

文章编号: 1006-9941(2008)03-0356-05

# 呋嗪化学的研究 第 I 报

## 呋嗪系列高能量密度化合物合成研究进展

刘玉珠<sup>1</sup>, 鱼志钰<sup>2</sup>, 鱼江泳<sup>3</sup>

- (1. 西北师范大学化学化工学院外文信息资料室, 甘肃 兰州 730070;
2. 甘肃省膜科学技术研究院, 甘肃 兰州 730020;
3. 甘肃省委宣传部干部处, 甘肃 兰州 730030)

**摘要:** 二甲酰基-四羟基呋嗪 (DFTHP) 是合成含能化合物、环硝胺化合物的重要前体化合物。本文综述了 DFTHP 系列高能量密度化合物 (HEDC) 合成研究的现状, 指出该系列化合物的合成研究可分为三个阶段——呋嗪缩合反应、呋嗪稠环化反应和呋嗪的笼形化反应。六硝基六氮杂三环十二烷二酮 (HHTDD) 和六硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋嗪 (HHTTD) 是稠环硝胺化合物中的典型代表; 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂异伍兹烷 (TEX) 是笼形硝胺化合物中的典型代表。

**关键词:** 有机化学; 高能量密度化合物 (HEDC); 稠环硝胺; 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基呋嗪 (DFTHP)  
**中图分类号:** TJ55; O62 **文献标识码:** A

### 1 引言

环硝胺是一类重要的高能量密度材料 (HEDM)<sup>[1-2]</sup>, 而氮杂环化合物 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基呋嗪 (DFTHP, 简称呋嗪)<sup>[3]</sup> 又是合成高能量密度化合物 (HEDC): 六硝基六氮杂三环十二烷二酮 (HHTDD)<sup>[4]</sup>、六硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋嗪 (HHTTD)<sup>[5]</sup>、4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂异伍兹烷 (TEX)<sup>[6]</sup> 的重要前体化合物。因此, 考察呋嗪化学的研究进展, 研究呋嗪化合物的化学稳定性等, 可以推动呋嗪化学向纵深发展, 并合成更多的高能量密度化合物。

二甲酰基-四羟基呋嗪是六元环氮杂环化合物, 有六个活性基团, 两个甲酰基和四个羟基, 反应活性良好, 自 1965 年由 Vail 等<sup>[3,7]</sup> 人发表以来, 在合成化学上、含能材料化合物的合成上发展很快, 为合成新型稠环硝胺和笼型硝胺化合物创造了有利条件。

四十年来, 呋嗪化学的发展大体上按照三种反应, 经历了三个阶段:

第一阶段 (1965 年 - ) 是呋嗪缩合反应: 这个时期主要由 Currie<sup>[3,7-9]</sup> 等在呋嗪上进行酯化、卤化、醚

化, 接着在呋嗪环上引入硝基、硝酸酯、氟胺基、叠氮基, 为新型含能材料的合成作了大量工作。

第二阶段 (1970 年 - ) 是呋嗪稠环化反应: 这个时期主要由鱼志钰等以呋嗪为主首先设计了一类新型稠环硝胺化合物 HHTDD<sup>[4]</sup> 和 HHTTD<sup>[5]</sup>, 其中针对第一个产品已合成出母体环等三个新中间体; 20 世纪 70 年代, 西安近代化学所与兰州二一四所相继合成了 HHTDD 和 HHTTD 两个新产品, 鱼志钰等率先采用呋嗪设计合成新型高能量密度化合物 (比一般 HEDC 提出早十年<sup>[1]</sup>), 在此基础上, 国内外把新型稠环硝胺化合物合成推向高潮。

第三阶段 (1979 年 - ) 是呋嗪的笼形化反应: 这个时期主要由陈福波等<sup>[6]</sup> 于 1979 年率先合成第一个笼形化合物 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂异伍兹烷 (TEX)。后来, 直到 1990 年美国 Ramakrishnan<sup>[10]</sup>, 2000 年 Hajik<sup>[11]</sup> 等都先后合成出 TEX, 2001 年李战雄<sup>[12]</sup> 等在不同呋嗪上做了大量工作, 徐容<sup>[13]</sup> 等则对上述反应条件进行了优化。这些工作提高了 TEX 产品纯度和总产率。

