



3,3'-dinitro-4,4'-azoksyfuran — otrzymywanie i właściwości

MATEUSZ SZALA, LESZEK SZYMAŃCZYK, ROBERT DZIURA

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Otrzymano 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfuran (DAAF) wg opisu literaturowego. Otrzymano także 3,3'-dinitro-4,4'-azoksyfuran (DNAF) wg przepisu literaturowego oraz z zastosowaniem oryginalnych modyfikacji. Strukturę otrzymanych związków potwierdzono technikami ^1H i ^{13}C NMR oraz za pomocą analizy elementarnej. Zaproponowano mechanizm powstawania DNAF z DAAF uwzględniający kolejność reakcji poszczególnych grup aminowych. Wykonano badania wrażliwości na uderzenie. Wyznaczono ciepło spalania oraz obliczono na ich podstawie entalpie tworzenia DNAF.
Słowa kluczowe: furazany, materiały wysokoenergetyczne, wysokoazotowe materiały wybuchowe

1. Wprowadzenie

Pięciocząłowy pierścień 1,2,5-oksadiazolu jest rozważany jako potencjalny budulec cząsteczek materiałów wysokoenergetycznych już od 1968 roku, kiedy to Coburn otrzymał 3,4-bis(pikrylamino)furan [1]. Bardzo szybko przedmiotem zainteresowania syntetyków stał się diamino- i dinitrofuran (DAF i DNF). Wysokie dodatnie wartości entalpii tworzenia, niewielkie rozmiary cząsteczek i nieskomplikowana synteza czyniła z tych związków potencjalne składniki nowoczesnych paliw raketowych. Mimo korzystnego bilansu tlenowego, dinitrofuran okazał się mieć niską temperaturę topnienia (-15°C) i wysoką wrażliwość [2]. Diaminofuran nie znalazł zastosowania jako samodzielny materiał wybuchowy kruszący, lecz jest proponowany jako składnik złożonych paliw raketowych [3].

Podczas prac nad utlenieniem DAF do DNF otrzymano szereg interesujących związków, a najbardziej obiecujące materiały wybuchowe ze wspomnianej grupy uzyskuje się, gdy cząsteczki furanazu połączone są mostkami azo i azoksy.

3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazan (DAAF) topi się z rozkładem w 250°C i cechuje się niską wrażliwością. 3,3'-dinitro-4,4'-azoksyfurazan (DNAF) topi się w 110°C i wykazuje stabilność w fazie ciekłej do temperatury 206°C, w której zaczyna się rozkładać [4, 5]. DNAF jest pierwszym materiałem wybuchowym o wysokich parametrach detonacyjnych (teoretyczna prędkość detonacji 9,8 km/s), z którego ładunki można formować metodą odlewania [6, 7]. Możliwość odlania MW zapewnia wysoką gęstość uzyskanego ładunku, a więc maksymalizację energii zgromadzonej w objętości jednostkowej. Obliczona z wykorzystaniem specjalistycznych algorytmów prędkość detonacji DNAF wynosząca 9,8 km/s pasuje ten materiał wśród najsilniejszych znanych chemicznych materiałów wybuchowych.

Substratem w syntezie DAAF i DNAF jest diaminofurazan. Najważniejsze ścieżki syntezy DAF obejmują: odwodnienie diaminoglioksymu w środowisku KOH (180°C, 30 atm, 3 h [8]) oraz wspomaganą mikrofalami reakcję glioksymu z hydroksyloaminą (800 W, 40 min) [9]. DAAF otrzymuje się poprzez działanie roztworem nadtlenu wodoru w kwasie siarkowym na DAF [10] lub poprzez łagodne utlenianie diaminoazofurazanu za pomocą peroksydisiarczanu sodu (nadsiarczanu sodu) w kwasie siarkowym [11], przy czym pierwsza metoda jest bardziej ekonomiczna. DNAF można otrzymać poprzez utlenianie DAAF za pomocą roztworu peroksydisiarczanu amonu i nadtlenu wodoru w kwasie siarkowym(VI) [11].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie DAAF i DNAF wg zmodyfikowanych przepisów literaturowych, zbadanie ich podstawowych właściwości fizykochemicznych oraz określenie wrażliwości na bodźce mechaniczne.

