

سنتز ۳،۳- دی آمینو -۴،۴- آزوکسی فورازان (DAAF) و نیتراسیون آن به منظور تهیه نمک‌های پراثری

اکبر نسیمی^۱، حسین فخرائیان^{۲*}

۱- دانشجوی دکتری، ۲- استاد دانشگاه جامع امام حسین (ع)

(تاریخ وصول: ۱۴۰۰/۱۲/۱۶، تاریخ پذیرش: ۱۴۰۱/۰۲/۲۱)

چکیده

۳،۳- دی نیترو آمینو -۴،۴- آزوکسی فورازان (DAAF) یک ماده منفجره غیر حساس است و مشخصات ایمنی آن (حساسیت به ضربه و اصطکاک) مشابه ماده منفجره ۲،۴،۶-تری آمینو-۱،۳،۵-تری نیترو بنزن (TATB) است. این ماده دارای محتوی نیتروژن بالا بوده (۵۲/۷٪) و برای به کارگیری به عنوان خرج بوستر نیز مناسب است. همچنین فرمولاسیون‌های مواد منفجره بر پایه DAAF علاوه بر عملکرد خوب، غیر حساس نیز هستند و قابلیت استفاده در مهمات‌های غیر حساس (IM) را دارند و می‌توانند یک جایگزین مناسب برای فرمولاسیون‌های مواد منفجره متداول باشد. نمک آمونیوم هیدروکسیل ۳،۳- دی نیترو آمینو -۴،۴- آزوکسی فورازانات (DHAAF)، یکی از نمک‌های پراثری DAAF است که عملکرد بالا و حساسیت پایین آن نسبت به محرک‌های بیرونی، آن را یک ماده منفجره بالقوه و نویدبخش کرده است. در این مقاله علاوه بر سنتز ماده دی آمینو فورازان (DAF) به عنوان یک ماده کلیدی برای سنتز مواد منفجره فورازانی، سنتز و نیتراسیون DAAF و نیز نمک پراثری آن بر پایه آمونیوم هیدروکسیل (DHAAF) مورد بررسی قرار گرفته و مواد سنتز شده به وسیله طیف‌سنجی NMR و FT-IR مشخصه‌یابی شده‌اند.

واژه‌های کلیدی: فورازان، دی آمینو فورازان، ۳،۳- دی نیترو آمینو -۴،۴- آزوکسی فورازان (DAAF)، مواد منفجره غیر حساس، مهمات غیر حساس.

Synthesis of 3,3'-Diamino-4,4'- Azoxyfurazan (DAAF) and its Nitration in Order to Prepare High Energetic Salts

A. Nassimi, H. Fakhraian*

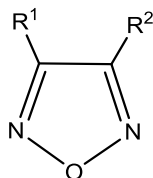
Imam Hossein University

(Received: 03/07/2022, Accepted: 05/11/2022)

Abstract

3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF) is an insensitive explosive and its safety characteristics (sensitivity to impact and friction) are similar to those of 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB). This compound has a high nitrogen content (52.7%) and its also suitable for use as a booster charge. DAAF-based explosive formulations, in addition of good performance, are also insensitive and can be used in insensitive munitions (IM) and can be a suitable alternative to conventional explosive formulations. The salts of DAAF have shown good performance and safety. Dihydroxylammonium 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazate (DHAAF) is one of the high-energy DAAF salts whose high performance and low sensitivity to external stimuli have make it as a potential and promising explosive.. In this paper, in addition to the synthesis of diaminofurazan (DAF) as a key intermediate for the synthesis of furazane explosive compound, the synthesis and nitration of (DAAF) and also its high energetic salt based on hydroxylamine (DHAAF) have been investigated and the synthesized compounds have been characterized by NMR and FT-IR spectroscopy.

Keywords: Furazan, Diaminofurazan (DAF), 3,3'-Diamino-4,4'-azoxyfurazan (DAAF), Insensitive High Explosives, Insensitive Munitions.

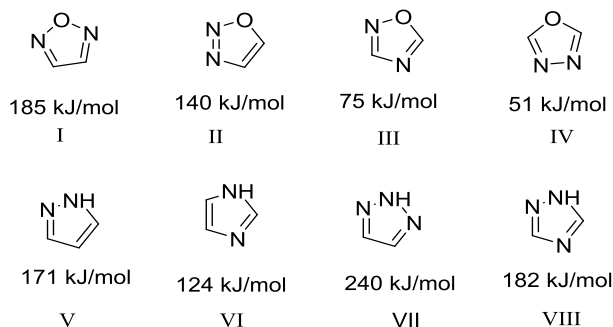


شکل ۲- ساختار مولکولی فورازان با $R^1=R^2=H$ و ۳،۴- دی آمینو- فورازان (DAF) با $R^1=R^2=NH_2$ [۱](B).

۱- مقدمه

در تلاش‌های محققان برای جستجوی مواد با چگالی انرژی بالا (HEDM)^۱ به‌عنوان مواد منفجره بسیار قوی و غیر حساس، محققان بر روی ترکیبات هتروسیکل که حاوی درصد بالایی از اکسیژن و نیتروژن هستند، متمرکز و علاقه‌مند شده‌اند. از جمله ترکیبات هتروسیکل پراثری، می‌توان به ترکیبات فورازان‌ها اشاره کرد [۱].

پلی نیترو آزول‌ها به خاطر مزایایی مثل محتوی اکسیژن بالا و همچنین حضور گروه‌های پلی نیترو به‌عنوان مواد پراثری جذابیت پیدا کرده و بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. متأسفانه این ترکیبات، محدودیت‌هایی مثل دمای تجزیه پایین، حساسیت به ضربه بالا و به ویژه گرمای تشکیل منفی دارند. با جایگزینی اتم نیتروژن آزول با اتم اکسیژن، به‌منظور بهبود موازنه اکسیژن، اکسادی آزول‌های پراثری شکل می‌گیرند. در شکل (۱) مقادیر گرمای تشکیل اکسادی آزول‌های بالقوه در مقایسه با سایر حلقه‌های آزول با یکدیگر مقایسه شده است [۱ و ۲].



شکل ۱- گرمای تشکیل محاسبه شده در فاز گازی برای اکسادی آزول‌های بالقوه، پیرازول، ایمیدازول، ۳،۲،۱- تری آزول و ۴،۲،۱- تری آزول [۱].

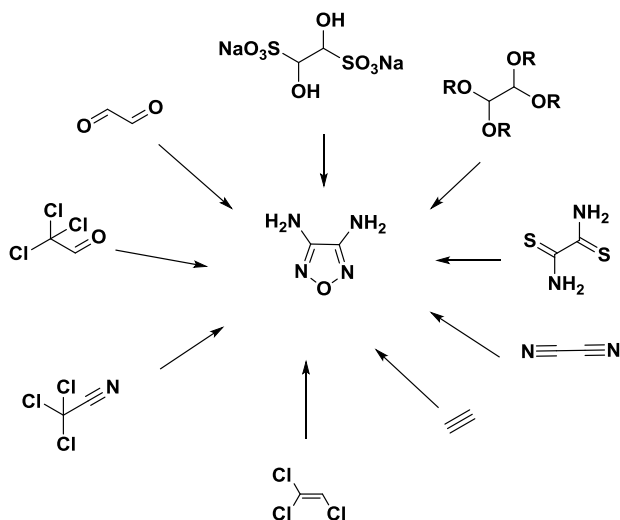
همان‌طور که در شکل (۱) دیده می‌شود، ترکیب ۵،۲،۱- اکسادی آزول (فورازان I) گرمای تشکیل بالاتری دارد و از این نظر، انتخاب بهتری است و این ترکیب حتی از ۴،۲،۱- تری آزول (VIII) نیز گرمای تشکیل بالاتری دارد. بنابراین ترکیب فورازان با سایر گروه‌های عاملی پراثری، برای تهیه یک مولکول با گرمای تشکیل بالا مطلوب است [۱].

علاوه بر این، افزایش گروه‌های نیترو به اکسادی آزول‌ها به‌عنوان اسکلت مولکولی و اتصال N- اکسیدها یک روش نسبتاً جدید برای افزایش چگالی، عملکرد و پایداری ساختار مولکولی نهایی هست. واحد ۵،۲،۱- اکسادی آزول -۴،۳- دی ایل^۲ یک گروه اکسیفسفور^۳ است که بر خلاف گروه‌های پراثری متداول مثل C-NO₂ (مانند FOX-7)، N-NO₂ (مانند نیتروگوانیدین)، O-NO₂ (مثل پتن) کمتر متداول است. ترکیب والد برای این دسته ترکیبات، ۱- اکسادی آزول^۴ (A) است که ساختار مولکولی آن در شکل (۲) آورده شده است [۱-۳].