### 2 呋嗪及其衍生物的合成

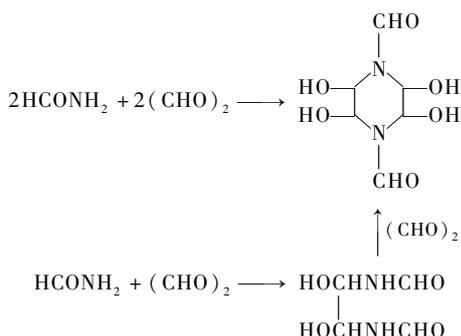
#### 2.1 二甲酰基四羟基呋嗪<sup>[3,7-9]</sup>

由甲酰胺 (或其它酰胺) 和乙二醛由碱催化缩合反应; 或由乙二醛和 1,2-二甲酰胺-1,2-二醇在碱催化下缩合反应, 均可获得 DFTHP。熔点大于 190 °C, 反应见 Scheme 1。

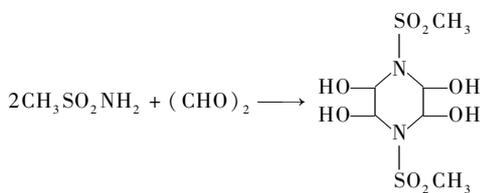
收稿日期: 2007-07-02; 修回日期: 2007-12-24

作者简介: 刘玉珠 (1962 - ), 女, 馆员, 从事国内外化学领域信息资料的研究与利用工作。

鱼志钰 (1939 - ), 男, 副研究员, 特约研究员, 从事高能炸药合成研究 20 余年。e-mail: lszhayu@126.com

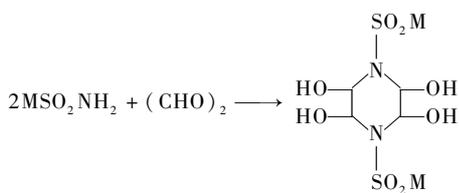


**2.2 1,4-二甲基磺酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪<sup>[8-9]</sup>的合成**  
用甲基磺酰氨和乙二醛反应, 所得产品熔点 190 °C (dec.), 合成反应见 Scheme 2。



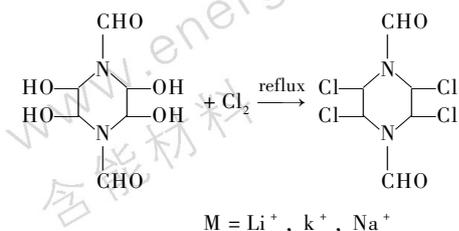
**2.3 1,4-二磺酸盐-2,3,5,6-四羟基哌嗪<sup>[8-9]</sup>的合成**

用不同的磺酸氨盐和乙二醛反应得到不同的哌嗪盐, 不同的碱金属盐具有不同的熔点(锂盐 105 ~ 107 °C, 二钾盐 154 ~ 155 °C, 二钠盐 131 ~ 132 °C), 反应见 Scheme 3。



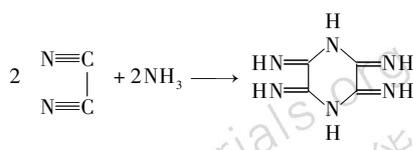
**2.4 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四氯哌嗪<sup>[7-9]</sup>的合成**

用氯气对哌嗪(DFTHP)进行氯化, 得到产品熔点 185 ~ 189 °C (dec.), 反应见 Scheme 4。



**2.5 其它哌嗪<sup>[14]</sup>的合成**

用氨气和双氰进行反应见 Scheme 5。



### 3 哌嗪(DFTHP)的化学反应

#### 3.1 哌嗪的基团缩合反应

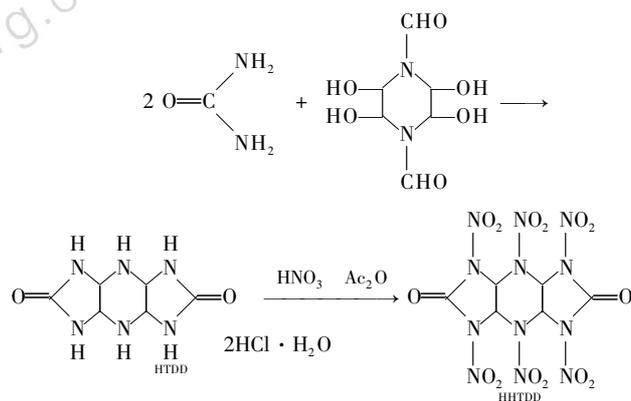
哌嗪通过酯化、卤化、醚化等引入非活性基团<sup>[3,7-9]</sup>, 同时还可引入硝基、硝酸酯<sup>[7-8]</sup>、氟胺基<sup>[15-16]</sup>、叠氮基<sup>[12]</sup>等活性基团, 可合成大量含能材料。

