

文章编号: 1006-9941(2002)02-0059-07

呔咱含能衍生物合成研究进展

李战雄¹, 唐松青¹, 欧育湘², 陈博仁²

(1. 中国科学院上海有机化学研究所, 上海 200032;

2. 北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 系统地论述了从 3,4-二氨基呔咱(DAF)到链状呔咱化合物、大环呔咱化合物等呔咱含能化合物的合成及其性能特点。

关键词: 呔咱; 含能衍生物; 合成

中图分类号: O626

文献标识码: A

1 引言

高能量密度材料在军事领域中具有至关重要的作用。近年来,在高能量密度化合物合成研究方面,美国和俄罗斯取得了突出成就,我国的含能材料研究者在这方面也作出了重要的贡献。在美国提出“笼式分子”观点的同时,俄罗斯在杂环含能化合物的合成及应用方面也作了大量的研究工作,并取得了可喜的成绩。呔咱类含能化合物就是其中一大类型。

2 呔咱含能化合物的基本结构单元—3,4-二氨基呔咱(DAF)

2.1 DAF 的合成

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所对呔咱含能化合物的研究^[1~11]表明:对于设计含 C、H、O、N 原子的高能量密度化合物,呔咱环是非常有效的结构单元。呔咱含能衍生物中有很多具有高能量密度、标准生成焓大(ΔH_f^0)、高氮含量和优异的耐热性能等优点。而 3,4-二氨基呔咱是合成呔咱含能化合物的前体化合物。

多年来,已发现多种起始原料和羟胺反应均可得到 DAF(见图 1)。

但所有合成 DAF 的过程中均经历 3,4-二氨基乙二肟(DAG)分子内脱水生成呔咱环的反应步骤。有关 DAG 合成方法的文献很多^[12~14],但这些方法所用的起始原料要么危险(如氰气、KCN 等)、要么昂贵,不

能用于大批量合成 DAF,这限制了呔咱系含能材料的应用前景。

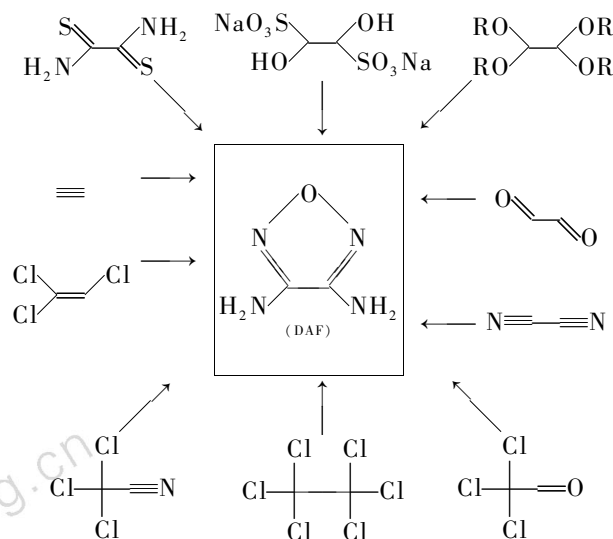
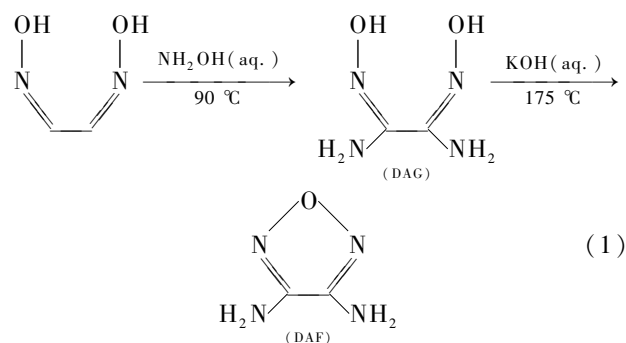


图 1 多种合成 DAF 的方法

Fig. 1 Various methods of the synthesis of DAF

美国新奥尔良大学的 Gunasekaran 等^[15]于 1995 年报道了由市售羟胺经两步反应合成 DAF 的方法(式 1),此法合成工艺简单,得率高,成本低,使大批量合成 DAF 成为可能。这为呔咱系炸药的应用奠定了基础。