با وجود اینکه فورازان‌های استخلاف شده قبل از سال ۱۸۸۳ و توسط گلدشمیت [۲] تهیه شده‌اند، ولی ترکیب والد A (شکل (۲)) در سال ۱۹۶۴ توسط الوفوسون و میشلمن [۲] سنتز گردید. کوبورن [۳] در سال ۱۹۶۸ قابلیت فورازان‌ها را به‌عنوان مواد پراثری تشخیص داد و یک سری از مشتقات استخلاف شده پیکریل را تهیه کرد [۳]. برخلاف اکسیفسفورهای متداول مثل گروه نیترو یا نیترامین، پیوند ضعیف در فورازان‌ها به جای X-NO گروه N-O است. بر اساس نوع استخلاف‌های حلقه فورازان، انرژی تفکیک پیوند (BDE) گروه N-O در محدوده بین ۱۶۵ kJ/mol برای $R^1=R^2=NO_2$ تا ۲۵۰ kJ/mol BDE= برای $R^1=R^2=CN$ قرار دارد [۱، ۲ و ۴].

چندین عامل، فورازان‌ها را گروه‌های اکسیفسفور خیلی جذابی می‌کند که از جمله آن‌ها می‌توان به موارد زیر اشاره کرد [۱، ۲ و ۴]:

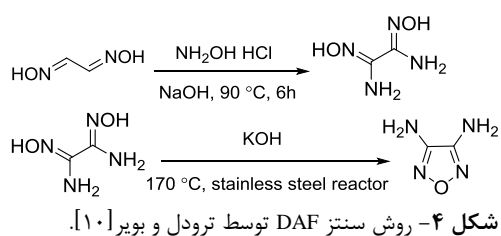
- حلقه فورازان یک ساختار آروماتیک است و به دلیل داشتن رزونانس، یک مولکول پراثری پایدار است.
 - حلقه مسطح امکان انباشتگی مناسب را فراهم می‌سازد که هم موجب چگالی بالا شده و هم امکان سرخوردن صفحات و کاهش فشار برشی می‌شود که در نتیجه منجر به کاهش حساسیت در مقابل شوک و ضربه می‌شود.
 - اتم کربن به اکسیژن متصل نیست در نتیجه موجب گرمای تشکیل بسیار مثبت می‌شود.
 - حلقه در موقعیت‌های ۳ و ۴ به‌راحتی عامل دار می‌شود [۱ و ۲].
- ۴،۳- دی آمینو فورازان^۵ (DAF) یا ۵،۲،۱- اکسادی آزول -۴،۳- دی آمینو یک ترکیب پیشرو و پر مصرف در بین ترکیبات پراثری دارای حلقه فورازانی است که دارای خواص مطلوبی مانند ساختار مسطح متراکم، اکسیژن متصل به نیتروژن و گرمای تشکیل بالایی است. این ماده به‌عنوان ماده اولیه در سنتز طیف وسیعی از مواد منفجره غیر حساس و با عملکرد بالا و همچنین مواد با چگالی انرژی بالا (HEDM) کاربرد دارد. ۳،۴- دی آمینو فورازان (DAF) به‌عنوان یک ماده ذوب -



شکل ۳- مواد اولیه مختلف برای سنتز ۳،۳-دی آمینوفورازان [۹].

نکته جالب توجه در این زمینه این است که همه مواد در شرایط مشابه (هیدروکسیل آمین قلیایی در محلول آبی، دی متیل سولفوکسید، اتیلن گلیکول، دی اکسان یا مخلوطی از این حلال ها و استفاده از فشار و چندین افزودنی همچون کاتالیزورهای انتقال فاز، تری اتیل آمین، اورتان) می توانند به دی آمین مربوطه تبدیل شوند. بازده این روش ها در محدوده ۲۵ تا ۶۰ درصد است [۹].

یکی از جنبه های مهم و جالب توجه فورازان ها، استفاده از مواد اولیه ارزان قیمت جهت سنتز آن ها است. بر اساس پژوهش های ترودل^۳ و بویر^۴ در سال ۱۹۹۵، مشخص شد که دی آمینو گلای اکسایم، ماده اولیه سنتز دی آمینو فورازان، به سادگی قابل دسترس نیست [۱۰]. اگرچه روش های گوناگونی برای سنتز این ترکیب ارائه شده است، اما در آن ها از مواد اولیه بسیار گران قیمت و سمی استفاده شده است. ترودل و بویر روش کوبرن را ارتقا داده و موفق شدند که دی آمینو فورازان را با بازده ۷۰ درصد و با خلوص بالا تهیه نمایند (شکل (۴) [۱۰ و ۱۱].



شکل ۴- روش سنتز DAF توسط ترودل و بویر [۱۰].

در سال ۲۰۱۴ شریو و همکاران [۱۱]، ۳،۳-دی آمینوفورازان را به روش تک ظرف تهیه نمودند. در این روش از اوره به عنوان واکنشگر آب گیر استفاده شده است و دیگر نیازی به استفاده از دما و فشار بسیار بالا نبود و پیشرفت قابل توجهی در سنتز این ترکیب پس از نیم قرن فراهم گردید. این واکنش در دمای ۱۱۰ °C و در مدت ۱۵ ساعت و با

ریخته گری و همچنین به عنوان یک افزودنی مناسب برای بهبود دهنده نرخ سوزش و اصلاح خواص در فرمولاسیون های پیشرانه مورد بررسی قرار گرفته است [۷-۵]. دی آمینو فورازان (DAF) همچنین کاربردهای شیمیایی (مثلاً در سنتز اترهای تاجی) و دارویی (در سنتز هیستامین) نیز دارد [۶]. نیتراسیون DAF با استفاده از اسید نیتریک ۱۰۰٪ و تهیه دی نیترو آمینو فورازان نیز گزارش شده است [۸]. دی نیترو آمینو فورازان (DNAF) یک ماده پرانرژی با عملکرد بالا (سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر با ۹۳۷۶ m/s و ۴۰/۵ GPa) و حساسیت بالا است (حساسیت به ضربه و اصطکاک به ترتیب برابر ۱ J < و N <). با تبدیل DNAF به نمک های آن، ترکیبات پرانرژی ارزشمندی حاصل می گردد. دی هیدرازینیوم ۳،۳-دی آمینو فورازان یکی از نمک های پرانرژی DAF بر پایه هیدرازین است که علاوه بر داشتن عملکرد بالا (سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر با ۹۸۴۹ m/s و ۴۰/۹ GPa)، دارای حساسیت مناسبی نیز است (حساسیت به ضربه و اصطکاک به ترتیب برابر ۱۲ J < و N <). بنابراین ویژگی های عملکردی و حساسیتی خوب این ترکیب موجب شده است که جزو مواد پرانرژی نویدبخش قرار گیرد [۸]. برخی از مشخصات فیزیکی، شیمیایی و عملکردی ترکیب ۳،۳-دی آمینو فورازان در جدول (۱) آورده شده است [۵ و ۹].

جدول ۱- برخی از مشخصات فیزیکی، شیمیایی و عملکردی DAF.

ردیف	مشخصه	مقدار
۱	فرمول مولکولی	C ₂ H ₄ N ₄ O
۲	جرم مولکولی (g/mol)	۱۰۰
۳	نقطه ذوب (°C)	۱۷۸-۱۸۰
۴	چگالی (g/cm ³)	۱/۶۹
۵	سرعت انفجار (km/s)	۸
۶	فشار انفجار (kbar)	۲۹۹

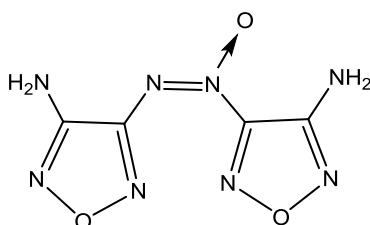
ترکیب ۳،۳-دی آمینو فورازان (DAF) برای اولین بار توسط کوبورن [۳] در سال ۱۹۶۸ در آزمایشگاه لس آلامس^۱ در نیومکزیک سنتز شد. کوبورن مشاهده نمود که ترکیبات فورازانی به دلیل داشتن درصد بالای نیتروژن، پتانسیل بالایی برای به کارگیری به عنوان مواد پرانرژی دارند [۳].

