羧酸(22.60 g,0.15 mol)溶于盐酸(28 mL)与乙酸(10 mL)的混合溶液中,待搅拌均匀后,缓慢滴入亚硝酸钠(10.66 g,0.15 mol)与水(210 mL)的混合溶液,控制滴速为1.17 mL·min⁻¹,滴加时间为3 h,控制温度为-5~0℃。滴加完毕后,0℃下反应5 h。反应结束后,过滤,少量二氯甲烷冲洗,干燥,得到白色固体。产量为12.44 g,收率为61.3%。¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.77(s, 1H), 7.54(s, 1H), 3.66(s, 2H); ¹³C NMR(126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 193.49, 168.06, 147.94, 46.09。IR(ATR): $\tilde{\nu}$ 3066.63, 3015.79, 2552.03, 1650.81, 1607.06, 1445.75, 1314.55, 1283.24, 1215.07, 1148.35, 1030.46, 988.87, 953.98, 930.55, 892.14, 799.19, 769.22,

699.01, 657.88 cm⁻¹。

氨基呋咱乙酸(AFAA):在500 mL反应瓶中加入盐酸羟胺(27.80 g,0.40 mol)并加入水(14 mL)。滴加氢氧化钠溶液(45.60 g,48.9 w%)并控制体系温度小于15℃。加入4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸(15.00 g,0.11 mol),搅拌0.5 h。随后加入尿素(17.00 g,0.28 mol)并再次搅拌0.5 h。搅拌完,升温至95℃反应4 h。反应完降至室温,滴加盐酸(20 mL),调节pH≈1,随即用10×100 mL(50 mL乙醚+50 mL二氯甲烷)的混合溶液萃取,用无水硫酸镁干燥,减压蒸馏除去溶剂得到黄色固体。产量为10.16 g,收率为65.8%。¹H NMR(500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.83(s, 1H), 6.11(s, 2H), 3.79(s, 2H); ¹³C NMR(126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 169.70, 156.66, 143.29, 28.17。IR(ATR): $\tilde{\nu}$ 3453.52, 3348.42, 3261.28, 3224.74, 2984.80,

2852.26, 2755.51, 2567.68, 2473.97, 2363.50, 2216.44, 2186.73, 2158.14, 2023.12, 1969.98, 1876.52, 1710.12, 1635.98, 1600.83, 1534.20, 1441.46, 1396.55, 1328.29, 1240.14, 1194.52, 1006.91, 932.04, 907.82, 877.55, 804.05, 735.90, 695.04, 643.23, 571.30 cm^{-1} 。

硝基呋咱乙酸(NFAA):在外部冷却环境下,在100 mL反应瓶中加入30%双氧水(10 mL)并滴入浓硫酸(12 mL)。升温至60 $^{\circ}\text{C}$,缓慢加入AFAA(1.00 g, 5.78 mmol),随后升温至75 $^{\circ}\text{C}$ 反应15 min。反应完,降至室温,将反应液倒入冰水中,用乙醚(5 $\times$ 20 mL)萃取,无水硫酸镁干燥,减压蒸馏除去溶剂得到白色固体。产量为1.17 g,收率为97.0%。 ^1H NMR(500 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ :12.43(s, 1H), 3.67(s, 2H)ppm。 ^{13}C NMR(126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 168.86, 160.80, 147.36, 29.74。IR(ATR): $\tilde{\nu}$ 2955.09, 2624.62, 2553.01, 2365.11, 2358.51, 2340.04, 2332.02, 2216.50, 2186.46, 2165.03, 2085.57, 2035.47, 2002.66, 1982.59, 1966.48, 1726.58, 1586.73, 1544.60, 1461.92, 1441.28, 1403.12, 1355.69, 1326.42, 1308.46, 1263.92, 1233.93, 1199.29, 1162.70, 1035.21, 950.00, 870.52, 831.77, 799.75, 754.95, 676.14, 616.43, 568.27 cm^{-1} 。

3,4-双(硝基呋咱基)氧化呋咱(DNTF):在低温搅拌下,在15 mL 98% H_2SO_4 中逐滴滴加6 mL去离子水和3 mL 65% HNO_3 ,控制温度不超过20 $^{\circ}\text{C}$,搅拌15 min,然后分批加入5.19 g NFAA,室温搅拌48 h后倒入冰水中,过滤,水洗,空气中干燥得到白色固体。产量为2.65 g,收率为56.5%。 ^{13}C NMR(126 MHz, $\text{DMSO}-d_6$) δ : 143.51, 140.05, 137.57, 104.06。IR(ATR): $\tilde{\nu}$ 3628.47, 2362.49, 2353.49, 2203.83, 2164.35, 2088.38, 2021.00, 2013.35, 1966.30, 1633.70, 1583.86, 1560.06, 1515.09, 1444.47, 1411.57, 1354.03, 1317.25, 1284.98, 1175.67, 1119.21, 1037.27, 999.61, 959.61, 905.99, 880.67, 831.36, 804.30, 773.54, 760.95, 731.36, 691.57, 663.60, 618.51, 600.84, 582.81 cm^{-1} 。

1.3 单因素实验

对于1,3-丙酮二羧酸脒化生成4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的反应,采用控制变量法对乙酸用量、反应温度、亚硝酸钠浓度、滴加时间和反应时间进行单因素实验,考察它们对4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸收率的影响。

4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的环化反应主要考察萃取时反应液的pH对AFAA收率的影响。

氧化反应考察反应温度和原料与氧化剂的比例对NFAA收率的影响。

硝化反应主要考察硝化体系、反应时间、硝化剂配比、NFAA与硝化剂比例对DNTF收率的影响。

1.4 反应热安全风险评估实验

为量化上述DNTF合成工艺的安全风险,依据GB/T 42300-2002规定的评估要求、数据测试和求取方法、评估标准通过差示扫描量热仪、反应量热仪和绝热加速量热仪测试了氧化反应和硝化反应的热危险性。

(1) 差示扫描量热实验

反应后混合物料20 mg左右,置于27 μL 镀金高压坩埚中,在升温速率为10 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 条件下对样品进行热稳定性测试,保护气氛为氮气(60 $\text{mL}\cdot\text{min}^{-1}$),设定温度范围为25~400 $^{\circ}\text{C}$ 。

(2) 反应量热实验

氧化反应:外部冷却环境下,在反应釜中加入166.5 g的30%过氧化氢(150 mL),用恒压滴液漏斗滴加331.2 g(180 mL)浓硫酸,滴加过程控温<40 $^{\circ}\text{C}$ 。滴加完升温至60 $^{\circ}\text{C}$,用牛角勺逐勺加入15 g的AFAA(5.78 mmol)粉末,加料控温<70 $^{\circ}\text{C}$,随后升温至75 $^{\circ}\text{C}$ 反应15 min。反应完,降至室温,测试所得反应后混合物料的比热容。

硝化反应:外部冷却环境下,在反应釜中加入414 g(225 mL)98%浓硫酸,用恒压滴液漏斗逐滴加90 g(90 mL)去离子水,然后再用恒压滴液漏斗逐滴加63 g(45 mL)65%硝酸,滴加全程控制反应体系温度<20 $^{\circ}\text{C}$,全部加完后搅拌15 min。随后分批加入77.85 g NFAA(0.45 mol),控制加料速度,使反应体系温度<30 $^{\circ}\text{C}$ 。加完后25 $^{\circ}\text{C}$ 搅拌48 h,结束反应,测试所得反应后混合物料的比热容。