#### 3.2 哌嗪稠环化反应

哌嗪与不同二氮进行环化缩合反应, 进一步硝化, 即可得到一系列哌嗪类含能化合物和高能量密度化合物。

##### 3.2.1 哌嗪与脲稠环化反应

针对稠环硝胺化化合物的研究表明: 用羰基取代环硝胺中的次甲基, 可以明显提高单质炸药结晶密度, 进而提高炸药的爆速, 这是稠环硝胺化合物中一类重要的 HEDC。而哌嗪可与脲稠环化反应, 生成环化产品 HTDD · 2HCl · H<sub>2</sub>O<sup>[17-19]</sup>, 如果将 HTDD · 2HCl · H<sub>2</sub>O 进一步用硝酸/醋酐硝化, 即可获得含脲稠环的高能量密度化合物 HHTDD<sup>[17-19]</sup>, 该产品是由马明扬、鲁鸣久等人于 1972 年首次合成出来, 其晶体密度为 2.07 g · cm<sup>-3</sup>, 爆速 9546 m · s<sup>-1</sup> (ρ = 1.995 g · cm<sup>-3</sup>), 在结晶密度下的理论爆速可达 9800 m · s<sup>-1</sup> (计算值), 它是迄今为止文献报导的脲稠环硝胺系列中爆速最高的 HEDC。反应见 Scheme 6。



硝化反应除得到 HHTDD 主产品外, 还可获得 2,4,6,8,12-五硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环十二烷二酮(PNTC)、反式-2,4,8,12-四硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环十二烷二酮(反式-TNTC)、顺式-2,4,8,10-四硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环十二烷二酮

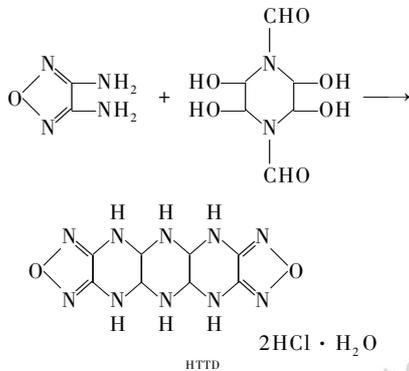
(顺式-TNTC),这三个产品均为 HEDC<sup>[1]</sup>。

也可将 HTDD · 2HCl · H<sub>2</sub>O 用硝酸/醋酐硝化、用甲醛羟基化后,再与硝仿进行马尼希反应,接着用硝酸/醋酐进行硝化反应,即可得到相应的硝化产物——2,4,8,10-四硝基-6,12-双(β,β,β-三硝基乙基)-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环[7.3.0.0<sup>3,7</sup>]十二烷二酮-5,11<sup>[20]</sup>。

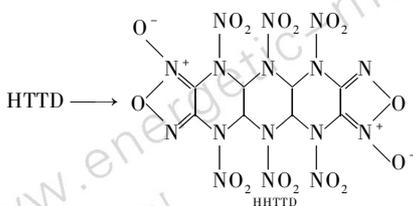
如果将 HTDD · 2HCl · H<sub>2</sub>O 羰基先用 SnCl<sub>2</sub> 还原,再用新蒸硝酸/97% 醋酐进行硝化反应,即可得到 2,6,8,10,12-五硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环十二烷酮-5<sup>[21]</sup>,产物熔点 215 °C,爆速 8498 m · s<sup>-1</sup> (ρ = 1.811 g · cm<sup>-3</sup>),是一种新型高能炸药。

