

文章编号: 1006-9941(2002)02-0056-03

高能密度材料二硝基氧化偶氮呋咱的合成研究

邓敏智, 王家坡

(中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032)

摘要: 由乙二醛出发, 经过中间体二氨基呋咱(DAF), 再在过氧化氢和浓硫酸的氧化体系下, 合成含能化合物二氨基氧化偶氮呋咱(DAAF)。DAAF 再进一步氧化即生成高能密度材料二硝基氧化偶氮呋咱(DNOAF), 总得率为 11%。

关键词: 二氨基呋咱(DAF); 二硝基氧化偶氮呋咱; 高能密度材料; 合成

中图分类号: O626; TQ560

文献标识码: A

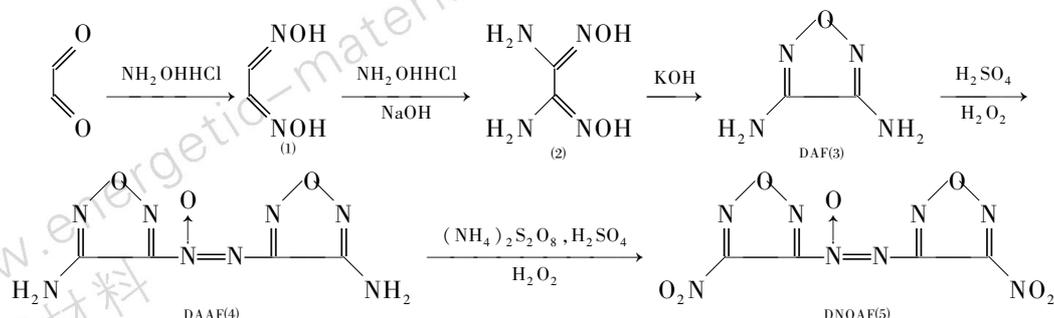
1 引言

呋咱环是一个用来设计合成含 C、H、N、O 原子的高能密度化合物的有用结构单元。二氨基呋咱(DAF)是合成呋咱含能化合物的前体化合物, 同时, DAF 本身具有降低燃速和高氯酸铵的分解压的作用^[1-2], 可作为火箭推进剂中的稳定成分^[1]。另外, DAF 和多种金属离子形成的络合物作为推进剂的燃速调节剂已有很多报道, DAF 也可以氧化成多种含能大环化合物^[3]。DAF 还可制备其它含能化合物^[4-7]。对 DAF 研究最多的是它的氧化反应, 二氨基氧化偶氮呋咱(DAAF)就是利用 DAF 氧化得到的有用的含能化合物^[8]; 最近的研究表明, 在呋咱类衍生物中, 含硝基类的化合物要比其它类化合物具有更高的燃速, 甚至超过了传统的含能材料(如 HMX、RDX)^[9]。二硝基

氧化偶氮呋咱(DNOAF)具有较高的密度和能量, 超过 270 °C 时还具有良好的热稳定性。其主要性能如下^[10]: 熔点 110 ~ 112 °C, 密度 1.91 g/cm³ 爆速 9 800 m/s 爆压 45.6 GPa。作为新型含能材料, DNOAF 不但具有高比冲的能量性质, 且不含卤素, 具有无烟或少烟的低特征信号性能, 国外已用于发展新型“清洁型”混合固体火箭推进剂或改进型双基推进剂中^[11]。

曾有报道从 DAF 出发合成 DNOAF, 但产率极低(4%)^[12], 从 DAAF 出发也仅得到产率为 8% 的 DNOAF^[1]。我们以乙二醛为原料, 经过制备中间体 DAF, 再经氧化合成 DAAF, 进而合成了 DNOAF, 对反应条件做了优化, 使总得率达到 11%。从该路线来看, 其原料易得, 操作方便, 适于大量制备。

2 反应路线



3 实验部分

3.1 仪器及试剂

熔点在 WRS-1 数字熔点仪上测定, 实验使用的温度计未经校正。化合物的 IR 数据在 IR-440 和 FTS-185 型红外分光光度计上测定; 化合物的质谱在

收稿日期: 2002-01-22; 修回日期: 2002-04-08

基金项目: 国防科技重点实验室基金(99JS35.4.3.2K3801)