(3) 绝热加速量热实验

反应后混合物料2.5 g左右,置于样品池哈氏合金小球中,采用加热-等待-搜索(H-W-S)模式,设置测试温度范围为25~300 $^{\circ}\text{C}$,检测灵敏度为0.02 $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$,升温台阶为5 $^{\circ}\text{C}$,等待时间为15 min。

2 结果与讨论

2.1 合成结果

2.1.1 晶体结构分析

DNTF的单晶结构已报道,但AFAA和NFAA的单

晶结构未见报道。因此,通过溶剂挥发法培养了 AFAA 和 NFAA 的单晶,并进行了 X-射线衍射分析。它们的结构如图 1 所示,晶体学数据见表 1。AFAA 属于正交晶系 $P2_12_12$ 空间群,296 K 时的密度为 $1.593\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。NFAA 属于正交晶系 $Pnma$ 空间群,296 K 时的密度为

$1.676\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。AFAA 中 C2 与氨基(N3)均在呋咱环平面上,而 NFAA 中 C2/6 与硝基(N5/6)的平面性较差。氨基被氧化为硝基后 C—N 键由 1.326 Å 增长到 1.395 Å ;乙酸基的两个 C—C 键均不同程度地增长了,而两个 C—O 键却都缩短了。AFAA 中的羧基作

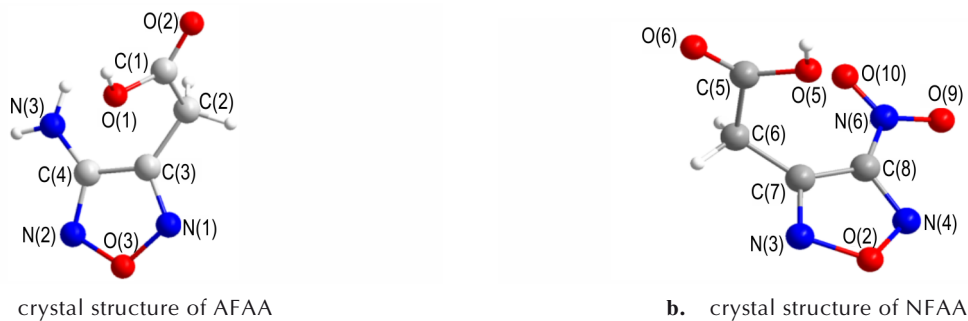


图 1 AFAA 和 NFAA 的晶体结构
Fig.1 Crystal structures of AFAA and NFAA

表 1 AFAA 和 NFAA 的晶体数据
Table 1 Crystallographic data of AFAA and NFAA

parameter	AFAA	NFAA
empirical formula	C ₄ H ₅ N ₃ O ₃	C ₄ H ₃ N ₃ O ₅
formula weight	143.11	173.09
temperature/K	296	296
crystal system	Orthorhombic	Orthorhombic
space group	$P2_12_12$	$Pnma$
$a/\text{Å}$	12.5124(13)	10.5317(10)
$b/\text{Å}$	6.6416(7)	10.3925(10)
$c/\text{Å}$	7.1784(8)	12.5326(10)
$\alpha/(\text{°})$	90	90
$\beta/(\text{°})$	90	90
$\gamma/(\text{°})$	90	90
volume / Å^3	596.54(11)	1371.7(2)
Z	4	8
$\rho_{\text{calc}}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.593	1.676
μ/mm^{-1}	0.138	0.157
$F(000)$	296	704
crystal size / mm^3	0.150×0.100×0.020	0.150×0.120×0.030
radiation	MoK α ($\lambda=0.71073$)	MoK α ($\lambda=0.71073$)
θ range for data collection / (°)	2.838 to 24.984	2.546 to 27.473
index ranges	$-14 \leq h \leq 14, -7 \leq k \leq 7, -7 \leq l \leq 8$	$-10 \leq h \leq 13, -13 \leq k \leq 11, -16 \leq l \leq 15$
reflections collected	5239	12553
independent reflections	1042 [$R(\text{int}) = 0.0504$]	1653 [$R(\text{int}) = 0.0527$]
data/restraints/parameters	1042/0/94	1653/4/195
goodness-of-fit on F^2	1.064	1.056
final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0770, wR_2 = 0.2128$	$R_1 = 0.0498, wR_2 = 0.1215$
final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0871, wR_2 = 0.2196$	$R_1 = 0.0963, wR_2 = 0.1397$
largest diff. peak/hole / $\text{e}\cdot\text{Å}^{-3}$	0.496 and -0.338	0.146 and -0.178
CCDC	2418018	2418019

为氢键给体与呋喃环上的氮原子形成氢键、作为氢键受体与氨基形成氢键;而NFAA中的羧基作为氢键给体和受体分别与两个分子中的两个羧基形成氢键。

2.1.2 产物表征

产物的核磁、红外表征结果如图2a~b所示,与文献[5]中DNTF的表征数据吻合。为了获得其纯度,首先通过紫外确定DNTF的最大吸收波长为216 nm,然后分别配置0.00277、0.01521、0.02376、0.04337、0.10036 $\text{mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的标准溶液,通过改变流动相组成

和流速,确定流动相组分为乙腈:水=6:4,流速为 $1.0\text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$ 时,出峰平稳且保留时间合理,拟合出标准曲线为 $A=67767822c-118210$,相关系数 $r=0.99$ 。配置 $0.08861\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$ 的待测溶液,在相同条件下进行液相测试(图2c),将测得的峰面积($5772169\text{ mV}\cdot\text{min}$)代入方程计算可知DNTF的浓度为 $0.08692\text{ mg}\cdot\text{mL}^{-1}$,因此DNTF的纯度为98.1%。

2.2 合成工艺优化

2.2.1 脈化反应

(1) 亚硝酸钠溶液的滴加时间

将22.6 g的1,3-丙酮二羧酸加入至28 mL盐酸与5 mL乙酸的混合溶液中,滴加15.1%亚硝酸钠水溶液($10.66\text{ g}+60\text{ mL}$ 水)。由于滴加亚硝酸钠溶液的过程中剧烈放热,将滴加时间控制为1,2,3,4,5 h,除滴加时间外,其他条件相同,滴加完毕后在 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下反应5 h,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率如图3所示。由图3可知,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率随亚硝酸钠滴加时间的增加先增加后基本保持不变,滴加时间3 h最佳。

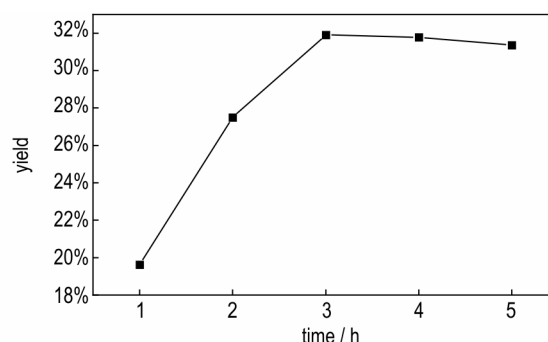


图3 亚硝酸钠溶液不同滴加时间时的脈化反应收率

Fig.3 Effect of NaNO_2 addition time on the yield of the oxidation reaction

(2) 反应时间

为探究反应时间对收率的影响,将22.6 g的1,3-丙酮二羧酸加入至28 mL盐酸与5 mL乙酸的混合溶液中,滴加15.1%亚硝酸钠水溶液($10.66\text{ g}+60\text{ mL}$ 水),控制滴加时间为3 h,反应温度均为 $3\text{ }^{\circ}\text{C}$,反应时间分别设为2,3,4,5,6,7 h,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率如图4所示。由图4可知,反应时间在2~5 h时,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率逐渐增加且幅度较大;反应时间继续延长,收率小幅度降低,反应时间5 h最佳。