تاکنون روش های سنتزی متفاوتی برای تهیه ترکیبات پرانرژی حاوی فورازان مورد آزمایش قرار گرفته است. واکنش های مختلف اکسایش، نیتراسیون، دیازوتیزاسیون^۲، تراکم و جانشینی نوکلئوفیلی مورد بررسی قرار گرفته اند. شکل (۳) انواع روش های تجاری برای سنتز دی آمینو فورازان را نشان می دهد [۹].

3- Trudell
4- Boyer

1- Los Alamos
2- Diazotization

خود اختصاص داده است. این ترکیب علاوه بر داشتن واحد اکسیلوسفور فورازانی، دارای پیوند $N \rightarrow O$ است که دارای انرژی تفکیک پیوند (BDE) $250-330$ kJ/mol است که هم موجب بهبود موازنه اکسیژن و هم پایداری مولکول آن می‌شود [۲ و ۱۳].

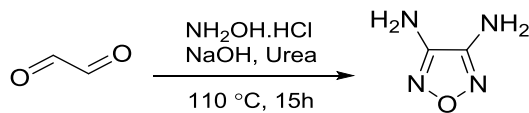


شکل ۷- ساختار مولکولی ۳،۳-دی‌آمینو-۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF)

۳،۳-دی‌آمینو-۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) یک ماده با پایداری حرارتی بالا و مناسب برای به‌کارگیری در فرمولاسیون‌های سوخت جامد است و می‌تواند به‌عنوان یک افزودنی پرنرژی برای بهبود خواص بلست استفاده شود. همچنین DAAF یک افزودنی مورد توجه و جایگزین مناسب برای فرمولاسیون‌های مواد منفجره و پیشرانه راکتی است [۷]. فرمولاسیون‌های مواد منفجره و پیشرانه‌های گوناگونی بر پایه DAAF طراحی، تهیه و برخی از مشخصات فیزیکی، شیمیایی، عملکردی و حساسیتی آن‌ها گزارش شده است. مشخص شده که اضافه نمودن DAAF باعث کاهش حساسیت و همچنین افزایش عملکرد پیشرانه‌های جامد می‌شود. DAAF همچنین قابلیت بالایی به‌عنوان افزودنی جهت اصلاح خواص پیشرانه‌های جامد راکتی و مواد منفجره را دارد [۱۴]. جایگزینی ماده منفجره Comp.B با فرمولاسیون‌های ذوب-ریخته‌گری حاوی DAAF بررسی شده است [۱۵]. پیشرانه‌های جامد بر پایه ماده منفجره DAAF با عنوان پیشرانه با ایمپالس ویژه (Isp) بالا و پیشرانه‌های پاک^۱ نیز تهیه و بررسی شده است [۱۶].

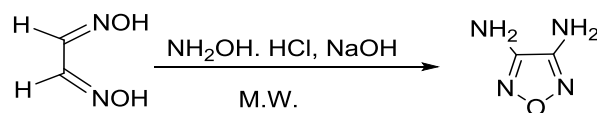
DAAF برای اولین بار توسط دانشمندان روسی (سولودیاک و همکارانش) در سال ۱۹۸۰ سنتز شد [۱۷]. پس از آن پژوهش‌های زیادی برای بررسی خواص حرارتی، تجزیه حرارتی، ظرفیت گرمای ویژه، خواص ترمودینامیکی، حساسیتی و دیگر خواص آن شده است [۲]. در سال ۲۰۰۰ میلادی سنتز DAAF توسط آزمایشگاه ملی لوس آلاموس توسعه داده شد. از نظر ویژگی‌های ایمنی DAAF (حساسیت به ضربه و اصطکاک) شبیه ماده منفجره ۶،۴،۲-تری‌آمینو-۵،۳،۱-تری‌نیترو بنزن (TATB) است، ولی قطر بحرانی آن کمتر از ۳ mm است و حساسیت به شوک آن نیز شبیه ماده منفجره HMX است. ترکیب این ویژگی‌ها، علاوه بر این که ماده منفجره DAAF را در دسته مواد منفجره ثانویه غیر حساس قرار داده است، همچنین آن را برای به‌کارگیری به‌عنوان خرج بوستر برای برخی از مواد منفجره پلاستیکی (PBX) نیز مناسب کرده است [۱۵-۱۳]. برخی از مشخصات

بازده ۴۵ درصد انجام گردید. سنتز تک ظرف این ترکیب در شکل (۵) نشان داده شده است [۱].



شکل ۵- روش سنتز تک ظرف دی‌آمینوفورازان.

سنتز تک ظرف دی‌آمینو فورازان در سال ۲۰۰۵ توسط کاسورکار و همکارانش [۵] تحت شرایط مایکروویو نیز گزارش شده است. در این سنتز، گلی‌اکسایم، هیدروکسیل‌آمین‌هیدروکلرید و سدیم‌هیدروکسید در حضور امواج مایکروویو واکنش داده و در یک مرحله ۴،۳-دی‌آمینو فورازان را تهیه نمودند. این واکنش در مدت زمان ۲۵ دقیقه و با بازده ۷۰ درصد انجام شده است (شکل (۶) [۵]).



شکل ۶- سنتز تک ظرف DAF تحت شرایط مایکروویو.

از میان روش‌های مختلف گزارش شده در مراجع برای سنتز دی‌آمینوفورازان، روش تک ظرف روش مناسب‌تری برای سنتز دی‌آمینوفورازان (DAF) است. در این روش از مواد اولیه گلای اکسال، هیدروکسیل‌آمین‌هیدروکلرید و اوره استفاده شده است. به‌طور کلی در این روش مخلوطی از گلای اکسال، هیدروکسیل‌آمین‌هیدروکلرید، سدیم‌هیدروکسید و اوره در آب به محلول سدیم‌هیدروکسید اضافه شده و در شرایط رفلکس هم زده می‌شود. مقداری از آب واکنش تقطیر شده و مجدداً رفلکس ادامه داده می‌شود. بعد از آن مخلوط واکنش سرد شده و فیلتر می‌شود. رسوب با آب شسته شده و خشک می‌گردد [۱].

۲- ۳،۳-دی‌آمینو-۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF)

مشقات فورازان‌ها بیشتر به دلیل داشتن گرمای تشکیل مثبت بالا و پایداری حرارتی خوب، مواد پرنرژی قابل توجهی هستند. ثابت شده است که اتصال حلقه فورازان به سایر ساختارهای پرنرژی باعث افزایش چگالی و بهبود عملکرد انفجاری می‌شود [۱۲]. در میان ترکیبات فورازان‌ها، آزو فورازان‌ها دسته‌ای مهم از مواد پرنرژی هستند. از جمله ترکیبات آزو فورازان‌ها می‌توان به ماده منفجره ۳،۳-دی‌آمینو-۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) اشاره کرد (شکل (۷) [۲]). ماده منفجره DAAF به دلیل غیر حساس بودن و همچنین داشتن خواص عملکردی مناسب، امیدوار کننده‌ترین ترکیب فورازان پرنرژی برای دستیابی به یک ماده منفجره ایمن و با خواص عملکردی مناسب است که تاکنون بیشترین بررسی و مطالعات را در میان خانواده ترکیبات فورازانی به

۳،۳-دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) پارامترهای انفجاری بسیار خوبی دارد. چگالی، سرعت و فشار انفجار آن به ترتیب برابر با $1/96 \text{ g/cm}^3$ ، 9746 m/s و $44/1 \text{ GPa}$ است. همان‌طور که در جدول (۳) دیده می‌شود، پارامترهای انفجاری یعنی چگالی، سرعت و فشار انفجار DAAF، قابل مقایسه و یا حتی بهتر از ماده منفجره CL-20 است. ولی DAAF پایداری حرارتی پایینی ($T_d = 90^\circ \text{C}$) دارد و همچنین نسبت به ضربه و اصطکاک نیز خیلی حساس است. حساسیت به اصطکاک و ضربه آن به ترتیب برابر با 10 N و 2 J است. با توجه به حضور پروتون‌های اسیدی در گروه‌های آمین، امکان پروتون‌زدایی و سنتز نمک‌های پرانرژی آن وجود دارد. نمک‌های پرانرژی دو کاتیونی مختلفی بر پایه ماده ۳،۳-دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) و ترکیبات آمونیاک، هیدروکسیل آمین، هیدرازین، گوانیدین، دی آمینو گوانیدین و تری آمینو گوانیدین (جدول (۳) به ترتیب ردیف‌های ۳ تا ۸) گزارش شده است. قابل ذکر است که تاکنون تنها دو کار تحقیقاتی برای نیتراسیون DAAF و سنتز نمک‌های پرانرژی توسط شریو و همکارانش گزارش شده است. با توجه به اهمیت ماده منفجره DAAF به‌عنوان یک ماده منفجره ثانویه غیر حساس و همچنین خواص عملکردی بالای مشتقات نیترو شده و نمک‌های پرانرژی آن، اهمیت تحقیقات نظری و تجربی در این خصوص را پیش از پیش نشان می‌دهد. خواص فیزیکی، عملکردی و حساسیتی ماده منفجره DAAF، DAAF و نمک‌های پرانرژی بر پایه آن در جدول (۳) آورده شده و با HMX، RDX و CI-20 مقایسه شده است [۱ و ۱۹].

