

文章编号: 1006-9941(2012)01-0120-06

FOX-7 的反应性研究进展

陈咏顺¹, 徐抗震¹, 王敏¹, 黄洁¹, 马海霞¹, 宋纪蓉¹, 赵凤起²

(1. 西北大学化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 基于新型含能材料 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 特殊的“推-拉”硝基烯胺结构, 总结了 FOX-7 所能发生的化学反应, 包括酸碱反应、配位反应、亲核取代、酰基化反应、氧化反应、还原反应、水解反应、氨基的亲电加成反应、叠氮反应等, 从而分析了碳碳双键、氨基部分及硝基部分的反应性能, 并讨论了相应的反应路线和反应机理。

关键词: 应用化学; 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7); 硝基烯胺; 有机合成; 合成机理

中图分类号: TJ55; O62; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.029

1 引言

1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯 (FOX-7) 是一种综合性能优异的新型高能低感炸药, 有望成为未来钝感弹药的主要候选品种和重要组分之一。自 1998 年 Latypov 等人首次报道以来^[1], 引起了含能材料研究者的高度重视, 并一直被视为研究热点, 先后报道了一系列关于 FOX-7 的合成方法、合成机理、理论计算、热分解以及应用方面等的研究^[2-20]。

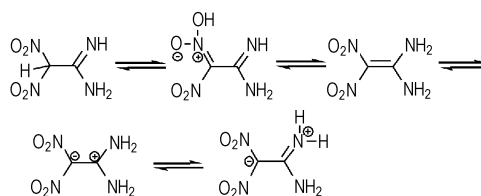
FOX-7 分子是特殊的“推-拉”硝基烯胺结构, 有一个高度极化的碳碳双键, 推电子的氨基和拉电子的硝基分别使碳碳双键上的正负电荷稳定, 发生电子重排之后, 形成多种互变异构和共振杂化形式 (Scheme 1)^[4-6,15,18]。碳碳双键正电性的一端易受到亲核试剂进攻发生加成反应或脱去一个氨基或两个氨基的亲核取代反应, 而且这种结构发生重排之后也会呈现一定的酸性。同时, 两个氨基端, 基于氨基氮上的孤对电子, 也可以与强的亲电试剂发生亲电加成反应^[6,9-10]。因此, 可以通过 FOX-7 合成其他更为复杂的新型含能材料。

本文归纳总结了目前已报道的有关 FOX-7 发生的化学反应, 探索其规律性, 为合成更为复杂的新型含能化合物及其应用提供指导。

收稿日期: 2011-03-24; 修回日期: 2011-05-11

基金项目: 国家自然科学基金 (20803058); 陕西省教育厅科技专项基金 (2010JK881); 火炸药国防重点实验室基金 (9140C3503010905) 资助

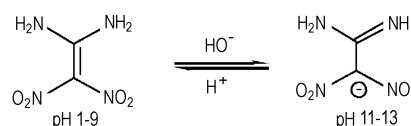
作者简介: 陈咏顺 (1986-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成、性质研究。e-mail: xukz@nwu.edu.cn



Scheme 1 Resonance hybrid of FOX-7

2 酸碱 (成盐) 反应

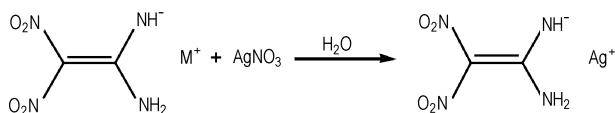
基于硝基烯胺的结构特性, 推电子的氨基和拉电子的硝基使碳碳双键上的正负电荷稳定, 发生电子重排后, 使氨基上的 H 容易电离, 呈现一定的弱酸性 (Scheme 2)。因此, FOX-7 及其部分衍生物可以在室温下与强碱反应成盐, 但成盐产物均需要醇驱。基于此, 可以合成出其钾盐 $[K(FOX-7) \cdot H_2O]$ ^[10,21]、铷盐 $[Rb(FOX-7) \cdot H_2O]$ 和铯盐 $[Cs(FOX-7) \cdot H_2O]$ ^[22]。但此类盐均含有一个配位水, 且配位作用很强, 在很高的温度下才能失去。同时, 在此强碱条件下, 反应液加热到 80 °C 则会进一步发生碳碳双键的断裂反应, 生成淡黄色的二硝基甲烷碱金属盐^[10]。但由于 FOX-7 的酸性较弱, 未能合成出其锂盐、钠盐、钙盐等。同时, 在强碱水溶液中加入盐酸胍, 冷却后可以合成出 FOX-7 的胍盐 $[G(FOX-7)]$ ^[23], 但此有机离子盐不含配位水。