(3) 乙酸的用量

为研究乙酸用量对4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸

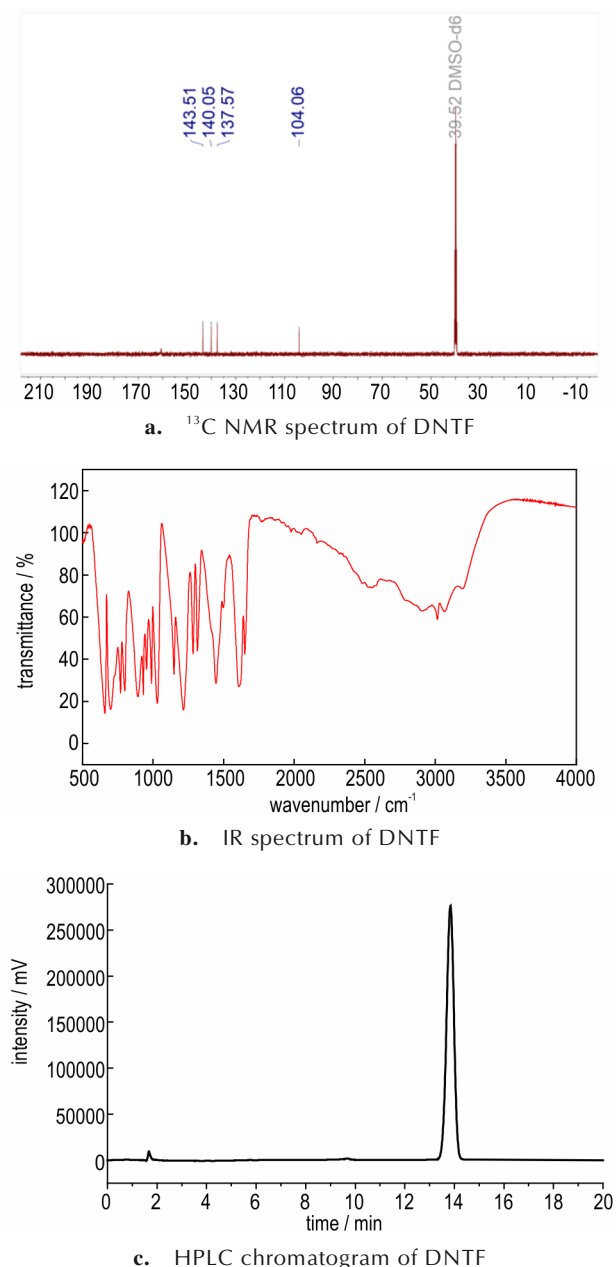


图2 DNTF的核磁碳谱、红外和液相色谱图

Fig.2 ^{13}C NMR, IR and HPLC of DNTF

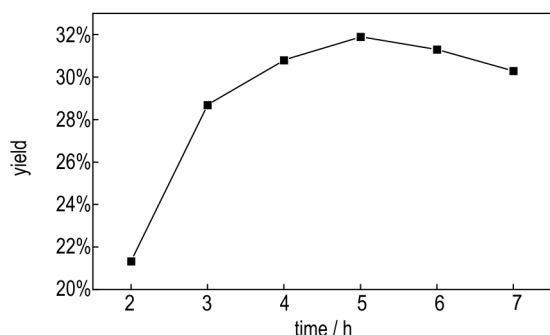


图4 不同反应时间时的肟化反应收率

Fig.4 Effect of the reaction time on the yield of oximation reaction

收率的影响,将22.6 g的1,3-丙酮二羧酸加入至28 mL盐酸与0,5,10,15,20 mL乙酸的混合溶液中,滴加15.1%亚硝酸钠水溶液(10.66 g+60 mL水),控制滴加时间为3 h,反应温度为3 ℃,反应时间为5 h,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率如图5所示。由图5可知,不加乙酸时,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率最低(19.7%);随着乙酸用量增加,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率先增加后降低,乙酸用量为10 mL时,产物的收率最高(37.8%)。

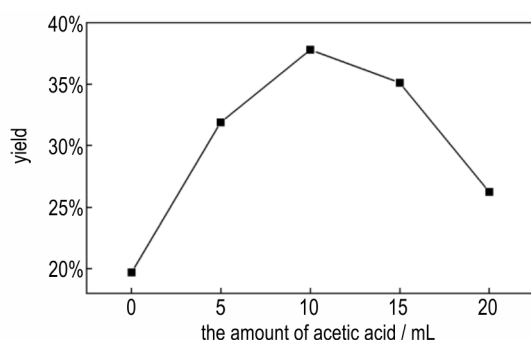


图5 不同乙酸用量时的肟化反应收率

Fig.5 Effect of acetic acid amounts on the yield of oximation reaction

(4) 反应温度

为研究反应温度对4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸收率的影响,将22.6 g的1,3-丙酮二羧酸加入至28 mL盐酸和10 mL乙酸的混合溶液中,滴入15.1%亚硝酸钠水溶液(10.66 g+60 mL水),控制滴加时间为3 h,滴加完毕分别设置反应温度为-5 ℃、-2.5 ℃、0 ℃、2.5 ℃、5 ℃,反应时间为5 h,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率如图6所示。由图6可知,反应温度从-5 ℃升到0 ℃,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率逐渐增加,0 ℃时,收率最高为39.5%;温度从0 ℃升到5 ℃,收率却缓慢降低,反应的最佳温度为0 ℃。

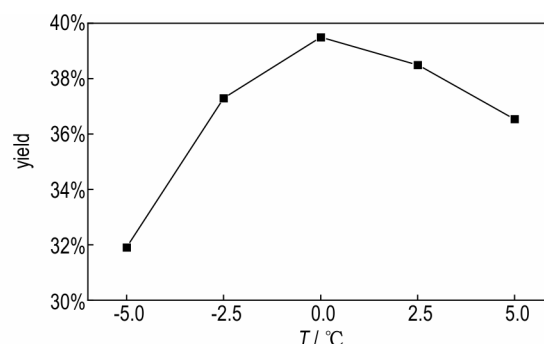


图6 不同反应温度时的肟化反应收率

Fig.6 Effect of reaction temperatures on the yield of oximation reaction

(5) 亚硝酸钠溶液的浓度

为研究亚硝酸钠溶液的浓度对4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸收率的影响,通过改变水的量来改变亚硝酸钠浓度。将22.6 g的1,3-丙酮二羧酸溶于28 mL盐酸与10 mL乙酸中,将10.66 g亚硝酸钠分别配成浓度为15.1%、10.6%、8.1%、6.6%、5.6%、4.8%、4.3%、3.8%的水溶液,控制滴加时间为3 h。反应温度为0 ℃,反应时间为5 h,4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率如图7所示。由图7可知,亚硝酸钠溶液的浓度对4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸的收率影响很大,质量分数从15.1%降低至4.8%的过程中,收率增加21.8%;由于生成的4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸易溶于水,当亚硝酸钠的浓度继续降低时,收率开始降低。所以,亚硝酸钠溶液的浓度最优为4.8%。