2. Część eksperymentalna

Do badań używano 40% wodnego roztworu glioksalu (Riedel-de-Haen), chlorowodoru hydroksyloaminy (Alfa Aesar), siarczanu(VI) hydroksyloaminy cz. (POCh), wodorotlenku potasu (lub sodu) cz.d.a. (ChemPur), nadtlenu wodoru (Chempur), peroksydisiarczanu amonu cz. (ChemPur) i kwasu siarkowego(VI) 95% cz.d.a. (Chempur). Badania chromatograficzne przeprowadzono za pomocą aparatu firmy Shimadzu LC 20A. Widma NMR próbki rozpuszczonej w deuterowanym dimetylosulfotlenku (D_6 -DMSO) zarejestrowano w temperaturze 30°C za pomocą aparatu DRX 500 firmy Bruker. Badania DTA wykonano za pomocą aparatu Labsys firmy SETARAM oraz Universal V4.2E TA Instruments. Próbkę umieszczano w otwartym tyglu platynowym (lub zamkniętym naczynku aluminiowym) i ogrzewano z szybkością 5°C/min. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml/min. Pomiary składu pierwiastkowego produktów syntez wykonywano przy użyciu analizatora firmy Perkin-Elmer CHNS/O Model 2400. Gazy uzyskane ze spalania próbki były rozdzielane i oznaczane chromatograficznie (błąd metody $\pm 0,06\%$). Ciepło spalania mierzono za pomocą automatycznego

kalorymetru z izotermicznym płaszczem wodnym (KL-10, Precyzja Bydgoszcz), w standardowej bombie kalorymetrycznej, wypełnionej tlenem pod ciśnieniem początkowym 1,5 MPa. Pojemność cieplna układu kalorymetrycznego, wyznaczona w warunkach identycznych do tych, jakie stosowano w późniejszych pomiarach, wynosiła 13188 ± 40 J/deg. Wrażliwość na tarcie wyznaczono za pomocą aparatu Petersa, opierając się na normie PN-EN-13631-3, wykonując 10 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu.

2.1. Diaminofurazan

Bezpośrednim prekursorem do otrzymywania DAF jest diaminoglioksym (DAGlx) otrzymywany w reakcji aldehydu glioksalowego z chlorowodorkiem hydroksyloaminy w środowisku stężonego wodnego roztworu NaOH [8]. Ze względu na dostępność siarczanu (VI) hydroksyloaminy $((\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4)$ i prawie dwukrotnie niższą cenę w stosunku do chlorowodorku (kwiecień 2010 r.) postanowiono zbadać możliwość otrzymywania diaminoglioksymu na drodze reakcji pomiędzy aldehydem glioksalowym i siarczanem (VI) hydroksyloaminy. Do wodnego roztworu NaOH dodawano 4,1 mola soli hydroksyloaminy, następnie w temperaturze 25°C wkraplano roztwór zawierający 1 mol aldehydu glioksalowego. Po wdropleniu glioksalu kondycjonowano układ w temperaturze otoczenia przez 0,5 h, a następnie ogrzewano do wrzenia i utrzymywano w tej temperaturze pod chłodnicą zwrotną przez 5 h. Zawartość reaktora chłodzono do ok 5°C, wytrącony osad odsączano pod obniżonym ciśnieniem, przemywano zimną wodą i suszono. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

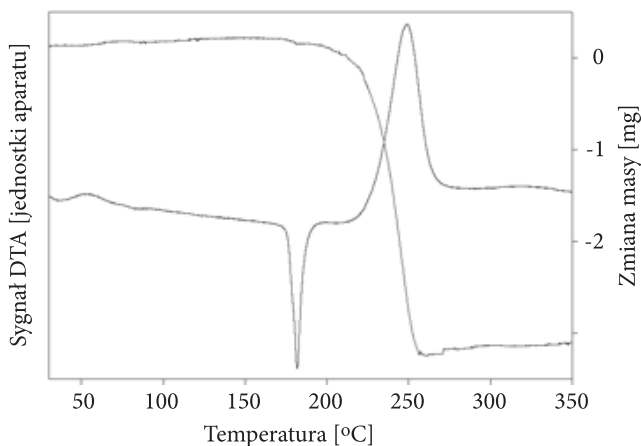
Wyniki badań nad otrzymywaniem diaminoglioksymu

Nr	Masa roztworu glioksalu [g]	Masa soli hydroksyloaminy [g]		Masa NaOH [g]	Masa wody [g]	Wydajność DAGlx [%]	Temperatura topnienia produktu [°C]
		$\text{NH}_2\text{OH} \cdot \text{HCl}$	$(\text{NH}_2\text{OH})_2 \cdot \text{H}_2\text{SO}_4$				
1	145,1	284,9	–	165,0	655,0	75,0	202,0
2		–	336,2	330,0		86,0	202,5

Zastosowanie siarczanu(VI) hydroksyloaminy pozwoliło otrzymać diaminoglioksym z większą wydajnością niż w analogicznej reakcji z chlorowodorkiem hydroksyloaminy. DAGlx otrzymany z siarczanu (VI) hydroksyloaminy cechował się minimalnie większą czystością szacowaną na podstawie temperatury topnienia.

