

Otrzymywanie i badanie właściwości 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu (DAAF)

3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan - synthesis and properties

Mateusz Szala, Angelika Kruzel, Leszek Szymańczyk

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii, ul. S. Kaliskiego 2, 00-908 Warszawa, PL
Autor do korespondencji: mszala@wat.edu.pl

Streszczenie: Zweryfikowano eksperymentalnie literaturowe opisy metod syntezy półproduktów i 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu a następnie powiększono skalę jego syntezy do 100 g w jednej szarży. Wykonano pełną analizę fizykochemiczną i strukturalną produktu głównego oraz wybranych półproduktów. Zbadano podstawowe parametry wybuchowe i energetyczne otrzymanego diaminoazoksyfurazanu. Prędkość detonacji DAAF wynosi $8,0 \text{ km s}^{-1}$ przy gęstości $1,69 \text{ g cm}^{-3}$. Przy tej gęstości, średnica krytyczna DAAF jest mniejsza niż 2 mm. Wrażliwość na tarcie jest większa niż 360 N. Standardowa entalpia tworzenia DAAF obliczona na podstawie danych kalorymetrycznych wynosi $+ 530 \text{ kJ mol}^{-1}$. DAAF wykazuje stabilność termiczną do temperatury $240 \text{ }^\circ\text{C}$ po czym ulega egzotermicznemu rozkładowi.

Abstract: The known methods of 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF) synthesis are reviewed and experimentally verified. A method starting from easily available substrates was chosen to produce DAAF at laboratory scale. The final product was analyzed by NMR and IR spectroscopy. DAAF is thermally stable until $240 \text{ }^\circ\text{C}$ in nitrogen atmosphere. Heat of combustion in pure oxygen was measured and the standard enthalpy of formation was calculated. For initial safety testing, the impact and friction sensitivity was determined. Detonation parameters like velocity and critical diameter were measured.

Słowa kluczowe: 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazan, diaminoazoksyfurazan, materiały wybuchowe o obniżonej wrażliwości.

Keywords: 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan, diaminoazoxyfurazane, low vulnerability ammunition

1. Wprowadzenie

Jednym z najważniejszych kierunków rozwoju współczesnych materiałów wysokoenergetycznych jest poszukiwanie związków chemicznych mających wysokie parametry detonacyjne oraz charakteryzujące się niską wrażliwością na bodźce inicjujące. Nowoczesna amunicja o obniżonej wrażliwości określana akronimem LOVA (ang. *low vulnerability ammunition*) wymaga stosowania materiałów wybuchowych o możliwie niskiej wrażliwości na bodźce takie jak uderzenie, tarcie, ogrzanie, iskrę elektryczną, strumień kumulacyjny itp. Przy zachowaniu wszystkich wymienionych cech, materiał wybuchowy musi zachować zdolność do detonacji i mieć możliwie niską średnicę krytyczną.

Jednym z molekularnych materiałów wybuchowych, który spełnia kryteria wymienione powyżej jest 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazan (DAAF). Związek ten został otrzymany po raz pierwszy w 1981 roku przez Solodyuka w byłym Związku Radzieckim [1]. Początkowo DAAF nie był intensywnie badany lecz wraz z rozwojem amunicji typu LOVA zainteresowanie nim zaczęło rosnąć i nie słabnie do dziś.

Ważnym atutem diaminoazoksyfurazanu jest relatywnie prosta synteza i szeroka baza surowcowa. Otrzymywanie DAAF przebiega w trzech etapach a substratem wyjściowym jest aldehyd glioksalowy. W pierwszym etapie z glioksalu i hydroksyloaminy otrzymywany jest diaminoglioksym, który następnie jest termicznie odwadniany w środowisku zasadowym w wyniku czego powstaje diaminofurazan (DAF). Następnie w wyniku utleniającego sprzęgania dwóch cząsteczek DAF powstaje DAAF.

Według dostępnej literatury prędkość i ciśnienie detonacji DAAF wynoszą odpowiednio $7,93 \text{ km s}^{-1}$ i $30,6 \text{ GPa}$ przy gęstości $1,685 \text{ g cm}^{-3}$. Przy tej gęstości, średnica krytyczna DAAF jest mniejsza niż 3 mm. Teoretyczna