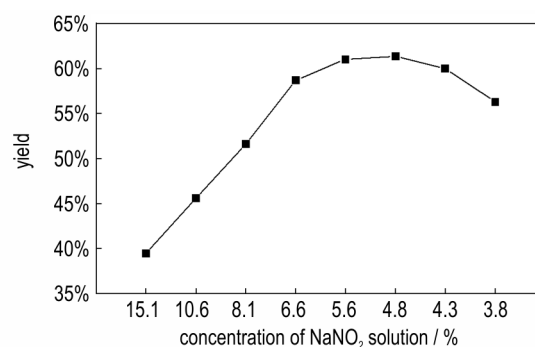


图7 不同亚硝酸钠溶液浓度时的肟化反应收率

Fig.7 Effect of NaNO₂ concentrations on the yield of oximation reaction

综上所述,单因素实验的结果为:1,3-丙酮二羧酸与盐酸和乙酸的用量比为22.6 g(0.15 mol):28 mL:10 mL;与1,3-丙酮二羧酸等摩尔量的亚硝酸钠配制成浓度为4.8%的水溶液,亚硝酸钠溶液的滴加时间为3 h。反应温度为0 ℃,反应时间为5 h时,肟化反应的收率最高(61.3%)。

2.2.2 环化反应

将盐酸羟胺溶液(27.8 g+14 mL 水)与氢氧化钠溶液(22.3 g+23.3 mL 水)混合,随后加入 4-(羟基亚氨)-3-氧代丁酸(15 g),控制整个过程的温度为 10~15 °C,搅拌 0.5 h 后加入尿素(17 g),升温至 95 °C 反应 4 h。反应结束后,降至室温加入盐酸使得反应液为酸性,最后用乙醚萃取,干燥,减压蒸馏。由于吡唑的环化反应需控制 pH=9~10,经监测,反应条件适宜。所以对反应物料的量没有进行优化,而是针对后处理将萃取剂由乙醚改为乙醚和二氯甲烷体积比为 1:1 的混合溶剂,并对萃取前反应液的 pH 进行了优化。结果如图 8 所示。当 pH=1 时,AFAA 的收率最高为 65.8%。

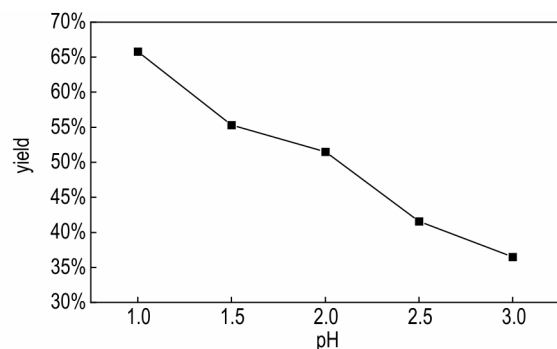


图 8 不同 pH 时 AFAA 的收率

Fig.8 Effect of pH values on the yields of AFAA

2.2.3 氧化反应

AFAA 的氧化可采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系和 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{Na}_2\text{WO}_4$ 体系。为降低成本,研究选用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系。先将 30% 的 H_2O_2 (10 mL) 与 98% 的 H_2SO_4 (12 mL) 混合制成氧化剂,随后升温至 65 °C,加入 AFAA (1 g) 并升温至 70 °C 反应 15 min。反应结束后降至室温,倒入冰水后,乙醚萃取,无水硫酸镁干燥,减压除去溶剂得到白色固体。为探究反应温度以及原料比例对 NFAA 收率的影响,做了如下优化研究:

(1) 加料温度和反应温度

为研究温度对 NFAA 收率的影响,在上述反应条件下,改变加料温度和反应温度,其他条件不变。NFAA 的收率如图 9 所示。由图 9 可知,在加料温度一定时,提高反应温度,NFAA 的收率都是先增加后降低,都是在反应温度为 75 °C 时 NFAA 的收率最高。加料温度分别为 65 °C、60 °C、55 °C 时,NFAA 的最高收率分别为 80.7%、97.0%、90.7%,所以加料温度为 60 °C、反应温度为 75 °C 时,NFAA 的收率最高(97.0%)。

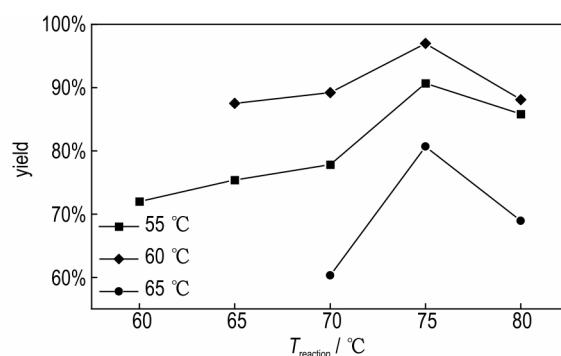


图 9 不同加料和反应温度时 NFAA 的收率

Fig.9 Effect of feed and reaction temperatures on the yields of NFAA

(2) AFAA 与氧化剂的比例

为探究 AFAA 与氧化剂的比例对 NFAA 收率的影响,保持氧化剂的量不变(10 mL 的 H_2O_2 和 12 mL 的 H_2SO_4),将 AFAA 的量由 1.0 g 增加到 1.5、2.0、2.5 g,加料温度为 60 °C,反应温度为 75 °C,反应时间为 15 min,NFAA 的收率如图 10 所示。由图 10 可知,随着 AFAA 用量的增加,NFAA 的收率逐渐降低。AFAA 与氧化剂(H_2O_2 和 H_2SO_4)的比例为 1.0 g:(10 mL+12 mL)时,收率最高为 97.0%。

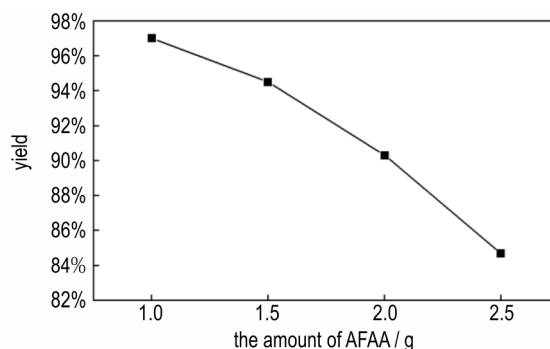


图 10 不同 AFAA 用量时 NFAA 的收率

Fig.10 Effect of AFAA amounts on the yields of NFAA

2.2.4 硝化反应

硝化反应的机理是首先将 NFAA 的乙酰基硝化为偕二硝基甲基,然后偕二硝基甲基发生分子间缩合形成氧化吡唑环,即得到 DNTF。主要研究硝化体系、反应时间、硝化剂配比、原料与硝化剂比例 4 个条件对 DNTF 合成的影响。

(1) 硝化体系

为探究硝化体系对 NFAA 反应的影响,采用 6 种不同的硝化体系(98% HNO_3 、98% $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 、98% $\text{HNO}_3/98\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 、65% HNO_3 、65% $\text{HNO}_3/98\%\text{H}_2\text{SO}_4$ 、65% $\text{HNO}_3/98\%\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}$)分别与 10 mmol