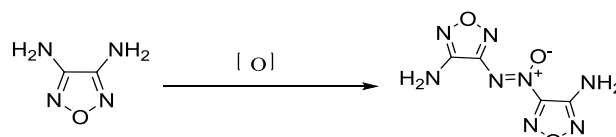
همان‌طور که در جدول (۳) دیده می‌شود با نیترو کردن ماده منفجره DAAF و تبدیل آن به ۳،۳-دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) تمامی پارامترهای انفجاری مثل چگالی، سرعت انفجار، فشار انفجار و گرمای تشکیل به‌طور قابل ملاحظه‌ای افزایش پیدا می‌کند. مقادیر پارامترهای انفجاری DAAF با ماده منفجره CL-20 قابل مقایسه بوده و حتی در برخی موارد بهتر از آن است. ولی با تبدیل DAAF به DAAF پایداری و خواص حساسیتی آن به شدت افت پیدا می‌کند. با تبدیل DAAF به نمک‌های پرانرژی با کاتیون‌های مختلف، خواص حساسیتی و پایداری آن بهبود پیدا می‌کند ولی خواص عملکردی آن‌ها نسبت به DAAF اندکی کاهش پیدا می‌کند. در بین نمک‌های بررسی شده، آمونیاک، هیدروکسیل آمین و دی آمینوگوانیدین (ردیف‌های ۳، ۴ و ۷ جدول (۳)) بهترین عملکرد را نسبت به سایر نمک‌ها نشان دادند. در بین این‌ها هم دی هیدروکسیل آمونیوم ۳،۳-دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان‌ات به دلیل داشتن خواص حساسیتی قابل قبول (حساسیت به ضربه و اصطکاک به ترتیب 19 J و 120 N) و خواص عملکردی خوب یعنی سرعت و فشار انفجار به ترتیب برابر با 9511 m/s و $42/2 \text{ GPa}$ ، یک ماده منفجره با خواص عملکردی و ایمنی بهتر نسبت به مواد منفجره متداول است [۱ و ۱۹].

فیزیکی، شیمیایی و عملکردی DAAF در جدول (۲) آورده شده است [۱۳، ۱۴].

در سال ۲۰۰۹ چاوز و همکارانش [۱۴]، سنتز ۳،۳-دی آمینو-۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) از دی آمینو فورازان (DAF) را گزارش نمودند. سنتز DAAF با استفاده از واکنش ۳،۳-دی آمینو فورازان و اکسید کننده‌های مختلف مثل اسید کارو، متاپربنژوئیک اسید، پتاسیم پراکسی مونوسولفات (اکسون)، منیزیم مونوپرفتالات، محلول بافر و مخلوط $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ و $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HCOOH}$ ، گزارش شده است (شکل (۸)) [۱، ۲، ۱۳ و ۱۸]. در این واکنش اگر به‌جای اکسون از سدیم پرکلرات استفاده شود، ۳،۳-دی آمینو-۴،۴-آزوفورازان به جای DAAF سنتز می‌شود [۱۴ و ۱۹].

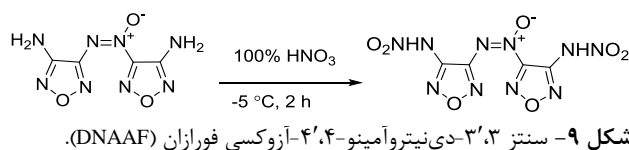
جدول ۲- مشخصات فیزیکی، شیمیایی و عملکردی DAAF.

فرمول مولکولی (بسته)	$\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_3$
جرم مولکولی	۲۱۲/۱۵
چگالی (g/cm^3)	۱/۷۵
نقطه ذوب ($^\circ\text{C}$)	۲۴۹
ΔH_f (kJ/mol)	۴۴۳
موازنه اکسیژن (%)	-۵۲/۷۹
نیتروژن (%)	۵۲/۸
حساسیت به ضربه (h50) (cm)	> ۳۲۰
حساسیت به اصطکاک (g)	> ۳۶۰
سرعت انفجار (m/s)	۸۰۲۰
فشار انفجار (kbar)	۳۰۶
قطر بحرانی (mm)	< ۳



شکل ۸- روش کلی سنتز ۳،۳-دی آمینو-۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF).

مشخص شده است که از بین اکسید کننده‌های مختلف DAF برای سنتز DAAF، اکسیداسیون DAF با پتاسیم پراکسی مونوسولفات (اکسون) در دمای محیط و به مدت ۴ ساعت منجر به سنتز DAAF با راندمان بالای ۸۹٪ و کاملاً خالص می‌گردد [۱۳، ۱۴ و ۱۴]. نیتراسیون DAAF با استفاده از اسید نیتریک غلیظ (۱۰۰٪) و در دمای ۵- درجه سلسیوس، منجر به سنتز ۳،۳-دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) (شکل (۹)) می‌گردد [۱ و ۱۹].



شکل ۹- سنتز ۳،۳-دی نیترو آمینو-۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF).

جدول ۳- مقایسه خواص فیزیکی و عملکردی ۳،۳- دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان (DNAAF) و نمک‌های پراثری آن با HMX، RDX و CI-20.

ردیف	ماده	ρ (g/cm ³)	Td (°C)	ΔH_f (kJ/mol)	VoD (m/s)	PoD (GPa)	IS (J)	FS (N)
۱	DAAF	۱/۷۴	۲۴۸	+۴۴۴	۷۹۳۰	۳۰/۹	> ۵۰	> ۳۶۰
۲	DNAAF	۱/۹۶	۹۰	۷۳۰	۹۷۴۶	۴۴/۱	۲	۱۰
۳	DNAAF.NH ₃	۱/۸۳	۱۴۸	۵۲۳/۸	۹۴۷۴	۳۹/۶	۱۶	۳۶۰
۴	DNAAF.NH ₂ OH	۱/۹۰	۱۷۷	۶۵۱/۸	۹۵۱۱	۴۲/۲	۱۹	۱۲۰
۵	DNAAF.(NH ₂) ₂	۱/۸۴	۱۹۲	۸۶۱/۱	۹۴۵۹	۳۹/۳	۱۵	۶۰
۶	DNAAF.(NH ₂) ₂ C=NH ₂	۱/۷۴	۲۴۶	۵۶۴/۶	۸۵۸۵	۲۹/۲	۳۵	۳۶۰
۷	DNAAF.(NH ₂ NH) ₂ C=NH ₂	۱/۸۴	۱۸۷	۱۰۳۹/۱	۹۴۵۳	۳۶/۵	۱۴	۲۴۰
۸	DNAAF.(NH ₂ NH) ₂ C=NHNH ₂	۱/۸۴	۱۶۸	۱۲۵۹/۵	۹۲۲۷	۳۶/۶	۱۷	۱۲۰
۹	RDX	۱/۸۲	۲۱۰	۸۰/۰	۸۷۴۸	۳۴/۹	۷/۴	۱۲۰
۱۰	HMX	۱/۹۱	۲۸۰	۱۰۴/۸	۹۳۲۰	۳۹/۵	۷/۴	۱۲۰
۱۱	CI-20	۲/۰۰	۲۱۰	۳۹۷/۸	۹۴۰۶	۴۴/۶	۴/۰	۹۴

۳- بخش تجربی

۱-۳- مواد و تجهیزات

مواد اولیه مورد استفاده مثل سدیم بی‌کربنات، پتاسیم هیدروژن مونوپرسولفات (اکسون)، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید و همچنین حلال‌ها از شرکت‌های تجاری تهیه و مورد استفاده قرار گرفت. برای مشخصه یابی از دستگاه طیف سنجی NMR مدل BRUKER 400MHz برای هسته ¹³C و 400 MHz برای هسته ¹H و حلال DMSO استفاده شد. جابه‌جایی شیمیایی بر مبنای (ppm) δ و با استفاده از TMS به‌عنوان مرجع داخلی استفاده گردید. طیف سنجی FT-IR با استفاده از دستگاه پیکین المر (Spectrum 100) انجام شد و نمونه‌ها به‌صورت قرص KBr مورد آنالیز قرار گرفتند.