Diaminofurazan otrzymywano wg przepisu podanego w pracy Zelenina [7]. Reakcję odwodnienia diaminoglioksymu prowadzono w roztworze KOH

w temperaturze 180°C w autoklawie stalowym. Otrzymano surowy DAF z wydajnością 75,0%. Czystość produktu po krystalizacji z wody oznaczona chromatograficznie wynosiła 98,0%. Ze względu na uzyskaną wysoką wydajność otrzymywania DAF, procedury syntetycznej podanej przez Zelenina nie optymalizowano. Termogram produktu krystalizowanego z wody przedstawiono na rysunku 1.



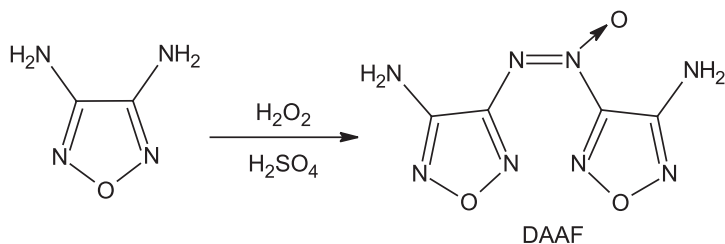
Rys. 1. Krzywe DTA i TG próbki krystalizowanego diaminofurazanu

Na krzywej DSC krystalizowanego DAF obserwuje się dwa charakterystyczne pikiny, pierwszy endotermiczny w temperaturze 180°C związany jest z topnieniem próbki, drugi szeroki pikin o temperaturze ONSET 220°C związany jest z egzotermicznym rozkładem DAF. Krzywa zmiany masy ma przebieg charakterystyczny dla materiału wysokoenergetycznego, temperatura początku egzotermicznego rozkładu wyznaczona z krzywej DSC pokrywa się z rozpoczęciem gwałtownego ubytku masy, który trwa aż do całkowitego rozkładu próbki. Wyznaczone temperatury charakterystyczne próbki uzyskanej podczas termicznego odwodnienia diaminogliksymu pozwalają stwierdzić, że jest to czysty diaminofurazan.

2.2. 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazan

Diaminoazoksyfurazan otrzymywano w wyniku utleniającego sprzęgania diaminofurazanu w środowisku kwaśnym wg metody podanej przez Hiskeya [10]. Schemat obrazujący syntezę DAAF przedstawiono na rysunku 2.

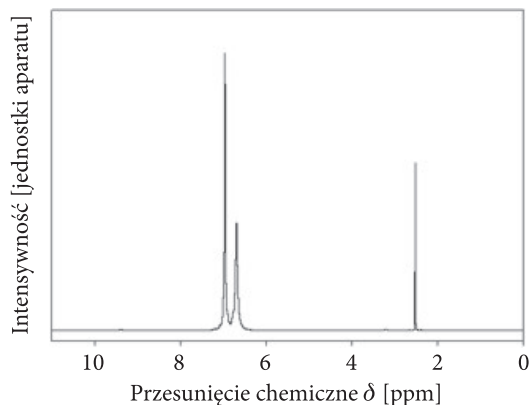
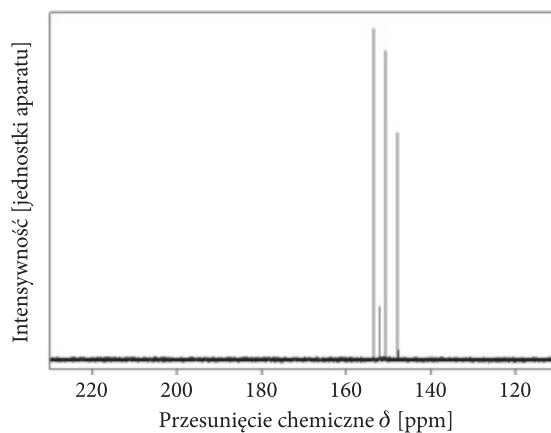
Otrzymano surowy DAAF z wydajnością 40,0%. Do badań strukturalnych próbkę DAAF oczyszczono poprzez rozpuszczenie w DMSO i wytrącenie wodą.