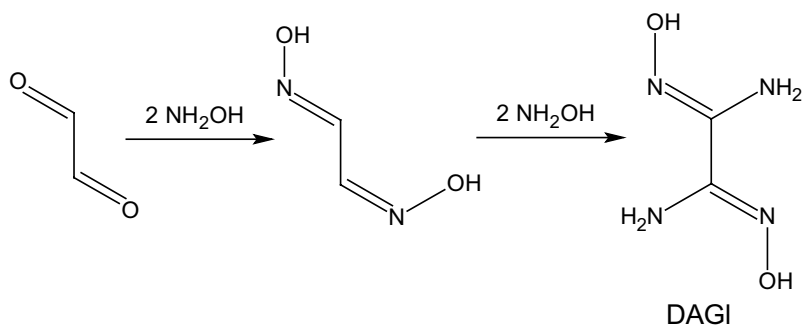
gęstość materiału wynosi $1,747 \text{ g cm}^{-3}$. Wrażliwość na tarcie jest większa niż 360 N. Wrażliwość na wyładowanie iskrowe wynosi $0,0625 \text{ J}$. Standardowa entalpia tworzenia DAAF wynosi $+443 \text{ kJ mol}^{-1}$. DAAF wykazuje stabilność termiczną do temperatury $220 \text{ }^\circ\text{C}$ po czym ulega egzotermicznemu rozkładowi [2]. Naukowcy z Los Alamos w 2010 r. podali informację, że wg opracowanej przez siebie metody syntezy otrzymują 5 kg DAAF w jednej szarży. Upublicznienie takiej informacji pozwala przypuszczać, że nie tylko w USA trwają intensywne prace badawczo-rozwojowe mające na celu podjęcie produkcji diaminoazoksyfurazanu przynajmniej w skali półtechnicznej.

2. Część eksperymentalna

W badaniach korzystano z następujących odczynników: 40% r-r aldehydu gliksalowego (Merck), chlorowodorek hydroksyloaminy (Chempur), wodorotlenek sodu (POCh), kwas siarkowy(VI) (Chempur), 30% r-r nadtlenu wodoru (POCh), peroksydiarczan(VI) amonu (Chempur), wolframian(VI) sodu (POCh), Oxone (Sigma-Aldrich), wodorowęglan sodu (POCh). Widma NMR próbki rozpuszczonej w deuterowanym dimetylosulfotlenku ($\text{D}_6\text{-DMSO}$) zarejestrowano w temperaturze $30 \text{ }^\circ\text{C}$ za pomocą aparatu DRX 500 firmy Bruker. Badania DTA wykonano za pomocą aparatu Labsys firmy SETARAM. Próbkę o masie ok. 5 mg umieszczano w otwartym tyglu platynowym i ogrzewano z szybkością $5 \text{ }^\circ\text{C min}^{-1}$. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml min^{-1} . Ciepło spalania zmierzono za pomocą automatycznego kalorymetru z izotermicznym płaszczem wodnym (KL-10, Precyzja Bydgoszcz), w standardowej bombie kalorymetrycznej, wypełnionej tlenem pod ciśnieniem początkowym $2,0 \text{ MPa}$. Wrażliwość na tarcie wyznaczono za pomocą standardowego aparatu Petersa, opierając się na normie PN-EN-13631-3, wykonując 10 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu. W badaniach wrażliwości na uderzenie, przeprowadzono w oparciu o normę PN-EN 13631-4, stosowano kafar Kasta oraz młot udarowy o masie 5 kg , wykonano 10 prób dla każdej wysokości.

2.1. Otrzymywanie diaminoglioksymu

Diaminoglioksym (DAGI) otrzymywano w bezpośredniej reakcji pomiędzy hydroksyloaminą a aldehydem gliksalowym, schemat syntezy przedstawiono na rys 1. Doświadczenia prowadzono wg procedury własnej bazującej na metodzie podanej przez Zelenina [3].



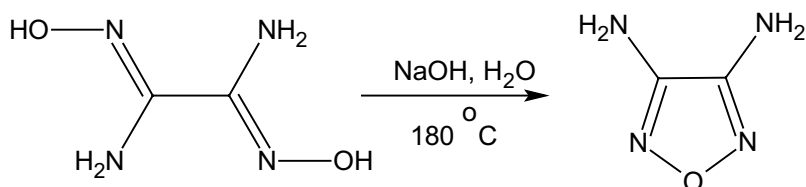
Rys. 1. Schemat syntezy diaminoglioksymu

W reaktorze o objętości 4 dm^3 zaopatrzonym w wydajne mieszadło kotwicowe, termoparę i chłodnicę zwrotną umieszczono 1900 g wody destylowanej i wprowadzono 480 g NaOH. Po uzyskaniu transparentnego roztworu ochłodzono układ do $20 \text{ }^\circ\text{C}$ i w temperaturze nie przekraczającej $30 \text{ }^\circ\text{C}$ dodawano 834 g chlorowodoru hydroksyloaminy. Następnie w temperaturze nie przekraczającej $30 \text{ }^\circ\text{C}$ wkraplano 350 g roztworu aldehydu gliksalowego. Po zakończeniu dozowania gliksalu, kondycjonowano układ w temperaturze otoczenia przez 30 min a następnie ogrzewano do wrzenia i utrzymywano w tej temperaturze pod chłodnicą zwrotną przez 6 h . Po zakończeniu kondycjonowania zawartość reaktora chłodzono do ok $0 \text{ }^\circ\text{C}$ i mieszano w tej temperaturze przez