۲-۳- سنتز تک ظرف دی‌آمینوفورازان (DAF)

برای سنتز دی‌آمینوفورازان (DAF) مخلوطی از گلای اکسال ۴۰٪ (g) ۱۴/۵ mol، ۱/۱ mol)، هیدروکسیل آمین هیدروکلراید (g) ۴۵، ۰/۶ mol) و اوره (g) ۳۵، ۰/۵۸ mol) در ۵۰ ml آب تهیه شده و سپس محلول سدیم هیدروکسید (g) ۲۸ در ۶۰ ml آب مقطر) حین هم خوردن و در مدت یک ساعت اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲ ساعت در دمای °C ۱۱۰ در حمام روغن رفلکس شد و بعد از ۲ ساعت رفلکس، ۳۵ ml از آب دی‌آمینو گلای اکسایم از طریق تقطیر حذف شد. مجدد رفلکس به مدت ۱۳ ساعت دیگر ادامه داده شده و بعد از آن مخلوط واکنش تا دمای °C ۵ سرد گردید. رسوب تشکیل شده صاف شده و با ۵۰ ml آب مقطر شستشو شده و در مجاورت هوا خشک گردید. مقدار ۵/۶ g کریستال زرد کم رنگ DAF با راندمان ۵۶٪ سنتز گردید. نمونه DAF سنتز شده در دمای °C ۱۸۵-۱۷۵ ذوب گردید (مرجع‌های ۵ و ۶: °C ۱۸۰-۱۷۸).
¹HNMR: δ 5.78 (4H, NH₂) ppm. ¹³CNMR: δ 150.1 ppm

۳-۳- سنتز ۳،۳- آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF)

دی‌آمینوفورازان (DAF) (g) ۳، ۰/۴۳ mol) و سدیم بی‌کربنات (g) ۷، ۰/۰۸۷ mol) در آب مقطر (ml) ۱۸۰ حل شده و در دمای محیط به مدت ۱۰ دقیقه هم زده شد. اکسون (g) ۱۸/۵، ۰/۱۲ mol) در سه مرحله و در مدت ۲۰ min به ظرف واکنش اضافه شده و ۲ ساعت در دمای °C ۵-۱۰ هم زده شد. بعد از ۲ ساعت مجدداً سدیم بی‌کربنات (g) ۷، ۰/۰۸۷ mol) و اکسون (g) ۱۸/۵) تدریجاً به ظرف واکنش اضافه شده و ۲ ساعت دیگر در دمای °C ۵-۱۰ هم زده شد. رسوب صاف شده و با آب مقطر (ml) ۲۰۰ شسته و در مجاورت هوا خشک گردید. مقدار ۸/۳ g نمونه نارنجی رنگ با نقطه ذوب °C ۲۴۵-۲۵۵ (مرجع ۲: °C ۲۴۸) و با راندمان ۹۱٪ حاصل شد.

¹HNMR: δ 6.87, 7.13 (2H, NH₂) ppm. ¹³CNMR: δ 147.9, 150.7, 152.1, 153.5 ppm.

۴-۳- سنتز ۳،۳- دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان

(DNAAF)

۳،۳- دی آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) (g) ۱، ۰/۰۵ mol) به تدریج و طی چند مرحله به بالن حاوی ۱۰ ml مخلوط اسید (با نسبت ۴:۱) (اسید نیتریک ۱۰٪ و اسید سولفوریک ۹۸٪) در دمای °C ۵- در مدت ۲۰ min دقیقه اضافه گردید. مخلوط واکنش به مدت ۳۰ دقیقه هم زده شد. مخلوط واکنش داخل یخ ریخته شده و رسوب حاصل صاف و با آب سرد شسته شده و در مجاورت هوا خشک گردید. محصول DNAAF به رنگ کرمی با راندمان ۹۰٪ و با نقطه تجزیه °C ۹۵-۹۰ (مرجع‌های ۱ و ۱۹: °C ۹۰) حاصل شد.

¹HNMR: δ 13.58 (2H, N-NO₂) ppm. ¹³CNMR: δ 155.2, 153.6, 150.9, 149.3 ppm.



شکل ۱۰- مراحل سنتز دی آمینوآزوکسی DAF قبل از افزایش اکسون (سمت چپ)، بعد از افزایش اکسون (وسط) و محصول DAAF (سمت راست).

برای مشخصه‌یابی نمونه DAAF سنتز شده از طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ ، $^{13}\text{C-NMR}$ ، FT-IR و همچنین از نقطه ذوب استفاده شد. نقطه ذوب اندازه‌گیری شده از نمونه‌های سنتز شده برابر با $245-250^\circ\text{C}$ است که با مقادیر گزارش شده در مراجع (مراجع [۱]، 249°C) مطابقت دارد. طیف $^1\text{H-NMR}$ ترکیب دی آمینوآزوکسی فورازان (DAAF) در شکل (۱۱) آورده شده است. در ساختار مولکولی DAAF دو نوع پروتون وجود دارد که مربوط به گروه‌های آمین است و وجود گروه آزوکسی در ترکیب، باعث شده تا پروتون‌های دو گروه آمین معادل نبوده و جابه‌جایی شیمیایی متفاوتی داشته باشند. بنابراین انتظار می‌رود که دو تا پیک یکتایی مربوط به پروتون‌های آمین مشاهده شود. پیک‌های ppm $6/87$ و $7/13$ هر کدام مربوط به دو پروتون گروه آمین هستند.

در ساختار مولکولی دی آمینوآزوکسی فورازان (DAAF)، ۴ تا کربن وجود دارد که به علت حضور گروه آزوکسی معادل نبوده و دارای محیط شیمیایی متفاوتی هستند. بنابراین طبق پیش‌بینی‌ها در طیف $^{13}\text{C-NMR}$ نمونه DAAF سنتز شده (شکل (۱۲)) نیز چهار پیک در ppm $147/9$ ، $150/7$ ، $153/5$ و $159/5$ ظاهر شده است. جابه‌جایی‌های شیمیایی طیف‌های $^1\text{H-NMR}$ و $^{13}\text{C-NMR}$ نمونه با مقادیر گزارش شده در مراجع (مراجع [۱]، 249°C) کاملاً مطابقت دارد.

در شکل (۱۲) طیف FT-IR نمونه دی آمینوآزوکسی فورازان (DAAF) سنتز شده، آورده شده است. یکی از گروه‌های عاملی شاخص در ساختار دی آمینوآزوکسی فورازان، گروه آمینی است که در طیف FT-IR عمدتاً در 3300 تا 3500 ظاهر می‌شود. علاوه بر آن ارتعاشات خمشی مربوط به $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}-\text{N}$ و $\text{N}-\text{H}$ و ارتعاشات گروه $\text{N}-\text{O}-\text{N}$ نیز باید در طیف FT-IR این ترکیب ظاهر شود. همان‌طور که در طیف FT-IR محصول DAAF (شکل (۱۲)) دیده می‌شود، پیک‌های ظاهر شده در 3426 cm^{-1} و 3328 cm^{-1} مربوط به ارتعاشات کششی گروه‌های آمین نوع اول موجود در ساختار DAAF است. جذب‌های 1639 cm^{-1} ، 1511 cm^{-1} و 1464 cm^{-1} به ترتیب مربوط به ارتعاشات $\text{N}-\text{H}$ ، $\text{C}=\text{N}$ و $\text{C}-\text{N}$ است.

۳-۵- سنتز دی هیدروکسیل آمونیوم ۳،۳-دی نیترو آمینو - ۴،۴-آزوکسی فورازانات (DHAAF)

مقدار دی نیترو آمینوآزوکسی فورازان (DNAAF) ($6/6\text{ mmol}$ ، 2 g) در حلال اتانول (40 ml) حل گردید. در حین هم زدن، هیدروکسیل آمین 50% (14 mmol ، 9 g) به ظرف واکنش اضافه شده و در دمای محیط یک ساعت هم زده شد. مخلوط صاف شده و رسوب حاصل در آون تحت خلأ در دمای 40°C خشک گردید. مقدار $2/2\text{ g}$ محصول DHAAF زرد کم رنگ با راندمان 91% و با نقطه انفجار $175-180^\circ\text{C}$ (مراجع‌های ۱ و ۱۹: 177°C) حاصل شد.