的NFAA在室温下反应48 h,DNTF的收率如表2所示。由表2可知,所有含98% HNO_3 的硝化体系,没有DNTF生成,而仅65% HNO_3 作为硝化剂时,收率只有5.9%。65% HNO_3 与98% H_2SO_4 的混合硝化体系也无DNTF产生,65% HNO_3 /98% H_2SO_4 体系中加入水,收率最高为51.7%,所以采用65% HNO_3 /98% H_2SO_4 / H_2O 体系作为硝化剂。

表2 硝化体系对DNTF收率的影响
Table 2 Effect of the nitrification systems on the Yields of DNTF

nitrating agent	amount of acid / mL	yield of DNTF / %
98% HNO_3	15	0
98% HNO_3 / Ac_2O	12/7	0
98% HNO_3 /98% H_2SO_4	25/30	0
65% HNO_3	15	5.9
65% HNO_3 /98% H_2SO_4	3/15	0
65% HNO_3 /98% H_2SO_4 / H_2O	3/15/6	51.7

(2) 反应时间

为探究最佳反应时间,将NFAA(10 mmol)在65% HNO_3 (3 ml)/98% H_2SO_4 (15 ml)/ H_2O (6 ml)的硝化体系中室温反应12, 24, 36, 48, 60, 72 h,DNTF的收率如图11所示。由图11可知,反应时间从12 h到48 h,收率逐渐增加;继续延长反应时间,收率略有下降。最佳反应时长为48 h,收率为51.7%。

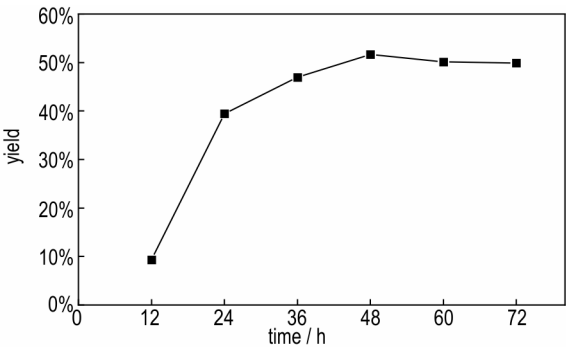


图11 不同反应时间时DNTF的收率
Fig.11 Effect of reaction times on the yields of DNTF

(3) 硝化剂的比例

为探究最佳硝化剂比例,将NFAA(10 mmol)在上述筛选的65% HNO_3 /98% H_2SO_4 / H_2O 硝化体系中室温反应48 h,调整三组分的比例,DNTF的收率如图12所示。由图12可知,在硫酸为15 mL、水为6 mL时,分别加入1, 2, 3, 4, 5 mL硝酸,收率先增加后减少,硝酸的量为3 mL时,收率最大为51.7%;在硝酸为

3 mL、水为6 mL时,分别加入5, 10, 15, 20, 25 mL硫酸,收率先增加后减少,硫酸量为15 mL时,收率最大为51.7%;在硝酸为3 mL、硫酸为15 mL时,分别加入2, 4, 6, 8, 10 mL水,收率也先增大后减少,水为6 mL时,收率最大为51.7%。综上,硝化体系中硫酸与水含量的变化比硝酸含量的变化对DNTF收率的影响更大,最佳的硝化剂比例为硝酸3 mL、硫酸15 mL、水6 mL。

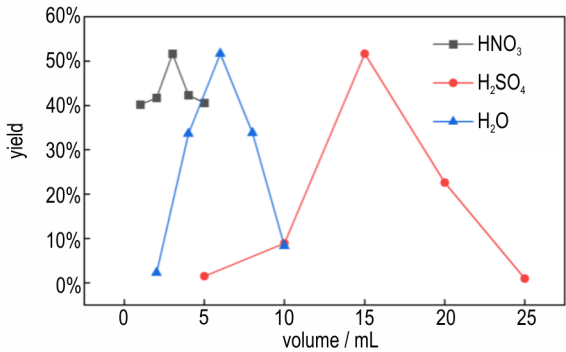


图12 不同硝化剂比例时DNTF的收率
Fig.12 Effect of nitrating agent ratios on the yields of DNTF

(4) 原料NFAA与硝化剂的比例

当硝化剂比例和用量一定(硝酸3 mL、硫酸15 mL、水6 mL)时,调整原料NFAA的用量,探究NFAA与硝化剂的比例对DNTF收率的影响。如图13所示,NFAA的量从10 mmol增加到30 mmol时,DNTF的收率缓慢增加;继续增加NFAA的量,DNTF的收率明显降低。因此,NFAA与硝化剂(硝酸、硫酸、水)的最佳比例为10 mmol:1 mL:5 mL:2 mL,此时DNTF的收率为56.5%。

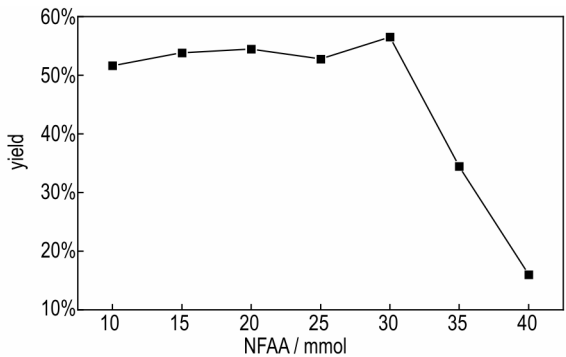


图13 不同NFAA加入量时DNTF的收率
Fig.13 Effect of NFAA amounts on the yields of DNTF

结合以上4组单因素实验,得出较优的硝化反应条件:硝化体系为65% HNO_3 /98% H_2SO_4 / H_2O ,三组分的体积比为1:5:2,NFAA与硝化剂的最佳比例为10 mmol:8 mL,反应时间为48 h。与文献[13]相比,本工艺减少了将近一半的硝化剂用量。

2.3 反应热安全风险研究

2.3.1 氧化反应

为研究氧化反应的绝热温升,通过RC1测试优化后的氧化反应工艺的反应热,具体工艺条件如1.4(2)所示,测试所得反应后混合物的比热容 c_{pr} 为 $1.9608 \text{ kJ} \cdot (\text{kg} \cdot \text{K})^{-1}$ 。RC1结果如图14a所示。通过仪器软件测得反应过程的表观放热量 Q_r 为 131.1 kJ ,反应后体系总质量 M_r 为 512.7 g ,计算可知该氧化工艺条件下的比放热量为 $255.71 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

反应过程中的绝热温升为: $\Delta T_{ad} = Q_r / (M_r \times c_{pr}) = 131.1 / [0.5127 \times 1.9608] \approx 130.41 \text{ K}$ 。依据GB/T 42300-2002中失控反应严重度评估标准,氧化反应严重度评估等级为2级,会造成工厂短期破坏。

测试工艺最大热累积度为61.11%,因此工艺反应能够达到的最高温度 $MTSR = 75 + 130.41 \times 61.11\% = 154.69 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