### 3.2.2 哌嗪与 3,4-二氨基呋咱 (DAF) 稠环化反应

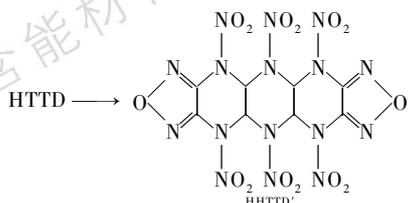
研究表明:用呋咱环(氧化呋咱)取代环硝胺中的次甲基,得到具有高能量密度、高标准生成焓、高氮含量和热稳定含能化合物;鱼志钰等<sup>[5]</sup>在 20 世纪 70 年代,用哌嗪和 3,4-二氨基呋咱首次成功合成 HHTTD 等系列化合物。2006 年,邱玲等<sup>[22]</sup>对 HHTTD 进行了理论计算,指出 HHTTD 有 α、β、γ、δ 四种晶型,四种晶型密度均大于 2.0 g · cm<sup>-3</sup>,其中 β-结晶密度为 2.06 g · cm<sup>-3</sup>,爆速 9950 m · s<sup>-1</sup>,爆压 47 GPa,而且还有较高的稳定性,合成反应见 Scheme 7 ~ Scheme 9。



Scheme 7



Scheme 8

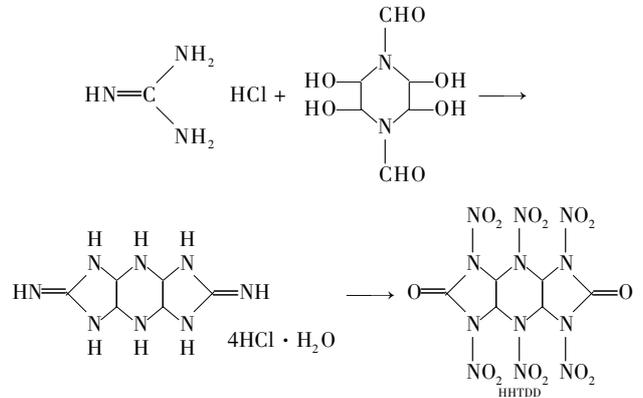


Scheme 9

经稠环化反应,获得的 HTTD 经进一步硝化反应,除得到上述 HHTTD 产品外,还可获得五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋咱[PHTTD]、乙酰基五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋咱[APHTTD]二水合物<sup>[23]</sup>等。2004 年黄明合成出六硝基六氮杂三环十四烷并双呋咱<sup>[24]</sup>,但该产品热稳定性很差,放置变成凝胶状物,表面有鼓泡分解现象,这与作者在 1974 年合成的同种产品性质基本相同。

### 3.2.3 哌嗪与胍稠环化反应

胍稠环硝胺产品 HHTDD 于 1972 年由马明扬<sup>[17]</sup>等研制成功,Murugappa<sup>[18-19]</sup>和 J. Dagley 等<sup>[25]</sup>分别于 1991 年和 1994 年先后在这方面作了大量工作,反应见 Scheme 10。

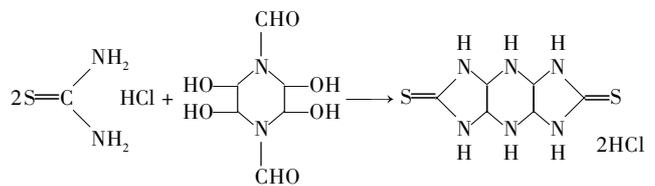


Scheme 10

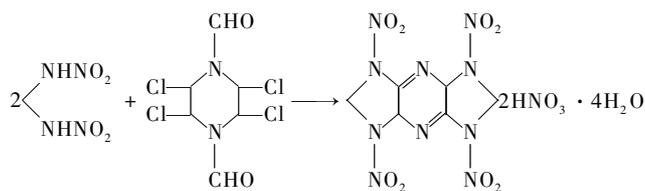
反应时,首先将胍和哌嗪在酸催化下,第一步经稠环缩合反应,获得氮杂稠环化合物 5,11-二亚氨基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环十二烷 4 盐酸盐<sup>[19]</sup>;第二步经硝化反应得到不稳定的产物,产物经分解最后生成 2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环十二烷二酮 HHTDD<sup>[17,19]</sup>,以及一系列副产物等。其中 HHTDD 为 HEDC。

### 3.2.4 哌嗪及其衍生物与二氮稠环化反应

(1) 由哌嗪与硫脲稠环化反应<sup>[26]</sup>; (2) 以四氯哌嗪与次甲基二硝胺稠环反应<sup>[27]</sup>等,均可制备稠环硝胺炸药中间体。二者稠环化反应见 Scheme 11 和 Scheme 12。