Scheme 2 Acid-base equilibria of FOX-7

利用 FOX-7 的钾盐或胍盐, 可以与有些金属盐发

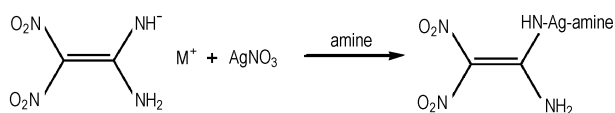
生阳离子置换反应,例如 FOX-7 的钾盐和硝酸银在常温水溶液中反应,得到 FOX-7 的银盐^[24]。该银盐对光有很强的敏感性并且自身感度也很高。利用此置换反应,还可以合成其它不溶于水的 FOX-7 铜盐、铅盐、锌盐等金属盐。其中,FOX-7 铜、铅盐可以用作固体推进剂的高能燃速催化剂。



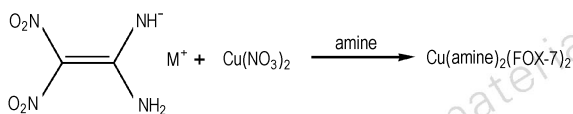
Scheme 3 Reaction of G (FOX-7) or K (FOX-7) with silver nitrate to form Ag(FOX-7)

3 配位反应

FOX-7 具有一定的弱酸性,根据这一性质 FOX-7 的钾盐或胍盐在碱性溶液(如氨水和有机胺水溶液)中加入硝酸银或硝酸铜溶液,则发生了 FOX-7 的一个氨基、金属阳离子以及有机胺的氨基三者之间的配位反应,生成相应的不溶性 FOX-7 金属配合物,Ag-amine-FOX-7 (Scheme 4)^[24]或 Cu(amine)₂(FOX-7)₂ (Scheme 5)^[25]。目前,只报道了此类反应的铜、银配合物的合成、晶体结构和热分解行为等,其它金属配合物的合成还在研究中。这类不溶性金属配合物也可以用作固体推进剂的高能燃速催化剂。



Scheme 4 Coordination reaction of FOX-7 with silver nitrate and amine



Scheme 5 Coordination reaction of FOX-7 with copper nitrate and amine

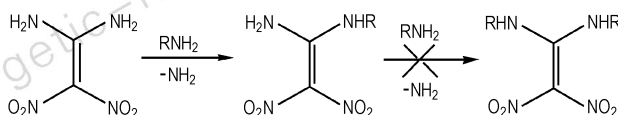
4 亲核取代反应

4.1 单氨基取代

FOX-7 的亲核取代反应主要是由于碳碳双键正电性的一端容易受到亲核试剂的进攻,伴随着氨基的消去而发生的。

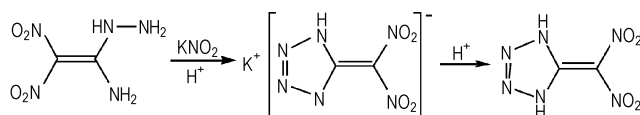
以水或 *N*-甲基吡咯烷酮(NMP)为溶剂,加热到 80 ~ 120 °C,FOX-7 可以与如下亲核试剂发生反应:

甲胺、乙胺、胍、2,4-二硝基苯胍等生成一个氨基取代的衍生物,分别为 1-氨基-1-甲胺基-2,2-二硝基乙烯(AMFOX-7)^[26]、1-氨基-1-乙胺基-2,2-二硝基乙烯(AEFOX-7)^[27]、1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯(AHDNE)和 1-氨基-1-(2,4-二硝基苯胍基)-2,2-二硝基乙烯(APHDNE)等^[28]。由于空间位阻效应,很难发生二取代反应(Scheme 6)^[29-30]。同时,胺基后的基团对衍生物的性质影响很大。