1h. Wytrącony osad odsączało pod obniżonym ciśnieniem, przemywano zimną wodą i suszono w temperaturze 60 °C przez 12 h. Otrzymano 217 g produktu co stanowiło 76% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia otrzymanego produktu wynosiła 202,5 °C i była zgodna z danymi literaturowymi [3]. Zarejestrowano widmo ¹H NMR produktu po rozpuszczeniu go w deuterowanym dimetylosulfotlenku (d₆-DMSO). W widmie protonowym obserwowano dwa sygnały o przesunięciach chemicznych wynoszących (5,2 i 9,8) ppm. Stosunek powierzchni pod pikami wynosił 2:1. Sygnał o przesunięciu chemicznym 5,2 ppm można przypisać czterem protonom grup aminowych, sygnał 9,8 ppm pochodził od dwóch protonów związanych z tlenami w grupach oksymowych. Stosunek powierzchni pod sygnałami rezonansowymi odpowiada stosunkowi ilości protonów, od których pochodziły odpowiednie sygnały rezonansowe.

2.2. Otrzymywanie diaminofurazanu

Diaminofurazan otrzymywano na drodze termicznego odwodnienia diaminogliksymu w środowisku zasadowym (Rys. 2) wg zmodyfikowanej metody podanej Zelenina [4]. Reakcję odwodnienia diaminogliksymu prowadzono w roztworze KOH w temperaturze 180 °C w autoklawie stalowym z wkładem teflonowym.

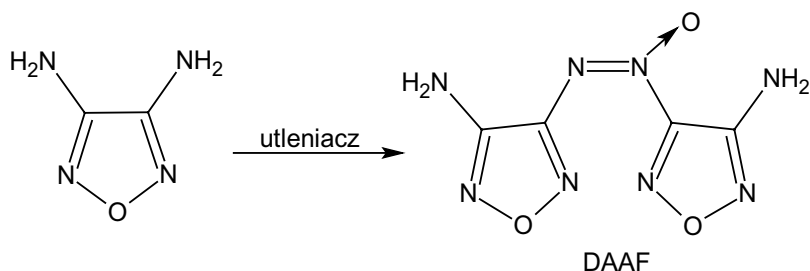


Rys. 2. Schemat otrzymywania diaminofurazanu z diaminogliksymu

Do roztworu 10 g NaOH w 118 g wody dodawano 36 g diaminogliksymu. Uzyskaną zawiesinę umieszczano we wkładzie teflonowym, który wprowadzano do autoklawu stalowego i szczelnie zamykano. Zestaw reakcyjny umieszczano w piecu komorowym i ogrzewano do temperatury 180 °C w ciągu 1 h. Po osiągnięciu przez piec temperatury 180 °C, kontynuowano ogrzewanie autoklawu przez 3 h w tej temperaturze. Następnie przerywano ogrzewanie i pozwalano układowi schłodzić się do ok. 100 °C po czym bezprzeponowo chłodzono autoklaw zimną wodą do temperatury otoczenia. Następnie mieszaninę poreakcyjną umieszczano w chłodziarce (-25 °C) na 1 h celem całkowitego wytrącenia produktu. Wytrącone białe kryształy odsączało, przemywano zimną wodą i suszono 12 h w temperaturze 80 °C. Otrzymano 19,0 g produktu co stanowi 62% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia produktu wynosiła 179 °C i była zgodna z danymi literaturowymi [4]. Zarejestrowano widmo ¹H NMR produktu po rozpuszczeniu go w deuterowanym dimetylosulfotlenku (d₆-DMSO). W widmie protonowym obserwowano jeden szeroki singlet o przesunięciu chemicznym równym 5,8 ppm, który można przypisać czterem równocennym protonom związanym z atomami azotu w grupach aminowych. Badanie czystości wykonane techniką HPLC wykazało, że czystość produktu jest nie mniejsza niż 98%.

2.3. Otrzymywanie DAAF

W literaturze znaleziono cztery metody otrzymywania diaminoazoksyfurazanu. Każda z nich jest oparta o utleniające sprzężenie dwóch cząsteczek diaminofurazanu. Ogólny schemat obrazujący syntezę DAAF przedstawiono na rys. 3.



Rys. 3. Ogólny schemat syntezy diaminoozoksyfurazanu

Ze względu na niekiedy sprzeczne dane literaturowe dotyczące wydajności otrzymywania DAAF różnymi metodami, konieczna stała się ich weryfikacja eksperymentalna. Odtworzono w skali laboratoryjnej opisy literaturowe syntez mające prowadzić do DAAF.