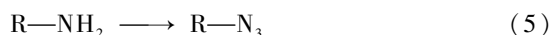
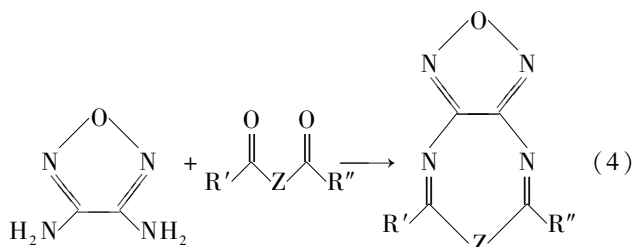
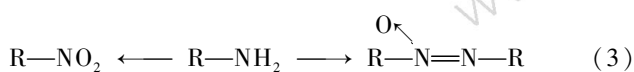
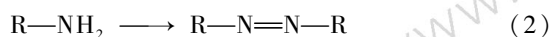


收稿日期: 2001-11-22; 修回日期: 2002-03-27

作者简介: 李战雄(1970-),男,博士,现从事有机化学研究,发表论文 10 余篇。

2.2 DAF 的反应性

一般,利用 DAF 的两个取代氨基的反应性可以合成一系列含能衍生物。一种有效的方法是利用单电子氧化剂氧化氨基,这样可以得到偶氮桥连接的呋咱衍生物(式 2)。若改用双电子氧化剂氧化,则得到氧化偶氮桥连接的呋咱衍生物或硝基取代呋咱衍生物(式 3)。DAF 可以和醛类反应得到稠环化合物,进一步硝化可引入 N—NO₂(式 4)。DAF 的氨基可重氮化再叠氮化制得叠氮呋咱(式 5)。



本文作者^[16]利用 DAF 和酰氯类进行缩合反应,发现 DAF 和氯乙酰氯(CAC)缩合时环重排成联异呋咱结构,并由此经两步反应合成得到的叠氮化合物 5,5'-二(叠氮甲基)-3,3'-联异呋咱(DAzMBF)为一高含氮量、低感度含能化合物。

3 呋咱含能化合物

呋咱环本身是一个爆炸性基团,研究表明,即便是最简单的取代呋咱(取代基是爆炸基或非爆炸基团),其分子能量亦会因呋咱环存在而增加,并能在特定条件下(如燃烧、爆炸)释放出来^[1]。

实现大规模合成 DAF 之后,以 DAF 为基本结构单元合成上百种呋咱含能化合物成为可能。因结构不同,这些化合物的性质也不相同,其中有水溶性、脂溶性化合物,有固体也有液体,有的可作为高能燃料,有的适合作为氧化剂等。

3.1 单呋咱环化化合物的合成

30 多年前,Coburn^[17,18]已将苦胺基引入呋咱环而得到了一系列含能化合物。但研究发现,DAF 不能与苦基卤(卤素为氯或氟)缩合直接制得相应的二苦基衍生物,而只能制得单苦基衍生物。二苦胺基呋咱的制备是在呋咱成环前引入苯基,成环之后再苯环硝

化制得 3,4-二苦胺基呋咱。

在呋咱系列含能化合物中,人们最初关心的是无氢炸药 3,4-二硝基呋咱(DNF)的合成^[19]。但最初以三氟过酸、卡洛酸或焦硫酸铵氧化 DAF 制得的却是 3-氨基-4-硝基呋咱(ANF)。20 世纪 80 年代前,企图实现由 DAF 到精化为 DNF,一直未获成功,尽管 Taylor^[19]在 1982 年报道了缺电子体系中氨基到亚硝基的转化曾使该类缺电子化合物(包括 3,6-二硝基四嗪、三硝基三嗪等)的合成出现了新的希望,而且 Coburn^[19]等人用核磁共振技术分析 DAF 氧化反应混合物的组成时已发现了 DNF 的痕迹,但却未能制得该化合物的纯品。直到 20 世纪 90 年代,俄罗斯学者 Churakov 等^[20]才首先报道了 DNF 的合成,即以五氧化二氮氧化 ANF 制得 DNF。

与单呋咱衍生物不同,含两个氨基的多呋咱环衍生物的氨基反应性较强,可以方便地将氨基氧化成硝基;另外,其氨基可以与苦基氟缩合而制得相应的单或二取代的苦基衍生物,得到的单苦基取代衍生物中的氨基可进一步氧化成硝基从而制得硝基苦基呋咱衍生物。

3.2 多呋咱化合物合成

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所 Sheremeteev 等人对呋咱含能衍生物进行了大量的研究。合成出上百种多呋咱含能化合物,其中有些爆轰性能较好^[21-27]。众多的呋咱含能衍生物根据其分子结构可分为呋咱稠环化合物、链状呋咱含能衍生物和呋咱大环化合物(呋咱基冠醚)。