Scheme 6 Single-amino substitution reaction of FOX-7 R-CH₃, C₂H₅, NH₂

研究发现 AHDNE 具有 FOX-7 的类似性质。同时,以 AHDNE 为原料与亚硝酸反应,将胍基-氨基端闭合成环从而合成出一种新的富氮高能化合物 5-(二硝基亚甲基)-四唑(DNMT) (Scheme 7),其氮含量可以达到 48%^[31]。由于 DNMT 特殊结构,可以呈现一元弱酸和二元弱酸形式,进而合成更多的富氮高能离子盐,以期用作推进剂的含能催化剂、消焰剂等。

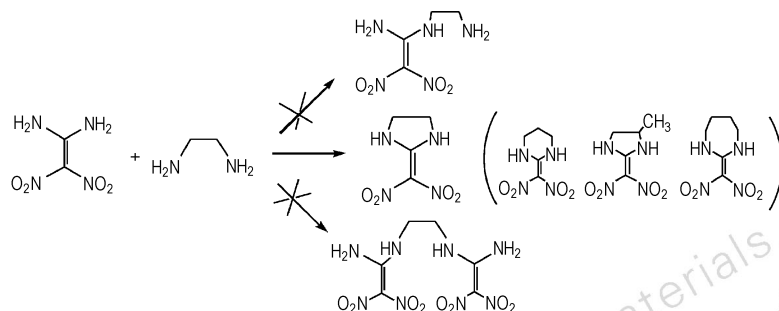


Scheme 7 Further reaction of AHDNE to DNMT

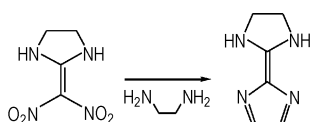
4.2 双氨基取代(成环取代)

FOX-7 可分别与含有两个取代基的亲核试剂乙二胺、1,3-丙二胺、1,2-丙二胺、1,4-丁二胺等在 NMP 溶液中、100 ~ 110 °C 下发生双取代的亲核反应,生成环状化合物 2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮环戊烷(DNDZ)、2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮环己烷(DNDP)、2-(二硝基亚甲基)-4-甲基-1,3-二氮环戊烷(DNMDZ)、2-(二硝基亚甲基)-1,3-二氮环庚烷(DNDH) (Scheme 8)^[29-30,32]。实验分析表明,在此类反应中,只发生了双氨基取代的成环反应,而未见到另外两类未成环的理论产物(以 1,2-二氨基乙烷为例)。其原因应是成环能量更低,相对更稳定,更具合成竞争优势。

同时,DNDZ 也能够与过量乙二胺在一定条件下反应生成 2-(1,3-二氮环戊烷基)-咪唑(Scheme 9)这一脱去硝基的还原反应^[29-30]。



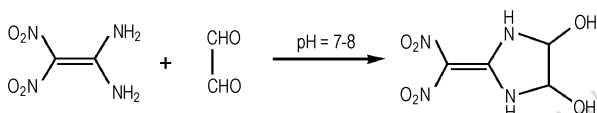
Scheme 8 Reaction forms of FOX-7 with 1,2-diaminoethane



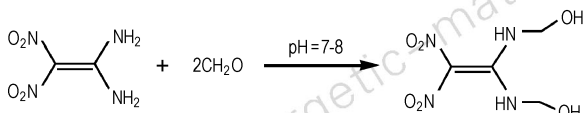
Scheme 9 Further reaction of DNDZ

4.3 亲核加成反应

由于 FOX-7 两个氨基上的孤对电子,其本身也可以作为亲核试剂,与强的亲电试剂发生亲电加成反应。研究发现 FOX-7 在水溶液中、pH 为 7-8 条件的下能够与乙二醛发生加成反应,生成环状化合物 4,5-二羟基-2-(二硝基亚甲基)-咪唑烷 (DDNI) (Scheme 10)^[33]。近似条件下,FOX-7 还可以与过量的甲醛反应生成 1,1-二氨基-(N,N'-二羟基)-2,2-二硝基乙烯 (Scheme 11)^[34]。反应产物都带有两个羟基,尤其是 DDNI 邻二羟基,因此可以进一步发生聚合、酯化、醚化、分子内脱水等系列反应,从而合成更多复杂的有很高潜在应用价值的含能新材料。