2.3.1. Sprzęganie DAF za pomocą $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ [1]

W reaktorze o objętości 250 cm^3 zaopatrzonym w wydajne mieszadło mechaniczne i termoparę, umieszczono 200 g 30% wodnego roztworu H_2O_2 , następnie dodano $113,4\text{ g}$ 95% kwasu siarkowego(VI), chłodząc reaktor za pomocą zimnej wody. Po zakończeniu wkraplania kwasu siarkowego(VI), kondycjonowano układ przez 15 minut w temperaturze otoczenia. Następnie wprowadzono do mieszaniny utleniaczy $10,0\text{ g}$ diaminofurazanu. Po zakończeniu dodawania DAF, kondycjonowano układ przy intensywnym mieszanym przez 24 h w temperaturze otoczenia. Roztwór początkowo przybrał barwę zieloną, pochodzącą prawdopodobnie od powstającego nitrozoaminofurazanu. Stopniowo barwa zielona zaczęła zanikać i zaczął się pojawiać pomarańczowy osad. Po zakończeniu reakcji, produkt odsączono pod obniżonym ciśnieniem, przemyto zimną wodą do uzyskania obojętnego odczynu przesączu i suszono 12 h w temperaturze $60\text{ }^\circ\text{C}$. Otrzymano $6,4\text{ g}$ produktu barwy pomarańczowej co stanowiło 61% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia produktu wynosiła $249,5\text{ }^\circ\text{C}$. Ok. $252\text{ }^\circ\text{C}$, pomarańczowa ciecz ulegała rozkładowi. Zarejestrowano widmo IR produktu, zakres drgań charakterystycznych wraz z ich interpretacją przedstawiono w tabeli 1.

Tab. 1. Zakres drgań grup funkcyjnych obecnych w widmie produktu utleniania DAF za pomocą roztworu $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ oraz ich interpretacja

Zakres drgań, cm^{-1}	Interpretacja pasma
3405	N–H (asymetryczne)
3305	N–H (symetryczne)
1620	N–H (zginające)
1462	C–N
1510	C=N
1178	N–O–N

Widmo w pełni odpowiada drganiom grup funkcyjnych w cząsteczce DAAF a temperatura topnienia jest bardzo zbliżona do literaturowej [1]. Dodatkowo zarejestrowano widma ^1H i ^{13}C NMR uzyskanej próbki. W widmie ^1H NMR obserwowano trzy ostre sygnały o przesunięciach chemicznych wynoszących (2,54; 6,65 i 6,95) ppm. 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. 13) występują cztery sygnały, po jednym na każdy 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 węgla

w odsprzęganych widmach ^{13}C NMR jest związane z ich relatywnie krótkim czasem relaksacji w odniesieniu do węgli niżej rzędowych lub związanych z podstawnikami o niższej liczbie atomowej [5]. Wykonano analizę elementarną produktu, wyniki przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Wyniki analizy elementarnej DAAF

Analiza	Zawartość masowa, %		
	C	H	N
Skład teoretyczny	22,60	1,88	52,80
Badanie 1	22,83	1,81	52,34
Badanie 2	22,97	1,84	52,47
Średnia a badania 1 i 2	22,90	1,83	52,40

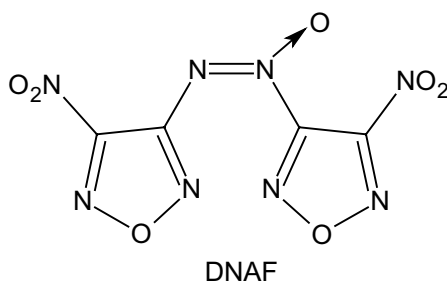
2.3.2. Sprzężanie DAF za pomocą $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ [6]

W reaktorze o objętości 250 cm^3 zaopatrzonym w wydajne mieszadło mechaniczne i termoparę, umieszczono $75,0\text{ g}$ 30% wodnego roztworu nadtlenu wodoru a następnie wprowadzono $62,5\text{ g}$ peroksydisiarczanu amonu $((\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8)$. Do przygotowanej mieszaniny utleniającej wprowadzono porcjami zawieszinę $5,0\text{ g}$ diaminofurazanu w $45,5\text{ g}$ 95% kwasie siarkowym(VI). Szybkość dodawania i zewnętrznego chłodzenia regulowano tak, aby temperatura układu nie przekroczyła $20\text{ }^\circ\text{C}$. Po zakończeniu dodawania zawiesiny DAF, kondycjonowano układ przez 2 h w temperaturze $35\text{ }^\circ\text{C}$. Podczas kondycjonowania mieszanina reakcyjna zmieniła barwę na zieloną. Po upływie 2 h , ochłodzono układ do temperatury $5\text{ }^\circ\text{C}$, odsączono wytrącony produkt i suszono przez 12 h w temperaturze $60\text{ }^\circ\text{C}$. Otrzymano $2,6\text{ g}$ jasnożółtych kryształów. Temperatura topnienia produktu wynosiła $110\text{ }^\circ\text{C}$ co znacznie odbiega od literaturowej temperatury topnienia DAAF wynoszącej $250\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. W celu wstępnego ustalenia jakie elementy strukturalne wchodziły w skład otrzymanego związku, zarejestrowano widmo IR produktu, zakres drgań charakterystycznych wraz z ich interpretacją przedstawiono w tabeli 3.