3.2.1 呋咱基稠环硝胺

多环化合物是由单环组成的,一般多环化合物的密度都比单环化合物大,但分子中硝基和其它基团也会影响密度。在 60~70 年代,人们设计合成了一些密度和能量优于 HMX 的多环硝胺,即通过增加炸药的环数、相对分子量和所含的爆炸性基团,可达到提高化合物能量和密度的目的,但这也常导致化合物稳定性降低。

同样,由芳香性的呋咱环衍生出的稠环硝胺一般具有较高的能量和密度,但大多稳定性较差。通过四醋酸铅氧化邻位亚硝基和氨基可生成呋咱基稠环化合物^[2,28-31],但这一方法较少用于合成呋咱含能衍生物。我国西安近代化学研究所于 70 年代曾由 DAF 合成出几种呋咱稠环硝胺,并对其性能进行了研究,其结果见表 1。

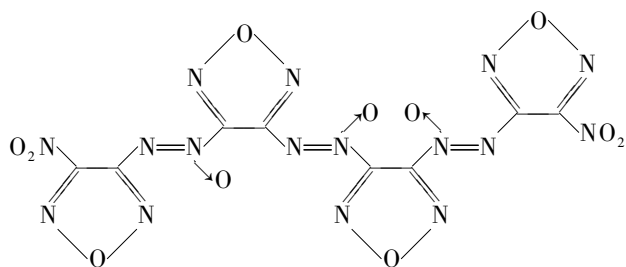
表1 呋咱稠环硝胺炸药性能^[1, 32]
Table 1 Properties of furazano densecyclic nitroamine

化合物	$T_{mp}/^{\circ}\text{C}$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	安定性	感度 ¹⁾ /%
1-硝基呋嗪-2,3-并[1',3'-二硝基咪唑烷酮-2'] -5,6-并呋咱(代号 7311)	172(分解)	2.0	9008 ($\rho = 1.903$)	40 °C, 24 h, 失重 0.013%	100
1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘-2,3-并呋咱	132(分解)	1.89	7580 ($\rho = 1.50$)	120 °C 半分解期, 25 min	92
1,4-二硝基呋嗪-2,3-并[N,N'-二硝基咪唑烷] -5,6-并呋咱	140 ~ 142(分解)	1.95 ~ 1.96	9082 ($\rho = 1.50$)	120 °C 半分解期, 90 min	100
1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘 -2,3,6,7-并双呋咱	112(分解)	1.93 ~ 1.94	9049 ($\rho = 1.852$)	15 °C, 24 h, 失重 0.48%	84

注: 1) 2 kg 落锤, 25 cm 落高的爆炸百分率。

3.2.2 链状呋咱衍生物

链状呋咱衍生物中, 除 3,3'-二氨基偶氮呋咱(DAAF)和 3,3'-二氨基氧化偶氮呋咱(DAOAF)^[33-36]外, 尚有很多含两个呋咱环以上的链状呋咱衍生物, 图2中列出了两个链状多呋咱化合物, 这一类化合物的突出优点是高氮含量、高生成焓, 大部分均具有低熔点, 有的甚至为液体。其合成方法均为逐步氧化法。

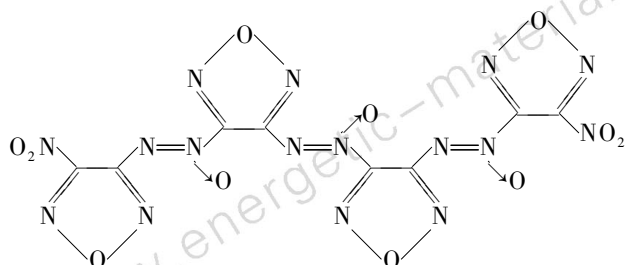


$$T_{mp} = 148 \text{ }^{\circ}\text{C}$$

$$\rho = 1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\Delta H_f^0 = 2986 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D = 9500 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$



油状

$$\rho = 1.79 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$$

$$\Delta H_f^0 = 2982 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$$

$$D = 9150 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$$

图2 两种链状呋咱衍生物的结构和性能

Fig.2 Structures and properties
of two chained furazano derivatives

除以偶氮、氧化偶氮和亚甲基^[33, 37, 38]等连接呋咱环构成链状呋咱化合物外, 还有以氧原子连接呋咱环生成氧杂链状呋咱衍生物^[39]。俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所^[1]合成的一些氧杂呋咱炸药经测试具有很高的能量密度和很好的热稳定性。如 3,3'-二硝基-4,4'-氧杂呋咱(FOF-1)的熔点低(56 °C), 能量和密度比美国的 TNAZ 还高; 3-硝基-3'-叠氮基-4,4'-氧杂呋咱(FOF-6)是很好的增塑剂, 其能量比现有增塑剂高。