Rys. 2. Schemat syntezy DAAF

2.2.1. Analiza DAAF

Dla próbki DAAF krystalizowanej z DMSO zarejestrowano widma ^1H i ^{13}C NMR, które przedstawiono na rysunkach 3 i 4.

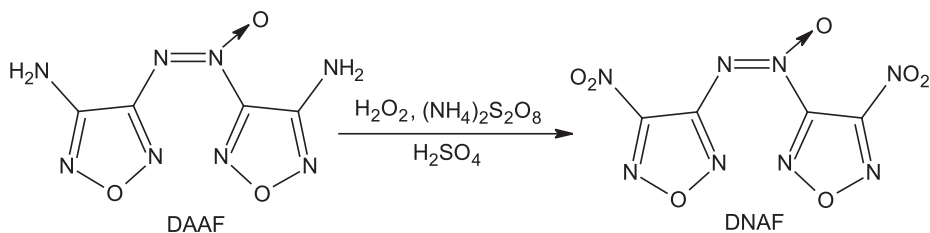
Rys. 3. Widmo ^1H NMR próbki DAAFRys. 4. Widmo ^{13}C NMR próbki DAAF

W widmie ^1H NMR obserwowano trzy ostre sygnały o przesunięciach chemicznych wynoszących 2,54; 6,65 i 6,95 ppm (rys. 3). Pierwszy ostry sygnał pochodzi od rozpuszczalnika (DMSO), kolejne dwa są sygnałami rezonansowymi od wodorów grup aminowych DAAF (stosunek powierzchni sygnałów 1:1). Obecność grupy N-tlenkowej na mostku azowym łączącym grupy furazanowe powoduje, że protony grup aminowych DAAF są nierównocenne. W widmie obserwuje się więc dwa sygnały, a każdy z nich pochodzi od wodoru jednej grupy aminowej DAAF.

Wspomniany wyżej brak symetrii cząsteczki powoduje, że w widmie ^{13}C NMR (rys. 4) występują cztery sygnały, po każdym na jeden z atomów węgla DAAF (148,3; 151,2; 152,6; 153,9 ppm). Sygnał o najmniejszej intensywności (152,6 ppm) pochodzi od węgla związanego z azotem, z którym łączy się grupa N-tlenkowa. Zjawisko obniżenia intensywności sygnałów rezonansowych pochodzących od wysoko podstawionych węgli w odsprzęganych widmach węglowych NMR jest związane z ich relatywnie krótkim czasem relaksacji w odniesieniu do węgli niżej rzędowych lub związanych z podstawnikami o niższej liczbie atomowej [12]. Diaminoazoksyfuranan topi się w temperaturze 247°C z utworzeniem pomarańczowej cieczy. Wrażliwość na tarcie DAAF jest większa od 360 N.

2.3. 3,3'-dinitro-4,4'-azoksyfuran

Dinitroazoksyfuranan otrzymywano w wyniku utleniania DAAF za pomocą peroksydisiarczanu amonu w środowisku kwaśnym. Schemat obrazujący syntezę DNAF przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Schemat otrzymywania DNAF

Badano wpływ składu mieszaniny utleniaczy na wydajność otrzymywania DNAF. Do zawiesiny peroksydisiarczanu amonu w 30% wodnym roztworze nadtlenu wodoru ochłodzonej do temperatury 15°C dodawano zawiesinę DAAF w 98% kwasie siarkowym (VI). Szybkość dodawania zawiesiny DAAF regulowano tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 20°C . Po zakończeniu wkraplania substratu, mieszaninę kondycjonowano w 20°C przez 15 minut, następnie ogrzano do 40°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 8 godzin. Po tym czasie zawartość reaktora ochłodzono do 10°C i wylano do 150 cm^3 wody o temperaturze

5°C. Wytrącony żółty osad odsączono, przemyto zimną wodą i suszono na powietrzu. Wyniki przeprowadzonych badań parametrycznych przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Wpływ składu mieszaniny utleniającej na wydajność powstawania DNAF

Nr	Masa DAAF [g]	Masa H ₂ SO ₄ [g]	Masa H ₂ O ₂ [g]	Masa (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ [g]	Czas reakcji [h]	Temperatura kondycjonowania [°C]	Masa surowego DNAF [g]	Wydajność Surowego DNAF [%]
1	5,0	75,0	75,0	75,0	8,0	40	2,6	45,6
2		75,0	85,0				3,5	61,7
3		150,0	85,0				1,4	24,6

Surowy DNAF krystalizowano z chlorku metylenu, wydajność procesu wynosiła 72%.