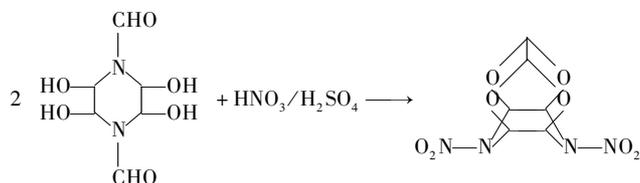
Scheme 11



Scheme 12

### 3.3 哌嗪的笼形化反应-TEX 的合成及性能

4,10-二硝基-4,10-二氮杂-2,6,8,12-四氧杂异伍兹烷 (TEX) 是由哌嗪笼形化得到的高能量密度化合物。1979 年陈福波<sup>[6]</sup>等率先合成 TEX, 第一步由乙二醛和甲酰胺反应合成 1,4-二甲酰基-2,3,5,6-四羟基哌嗪 (DFTHP), 第二步将 DFTHP 用硝酸(97%) 和硫酸(95% ~ 98%) 在 40 °C 硝化 5 ~ 8 h 即可得到 TEX, 反应见 Scheme 13。



Scheme 13

美国 Ramakrishnan<sup>[10]</sup> 等于 1990 年也报导了由 DFTHP 和三聚乙二醛硝化得到 TEX 的工艺。1996 年 Highsmith 等<sup>[28]</sup> 对上述工艺进行了改进, 同时还试用不同哌嗪原料合成 TEX, 这与原方法相比产率高、时间短; Hajik<sup>[11]</sup> 等于 2000 年在一份专利报告中提到了 TEX 合成工艺的改进, 把反应温度提高到 50 ~ 70 °C, 利用 DFTHP 分解放出的乙二醛促使笼形化合物的形成。2001 年李战雄<sup>[12]</sup> 等利用 DFTHP 的不同四取代物经硝化反应均得到 TEX, 但由于取代哌嗪的稳定性不同导致反应收率不同, 只有 DFTHP 经乙酰化再合成 TEX 的总得率为 35%; 2006 年徐容<sup>[13]</sup> 等对上述反应条件进行全面优化, 合成的 TEX 纯度高达 99.5%, 反应总得率为 34.8%。

TEX 为浅黄色晶体, 是典型笼形硝胺炸药, 氧平衡为 -42.72%, 装药密度为 1.99 g · cm<sup>-3</sup>, 爆速(计算值)为 8170 m · s<sup>-1</sup>, 摩擦感度为 8%, 撞击感度为 44%, 真空安定性实验证实, TEX 热安定性能很好, 是低感度、综合性能优良的高能量密度化合物<sup>[13]</sup>。

通过哌嗪的稠环和笼形反应, 已合成了十种高能量密度化合物和多种新型高能炸药, 其中 HHTDD、HHTTD 爆轰性能良好。因此, 肖鹤鸣等明确指出: HHTDD 是迄今为止爆速最高的高能化合物<sup>[29]</sup>; HHTTD 具有较高的研究价值和广阔的应用前景。为寻求新型呋嗪及氧化呋嗪类 HEDM 提供了丰富信息和指导<sup>[22]</sup>。

## 4 结果与展望

介绍了哌嗪 (DFTHP) 的结构特点、合成方法、理化性能, 综述了目前哌嗪系列高能量密度化合物合成研究开发的现状。哌嗪 (DFTHP) 是合成稠环硝胺化合物 HHTDD、HHTTD 和笼形硝胺化合物 TEX 重要前体化合物。环硝胺是一类重要的高能量密度材料 (HEDM), 作为一种新型含能材料正受到世界各国广泛重视。