Scheme 10 Reaction of FOX-7 with glyoxal

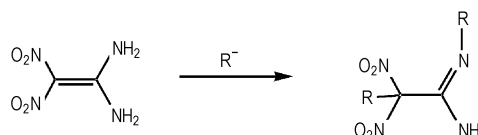


Scheme 11 Reaction of FOX-7 with formaldehyde

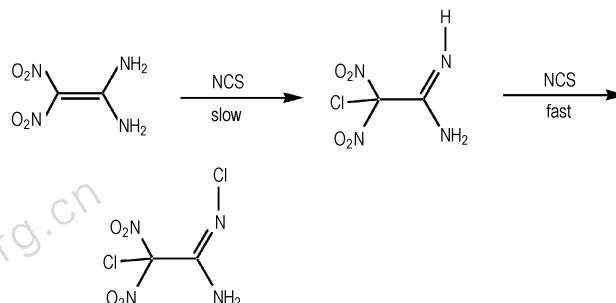
5 亲电取代反应

当亲电试剂进攻硝基碳和氨基氮时,会发生亲电取代反应生成二取代衍生物。FOX-7 与 *N*-氯代丁二酰亚胺 (NCS) 能在甲醇溶液中反应,得到氯代物,并证实两个氯原子分别加到了一个碳原子和一个氨基的氮原子上 (Scheme 12)。Gergoire Herve 等人通过用

等摩尔的 NCS 发生氯代反应,产物为二氯代物和未发生反应的 FOX-7,猜测这一过程为一个两步反应,并且第二步比第一步快 (Scheme 13)^[2]。类似的在相同条件下,用 2 倍摩尔量的 NBS 与 FOX-7 发生反应,则完全生成了二溴代产物。而对 FOX-7 进行硝化处理,在三氟乙酸酐 (TFAA) 或三氟乙酸 (TFA) 的催化作用下、-5 ~ 5 °C 下反应 1 h,能够与发烟硝酸发生类似的二硝基取代的硝化反应^[2,29-30,35]。



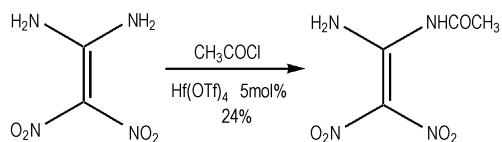
Scheme 12 Electrophilic reaction of FOX-7 R-Cl, Br, NO₂



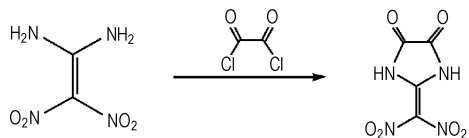
Scheme 13 Probable FOX-7 chlorination mechanism

6 酰基化反应

对于 FOX-7 氨基的酰基化反应,目前发现只有在催化剂的作用下与乙酰氯反应,生成 1-氨基-1-(乙酰氨基)-2,2-二硝基乙烯 (Scheme 14)^[29-30],或与乙二酰氯在乙腈溶液中反应生成 2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮 (Scheme 15)^[9]。2-(二硝基亚甲基)-4,5-咪唑烷二酮正是合成 FOX-7 的重要中间体,由主要原料 2-甲基-4,5-咪唑二酮硝化得到,该化合物在氨水或水中水解生成 FOX-7^[9]。由此,也进一步证明了 FOX-7 碳碳双键的巧妙变化特征。

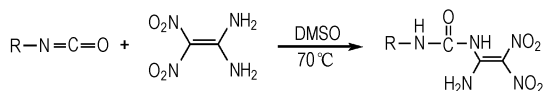


Scheme 14 Acetylation of FOX-7



Scheme 15 Acylation of FOX-7 with oxalyl chloride

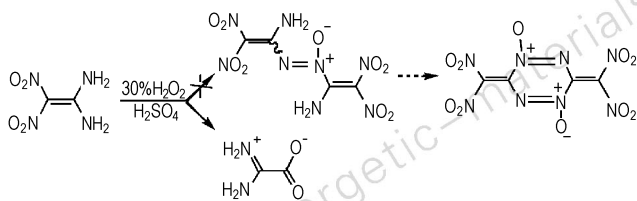
FOX-7 在回流条件下,能够在 DMSO 溶剂中,70 °C 时与异氰酸酯发生酰基化反应,研究发现与直链烷烃的异氰酸酯反应也只生成了一氨基的酰基化产物^[36] (Scheme 16)。