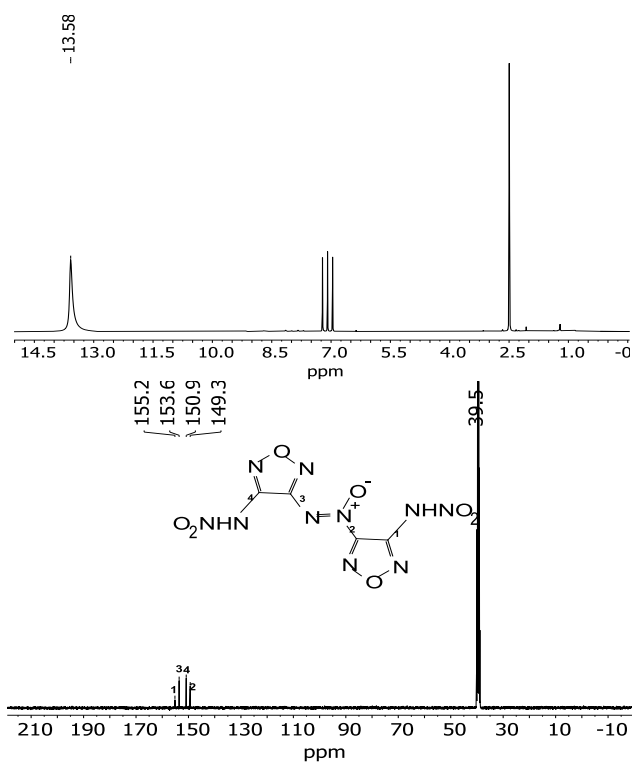
$^1\text{H-NMR}$: δ 10.10 (6H, NH_3^+) ppm. $^{13}\text{C-NMR}$: δ 155.4, 155.6, 154.1, 151.5 ppm.

۴- نتایج و بحث

۴-۱- بررسی شرایط سنتز دی آمینوآزوکسی فورازان (DAAF)

دی آمینوآزوکسی فورازان (DAAF) از اکسایش دی آمینو فورازان (DAF) در دمای محیط با واکنشگرهای اکسید کننده مختلف سنتز می‌گردد. در بررسی انواع اکسید کننده‌های مختلف مشخص گردید که با اکسید کننده پتاسیم پروکسی مونوسولفات (اکسون) محصول DAAF با راندمان بالاتر و در زمان بسیار کمتر نسبت به سایر اکسید کننده‌های دیگر سنتز می‌گردد. در این روش DAF به همراه سدیم بیکربنات در آب و در دمای محیط حل می‌شود. سپس اکسون (پتاسیم پروکسی مونوسولفات) به مخلوط واکنش اضافه شده و هم زده می‌شود. در ادامه مجدداً سدیم بی کربنات و اکسون به مخلوط واکنش اضافه شده و عمل هم‌زدن ادامه داده می‌شود. مشخص شد که افزایش اکسون (در سه یا چهار مرحله) و کنترل دمای واکنش موجب بهبود راندمان واکنش می‌گردد. در حالی که اضافه کردن یکباره مواد اولیه به ظرف واکنش موجب کاهش شدید راندمان واکنش می‌گردد. ظاهراً افزایش مرحله‌ای اکسون ضمن کمک کردن به روند تکمیل واکنش، با توجه به گرمازا بودن واکنش از افزایش ناگهانی دمای مخلوط واکنش نیز جلوگیری می‌کند. زمانی که افزایش اکسون در سه مرحله و به آرامی انجام گردید، راندمان واکنش به‌طور قابل توجهی افزایش پیدا کرد. کنترل دما (بین $10-5^\circ\text{C}$)، افزایش آرام و تدریجی مواد اولیه به ویژه اکسون به مخلوط واکنش و فرصت دادن به واکنش موجب بهبود واکنش تا راندمان 91% گردید. به تدریج با افزایش اکسون ابتدا رنگ زرد کم رنگ حاصل می‌شود و سپس با ادامه دادن افزایش اکسون، رنگ نارنجی مربوط به محصول تشکیل شد (شکل (۱۰)). این واکنش همچنین در طی چند مرحله افزایش مقیاس داده شد و با ایجاد ستاب آزمایشگاهی مورد نظر محصول دی آمینوآزوکسی فورازان (DAAF) در مقیاس 60 g و با راندمان 91% سنتز گردید که نسبت به راندمان گزارش شده، مقداری بهتر شده است [۲].

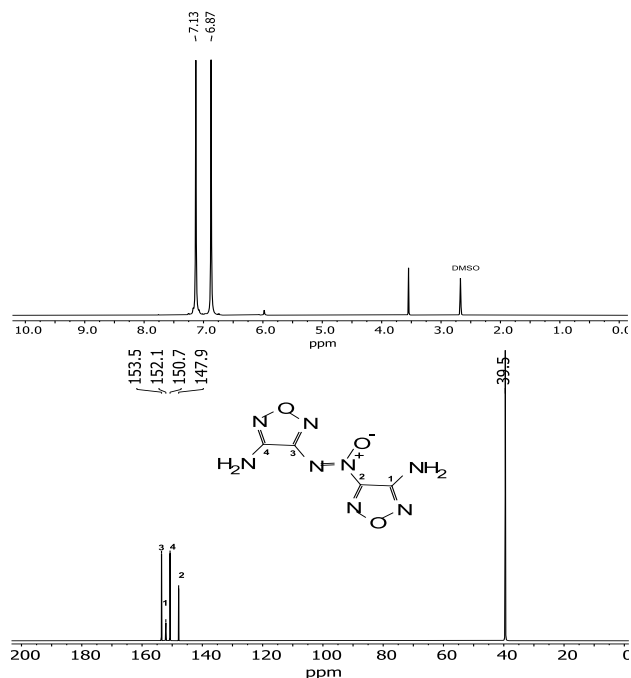
واکنش به‌عنوان کاتالیست اسیدی تشکیل یون نیترونیوم را برای انجام واکنش نیتراسیون تسریع و تسهیل می‌کند. در شکل (۱۳) طیف‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR محصول آورده شده است که پیک‌های مربوط به جابه‌جایی‌های شیمیایی کربن و پروتون آن کاملاً با آنچه در مرجع [۱] گزارش شده، مطابقت دارد. با توجه به استخلاف گروه نیترو به جای پروتون آمین انتظار می‌رود که در طیف RT-IR، جذب مربوط به گروه نیترو مشاهده شود. همان‌طور که در شکل (۱۴) دیده می‌شود، جذب مربوط به ارتعاش کششی متقارن و نامتقارن گروه نیترو به ترتیب در 1318 cm^{-1} و 1501 cm^{-1} ظاهر شده است. طیف FT-IR نمونه نیز با مقادیر جذب‌های گزارش شده برای DNAAF کاملاً مطابق است. در بررسی دمای ذوب یا تجزیه، نمونه در دمای $95\text{--}90\text{ }^\circ\text{C}$ منفجر گردید که معادل مقدار گزارش شده است (مرجع [۱]: $90\text{ }^\circ\text{C}$).



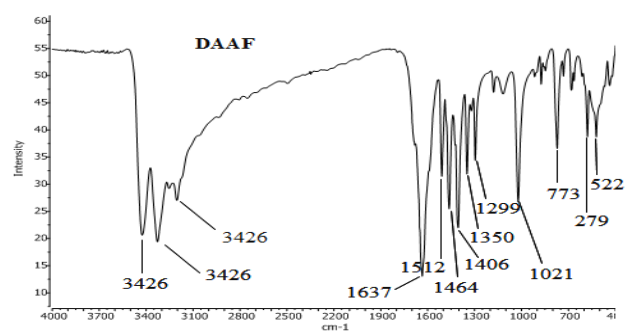
شکل ۱۳- طیف‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR دی نیترو آمینوآزوکسی فورازان (DNAAF).