今后在新型高能密度化合物分子设计时, 可以氮杂笼形或稠环硝胺化合物为基本设计单元, 设计合成出综合性能更好的高能量密度材料 (HEDM)。

### 参考文献:

- [1] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2005.
- [2] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策 [J]. 含能材料, 2004 (增刊): 1-11.  
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density compound [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 1-11.
- [3] Vail S L, Moran C M, Barker R H. The formation of *N,N'*-dihydroxyethylenebisamides from glyoxal and selected amides [J]. *J Org Chem*, 1965, 30: 1195-1199.
- [4] 鲁鸣久. 一种新颖的高能炸药: 六硝基六氮杂三环十二烷二酮 [J]. 火炸药学报, 2000 (1): 23-24.  
LU Ming-jiu. A novel high explosive: Hexanitrohexaazatricyclododecanedione [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23 (1): 23-24.
- [5] 鱼志钰, 陈保华, 鱼江泳, 等. 六硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋嗪的合成 [J]. 含能材料, 2004, 12 (1): 34-35.  
YU Zhi-yu, CHEN Bao-hua, YU Jiang-yong, et al. Synthesis of hexanitrohexaazatricyclotetradecanedifuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (1): 34-35.
- [6] 陈福波, 段宝如, 于永忠. 1,4-*N,N'*-二硝基四羟基哌嗪缩乙二醛的合成 (797<sup>#</sup>). 兵器工业部 214 所研究报告汇编 (1978-1980), 1983: 29.
- [7] Imperial Chemical Industries Ltd. 1,4-Diformyl-2,3,5,6-tetrahydroxypiperazine and its derivatives [P].
- [8] Currie A C, Dinwoodie A H, Fort G, et al. Base-catalysed reactions of glyoxal. Part I. 1,4-Diformyl- and 1,4-bismethylsulphonyl-derivatives of 2,3,5,6-tetrahydroxypiperazines [J]. *J Chem Soc*, 1967, 6 (1): 491-496.
- [9] Dinwoodie A H, Gibson J A, Parker J B. Base-catalysed reactions of glyoxal. Part II. 2,3,5,6-Tetrahydroxypiperazines-1,4-disulphonic acid derivatives [J]. *J Chem Soc*, 1967, 6 (1): 496-497.
- [10] Ramakrishnan V T, Vedachalam M, Boyer J H. 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo [5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] dodecane [J]. *Heterocycles*, 1990, 31 (3): 478-480.
- [11] Hajik R M, Hinshaw J C, Highsmith T K. Process for the large-scale synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxadiazatetracyclo [5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>] dodecane [P]. WO 00/09 509.
- [12] 李战雄, 欧育湘, 陈博仁. 由不同取代哌嗪合成 TEX [J]. 含能材