Podczas opisanych wyżej badań zauważono, że DAAF bardzo słabo rozpuszcza się w kwasie siarkowym (VI). Diaminoazoksyfurazan tworzy w kwasie zawiesinę, która ma tendencję do aglomeracji, a to wszystko powoduje, że bardzo trudno jest precyzyjnie odmierzać ilość dodawanego substratu. Postanowiono zmienić kolejność dodawania reagentów i tak w kolejnym cyklu doświadczeń (metoda II) do energicznie mieszanej zawiesiny DAAF/H₂SO₄ wkraplało ochłodzony roztwór peroksydisiarczanu amonu w nadtlenu wodoru. Mieszaninę utleniającą dozowano z taką szybkością, aby temperatura w mieszaninie reakcyjnej nie przekroczyła 20°C. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3

Wpływ składu mieszaniny utleniającej na wydajność powstawania DNAF (metoda II)

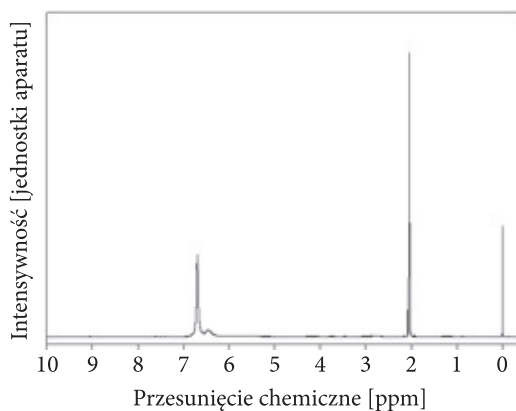
Nr	Masa DAAF [g]	Masa H ₂ SO ₄ [g]	Masa H ₂ O ₂ [g]	Masa (NH ₄) ₂ S ₂ O ₈ [g]	Czas reakcji [h]	Temperatura kondycjonowania [°C]	Masa surowego DNAF [g]	Wydajność Surowego DNAF [%]
1	5,0	75,0	75,0	75,0	8,0	40	2,1	37,1
2		75,0	85,0				3,1	54,7
3		75,0	95,0				2,1	37,1
4		150,0	85,0				1,4	24,6

Surowy DNAF krystalizowano z chlorku metylenu, wydajność procesu wynosiła 86%.

2.3.1. Analiza DNAF

Ze względu na możliwą dużą wrażliwość kryształów DNAF na bodźce mechaniczne, przed przystąpieniem do badań fizykochemicznych związku wykonano badania wrażliwości. Wyznaczona eksperymentalnie wrażliwość na tarcie DNAF wynosiła 50 N, wrażliwości na uderzenie nie badano.

Dla próbek DNAF krystalizowanych z chlorku metylenu uzyskanych w reakcji 3 (tab. 3) oraz reakcji 2 (tab. 3) zarejestrowano widma ^1H i ^{13}C NMR. Widma ^1H NMR produktu reakcji nr 2 (tab. 3) nie przedstawiono, ponieważ badany związek nie zawierał atomów wodoru. Uzyskane widmo NMR pokazano na rysunku 6.

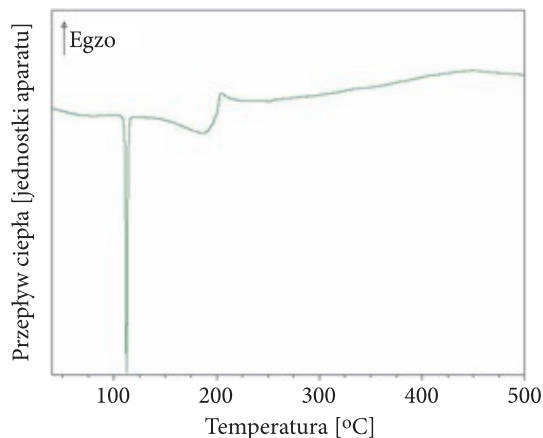


Rys. 6. Widmo ^1H NMR próbki DNAF uzyskanej w reakcji 2 (tab. 2)