3.2.3 呋咱大环化合物

对呋咱基化合物多年的研究表明, 以 DAF 为原料合成呋咱含能化合物时, 可通过氧化、酰化、氯化及叠氮化等反应在呋咱衍生物中引入各种爆炸基团, 如偶氮基、氧化偶氮基、硝基、硝酰氧基、腈基等, 其中以偶氮基、氧化偶氮基和硝基最为常见。

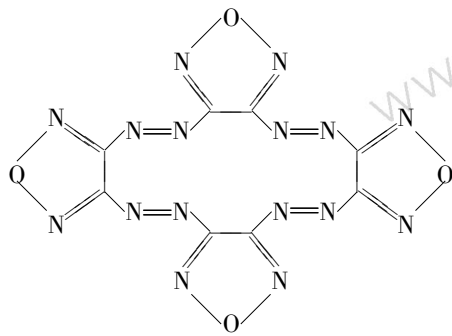
将含有 —N—N— 的偶氮基和氧化偶氮基引入化合物有利于其标准生成焓的提高^[37]。利用基团加和法计算标准生成焓时, —N—N— 的引入可使化合物标准生成焓增加 211.6 kJ · mol⁻¹, 减少硝基、硝酰氧基, 增加氮氮双键的含量, 可以提高含能化合物的标准生成焓。因此, 呋咱基氮杂冠醚往往具有很高的标准生成焓(ΔH_f^0)和高能量密度^[40], 图3列出了四个呋咱基氮杂冠醚, 其单位质量标准生成焓为 HNIW (CL-20) ($\Delta H_f^0 = 860 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) 的 4 ~ 5 倍, 这在含能化合物中并不多见。作为含能氮杂冠醚, 其分子结构中呋咱环、偶氮基、氧化偶氮基等爆炸基团密集排列, 从而使得呋咱大环化合物具有高能量密度。

俄罗斯科学院 Zelinsky 有机化学研究所的 Batog 等人^[31, 41]最先合成出呋咱基冠醚, 他们于 1995 年以 DAF 和 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋咱(DAAF)为原料, 以次卤酸盐类氧化剂氧化得到了多偶氮呋咱基氮杂冠

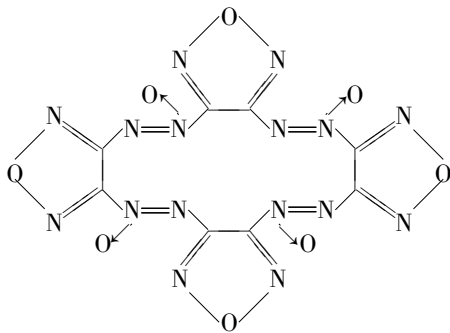
醚,但得率低;1996年 Eman 等人^[42]对呋咱基氮杂冠醚化合物合成工艺进行了改进,以四醋酸铅($\text{Pb}(\text{OAc})_4$)代替次卤酸盐作为氧化剂,以乙腈、乙酸乙酯、二氯甲烷、苯、邻二氯苯等非质子溶剂为反应介质,在相转移催化剂存在下氧化 DAF 或 DAAF 得到了偶氮呋咱基氮杂冠醚。以 $\text{Pb}(\text{OAc})_4$ 氧化得到的主要产物仍为四呋咱基氮杂冠醚,与以次卤酸盐氧化不同的是,氧化 DAF 得到的产物中含有奇数偶氮呋咱基的

大环化合物。

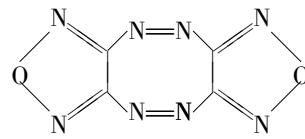
Sheremeteev 等^[26,38]于 1996 年以碱处理含有两个端硝基的链状偶氮呋咱 3,3'-偶氮双(4-硝基呋咱基偶氮呋咱)时,发现其发生分子内缩合形成氧桥(见式 6)。得到的含四个呋咱环的氮氧呋咱冠醚是具有高标准生成焓的无氢炸药。此外,以氧桥代替硝基可消除呋咱衍生物中由于硝基引入感度增加的不利因素。