氧化反应后混合物的DSC测试结果如图14b所示,氧化反应后混合物在25~400 $^\circ\text{C}$ 范围内检测到2段放热信号。第一段放热峰值温度为86.7 $^\circ\text{C}$,放热量为 $177.1 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$;第二段放热峰值温度为281.5 $^\circ\text{C}$,放热量为 $228.7 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$,总放热量为 $405.8 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。根

据GB/T 42300-2002中物料分解热评估标准,氧化反应完成后混合物的分解热评估等级为2级:分解放热量较大,潜在爆炸危险性较高。

氧化反应后混合物的ARC测试(图14c)检测到两段放热。第一段放热从155.6 $^\circ\text{C}$ 开始,到199.2 $^\circ\text{C}$ 结束,绝热温升为43.6 $^\circ\text{C}$;第二段放热从256.6 $^\circ\text{C}$ 开始,到260.9 $^\circ\text{C}$ 结束,绝热温升为4.3 $^\circ\text{C}$ 。采用第一段放热段的温升速率-温度曲线模拟计算反应后混合物料绝热分解过程中最大反应速率到达时间(TMR_{ad})为24 h对应的温度(T_{D24}),经图14d的T- TMR_{ad} 曲线的推算, T_{D24} 为37.6 $^\circ\text{C}$ 。同理可模拟计算出最高工艺温度(T_p)75 $^\circ\text{C}$ 下,对应 TMR_{ad} 小于1 h;任意时刻本反应体系发生冷却失效后,反应累积的热量能使体系达到的最高温度(MTSR)154.69 $^\circ\text{C}$ 下,对应 TMR_{ad} 小于1 h。依据失控反应可能性评估标准,该反应的失控反应可能性评估等级为4级,反应失控发生的可能性为频繁发生。

根据严重度(2级)和可能性(4级)进行失控反应可接受程度矩阵评估,氧化反应的失控反应可接受风险等级为Ⅲ级。Ⅲ级风险为不可接受风险,应当通过控制措施降低风险等级,或者采取必要的隔离方式,全

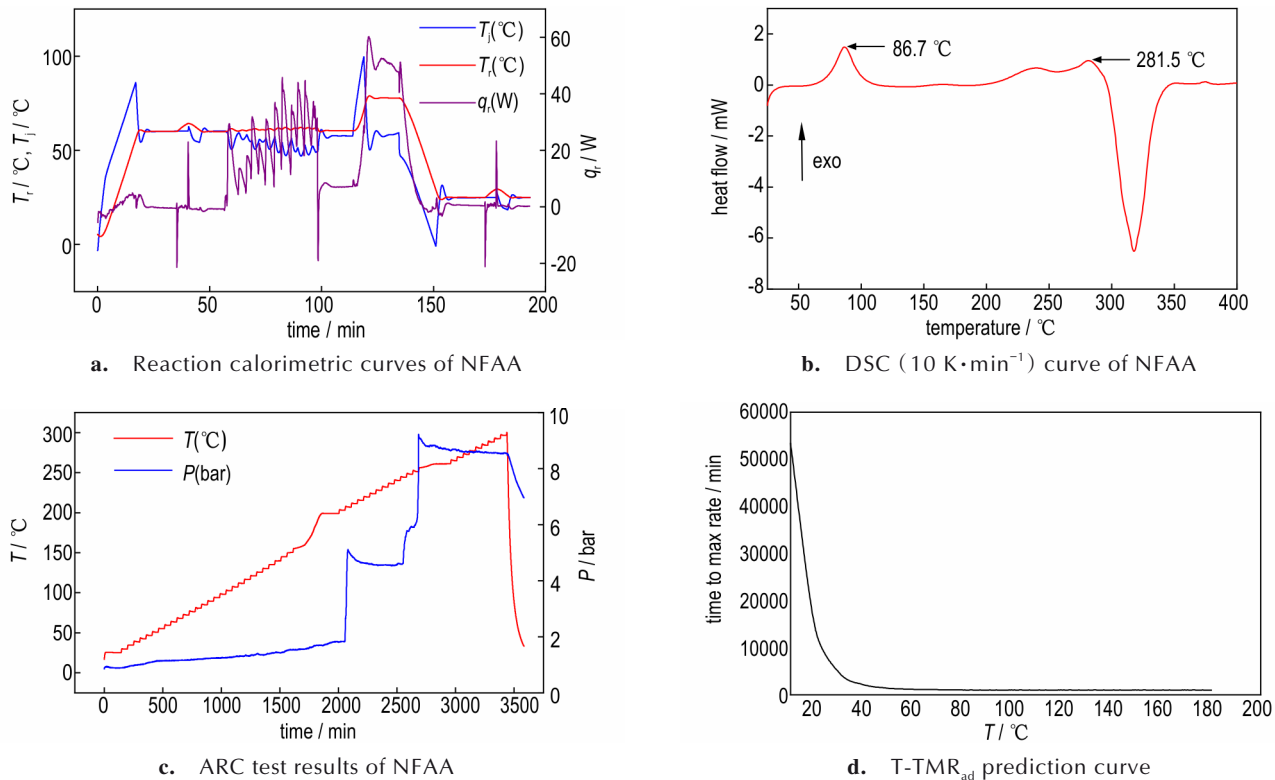


图 14 AFAA 合成 NFAA 的反应量热、DSC 和 T- TMR_{ad} 曲线

Fig.14 Reaction calorimetric, DSC, ARC, and T- TMR_{ad} curves of NFAA

面实现自动控制。根据 GB/T 42300-2002 中反应工艺危险度评估标准可知, 实际工艺下最高 T_p 为 $75\text{ }^{\circ}\text{C}$, T_{D24} 为 $37.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, MTSR 为 $154.69\text{ }^{\circ}\text{C}$, MTT 取溶剂体系的沸点即为 $100\sim 150\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。经分析可知 $T_{D24} < T_p < \text{MTT} < \text{MTSR}$, 反应工艺危险度无法评级。该氧化反应工艺若必须实施产业化, 应设置在防爆墙隔离的独立空间中, 并设置完善的超压泄爆设施, 实现全面自控。

2.3.2 硝化反应

为研究氧化反应的绝热温升, 通过 RC1 测试优化后的硝化反应工艺的反应热(图 15), 具体工艺条件如 1.4(2) 所示, 测试所得反应后混合物料的比热容 c_{pr} 为 $1.5505\text{ kJ}\cdot(\text{kg}\cdot\text{K})^{-1}$ 。通过仪器软件测得反应全过程中表观放热量为 6.1383 kJ , 反应后体系总质量为 644.85 g , 计算可知该硝化工艺条件下的比放热量为 $9.52\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

反应过程中的绝热温升 $\Delta T_{ad} = Q_r / (M_r \times c_{pr}) = 6.1383 / [0.64485 \times 1.5505] \approx 6.14\text{ K}$ 。依据失控反应严重度评估标准, 硝化反应严重度评估等级为 1 级, 会造成单批次的物料损失。

测试工艺最大热累积度以 100% 计, 因此 $\text{MTSR} = 30 + 6.14 \times 100\% = 36.14\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

硝化反应后混合物料的 DSC 测试结果如图 15 所示, 硝化反应后混合物料在 $25\sim 400\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内检测到 2 段放热信号。第一段放热峰值温度为 $110.6\text{ }^{\circ}\text{C}$, 放热量为 $45.29\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$; 第二段放热峰值温度为 $276.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 放热量为 $192.3\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 总放热量为 $237.6\text{ kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。根据物料分解热评估标准, 硝化反应完成后混合物料的分解热评估等级为 1 级: 潜在爆炸危险性。