Tab. 3. Zakres drgań grup funkcyjnych obecnych w widmie produktu utleniania DAF za pomocą $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ oraz ich interpretacja

Zakres drgań, cm^{-1}	Interpretacja pasma
1514	N–O (antysymetryczne)
1481	C–N
1363	N–O (symetryczne)
1127	N–O–N

Całkowity brak pasma charakterystycznego grupy aminowej pozwala sądzić, że nie otrzymano DAAF lecz jego nitrowy analog, czyli 3,3'-dinitro-4,4'-azoksyfurazan na co wskazuje temperatura topnienia uzyskanego produktu. W celu ostatecznego określenia struktury produktu, zarejestrowano widma ^1H i ^{13}C NMR. W widmie protonowym nie obserwowano żadnych sygnałów rezonansowych poza pikiem pochodzącym od rozpuszczalnika. W widmie ^{13}C obserwowano cztery sygnały rezonansowe o niskich intensywnościach mających przesunięcia chemiczne w zakresie $(145 \div 155)\text{ ppm}$. Niskie intensywności sygnałów w widmach węglowych są charakterystyczne dla atomów węgla o rzędowości III i IV. Wyniki badań strukturalnych pozwalają niemal jednoznacznie stwierdzić, że podczas utleniania DAF za pomocą peroksydisiarczanu amonu otrzymano dinitroazoksyfurazan (DNAF, rys. 4) a nie jak podano w pracy Zelenina [6] DAAF. Roztwór peroksydisiarczanu amonu i nadtlenu wodoru w kwasie siarkowym ma zbyt duży potencjał utleniający w związku z czym powstający DAAF jest natychmiast utleniany do DNAF.



Rys. 4. Struktura cząsteczki dinitroazoksyfurazanu

2.3.3. Sprzęganie DAF za pomocą $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4/(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8/\text{Na}_2\text{WO}_4$

W reaktorze o objętości 250 cm^3 zaopatrzonym w wydajne mieszadło mechaniczne i termoparę, umieszczono $75,0\text{ g}$ 30% wodnego roztworu nadtlenu wodoru a następnie wprowadzono $62,5\text{ g}$ peroksydisiarczanu amonu $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$. Do przygotowanej mieszaniny utleniającej wprowadzano porcjami zawiesinę $5,0\text{ g}$ diaminofurazanu w $45,5\text{ g}$ 95% kwasie siarkowym(VI). Szybkość dodawania i zewnętrznego chłodzenia regulowano tak, aby temperatura układu nie przekroczyła $20\text{ }^\circ\text{C}$. Po zakończeniu dodawania zawiesiny DAF, do układu wprowadzono $16,5\text{ g}$ krystalicznego wolframanu(VI) sodu i kondycjonowano układ przez 2 h w temperaturze $35\text{ }^\circ\text{C}$. Podczas kondycjonowania mieszanina reakcyjna zmieniła barwę na jasnozieloną. Po upływie 2 h , ochłodzono układ do temperatury $5\text{ }^\circ\text{C}$, odsączono wytrącony produkt i suszono przez 12 h w temperaturze $60\text{ }^\circ\text{C}$. Otrzymano $3,6\text{ g}$ jasnożółtych kryształów. Temperatura topnienia produktu wynosiła $111\text{ }^\circ\text{C}$ co znacznie odbiega od literaturowej temperatury topnienia DAAF wynoszącej $250\text{ }^\circ\text{C}$ [1]. Zarejestrowane widmo IR produktu było identyczne jak to otrzymane dla zidentyfikowanego wcześniej DNAF. Dalszych badań w celu identyfikacji związku nie prowadzono. Weryfikowana metoda nie pozwala na otrzymanie diaminoazoksyfurazanu.

2.3.4. Sprzęganie DAF za pomocą Oxonu [2]

Oxon to nazwa handlowa soli potrójnej o stechiometrii $2\text{KHSO}_5 \cdot \text{KHSO}_4 \cdot \text{K}_2\text{SO}_4$. Składnikiem aktywnym Oxonu jest sól kwasu peroksomonosiarkowego(VI) (kwas Caro). Zastosowanie tego utleniacza do syntezy DAAF zaproponował Francois [2]. W reaktorze o objętości 250 cm^3 zaopatrzonym w wydajne mieszadło mechaniczne i termoparę umieszczono 100 g wody, 5 g diaminofurazanu i $12,6\text{ g}$ wodorowęglanu sodu. Przy intensywnym mieszananiu w temperaturze otoczenia wprowadzono $30,8\text{ g}$ Oxonu i kondycjonowano układ przez 2 h w temperaturze otoczenia. Następnie wprowadzono drugą porcję wodorowęglanu sodu ($12,6\text{ g}$) i Oxonu ($30,8\text{ g}$), po czym kondycjonowano układ kolejne 2 h . Wytrącony pomarańczowy produkt odsączono pod obniżonym ciśnieniem i przemyto zimną wodą do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. Produkt suszono 12 h w temperaturze $60\text{ }^\circ\text{C}$. Otrzymano $5,3\text{ g}$ drobnokrystalicznego produktu koloru pomarańczowego co stanowiło 50% wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia otrzymanego związku wynosiła $248\text{ }^\circ\text{C}$. Zarejestrowano widmo IR produktu, zakres drgań charakterystycznych wraz z ich interpretacją przedstawiono w tabeli 4.