Widmo protonowe surowego DNAF uzyskanego wg przepisu literaturowego zawiera poza rozpuszczalnikiem dwa sygnały o przesunięciach chemicznych wynoszących 6,45 i 6,69 ppm o względnej intensywności wynoszącej 1,0:6,5. Czysty DNAF nie zawiera atomów wodoru, więc sygnały rezonansowe w widmie protonowym o przesunięciach chemicznych zbliżonych do protonów DAAF można przypisać zanieczyszczeniom, którymi są cząsteczki DAAF, w których tylko jedna grupa aminowa uległa utlenieniu do grupy nitrowej. Różna powierzchnia sygnałów protonów zanieczyszczeń świadczy o tym, że grupy aminowe DAAF nie ulegają utlenieniu jednocześnie, lecz najpierw jest utleniana jedna, a dopiero potem druga. Krystalizacja produktu surowego nie pozwoliła otrzymać czystego DNAF. Wyodrębnienie czystego produktu wymagało zastosowania chromatografii kolumnowej. Ze względu na obecność zanieczyszczeń w próbce surowego DNAF, widma ^{13}C NMR nie rejestrowano.

Próbkę DNAF uzyskanego przez krystalizację z CH_2Cl_2 poddano badaniu techniką NMR. W widmie protonowym obserwowano tylko sygnał pochodzący od rozpuszczalnika, co potwierdza brak atomów wodoru w cząsteczce badanego

związku. W widmie węglowym obserwowano 4 sygnały rezonansowe o przesunięciach chemicznych identycznych jak w cząsteczce DAAF (rys. 4). Po potwierdzeniu struktury DNAF techniką NMR wykonano badanie DSC próbki uzyskanej w doświadczeniu nr 2 (tab. 2) krystalizowanej z chlorku metylenu. Uzyskany termogram przedstawiono na rysunku 7.

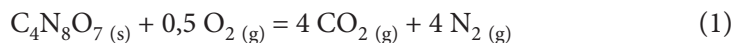


Rys. 7. Krzywa DSC DNAF (reakcja 2, tab. 2), naczynko aluminiowe, zamknięte, próbka 1,2 mg

Badanie DSC próbki czystego DNAF przeprowadzono w naczynku zamkniętym. Na termogramie obserwowano ostry sygnał endotermiczny mający maksimum w 110°C, który można przypisać topnieniu próbki. Obecność ostrego i symetrycznego piksu topnienia świadczy o dużej czystości próbki. Od temperatury 140°C do ok. 190°C występuje bardzo łagodny efekt endotermiczny, który można powiązać z parowaniem DNAF, po czym w temperaturze ok. 200°C następuje egzotermiczny rozkład. Wystąpienie relatywnie szerokiego piksu rozkładu jest związane z niewielką masą badanej próbki, którą dobrano tak, aby ewentualna detonacja próbki nie uszkodziła aparatury. Temperatury charakterystyczne zarejestrowane dla DNAF podczas badania DSC są zgodne z wartościami podawanymi w literaturze [5].

Wykonano analizę elementarną próbki DNAF krystalizowanej z CH_2Cl_2 . Wyniki zebrano i przedstawiono w tabeli 4.

Ciepło spalania dinitroazoksyfurazanu wyznaczone w atmosferze tlenu wynosiło 4370 kJ/mol. Przyjmując, że spalanie DNAF w tlenie zachodzi zgodnie z równaniem (1):



oraz że entalpia tworzenia ditlenku węgla jest równa — 393,51 kJ/mol [13], obliczono standardową entalpię tworzenia DNAF, $\Delta H_f^0 = 2790$ kJ/mol.

TABELA 4

Teoretyczny i eksperymentalny skład DNAF

Wynik	Zawartość masowa [%]		
	C	H	N
Teoretyczny	17,66	0,00	41,17
Badanie nr 1	17,51	0,03	42,83
Badanie nr 2	17,68	0,01	41,67
Średnia z badania 1 i 2	17,60	0,02	42,25

3. Podsumowanie wyników i wnioski

Otrzymywanie DAAF i DNAF jest limitowane dostępnością diaminofurazanu. Surowiec ten jest komercyjnie dostępny (2000 zł/kg w 2010 r.), lecz można go też otrzymać, korzystając z podstawowej aparatury laboratoryjnej i powszechnie dostępnych odczynników, takich jak wodorotlenek sodu, aldehyd glioksalowy i chlorowodorek hydroksyloaminy. DAF o czystości 98% otrzymywano wg zmodyfikowanego przepisu literaturowego [10] z wydajnością 75%.