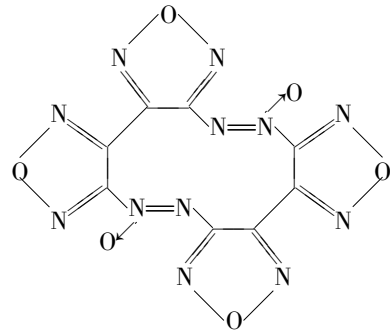
TATF $T_{\text{mp}} = 210\text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 1.80\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\Delta H_f^0 = 4\ 564.4\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$



TOATF $T_{\text{mp}} = 234 \sim 235\text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 1.94\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\Delta H_f^0 = 3\ 324.0\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$



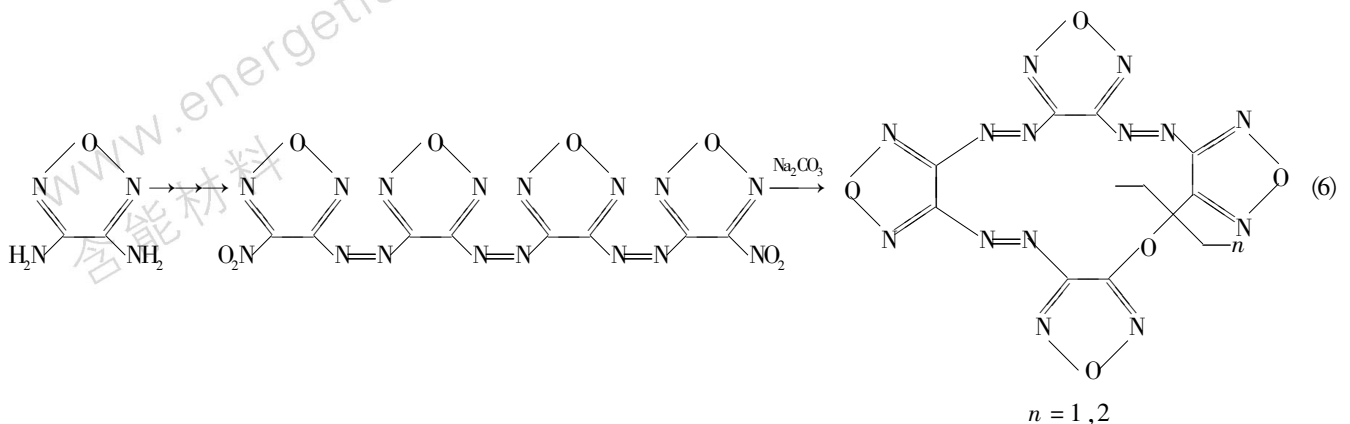
DADF $T_{\text{mp}} = 232\text{ }^\circ\text{C} (\text{dec})$
 $\rho = 1.69\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\Delta H_f^0 = 4\ 564.4\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$



DOADB $T_{\text{mp}} = 137 \sim 140\text{ }^\circ\text{C}$
 $\rho = 1.86\text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$
 $\Delta H_f^0 = 4\ 027.7\text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$

图 3 四种呋咱基冠醚

Fig. 3 Four furazano crown ethers



3.3 部分呋咱含能化合物的性能

与其它系列含能化合物相比,呋咱系列含能化合物的密度大都在 $1.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上,其中,Willer 等^[43]于1985年报道的1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘并双呋咱密度高达 $1.987 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

呋咱系列含能化合物的热分解点偏低,如二硝基联呋咱(DNBF)的热分解点只有 $85 \text{ }^\circ\text{C}$,而上述1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘并双呋咱在室温下放置就释放出红色气体,长时间放置即转化成凝胶状物。但也有少数化合物的热分解点较高,如4,4'-二苦氨基-3,3'-二呋咱的热分解点高达 $315 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

表2列出了部分呋咱化合物的密度和热分解温度。比较表中有关化合物的热分解点可知,氢键的存在有利于呋咱含能化合物的热稳定性的提高。

表2 呋咱化合物的密度和热分解温度^[32]

Table 2 Density and thermal decomposition temperature of furazano compounds

化合物名称	熔化解点 / $^\circ\text{C}$	密度 / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$
3-苦胺基-4-氨基-呋咱	220(分解)	—
3-苦胺基-4-硝基-呋咱	181(分解)	1.81
3,4-二苦胺基-呋咱	250(分解)	1.86
3,4-二硝基-呋咱	—	1.98(计算值)
4-苦胺基-4'-氨基-联呋咱	222~223	—
4-苦胺基-4'-硝基-联呋咱	315(分解)	1.81
4,4'-二苦胺基-联呋咱	315(分解)	1.81
4,4'-二硝基联呋咱	85	1.85
1,4-二硝基-呋咱并[3,4-b]哌嗪	122~123	1.825
1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘并双呋咱	常温分解	1.987