- 料,2001,9(3): 104-106.
- LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. Synthesis of TEX from six kinds of different substituted piperazine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(3): 104-106.
- [13] 徐容,周小清,曾贵玉,等. TEX 的合成研究[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(2): 26-28.
- XU Rong, ZHOU Xiao-qing, ZENG Gui-yu, et al. Study on the synthesis of TEX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 26-28.
- [14] H Schmidt, H Meinert. Elektrolysen von cyanielen II elektrolysen von cyaniden in wasstoffreiem, flussigem ammoniak [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 1958, 295: 162-169.
- [15] Brit. 1,081,897 1967 年 C A68 P 2923f.
- [16] Brit 1,082,062 1967 年 C A68 P 2924g.
- [17] 马明扬,鲁鸣久. 六硝基六氮杂三环十二烷二酮的合成及性质[J]. *兵工学报(火工品与火炸药分册)*, 1980(2): 27-38.
- MA Ming-yang, LU Ming-jiu. Synthesis and properties of hexanitrohexaazatricyclododecanedione [J]. *Acta Armamentarii*, 1980(2): 27-38.
- [18] Murugappa Vedachalam, Ramakrishnan V T, Joseph H Boyer, et al. Facile synthesis and nitration of cis-syn-cis-2,6-dioxodecahydro-1H, 5H-diimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyrazine [J]. *J Org Chem*, 1991, 56: 3413-3419.
- [19] Murugappa Vedachalam, Ramakrishnan T, Joseph H Boyer. Dens compounds of C, H, N, and O atoms: Nitramine derivatives of diimino- and dioxodecahydro-1H, 5H-diimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyrazine [J]. *Heteroatom Chemistry*, 1991, 2(2): 313-318.
- [20] 刘景烂,李瑛. 2,4,8,10-四硝基-6,12-双( $\beta, \beta, \beta$ -三硝基乙基)-2,4,6,8,10,12-六氮杂三环[7.3.0.0<sup>3,7</sup>]十二烷-二酮-5,11 及相关物的合成[J]. *火炸药学报*, 1990(2): 13-16.
- LIU Jing-lan, LI Ying. Synthesis and be related to of 2,4,8,10-tetranitro-6,12-bi ( $\beta, \beta, \beta$ -trinitroethyl)-2,4,6,8,10,12-hexaazatricyclo[7.3.0.0<sup>3,7</sup>] dodecanedione-5,11 [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1990(2): 13-16.
- [21] 吴千里. 五硝基六氮杂三环十二烷二酮-5 的制备 [C] // 兵器工业部 214 所研究报告汇编(1978-1980), 1983. 45-47.
- WU Qian-li. Pentanitrohexaazatricyclodecane-5-one [C] // The 214 Institute of Weapon Industrial Department Research Report (1978-1980), 1983. 45-47.
- [22] QIU Ling, XIAO He-ming, ZHU Wei-hua, et al. Theoretical study on the high energy density compound hexanitrohexaazatricyclotetradecanedifuroxan [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2006, 24: 1538-1546.
- [23] 梁锐,鱼志钰,焦光联,等. 五硝基六氮杂三环十四烷并双氧化呋咱的合成和性质[J]. *含能材料*, 2006, 14(4): 262-264.
- LIANG Rui, YU Zhi-yu, JIAO Guang-lian, et al. Synthesis and properties of pentanitrohexaazatricyclotetradecanedifuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 262-264.
- [24] 黄明,李洪珍,李金山,等. 六硝基六氮杂三环十四烷对二呋咱(HHTTD)的合成[J]. *中国工程物理研究院科技年报*, 2004: 307-308.
- HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan, et al. Syntheses of the hexanitrohexaaza-tricyclotetradecanedifuroxan [J]. *Annual Report of China Academy of Engineering Physics*, 2004: 307-308.
- [25] Dagley J, Judith L Flippen-Anderson. Synthesis of cyclic nitramines from products of the cyclocondensation reaction of guanidine with 2,3,5,6-tetrahydroxypiperazine-1,4-dicarbaldehyde [J]. *Aust J Chem*, 1994, 47: 2033-2045.
- [26] Murugappa Vedachalam, Joseph H Boyer. 2,6-Dithiododecahydro-1H, 5H-diimidazo[4,5, - b: 4',5', - e]pyrazine and related dioxo- and diimino-decahydrodiimidazopyrazines [J]. *Heteroatom Chemistry*, 1993, 4(1): 85-90.
- [27] 魏运洋,吕春绪,陆明,等. 亚甲基二硝胺的杂环化和 Mannich 反应产物的合成[J]. *应用化学*, 1994, 11(5): 104-106.
- WEI Yun-yang, Lü Chun-xu, LU Ming, et al. Products of cyclisation and Mannich condensation of methylenedinitramine [J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 1994, 11(5): 104-106.
- [28] Thomas K, Highsmith W, Edwards Wayne, et al. Synthesis of 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]-dodecane [P]. US 5 498 711, 1996.
- [29] 邱玲,肖鹤鸣,居学海,等. 六硝基六氮杂三环十二烷的结构和性能: HEDM 分子设计[J]. *化学物理学报*, 2005, 18(4): 541-546.
- QIU Ling, XIAO He-ming, JU Xue-hai, et al. Structures and properties of hexanitrohexaazatricyclododecane: Molecular design of HEDM [J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2005, 18(4): 541-546.

## Piperazine Chemistry Part I

### Developments on Synthesis of High Energy Density Compound of Piperazine Series

LIU Yu-zhu<sup>1</sup>, YU Zhi-yu<sup>2</sup>, YU Jiang-yong<sup>3</sup>

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Northwest Normal University, Lanzhou 730070, China;

2. The Academy of Membrane Science and Technology, Lanzhou 730020, China;

3. Propaganda Department of CPC of Gansu Province Committee, Lanzhou 730020, China)

**Abstract:** The synthetic research and development of high energy density compound (HEDC) were reviewed. Diformyltetrahydroxypiperazine (DFTHP) is an important precursor compound for synthesizing the energetic compound and cyclic-nitroamines compound. The synthesis research of DFTHP can be divided into three periods—condensation reaction of piperazine, fused ring reaction of piperazine and cage reaction of piperazine. Both hexanitrohexaazatricyclododecanedione (HHTDD) and hexanitrohexaazatricyclotetradecanedifuroxan (HHTTD) are the typical representatives of fused ring-nitroamine. 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxadiazatetracyclo[5.5.0.0<sup>5,9</sup>.0<sup>3,11</sup>]dodecane (TEX) is the typical representative of cage nitroamine.

**Key words:** organic chemistry; high energy density compound (HEDC); fused ring-nitroamine; diformyltetrahydroxypiperazine (DFTHP)