作者简介: 邓敏智(1941-), 男, 研究员, 博导, 研究方向为有机合成、金属有机及元素有机化学, 曾在国内外发表论文一百多篇。

HP5989A 型质谱仪上测定; 元素分析由中科院上海有机化学研究所元素分析测试中心完成; 实验所用试剂一般为化学纯。

3.2 乙二肼(1)

在 1 L 三颈瓶中, 加入 40% 乙二醛 (1.2 mol)、羟胺盐酸盐 (166.8 g, 2.4 mol) 和水 (120 ml), 混合物搅拌下冰浴冷却, 加入 NaOH 水溶液 (96 g, 2.4 mol) 200 ml, 保持反应温度不超过 35 °C, 然后加热到 90 ~ 95 °C 反应约 2 h。冷置过夜, 有白色针状结晶析出。过滤、水洗、干燥, 得化合物(1) 95 g (90%)。

3.3 二氨基乙二肼(2)

在 1 L 三颈瓶中, 加入乙二肼(1) (89 g, 1.01 mol)、NaOH 水溶液 (5 M, 505 ml), 搅拌下加入羟胺盐酸盐 (140 g, 2.02 mol), 加热到 90 °C, 反应约 6 h, 冷至室温, 有淡黄色结晶析出。过滤、水洗、干燥, 得化合物(2) 60 g (50%)。

3.4 二氨基呋咱(3)

在 2 L 不锈钢反应釜中, 加入二氨基乙二肼(2) (332 g, 2.81 mol), KOH 水溶液 (2 M, 1 125 ml) 加热到 160 ~ 170 °C, 反应 2 h, 然后冰浴冷却静置, 在通风柜中开釜, 抽滤、水洗、干燥, 得白色针状结晶(3) 167 g (60%)。熔点 178 ~ 180 °C (文献 [12]: 179 ~ 180 °C)。MS m/z (%): 100 (M^+ 91.72), 101 (28.11), 70 (72.28), 71 (23.95), 53 (19.21)。IR (KBr, cm^{-1}) 3 420, 3 318, 1 640, 1 600, 1 350。

3.5 二氨基氧化偶氮呋咱(4)

在 1 L 三颈瓶中, 加入二氨基呋咱(3) (60 g, 0.6 mol) 和 30% H_2O_2 (600 g) 溶液, 混合物在搅拌下冰浴冷却, 加入 98% H_2SO_4 (324 g), 反应温度不超过 20 °C, 室温搅拌 20 h 左右, 过滤, 分别用冷水、 CH_2Cl_2 洗涤, 二氧六环/水 (1:1) 重结晶, 得桔黄色固体(4) (53 g, 83%)。熔点 247 ~ 248 °C (文献 [8]: 249 °C)。MS m/z (%): 212 (M^+ , 12.43), 152 (49.06), 122 (65.35), 54 (100)。IR (KBr, cm^{-1}) 3 450, 3 350, 1 650, 1 600, 1 525, 1 475, 1 420, 1 360。

3.6 二硝基氧化偶氮呋咱(5)

二氨基氧化偶氮呋咱(4) (17 g, 0.08 mol), 溶于浓 H_2SO_4 (200 ml) 中, 混和液在冰浴冷却下滴入到 30% H_2O_2 (240 ml) 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ (200 g) 的混合液中, 温度不超过 20 °C, 混合物在 50 °C 左右搅拌反应 5 h。反应毕, 将反应液倒入冰水中, 将析出的沉淀抽滤, 冷水洗涤, 干燥, 得浅黄色晶体(5) (11 g, 50%)。熔点 110 ~ 112 °C (文献 [12]: 110 ~ 120 °C)。元素分

析 (%): $\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_7$, 计算值, C 17.66, N 41.18; 实测值, C 17.69, N 40.83。IR (KBr, cm^{-1}): 1 570, 1 520, 1 350, 1 040。

4 结论

由乙二醛出发, 经过三步最终成环合成化合物 DAF, 三步产率达 27%。在过氧化氢和浓硫酸氧化下, 室温得到较高产率 (83%) 的 DAAF; 把 DAAF 在过氧化氢/过硫酸铵的浓硫酸溶液中 50 °C 氧化, 得到 50% 产率的 DNOAF, 总得率为 11%。

参考文献:

- [1] Zelenin A K, Steven E D, Trudell M L. Synthesis and structure of 4-[(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-NNO-azoxyl]-1,2,5-oxadiazol-3-amine [J]. *Structural Chemistry*, 1997, 8(5): 373-377.
- [2] Willer R L, Chi M S. Diaminoglyoxime and diaminofurazan in propellants based on ammonium perchlorate [P]. US 5070495.
- [3] Eman V E, Sukhanov M S, Lebedev O V, et al. Polydiazonofurazans: Novel macrocyclic systems [J]. *Mendeleev Commun.*, 1996, (2): 66-67.
- [4] Stoner C E, Rheingold A L, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials. 48. Structures and decomposition mechanisms of copper(II) complexes of furazans (1,2,5-oxadiazoles) [J]. *Inorg. Chem.*, 1991, 30: 360-364.
- [5] Novikova T S, Melnikova T M, Kharitonova O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans [J]. *Mendeleev Commun.*, 1994, (4): 138-140.
- [6] Gunasekaran A, Boyer J H. Dense energetic compounds of C, H, N, O atoms III. 5-[4-Nitro-(1,2,5)oxadiazolyl]-5H-[1,2,3]triazolo[4,5-C][1,2,5]oxadiazole [J]. *Heteroatom Chem.*, 1993, (4): 521.
- [7] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. *Heterocyclic Chem.*, 1995, 32: 1405.
- [8] Solodyuk G D, Boldyrev M D, Gidasov B V, et al. Oxidation of 3,4-diaminofurazan by some peroxide reagents [J]. *Zh. Org. Khim.*, 1981, 17(4): 861-865.
- [9] Sinditskii V P, Dong H W, Serushkin V V, et al. Study on combustion of new energetic furazans [A]. *Int. Annu. Conf. ICT 29th (Energetic Materials) [C]*. 1998, 170 (Eng).

- [10] Zelenin A K, Trudell M L, Gilardi R D. Synthesis and structure of dinitroazofurazan [J]. *Heterocyclic Chem.*, 1998, 35: 151 - 155.
- [11] Alain C, Bernard F. Propellants with strong impulse containing furazan derivatives [P]. FR 2750421.
- [12] Gunasekaran A, Trudell M L, Boyer J H. Dense energetic compounds of C, H, N, and O atoms IV: Nitro and azidofurazan derivatives [J]. *Heteroatom Chem.*, 1994, 5 (5/6): 441 - 446.

Studies on the Synthesis of a High Energy Density Material — Dinitroazoxyfurazan

DENG Min-zhi, WANG Jia-po

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

Abstract: Diaminofurazan (DAF) generated from glyoxal is oxidized by the mixture of hydrogen peroxide and concentrated sulfuric acid to give diaminoazoxyfurazan (DAAF), which is subsequently oxidized to afford a high energy density compound — dinitroazoxyfurazan (DNOAF). The total yield of DNOAF is 11%.

Key words: diaminofurazan (DAF); dinitroazoxyfurazan; high energy density material; synthesis

欢迎订阅 2002 年《爆破》杂志

《爆破》杂志是 1984 年创刊的全国性科技期刊,国内外公开发行人,主要刊登国内外爆破领域的理论研究、科技动态、工程设计、施工技术、安全防护与管理、产品开发及其相关新成果、新技术和新工艺。主要内容有拆除爆破、采掘爆破、硐室爆破、特种爆破、爆炸与加工、爆破器材、爆破安全、凿岩机械、爆破仪器、爆破测试技术等,并报导相关会议消息、书讯和发布广告等。可供从事爆破科研、教学、设计、施工和安全管理等单位的广大工程技术人员、管理干部和大专院校师生阅读参考。

《爆破》是全国中文核心期刊,列为中国科学引文数据库、中国科技论文统计源期刊,并进入《中国期刊网》,为中国学术期刊(光盘版)理工类 C 辑全文收录。

期刊的一批优秀论文已被美国 EI、CA 等检索刊物收录。《爆破》为季刊,每年 4 期,每季末月 25 日出版,每期约 16 万字,定价 8 元,全年 32 元(含邮费)。

如需订阅,请填好订单寄回,并通过邮局汇款到编辑部。

欢迎您为《爆破》撰稿,欢迎您订阅本刊!