一些呋咱含能化合物还有比较理想的热爆炸性能,其中1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘并双呋咱和3,4-二硝基-呋咱的爆压均高于六硝基苯($p_{\text{CJ}} = 40.6 \text{ GPa}$);1,4-二硝基-呋咱并[3,4-b]哌嗪的爆轰性能亦不错,其感度比常用的单质炸药TNT还低,实用前景不容忽视。表3给出了部分呋咱含能化合物的爆轰性能。

Pivina 等^[44]计算了呋咱系列含能化合物的标准生成焓(其中绝大多数是未合成的设计目标物),计算结果表明,分子中呋咱环数目越多,则相应化合物的标准生成焓量(ΔH_f^0)越高;其中含四呋咱以上的大环状和稠环衍生物的标准生成焓高达 $1680 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 以上。

美国从20世纪80年代开始关注呋咱类含能化合

物^[45,46],新奥尔良大学化学系 Gunasekaran^[36]等人合成的代号为 MAOTO 和 MNOTO 的含能化合物综合性能较佳(分子结构见图4)。理论计算结果为,中间体 MAOTO 的密度为 $1.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速为 $8540 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 34.0 GPa ,在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上热稳定性良好,撞击感度较低;MNOTO 的理论计算结果是:密度 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速为 $9250 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 40.7 GPa ,但撞击感度较高,且热稳定性比 MAOTO 差。

表3 部分呋咱含能化合物的爆轰性能^[32]

Table 3 Explosive properties of a portion of furazano energetic compounds

化合物名称	ΔH_f / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	p / GPa	D / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	H_{50} / cm
3,4-二硝基呋咱	—	41.3	9200	—
4,4'-二硝基联呋咱	—	—	8870	12
1,4-二硝基-呋咱并[3,4-b]哌嗪	290	32.5	8530	162
1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂氢化萘并双呋咱	770	41.9	9430	20

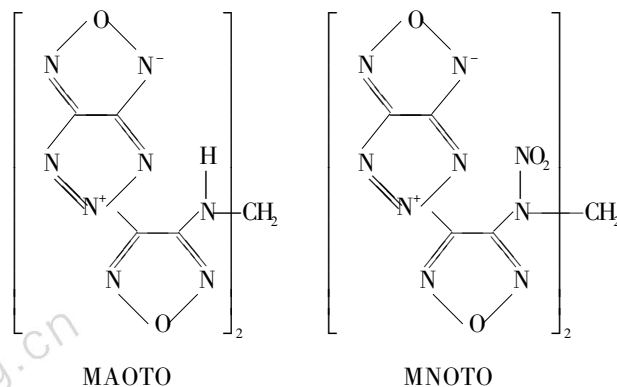


图4 MAOTO 和 MNOTO 的结构

Fig. 4 Structures of MAOTO and MNOTO

呋咱化合物尤以脂环和稠环较为突出,这类炸药中有的既有类似TATB的热稳定性,又有类似HMX的致密性高的优点,使得致密、高能、钝感诸因素较好地集于一体。1,4-二硝基-呋咱并[3,4-b]哌嗪等就是很好的例子。感度较低的高氮杂环化合物成了含能材料研究的一个重点。

本文作者^[32]利用DAF和草酰氯缩合,首次将能提高耐热性能和能量密度的草酰基引入呋咱体系,得到的N,N'-二(氨基呋咱基)草酰胺(DAFOA)和N,N'-二(硝基呋咱基)草酰胺(DNFOA)均有优良的耐热性能。其中,DNFOA经悬浮法测得密度为 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,其感度比TNT还低,计算表明其爆轰性能和RDX相当。

参考文献:

- [1] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Batog L V, et al. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [A]. Proc. Twenty-second international pyrotechnics seminar [C], July 15 ~ 19, USA; Colorado, 1996; 377 - 388.
- [2] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. J. Heterocyclic Chem., 1995, 32: 371 - 385.
- [3] Sheremeteev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Aminofurazans as key synthons for construction of high energetic materials [A]. Proc. 21th international pyrotechnics seminar [C]. Beijing, 1995; 249 - 254.
- [4] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1995, 20: 5 - 10.
- [5] Nivikova T S, Mel'nikova T M, Kharitonova O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans [J]. Mendeleev Communication. 1994, (4): 139 - 140.
- [6] Sheremeteev A B, Aleksandrova N S, Manfseva E V, et al. Synthesis of chlorofurazans from nitrofurazans [J]. Mendeleev Communication, 2000, (2): 67 - 69.
- [7] Sheremeteev A B, Mantseva E V. One-pot synthesis of 4, 4'-diamino-3, 3'-bifurazan [J]. Mendeleev Communication. 1996; 246 - 247.
- [8] Sheremeteev A B, Mantseva E V, Aleksandrov N S, et al. Reaction of nitrofurazans with sulfur nucleophiles [J]. Mendeleev Communication, 1995 (1): 25 - 27.
- [9] Churakov A M, Semenov S E, Ioffe S L, et al. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using dinitrogen pentoxide [J]. Mendeleev Communication, 1995, (3): 102 - 103.
- [10] Sheremeteev A B, Yudin I L. Synthesis of unsubstituted 4H, 8H-bisfurazano [3, 4-b-3', 4'-e] pyrazine [J]. Mendeleev Communication, 1996, (6): 247 - 248.
- [11] Novikova T S, Mel'nikova T M, Kharitonova O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans [J]. Mendeleev Communication, 1994, (4): 138 - 139.
- [12] Pearse G A, Jr., Pflaum R T. Interaction of metal ions with amidoximes [J]. J. Am. Chem. Soc., 1959, 81: 6505.
- [13] Vngnade H E, Kissinger L N, Narath A, et al. The structure of amidoximes. II: Oxamidoxime [J]. J. Org. Chem., 1963, 28: 134.
- [14] Park D J, Stern A G, Willer R L. A convenient laboratory preparation of cyanogens [J]. Synth. Commun., 1990, 20(18): 2901.
- [15] Gunasekaran A, Jayachandran T, Boyer J H, et al. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan: useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. J. Heterocyclic Chem., 1995, 32: 1405.
- [16] Li Zhanxiang, Ou Yuxiang, Chen Boren. Synthesis and Crystal Structure of 5, 5'-Bis (azidomethyl)-3, 3'-bis (1, 2, 4-oxadiazole) [J/OL]. Chemical Journal on Internet, 2001, 3(3): 13.
- [17] Coburn M D. Picrylamino-substituted heterocycles; II. furazan [J]. J. Heterocycl. Chem., 1968, (5): 83 - 87.
- [18] Coburn M D. Oxidation of heterocyclic nitrogen ylids to nitro heterocycles: comparison of a sulfilimine and a phosphine imine [J]. J. Heterocyclic Chem., 1986, 23: 421 - 423.
- [19] 李加荣. 呔啉系列含能材料的研究进展 [J]. 火炸药学报, 1998, 21(3): 56 - 59.
- [20] Churakov A M, Semenov S E, Coffe S L, et al. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using dinitrogen pentoxide [J]. Mendeleev Communication, 1995: 102 - 103.
- [21] Makhova N N, Kulikov A S, Blinnikov A N, et al. 4-Amino-3-azidocarbonylfuroxan as an universal synthon for the synthesis of energetic compounds of the furoxan series [A]. 30th international annual conference of ICT [C], June 29 ~ July 2, 1999: 58.
- [22] Batog L V, Rozhkov V Y, Konstantinova L S, et al. Triazolyl-1, 2, 5-oxadiazoles: a new class of energetic compounds [A]. 30th International Annual Conference of ICT [C], June 29 ~ July 2, 1999: 57/1 - 11.
- [23] Löbbbecke, Pfeil A, Krause H. Thermal analysis of different nitrofurazans [A]. 30th International Annual Conference of ICT [C], June 29 ~ July 2, 1999: 116/1 - 12.
- [24] Sheremeteev A B. 3, 3-Bis (1-fluoro-1, 1-dinitromethyl) difurazanyl ether [A]. 29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe [C], June 30 ~ July 3, 1998: 58/1 - 6.
- [25] Sheremeteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. J. Heterocyclic Chem., 1995, 32: 371 - 384.
- [26] Sheremeteev A B, Kulagina V O. Zero-hydrogen furazan macrocycles with oxy- and azo-bridges [J]. J. Org. Chem., 1996, 61: 1510 - 1511.
- [27] Matyushin Y N, Pepekin V I, Lebedev V P, et al. Thermal