Tab. 4. Zakres drgań grup funkcyjnych obecnych w widmie produktu utleniania DAF za pomocą Oxonu oraz ich interpretacja

Zakres drgań, cm^{-1}	Interpretacja pasma
3405	N–H (asymetryczne)
3305	N–H (symetryczne)
1620	N–H (zginające)
1462	C–N
1510	C=N
1178	N–O–N

Widmo protonowe i węglowe NMR otrzymanej próbki było identyczne jak to uzyskane dla próbki w punkcie 2.3.1.

2.3.5. Powiększenie skali syntezy DAAF

Diaminoazoksyfurazan jest perspektywnym materiałem wybuchowym o obniżonej wrażliwości dlatego też postanowiono przeprowadzić doświadczenia mające na celu powiększenie skali syntezy tego związku. Do badań zastosowano metodę Solodyuka [1] ze względu na niską cenę surowców jakie są w niej wykorzystywane. W reaktorze o objętości 6 dm³ zaopatrzonego w wydajne mieszadło mechaniczne i termoparę, umieszczono 3,2 kg 30% wodnego roztworu H₂O₂, następnie dodano 1,8 kg 95% kwasu siarkowego(VI), chłodząc reaktor zewnętrznie za pomocą zimnej wody z taką intensywnością aby temperatura roztworu utleniającego nie przekroczyła 40°C. Po zakończeniu wkrapiania kwasu siarkowego(VI), kondycjonowano układ przez 15 minut w temperaturze otoczenia. Następnie wprowadzono do mieszaniny utleniaczy 160,0 g diaminofurazanu. Po zakończeniu dodawania DAF, kondycjonowano układ przy intensywnym mieszanym przez 30 h w temperaturze otoczenia. Roztwór początkowo przybrał barwę zieloną, która stopniowo zaczęła zanikać i zaczął się pojawiać pomarańczowy osad. Po zakończeniu reakcji, produkt odsączono pod obniżonym ciśnieniem i przemyto zimną wodą do uzyskania obojętnego odczynu przesącza. W celu dodatkowego oczyszczenia (i dokładnego odkwaszenia) zdyspergowano produkt w 4 dm³ wody destylowanej i ogrzewano w temperaturze 80°C przez 2h. Po ochłodzeniu produkt odsączono i suszono 12 h w temperaturze 60 °C. Otrzymano 103,5 g produktu barwy pomarańczowej co stanowiło 61 % wydajności teoretycznej. Temperatura topnienia produktu wynosiła 250 °C. Analiza techniką IR dała identyczne wyniki z tymi przedstawionymi w tabeli 2.

2.4. Badanie właściwości 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu

2.4.1. Badanie wrażliwości na bodźce mechaniczne

Podczas badania wrażliwości na tarcie, w zakresie siły (5 ÷ 360) N nie obserwowano symptomów rozkładu materiału. Wrażliwość na tarcie DAAF jest więc większa od 360 N. Oznaczona wrażliwość na uderzenie DAAF wynosiła 7 J.

2.4.2. Badanie ciepła spalania

Zarejestrowano ciepło spalania dla trzech prasowanych próbek DAAF o masie 1,500 g. Doświadczenia prowadzono w czystym tlenie pod ciśnieniem 2,0 MPa. Uzyskane wyniki uśredniono uzyskując ciepło spalania DAAF w tlenie wynoszące 2680 kJ mol⁻¹. Obliczona na tej podstawie standardowa entalpia tworzenia DAAF wynosiła +530 kJ mol⁻¹.

2.4.3. Badanie średnicy krytycznej detonacji

Badanie średnicy krytycznej detonacji DAAF przeprowadzono metodą ładunku teleskopowego. Cylindryczne wypraski o stosunku średnicy do długości wynoszącym ok. 2 i średnicach (10; 8; 6; 4 i 2) mm połączono uzyskując ładunek teleskopowy po czym umieszczono go na płycie stalowej. Następnie w ładunku o największej średnicy umieszczono zapalnik i zdetonowano. Oględziny płyty stalowej po badaniu pozwoliły stwierdzić, że cały ładunek teleskopowy wykonany z DAAF zdetonował. Średnica krytyczna diaminoozoksyfurazanu jest więc mniejsza niż 2 mm (przy gęstości 1,69 g cm⁻³).