DAAF otrzymano wg przepisu podanego przez Hiskeya z relatywnie niską wydajnością (40%). Ponieważ celem pracy było otrzymanie i dokładne zbadanie dinitroazoksyfurazanu, syntezy DAAF nie optymalizowano. Strukturę cząsteczki potwierdzono techniką magnetycznego rezonansu jąder wodoru i węgla.

Bazując na spostrzeżeniu dotyczącym kolejności utleniania grup aminowych DAAF, przeprowadzono modyfikację procesu otrzymywania DNAF polegającą na zadawaniu zawiesiny DAAF w kwasie siarkowym (VI) mieszaniną utleniającą. Zmiana kolejności dodawania reagentów pozwoliła uniknąć kłopotów związanych z dozowaniem zaglomerowanej zawiesiny DAAF oraz znacznie ułatwiła kontrolę procesu utleniania. Pierwszy silnie egzotermiczny etap utleniania kończył się po dodaniu około $\frac{1}{4}$ objętości mieszaniny utleniającej, transformacja drugiej grupy aminowej DAAF do DNAF biegła ze znacznie mniejszym efektem egzotermicznym, co pozwalało na szybkie dodanie pozostałych $\frac{3}{4}$ mieszaniny utleniaczy. Krystalizacja z chlorku metylenu produktu reakcji 2 (tab. 2) pozwoliła otrzymać czysty DNAF. Widmo protonowe produktu krystalizowanego nie zawierało sygnałów od atomów wodoru, a widmo węglowe, zgodnie z oczekiwaniami, zawierało 4 sygnały o przesunięciach chemicznych 147,8; 151,5; 153,2; 155,2 ppm. Intensywność sygnałów węglowych była relatywnie niska z dwóch powodów, po pierwsze węgle związane z podstawnikami o wysokiej wartości średniej liczby atomowej dają sygnały rezonansowe o niskiej intensywności z powodu krótkiego czasu relaksacji. Drugim powodem tego zjawiska była niewielka masa próbki, na jakiej rejestrowano widmo

NMR a taki stan rzeczy podyktowany był względami bezpieczeństwa, ponieważ DNAF okazał się materiałem relatywnie wrażliwym na bodźce mechaniczne.

Analiza elementarna potwierdziła teoretyczny skład jakościowy dinitroazoksyfuranu. Oznaczona zawartość wodoru w próbce na poziomie setnych części procenta jest oczywiście niezgodna z teoretyczną zawartością tego pierwiastka i świadczy o jego zanieczyszczeniu. Zanieczyszczenie to może pochodzić np. od zaadsorbowanej z powietrza pary wodnej lub pozostałości wody, którą myto związek po syntezie. Czystość związku oznaczona chromatograficznie po krystalizacji z chlorku metylenu wynosiła 98,0%.

Kalorymetrycznie wyznaczone ciepło spalania DNAF w atmosferze tlenu wynosi 3050 kJ/mol i jest to jedno z najwyższych znanych ciepł spalania materiałów wysokoenergetycznych (1,3,5,7-tetraaza-1,3,5,7-tetranitrocyclooktan, HMX 2764 kJ/mol [14], heksanitroheksaazawurtzitan, HNIW 3649 kJ/mol [15]). Dinitroazoksyfuran nie zawiera w cząsteczce atomów wodoru, co wpływa na podwyższenie ciepła spalania, ponieważ tlen podczas detonacji nie jest zużywany na utlenienie wodoru. Ciepło spalania DNAF znaleziono tylko w jednej pozycji literaturowej i wynosiło 2221 kJ/mol [16]. Wartość Q_{sp} podana w literaturze pochodzi sprzed prawie 15 lat, a autorzy nie podali metodyki jej wyznaczania. Obliczona na podstawie danych kalorymetrycznych standardowa entalpia tworzenia DNAF wynosi 2797 kJ/mol, znaleziona w literaturze symulowana wartość tego parametru wynosiła 2397 kJ/mol [17]. Rozbieżność pomiędzy obliczoną literaturową wartością standardowej entalpii tworzenia DNAF a wyznaczoną w tej pracy spowodowana jest przede wszystkim błędem algorytmu zastosowanego przez Politzera i ze swej natury należy ją traktować jako wartość przybliżoną. Wyznaczona przez nas wartość jest czysto eksperymentalna i poza składową termodynamiczną, uwzględnia również efekty związane np. z występowaniem naprężonego układu wiązań i dlatego też uznaje się ją za bardziej wiarygodną.