硝化反应后混合物料的 ARC 测试(图 15)检测到一段放热。放热从 $135.4\text{ }^{\circ}\text{C}$ 开始, 到 $142.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 结束, 绝热温升为 $6.7\text{ }^{\circ}\text{C}$, 经 $T\text{-TMR}_{ad}$ 曲线(图 15)的推算, T_{D24} 为 $99.0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。同理模拟计算出最高工艺温度(T_p) $30\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 对应 TMR_{ad} 大于 24 h; 任意时刻本反应体系发生冷却失效后, 反应累积的热量能使体系达到的最高温度(MTSR) $36.14\text{ }^{\circ}\text{C}$ 下, 对应 TMR_{ad} 大于 24 h。依据失控反应可能性评估标准, 该反应的失控反应可能性评估等级为 1 级, 反应失控发生的可能性为很少发生。

根据严重度(1 级)和可能性(1 级)进行失控反应可接受程度矩阵评估, 氧化反应的失控反应可接受风险等级为 I 级。I 级风险为可接受风险, 可以采取常规的控制措施, 并适当提高安全管理和装备水平。根据反应工艺危险度评估标准可知, 实际工艺下最高 T_p 为 $30\text{ }^{\circ}\text{C}$,

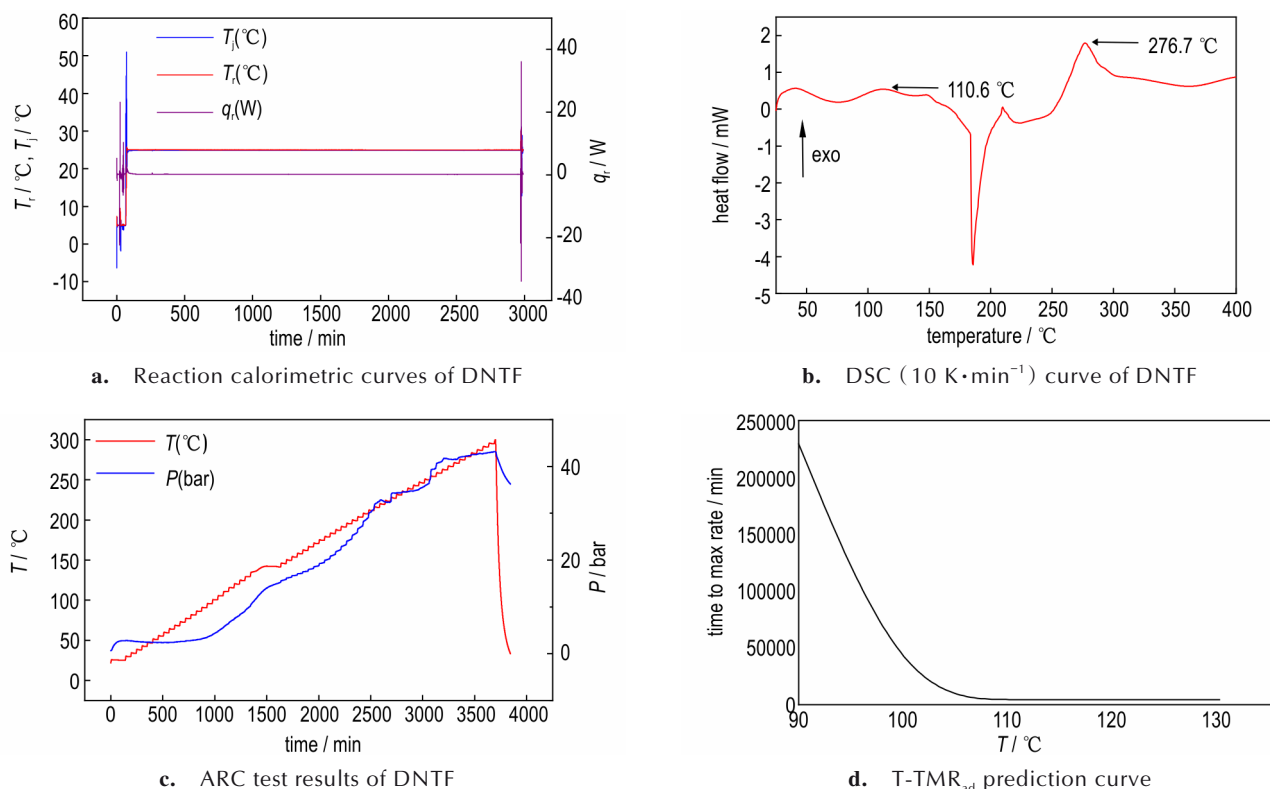


图 15 NFAA 合成 DNTF 的反应量热、DSC、ARC 和 $T\text{-TMR}_{ad}$ 曲线

Fig.15 Reaction calorimetric, DSC, ARC, and $T\text{-TMR}_{ad}$ curves of DNTF

T_{D24} 为99.0℃,MTSR为36.14℃,MTT取溶剂体系的沸点即为100℃。经分析可知 $T_p < \text{MTSR} < T_{D24} < \text{MTT}$,反应工艺危险度为2级,存在冲料和分解风险。该工艺热失控风险较低,不需要采取特殊措施,但在配置常规自动控制系统,对主要反应参数进行集中监控及自动调节(DCS或PLC)的基础上,要设置偏离正常值的报警和联锁控制,在非正常条件下有可能超压的反应系统,应设置爆破片和安全阀等泄放设施。

3 结论

以1,3-丙酮二羧酸为原料通过脞化、环化、氧化、和硝化四步反应合成了DNTF。并通过单晶X-射线衍射表征了两个关键中间体AFAA和NFAA的结构;随后采用单因素实验优化了四步反应的工艺条件;最后开展了氧化和硝化反应的安全风险评估。通过以上研究得出如下结论:

(1)1,3-丙酮二羧酸与盐酸和乙酸的用量比为22.6 g(0.15 mol):28 mL:10 mL;与1,3-丙酮二羧酸等摩尔量的亚硝酸钠配制成浓度为4.8%的水溶液,亚硝酸钠溶液的滴加时间为3 h。反应温度为0℃,反应时间为5 h时,脞化反应的收率最高达61.3%。

(2)用羟胺与尿素对4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸进行环化反应得到AFAA。4-(羟基亚氨基)-3-氧代丁酸、盐酸羟胺、氢氧化钠、尿素的摩尔比为1:3.5:4.8:2.5。反应温度为95℃,反应时间为4 h。调节反应液pH=1,用乙醚和二氯甲烷体积比为1:1的混合溶剂萃取,所得AFAA的收率最高为65.8%。

(3)用30% H_2O_2 /98% H_2SO_4 氧化AFAA得到NFAA。利用单因素法得出氧化反应较优条件为:AFAA与氧化剂(H_2O_2 和 H_2SO_4)的比例为1 g:10 mL:12 mL时,加料温度为60℃、反应温度为75℃,反应时间为15 min时,NFAA的收率最高(97.0%)。

(4)用65% HNO_3 /98% H_2SO_4 / H_2O 硝化NFAA得到DNTF,三组分的体积比为1:5:2,NFAA与硝化剂的最佳比例为10 mmol:8 mL,反应温度为25℃,反应时间为48 h,DNTF收率最高为56.5%。