۳-۴- بررسی شرایط سنتز دی هیدروکسیل آمونیوم ۳،۳-دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازانات (DHAAF)

سنتز دی هیدروکسیل آمونیوم ۳،۳-دی نیترو آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازانات (DHAAF) با استفاده از هیدروکسیل آمین و دی نیترو-آمینوآزوکسی فورازان (DNAAF) در حلال اتانول و در دمای محیط (شکل (۱۵)) گزارش شده است. در این تحقیق نیز با استفاده از این روش و مطابق با فرآیند توضیح داده شده در بخش تجربی (بخش ۳-۵) محصول DNAAF با راندمان ۹۱٪ سنتز گردید.



شکل ۱۱- طیف‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR دی آمینوآزوکسی فورازان (DNAAF).

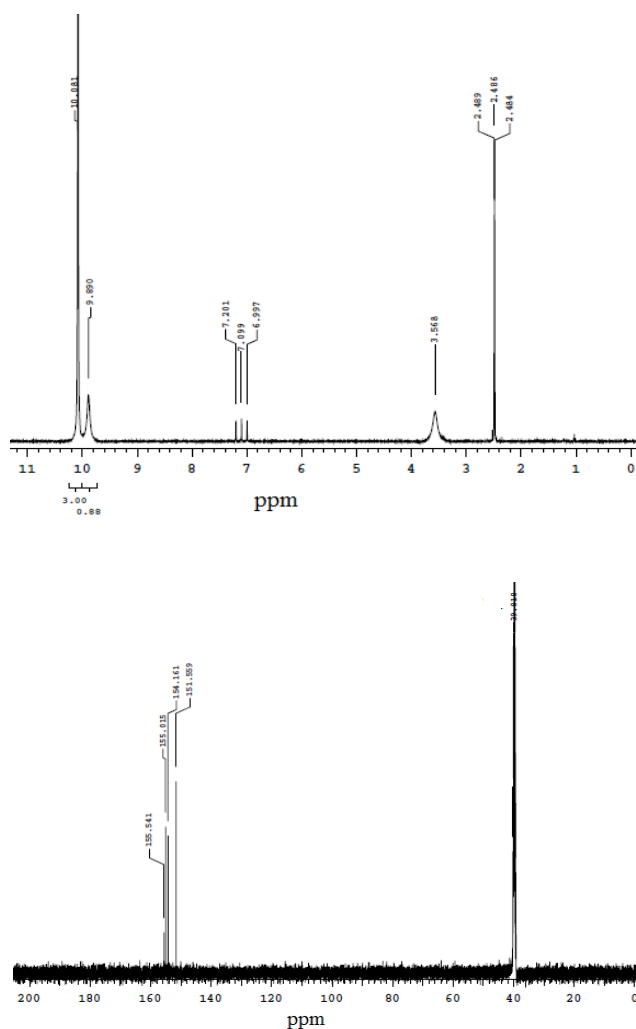


شکل ۱۲- طیف FT-IR دی آمینوآزوکسی فورازان (DNAAF).

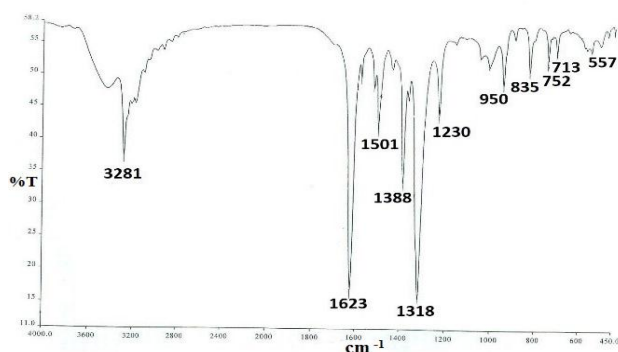
۲-۴- بررسی شرایط سنتز دی نیترو آمینوآزوکسی فورازان (DNAAF)

روش گزارش شده برای سنتز دی نیترو آمینوآزوکسی فورازان (DNAAF) استفاده از اسید نیتریک غلیظ ۹۸٪ در دمای زیر صفر درجه است. مشخص گردید وقتی که برای واکنش نیتراسیون از اسید نیتریک غلیظ ۹۸٪ و در دمای $5\text{ }^\circ\text{C}$ استفاده شد، محصول DNAAF طی ۲ ساعت واکنش با راندمان ۸۶٪ سنتز گردید. روش گزارش شده برای نیتراسیون DNAAF نیز همین روش است. معمولاً در صنعت برای انجام واکنش نیتراسیون مثل تولید ماده منفجره TNT از مخلوط اسید نیتریک (اسید نیتریک و اسید سولفوریک) استفاده می‌شود. برای نیتراسیون DNAAF نیز به جای اسید نیتریک از مخلوط اسید استفاده شد. مشخص شد که وقتی از مخلوط اسید (اسید نیتریک و اسید سولفوریک) با نسبت (۱:۴) استفاده شد، زمان واکنش به ۲۰ دقیقه کاهش و راندمان به ۹۰٪ افزایش یافت. حضور اسید سولفوریک در

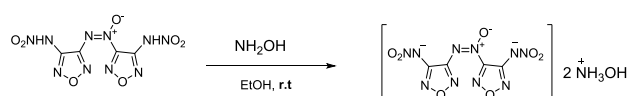
دمای °C ۱۵۰ شروع به ذوب شدن کرد و در دمای حدود °C ۲۴۰ کاملاً تجزیه شد. در حالی که دمای تجزیه محصول خالص °C ۱۷۷ گزارش شده است. در این واکنش محصول DHAAF همراه با نمک NaCl که در نتیجه واکنش هیدروکسیل آمین هیدروکلراید و NaOH تشکیل می‌شود، سنتز می‌گردد. محصول به روش حلال / غیر حلال و با استفاده از حلال اتانول از نمک جدا شده و با تبخیر حلال اتانول از محلول زیر صافی، رسوب به رنگ زرد کم رنگ حاصل گردید. در بررسی محصول با طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته‌ای (NMR) مشخص شد که نمونه با ناخالصی همراه است. بنابراین محصول DHAAF حاصل از واکنش هیدروکسیل آمین هیدروکلراید نسبت به نمونه حاصل از هیدروکسیل آمین مراحل خالص سازی بیشتری نسبت به روش اول (هیدروکسیل آمین) دارد. در طیف ^1H NMR (شکل (۱۶)) دو پیک ظاهر شده است که پیک‌های ظاهر شده در ۹/۸۹ ppm و ۱۰/۰۸ ppm به ترتیب مربوط به پروتون‌های هیدروکسیل و آمین است. در طیف ^{13}C NMR (شکل (۱۶)) چهار پیک در ۱۵۵/۵، ۱۵۵/۰، ۱۵۴/۱ و ۱۵۱/۵ ppm ظاهر شده است که کاملاً با مقادیر گزارش شده (مرجع [۱]) مطابقت دارند.



شکل ۱۶- طیف‌های ^1H NMR و ^{13}C NMR دی هیدروکسیل آمونیوم ۳،۳-دی آمینو-۴-آزوکسی فورازانات (DHAAF).



شکل ۱۴- طیف FT-IR دی نیترو آمینوآزوکسی فورازان (DNAAF).



شکل ۱۵- روش سنتز دی هیدروکسیل آمونیوم ۳،۳-دی آمینو-۴-آزوکسی فورازانات (DHAAF).