DAAF oraz DNAF są nowoczesnymi materiałami wybuchowymi o właściwościach predestynujących je do użycia w różnych formach użytkowych cywilnych i wojskowych. DAAF jest nowoczesnym mało wrażliwym materiałem wybuchowym o stabilności termicznej sięgającej 250°C, co pozwala stosować go w amunicji o obniżonej wrażliwości typu LOVA (ang. *low vulnerability ammunition*). DNAF jako materiał łączący wysokie parametry detonacyjne z niską temperaturą topnienia i zadowalającą stabilnością w fazie ciekłej, może znaleźć zastosowanie w ładunkach specjalnego przeznaczenia: np. lontach detonujących, ładunkach do odrzucania owiewek samolotów myśliwskich podczas katapultowania się pilota oraz do formowania ładunków litych o dowolnym kształcie, np. do precyzyjnego tłoczenia wybuchowego, ładunków kumulacyjnych, materiałów plastycznych itp.

Artykuł wpłynął do redakcji 24.03.2010 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano we wrześniu 2010 r.

LITERATURA

- [1] M. D. COBURN, J. Heterocyclic Chem., 5, 1968, 83.
- [2] N. ALEKSANDROVA, O. KHARITONOVA, L. KHAMELNITSKII, V. KULAGINA, T. MELNIKOVA, S. NOVIKOV, T. NOVIKOVA, T. PIVINA, A. SHEREMETEV, Mendeleev Commun., 1994, 230.
- [3] M. TALAWAR, J. NAIR, S. PUNDALIK, R. SATUPE, S. VENUGOPALAN, J. Hazard. Mater. B136, 2006, 978.
- [4] M. BOLDYREW, B. GIDASPOV, V. NIKOLAEV, G. SOLUDYUK, J. Org. Chem., USSR, 17, 1981, 756.
- [5] G. SOLODYUK, V. D. Zh. Org. Khim., 17, 1981, 861.
- [6] J. BOYER, A. GUNASEKARAN, M. TRUDELL, Heteroatom. Chem. 5, 1999, 441.
- [7] A. ZELENIN, E. STEVENS, M. TRUDELL, J. Struct. Chem., 8, 5, 1997, 373.
- [8] A. ZELENIN, M. TRUDELL, J. Heterocyclic Chem., 34, 1997, 1057.
- [9] R. KUSURKAR, S. GOSWAMI, M. TALAWAR, G. GORE, S. ASTHANA, Journal of Chemical Research, 2005, 245.
- [10] M. HISKEY, D. CHAVEZ, R. BISHOP, J. KRAMER, S. KINKEAD, Patent USA 6358339.
- [11] R. GILARDI, J. Heterocyclic Chem., 35, 1998, 151.
- [12] R. SLIVERSTEIN, F. WEBSTER, D. KIEMLE, *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*, PWN, Warszawa, 2007.
- [13] P. W. ATKINS, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 2007.
- [14] R. MEYER, *Explosives*, 3rd edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [15] R. SIMPSON, P. URTIEW, D. ORNELLAS, G. MOODY, K. SCRIBNER, D. HOFFMAN, Prop. Expos. Pyrotech., 22, 1997, 249.
- [16] Study of Semenov Inst. of Chemical Physics, Russia, 1997.
- [17] P. POLITZER, J. MURRAY, M. GRICE, *Computational Determination of Heats of Formation of Energetic Compounds*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 418, 1995, 55-66.

M. SZALA, L. SZYMAŃCZYK, R. DZIURA

Synthesis and characterization of 3,3'-dinitro-4,4'-azoxyfurazan

Abstract. In this paper we reported the synthesis of 3,3'-dinitro-4,4'-azoxyfurazan (DNAF) by a method described in literature. 3,4-diaminofurazan was prepared from diaminoglyoxime and in the next step it was coupled to 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF). DAAF was oxidized to DNAF with ammonium peroxydisulfate. In next step, original modifications of synthesis methods, leading to maximization of product yield and purity, are presented. Intermediate and final products are characterized by elemental analysis and ^1H and ^{13}C NMR spectroscopy. Based on the NMR results, stepwise oxidation mechanism of DNAF synthesis from DAAF was proposed. Heat of combustion was measured and standard enthalpy of formation was calculated. Friction sensitivity of DNAF was examined.

Keywords: 3,3'-dinitro-4,4'-azoxyfurazan, high-nitrogen explosives, high-energetic materials