2.4.4. Badanie prędkości detonacji

Pomiar prędkości detonacji wykonano techniką czujników zwarciovych. Wykonano 10 cylindrycznych ładunków DAAF o średnicy 16,1 mm i gęstości 1,69 g cm⁻³. Detonację inicjowano za pomocą zapalnika umieszczonego w ładunku prasowanego heksogenu flegmatyzowanego umieszczonego na jednym z końców ładunku DAAF. Wpływ detonatora na mierzoną prędkość detonacji eliminowano poprzez zastosowanie tzw. ładunków rozpędowych o długości 4 cm wykonanych z prasowanego DAAF. Mierzono czas przejścia fali detonacyjnej między czujnikami umieszczonymi w odległości 35,0 mm. Uśredniona wartość prędkości detonacji zmierzonej w tych warunkach wynosiła 7,98 km s⁻¹.

3. Dyskusja wyników

Przeprowadzone badania dowiodły, że bezpośredni prekursor 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu czyli DAF można otrzymać z wykorzystaniem podstawowych surowców przemysłowych tak jak aldehyd glioksalowy, chlorowodorek hydroksyloaminy i wodorotlenek sodu. Otrzymany produkt ma wystarczającą czystość do prowadzenia syntezy DAAF. Utleniające sprzężenie DAF jest wygodną i selektywną metodą otrzymywania diaminoazoksyfurazanu lecz kluczowe znaczenie ma aktywność zastosowanego czynnika utleniającego. DAAF z zadowalającą wydajnością otrzymano stosując roztwór nadtlenu wodoru w kwasie siarkowym(VI) oraz Oxon, w którym czynnikiem utleniającym jest sól kwasu Caro. Zastosowanie peroksydisiarczanu amonu doprowadziło do otrzymania innego silnego materiału wybuchowego jakim jest 3,3'-dinitro-4,4'-azoksyfurazan (DNAF). Związek ten jest nitrowym analogiem DAAF co pozwala przypuszczać, że w pierwszym etapie reakcji tworzy się diaminoazoksyfurazan, który jest *in situ* utleniany do DNAF. Poważną wadą ograniczającą stosowanie DNAF jest jego wrażliwość na bodźce mechaniczne zbliżona do inicjujących materiałów wybuchowych. Aby zapobiec utlenianiu grup aminowych DAF do nitrowych w reakcji z peroksydisiarczanem amonu przeprowadzono doświadczenie z dodatkiem wolframanu(VI) sodu, który jest katalizatorem selektywnego utleniania grup aminowych do nitrozowych [7]. 3-Nitrozo-4-aminofurazan jest jednym z produktów pośrednich wyizolowanych z mieszaniny reakcyjnej stosowanej podczas syntezy DAAF metodą Solodyuka [1]. Niestety zastosowanie Na_2WO_4 w roztworze utleniającym zawierającym $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ nie pozwoliło zatrzymać utleniania DAAF i również otrzymano DNAF. W świetle uzyskanych wyników, najbardziej perspektywiczne z punktu widzenia syntezy DAAF w skali wielkolaboratoryjnej będą metody Solodyuka [1] i Francoisa [2]. Najważniejszą zaletą metody podanej przez odkrywcę diaminoazoksyfurazanu jest zastosowanie tanich i dostępnych odczynników utleniających, pewnym mankamentem jest jednak relatywnie długi czas reakcji. Metoda zaproponowana przez zespół z Los Alamos wykorzystuje relatywnie drogi Oxon (260 zł kg^{-1} w maju 2012 [8]) lecz pozwala otrzymać DAAF w czasie sześciokrotnie krótszym niż w przypadku metody Solodyuka.

Badania próbki DAAF techniką magnetycznego rezonansu jądrowego potwierdziły brak symetrii cząsteczki badanego związku, który wywołany jest obecnością ugrupowania N-tlenkowego na mostku azowym łączącym cząsteczki furazanu. Nierównocенność magnetyczna protonów grup aminowych znajduje odzwierciedlenie w ich reaktywności co zostało opisane w naszej wcześniejszej pracy [9].

Wyniki badań wrażliwości DAAF na tarcie plasują ten materiał wśród takich kruszących materiałów wybuchowych jak trotyl. Wrażliwość na uderzenie diaminoazoksyfurazanu na poziomie 7 J jest zbliżona dla tego parametru wyznaczonego dla flegmatyzowanego heksogenu. Wyniki badań wrażliwości wskazują, że DAAF można bezpiecznie prasować w postaci czystej lecz szczególnie pod względem wrażliwości na uderzenie ustępuje on np. 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onowi (NTO).

Ciepło spalania w tlenie diaminoazoksyfurazanu ma wartość zbliżoną do oktogenu, lecz entalpia tworzenia DAAF przewyższa ten parametr wyznaczony dla HNIW [10]. Diaminoazoksyfurazan można zaklasyfikować do nowoczesnych materiałów wybuchowych, w których źródłem energii podczas rozkładu jest nie tylko utlenianie węgla i wodoru przez tlen zawarty w grupach funkcyjnych ale dodatkowo uwalniana jest energia zgromadzona w strukturze naprężonych pierścieni heterocyklicznych.