- chemical properties and quantum: Chemical parameters of benzotrifurazan and its N-oxides [A]. 30th International Annual Conference of ICT[C], June 29 ~ July 2, 1999; 77/1 - 9.
- [28] Taylor E C, Maki Y, Mickillop A. The novel reaction of 1, 3-dimethyl-6-amino-5-nitrosouracil with lead tetraacetate [J]. *J. Org. Chem.*, 1972, 10(37): 1601 - 1605.
- [29] Baradi P G, Infantas M J, Manfredini S, et al. A new synthesis approach to pyrazolo [3, 4-c]-1, 2, 5-oxadiazoles [J]. *Synthesis*, 2000(1): 72 - 74.
- [30] Taylor E C, Beardsley G P, Maki Y. A new, general synthesis of 2-, 8-, and 9- substituted adamines [J]. *J. Org. Chem.*, 1971, 21(36): 3211 - 3217.
- [31] Batog L V, Konstantinova L S, Rozhokov V Y, et al. Novel energetic macro cyclic systems of furazan series [A]. 29th International Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, June 30 ~ July 3, 1998: 55.
- [32] 李战雄. 呋咱和氧化呋咱系含能化合物合成、结构及性能研究: [D]. 北京: 北京理工大学, 2001.
- [33] Beal R W, Incarvito C D, Rhatigan B J, et al. X-ray crystal structure of five nitrogen-bridged bifurazan compounds [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25: 277 - 283.
- [34] Zelenin A K, Trudell M L. Synthesis and structure of dinitroazofurazan [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1998, 35: 151 - 155.
- [35] Chavez D, Hill L, Hiskey M, et al. Preparation and explosives properties of azo-and azoxy-furazans [J]. *J. of Energetic Materials*, 2000, 18: 219 - 236.
- [36] Gunasekaran A, Trudell M L, Boyer J H. Dense energetic compounds of C, H, N and O atoms. IV: Nitro and azido-furazan derivatives [J]. *Heteroatom Chemistry*, 1994 (5/6)5: 441 - 446.
- [37] Willer R L, Day R S. Synthesis and properties of methylene-bis(nitraminofurazans) [J]. *J. Heterocyclic Chem.*, 1992, 29: 1835 - 1839.
- [38] Sheremeteev A B, Kharitonova O V, Mel'nikova T M, et al. Synthesis of energetic difurazanyl ethers [J]. *Mendeleev Communication*, 1996: 141 - 143.
- [39] Sheremeteev A B. 3,3'-Bis(1-fluoro-1,1'-dinitromethyl) difurazanyl ether [A]. 29th International Annual Conference of ICT[C], Karlsruhe, June 30 ~ July 3, 58.
- [40] Batog L V, Konstantinov L S, Rozhkov V Y et al. Novel energetic macrocyclic systems of furazan series [A]. 29th Int. Ann. Conf. of ICT[C], Karlsruhe, June 30 ~ July 3, 1998: 55/1 - 10.
- [41] Batog L V, Konstantinova L S, Lebedev V V, et al. Hypohalites as reagents for the macrocycloaddition of diamines of the furazan series [J]. *Mendeleev Communication*, 1996: 193 - 195.
- [42] Eman V E, Sukhanova M S, Lewbedev O V, et al. Polydiazefurazans; novel macrocyclic systems [J]. *Mendeleev Communication*, 1996: 66 - 67.
- [43] Willer R L, Moore D W. Synthesis and chemistry of some furazano-and furoxano-[3, 4-b] piperazines [J]. *J. Org. Chem.*, 1985, 50: 5123 - 5127.
- [44] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energetic content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20: 5 - 10.
- [45] Beal R W, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials: behavior of N—N bridged bifurazan compounds on slow and fast heating [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25: 241 - 246.
- [46] Beal R W, Incarvito C D, Rhatigan B J, et al. X-ray crystal structure of five nitrogen-bridged bifurazan compounds [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25: 277 - 283.

Synthesis Status of Furazano Energetic Derivatives

LI Zhan-xiong¹, TANG Song-qing¹, OU Yü-xiang², CHEN Bo-ren²

(1. Shanghai Institute of Organic Chemistry, Chinese Academy of Sciences, Shanghai 200032, China;

2. School of Chemical Engineering and Materials Sciences, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: In this paper, the synthesis and properties of furazano energetic compounds were discussed from the raw materials—3,4-diaminofurazan (DAF) to chained and macrocyclic furazano derivatives.

Key words: furazan; energetic derivative; synthesis