این روش شرایط سنتزی ملایم و راحتی دارد و لذا امکان افزایش مقیاس آن وجود دارد. مشکلی که در این روش وجود دارد، استفاده از هیدروکسیل آمین به‌عنوان یک واکنشگر گرانیقیمت است. به همین منظور سعی شد به جای هیدروکسیل آمین از نمک آن، یعنی هیدروکسیل آمین هیدروکلراید استفاده شود که نسبت به هیدروکسیل آمین به مراتب ارزان‌تر و قابل دسترس‌تر است. برای استفاده از هیدروکسیل آمین هیدروکلراید، این ماده باید از نمک آن قبل از انجام واکنش و یا در حین واکنش، آزاد شود. برای این منظور واکنش به دو روش انجام شد. در روش اول ابتدا DNAAF در حلال اتانول حل شد. سپس هیدروکسیل آمین هیدروکلراید به صورت اضافی داخل مخلوط ریخته شده و هم زده شد تا حل گردید. سپس معادل مولی اکی‌والان هیدروکسیل آمین، سود داخل مخلوط اضافه شده و درب ظرف واکنش محکم بسته شد. با حل شدن سود در داخل مخلوط واکنش، رنگ مخلوط واکنش از نارنجی به رنگ سیاه تغییر کرد. مخلوط دو فاز سیاه رنگ، به تدریج بعد از چند ساعت کم کم به حالت قبل تغییر رنگ داد. مخلوط واکنش بعد از یک شب (۱۲ ساعت) هم‌زدن در دمای محیط، کاملاً به صورت مخلوط نارنجی رنگ دو فاز شد. در روش دوم سود به صورت جداگانه در اتانول حل گردید، سپس به مخلوط واکنش در دمای صفر درجه سلسیوس اضافه شده و پس از گذاشتن درپوش، مخلوط واکنش در دمای محیط هم زده شد. در این روش رنگ مخلوط واکنش از نارنجی رنگ تغییر نکرد. با توجه به پایین بودن نقطه جوش هیدروکسیل آمین (°C ۵۸) و تبخیر سریع آن از محیط واکنش بعد از اضافه کردن سود بلافاصله باید درب بالن کاملاً محکم بسته شود و همچنین هیدروکسیل آمین هیدروکلراید به صورت اضافی به مخلوط واکنش اضافه گردد. با برداشتن درپوش بالن مقداری گاز خارج گردید که مربوط به هیدروکسیل آمین‌های واکنش نداده بود. حلال اتانول در مجاورت هوا تبخیر و رسوب نارنجی رنگی حاصل گردید. این رسوب از

۵- نتیجه گیری

در این تحقیق، ماده منفجره ۳،۳-دی آمینو -۴،۴-آزوکسی فورازان (DAAF) به عنوان یک ماده منفجره با عملکرد و ایمنی بالا، در مقیاس آزمایشگاهی و با راندمان ۹۰٪ و با استفاده از دی آمینو فورازان (DAF) و مواد اولیه تجاری در دسترس سنتز گردید. دی آمینو فورازان (DAF) نیز در این تحقیق سنتز و با بهینه سازی شرایط واکنش راندمان آن نیز مقداری افزایش داده شد. نمونه DAAF سنتز شده با استفاده از طیف‌های $^1\text{H NMR}$ ، $^{13}\text{C NMR}$ و FT-IR و همچنین نقطه ذوب مشخصه یابی گردید. با انجام واکنش نیتراسیون بر روی DAAF و استخلاف یکی از پروتون‌های گروه‌های آمین، ماده منفجره DNAAF حاصل گردید. مشخص شد واکنش نیتراسیون با مخلوط اسید $(\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4)$ نسبت به اسید نیتریک خالص، علاوه بر کاهش زمان واکنش و بهینه سازی شرایط واکنش، موجب افزایش راندمان واکنش نیز می‌گردد. ماده منفجره DNAAF دارای پارامترهای انفجاری قابل مقایسه با ماده منفجره CI-20 است ولی نسبت به ضربه و اصطکاک بسیار حساس است (حساسیت به ضربه و اصطکاک به ترتیب برابر با ۲، ۱۰ N) و پایداری حرارتی پایینی نیز دارد ($t_{\text{dec}} = 90^\circ\text{C}$). با تبدیل DNAAF به نمک‌های دی کاتیونی آن، ضمن حفظ خواص عملکردی، خواص حساسیتی و پایداری حرارتی آن نیز بهبود پیدا می‌کند. در این کار نمک دی کاتیونی DNAAF با هیدروکسیل آمین سنتز و مشخصه یابی گردید که خواص عملکردی و ایمنی بسیار خوب و قابل قبولی دارد. همچنین با سنتز DNAAF امکان بررسی و سنتز نمک‌های پراثری دیگری نیز علاوه بر موارد گزارش شده وجود دارد.

مراجع

- Asthana, S. N. "Microwave Mediated Fast Synthesis of Diaminoglyoxime and 3,4-Diaminofurazan: Key Synthons for the Synthesis of High Energy Density Materials"; *J. Chem. Res.* 2005, 245-247.
- [6] Zelenin, A. K.; Trudell, M. L. "A Two-Step Synthesis of Diaminofurazan and Synthesis of N-Monoarylmethyl and N,N'-Diarylmethyl Derivatives"; *J. Heterocyclic Chem.* 1997, 34, 1057-1060.
- [7] Qiu, L.; Li, Y.; Wang, Z.; Xue, M.; Xu, Z.; Meng, Z.; Ma, X.; Yi, D.; Lin, Z. "Investigation of the Solubility of 3,4-Diaminofurazan (DAF) and 3,3'-Diamino-4,4'-Azoxifurazan (DAAF) at Temperatures Between 293.15 K and 313.15 K"; *Propellants Explos. Pyrotech.* 2015, 41, 883-887.
- [8] Tang, Y.; Zhang, J.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. "Taming of 3,4-Di(nitramino) Furazan"; *J. Am. Chem. Soc.* 2015, 137, 51, 15984-15987.
- [9] Sheremetev, A. B.; Makhova, N. N. "Monocyclic Furazans and Furoxans"; *Adv. Heterocycl. Chem.* 2001, 78, 65-188.
- [10] Gunasekaran, A.; Jayachandran, T.; Boyer, J. H.; Trudell, M. L. "A Convenient Synthesis of Diaminoglyoxime and Diaminofurazan: Useful Precursors for the Synthesis of High Density Energetic Materials"; *J. Heterocycl. Chem.* 1995, 32, 1405-1408.
- [11] Kakanejadifard, A.; Farnia, S. M.; Najafi, G. "A Modified-One Pot Synthesis of Diaminoglyoxime"; *Iran. J. Chem. & Chem. Eng.* 2004, 23, 117-118.
- [12] Yu, Q.; Wang, Z.; Wu, B.; Yang, H.; Ju, X.; Lu, C.; Cheng, G. "A Study of N-Trinitroethyl-Substituted Aminofurazans: High Detonation Performance Energetic Compounds with Good Oxygen Balance"; *J. Mater. Chem. A.* 2015, 3, 8156-8164.
- [13] Francois, E. G.; Chavez, D. E.; Sandstrom, M. M. "The Development of a New Synthesis Process for 3,3'-Diamino-4,4'-Azoxifurazan (DAAF)"; *Propellants Explos. Pyrotech.* 2010, 35, 529-534.
- [14] Chavez, D. E.; Francois, E. G. "Preparation of 3,3'-Diamino-4,4'-Azoxifurazan, 3,3'-4,4'-Azofurazan"; *US Patent* 2009/0306355, 2009.
- [15] Francois, E.; Leonard, P. "Final Report for SERDP WP-2209 Replacement Melt-Castable Formulations for Composition B"; *Los Alamos National Laboratory*, 2017.
- [16] Chassaing, A.; Finck, B. "Propellant with a High Specific Impulse Comprising Furazane Derivative"; *US Patent* 5,747,729, 1998.
- [17] Solodyuk, G. D.; Boldyrev, M. D.; Gidasov, B. V.; Nikolaev, V. D.; "Oxidation of 3,4-Diaminofurazan by Some Peroxide Reagents"; *Zh. Org. Khim.* 1980, 17, 861-863.
- [18] Szala, M.; Lewandowski, M. " ^1H , ^{13}C and ^{15}N Nuclear Magnetic Resonance Analysis of 3,3',4,4'-Diaminoazoxifurazan Obtained by Oxidation of DAF with Peroxyformic Acid"; *Cent. Eur. J. Energ. Mat.* 2016, 13, 349-356.
- [19] Zhang, J.; Shreeve, J. M. "Nitroaminofurazans with Azo and Azoxy Linkages"; *J. Phys. Chem. C.* 2015, 119, 12887-12895.
- [1] Zhang, J.; Shreeve, J. M. "3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxifurazan and Its Derivatives: An Assembly of Diverse N-O Building Blocks for High-Performance Energetic Materials"; *J. Am. Chem. Soc.* 2014, 136, 4437-4445
- [2] Koch, E. C. "Insensitive High Explosives II: 3,3'-Diamino-4,4'-Azoxifurazan (DAAF)"; *Propellants Explos. Pyrotech.* 2016, 41, 526-538.
- [3] Coburn, M. "Picrylamino-Substituted Heterocycles. II. Furazans"; *J. Heterocycl. Chem.* 1968, 5: 83-87.
- [4] Zhanga, J.; Zhoua, J.; Bia, F.; Wang, B. "Energetic Materials Based on Poly Furazan and Furoxan Structures"; *Chinese Chem. Let.* 2020, 31, 2375-2394.
- [5] Kusurkar, R. S.; Goswami, S. K.; Talawar, M. B.; Gore, G. M;