(5)利用DSC、ARC、RC1对氧化和硝化反应进行了热风险测试,获取了相关特征参数,基于风险矩阵和特征温度分级方法,对氧化和硝化反应进行了风险矩阵评估和工艺危险度评估;氧化反应风险矩阵评估结果为Ⅲ级,不可接受风险;硝化反应风险矩阵评估结果为Ⅰ级,可接受风险;氧化反应工艺危险度评估为无法

评级($T_{D24} < T_p < \text{MTT} < \text{MTSR}$),爆炸风险高;硝化反应工艺危险度为2级,存在冲料和分解风险。

参考文献:

- [1] 王彬,周彦水,吴敏杰,等. 3-氨基-4-偕氨基呋喃及其含能衍生物合成研究进展[J]. 火炸药学报, 2018, 41(3): 213-222.
WANG Bin, ZHOU Yan-shui, WU Min-jie, et al. Research Progress on synthesis of 3-amino-4-aminoximiofuran and its energetic derivatives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(3): 213-222.
- [2] 桑梁,李冬雪,陆明,等. 3-氨基-4-氰基呋喃含能衍生物的合成研究进展[J]. 有机化学, doi: 10.6023/cjoc202411017.
SANG Liang, LI Dong-xue, LU Ming, et al. Advances in the synthesis of energetic derivatives based on 3-amino-4-cyanofurazan [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, doi: 10.6023/cjoc202411017.
- [3] XU Y, DING L, LI D, et al. Construction of a series of insensitive energetic materials starting from the condensation reaction of 3-amino-4-cyanofurazan[J]. *J. Mater. Chem. A*, 2024, 12, 17714-17729.
- [4] 刘颂金,高磊,刘晓磊,等. DNTF/PDMS/NC基含能油墨制备与性能[J]. 含能材料, 2023, 31(6): 546-551.
LIU Song-jin, GAO Lei, LIU Xiao-lei, et al. Preparation and performance of DNTF/PDMS/NC-based energetic ink[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(6): 546-551.
- [5] TSYSHEVSKY R, PAGORIA P, ZHANG M X, et al. Searching for low-sensitivity cast-melt high-energy-density materials: Synthesis, characterization, and decomposition kinetics of 3, 4-bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole-2-oxide [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119: 3509-3521.
- [6] 赵凤起,陈沛,罗阳,等. 含3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃(DNTF)的改性双基推进剂[J]. 推进技术, 2004, 25(6): 570-576.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang, et al. Study on the composite modified double base propellant containing 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(6): 570-576.
- [7] 邹政平,赵凤起,张明,等. DNTF应用技术研究进展[J]. 爆破器材, 2019, 48(4): 11-16.
ZOU Zheng-ping, ZHAO Feng-qi, ZHANG Ming, et al. Research progress of 3, 4-dinitrofurazanfuroxan performances and its applications [J]. *Explosive Materials*, 2019, 48(4): 11-16.
- [8] 李战雄,唐松青. 氧化呋喃衍生物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 77-79.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing. Review on the synthesis of furoxan derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 77-79.
- [9] 胡焕性,覃光明,张志忠. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃炸药[P]. CN: 02101092. 7, 2002.
- [10] WANG J, DONG H, HUANG Y. A kind of preparation method of energetic material compound 3, 4-dinitrofurazanfuroxan [P]. Chinese Patent ZL2004100292468, 2004.
- [11] 王军,周小清,张晓玉,等. 一种高能量密度材料DNTF的低成本制备技术[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 747-748.
WANG Jun, ZHOU Xiao-qing, ZHANG Xiao-yu, et al. A

- Low-cost preparation technology of high energy density material DNTF [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials* (Hanneng Cailiao), 2011, 19(6): 747–748.
- [12] SHEREMETEV A B, IVANOVA E A, SPIRIDONOVA N P, et al. Desilylative nitration of C, N-disilylated 3-amino-4-methylfuran [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2005, 42(6): 1237–1242.
- [13] DUDDU R, HOARE J, SANCHEZ P, et al. Synthesis of nitro, di-nitro, and polynitroalkylamino derivatives of trifurazanoxide [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2017, 54(6): 3087–3092.
- [14] YU Q, CHINNAM A K, YIN P, et al. Finding furoxan rings [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(12): 5859–5864.
- [15] XU Y, WANG S, LI D, et al. Safer and convenient synthesis of 3,4-bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole-2-oxide (BNFF/DNTF) [J]. *Organic Process Research & Development*, 2023, 27(1): 84–89.
- [16] SHEREMETEV A B. Novel synthesis of 4-aminofurazan-3-acetic acid [J]. *Mendeleev Communications*, 1998, 8(4): 136–136.

New Synthesis Process of DNTF

SANG Liang¹, YE Zi-hong², LU Ming¹, XU Yuan-gang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Qian Xuesen College, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: To improve the safety and reduce the toxicity of the synthesis process for 3,4-bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole-2-oxide (DNTF), a four-step route was developed starting from 1,3-acetonedicarboxylic acid, involving oximation, cyclization, oxidation, and nitration. The synthesis employed two critical intermediates: 3-amino-4-(carboxymethyl)furan (formed after cyclization) and 3-nitro-4-(carboxymethyl)furan (generated during nitration). The process achieved an overall yield of 22% with the final product purity exceeding 98%. The structures of key intermediates and products were characterized by single-crystal X-ray diffraction, nuclear magnetic resonance, and infrared spectroscopy. The optimal synthesis process was determined through single-factor experiments, with an oxidation reaction yield of 97% and a nitration reaction yield of 56.5%. The process safety risks of oxidation and nitration reactions were studied by DSC, ARC, and RC1. The results showed that the oxidation reaction process had a high hazard level, while the nitration reaction process was classified as level 2. This synthesis route has promising potential for industrial-scale application.

Key words: energetic materials; DNTF; synthesis; process optimization; safety risk assessment

CLC number: TJ55;O62

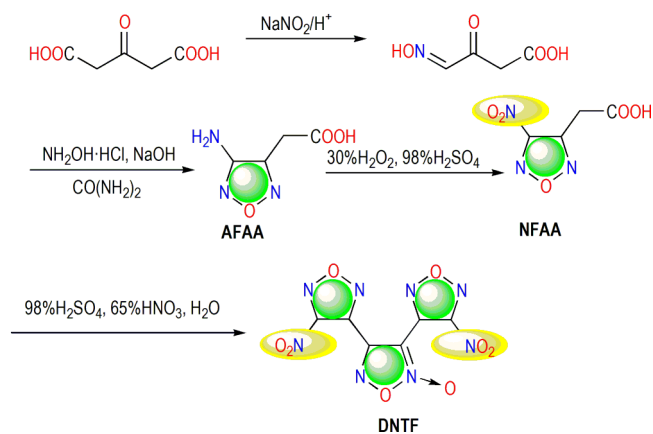
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025018

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos: 22475102, 22105102, 22135003)

(责编: 姜梅)

图文摘要:



DNTF was synthesized from 1,3-acetonedicarboxylic acid through four steps of oximation, cyclization, oxidation, and nitration, with an overall yield of 22% and a purity exceeding 98%. The safety risks associated with oxidation and nitration reactions were studied by DSC, ARC, and RC1.