Wyniki badania średnicy krytycznej detonacji DAAF pokazały, że materiał przy gęstości 1,69 g/cm^3 detonuje nawet przy średnicy ładunku wynoszącej 2 mm. Przy relatywnie niskiej wrażliwości na bodźce mechaniczne tak niska wartość średnicy krytycznej była pewnym zaskoczeniem, szczególnie na tle średnic krytycznych innych mało-wrażliwych materiałów wybuchowych takich jak np. 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (16 mm) [11]. Niska średnica krytyczna DAAF może wskazywać, że materiał ten będzie charakteryzował się relatywnie dużą wrażliwością na pobudzenie falą uderzeniową.

Prędkość detonacji zmierzona w ładunkach diaminoazoksyfurazanu o gęstości 1,69 g/cm^3 i średnicy 16,0 mm wynosiła 7,98 km/s i jest ona zgodna z danymi literaturowymi [2]. Gęstość teoretyczna DAAF wynosi 1,75 g/cm^3 [2] dlatego też realnym jest jak się wydaje osiągnięcie prędkości detonacji przekraczającej 8,0 km/s w ładunku o większej gęstości.

4. Wnioski

Perspektywny materiał wybuchowy jakim jest 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazan można otrzymać z tak podstawowych surowców przemysłu chemicznego jak glioksal, chlorowodorek hydroksyloaminy, wodorotlenek sodu, nadtlenuk wodoru i kwas siarkowy. Sprzężanie cząsteczek diaminofurazanu będzie w roztworach utleniaczy o umiarkowanej aktywności. Zastosowanie aktywnego utleniacza takiego jak peroksydisiarczan(VI) amonu powoduje utlenienie *in situ* powstającego diaminoozoksyfurazanu do pochodnej dinitrowej. W świetle uzyskanych wyników jako najbardziej ekonomiczną metodę otrzymywania DAAF należy uznać proces opracowany przez Solodyuka. Powiększenie skali syntezy materiału do szarży 100 g nie nastęca trudności technicznych. Wyniki badań wrażliwości na bodźce mechaniczne pokazały, że pod tym względem diaminoozoksyfurazan jest zbliżony do flegmatyzowanego heksogenu. Ładunek o gęstości 1,69 g cm⁻³ detonuje przy średnicy 2 mm. Prędkość detonacji zmierzona przy tej samej gęstości i średnicy 16,0 mm wynosiła 7,98 km s⁻¹. Z uwagi na zbliżone parametry detonacyjne i brak konieczności stosowania flegmatyzatorów ze względu na niską wrażliwość na bodźce mechaniczne, w większości zastosowań DAAF może w przyszłości zastąpić heksogen.

Podziękowanie

Autorzy pragną podziękować prof. S. Cudziło za wykonanie badań DTA/TG. Praca finansowana ze środków MNiSW w ramach projektu WTC WAT 08-984 w latach 2011-2012.

Literatura

- [1] Solodyuk G., *Oxidation of 3,4-diaminofurazan by some peroxide reagents*, Zh. Org. Khim., 17 (1981), 861-863.
- [2] Francois E., Chavez D., Sandstrom M., *The development of a new synthesis process for 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF)*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 35 (2010), 529-534.
- [3] Zelenin A., Trudell M., *Synthesis and structure of dinitrofurazan*. J. Heterocyclic Chem. 35, 151 (1998), 151-155.
- [4] Zelenin A., Trudell M., *The two-step synthesis of diaminofurazan and synthesis of N-monoarylmethyl and N,N'-diarylmethyl derivatives*. J. Heterocyclic Chem., 34 (1997), 1057-1060.
- [5] Silverstein R., Webster F., Kiemle D., *Spektroskopowe metody identyfikacji związków organicznych*. PWN, Warszawa 2007.
- [6] Zelenin A., Stevens E., Trudell M., *Structural Chemistry*. 8, 5 (1997), 373-377.
- [7] Melnikova T., Novikova T., Khmelinski L., Sheremetev A., *Novel synthesis of 3,4-dicyanofuroxan*. Mendeleev Commun. (2001), 30-33.
- [8] www.sial.com
- [9] Szala M., Szymańczyk L., Dziura R., *3,3'-dinitro-4,4'-azoksyfurazan – otrzymywanie i właściwości*. Biul. WAT. Vol. LX, 2 (2011), 439-450.
- [10] Simpson R.L. et al., *CL-20 Performance Exceeds That of HMX and its Sensitivity is Moderate*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 22 (1997), 249-255.
- [11] Cudziło St., Trzcziński W.A., *Otrzymywanie i badanie parametrów detonacyjnych 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO)*. Biuletyn WAT XLIX, 12 (2000), 19-43.