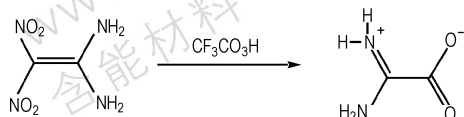
Scheme 16 Acylation of FOX-7 with alkyl isocyanates

7 氧化反应

FOX-7 可以与强氧化剂发生氧化反应,生成的产物主要是脒基甲酸。目前已经探索到两条可实现途径:① 在稀释的过氧化氢和浓硫酸混合液中,FOX-7 能够快速发生氧化反应生成一种白色不溶产物,为脒基甲酸,并且能够形成钾盐 (Scheme 17); ② FOX-7 也可以在浓的过氧化三氟乙酸中发生氧化反应,生成脒基甲酸 (Scheme 18)^[34]。在上述第一个反应途径中,期望得到 FOX-7 分子的单偶氮或双偶氮化物,但是均未能实现。



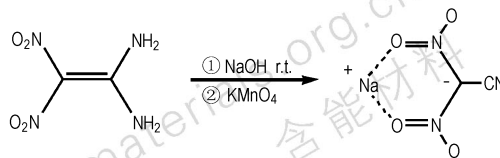
Scheme 17 Oxidation of FOX-7 in diluted hydrogen and concentrated sulfuric acid



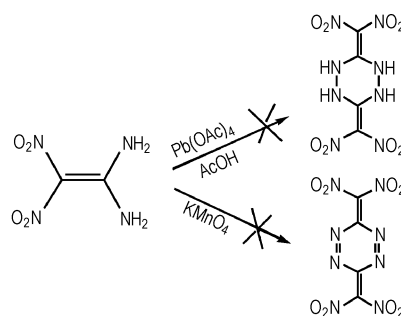
Scheme 18 Oxidation of FOX-7 in concentrated pertrifluoroacetic acid mixture

在探索 FOX-7 的衍生反应过程中,研究者们一直

没有放弃对 FOX-7 氨基的氧化以及渴望得到 FOX-7 二聚物或者偶氮二聚物。分别尝试了高锰酸钾 (Scheme 19) 以及过氧乙酸 (Scheme 20) 的氧化^[37-38],但是最终的结果都与期望目标不符。



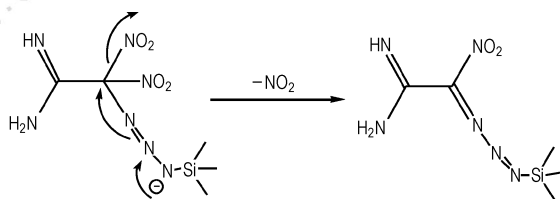
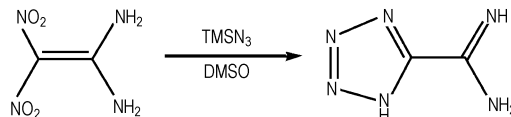
Scheme 19 Oxidation of FOX-7 in concentrated pertrifluoroacetic acid mixture



Scheme 20 Oxidation of FOX-7 in concentrated peracetic acid

8 还原反应

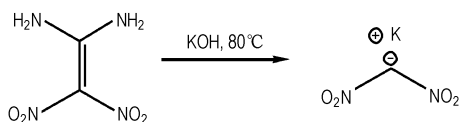
FOX-7 可以发生硝基的还原反应。研究发现 FOX-7 在与 TMSN₃ 反应时,应该是先发生一个硝基的取代反应 (Scheme 21),进而再还原闭环成一个新的高氮四唑化合物——二氨基亚甲基四唑 (Scheme 22)^[35]。硝基取代中间体可以单独控制反应条件得到^[34]。对于二氨基亚甲基四唑也呈现一定的酸性,可以生成系列离子盐。

Scheme 21 The azidation reaction of FOX-7 and TMSN₃

Scheme 22 Reduction reaction of FOX-7

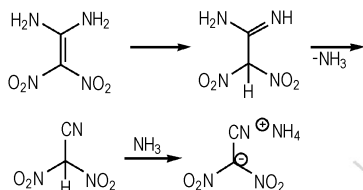
9 水解反应

在 FOX-7 成盐反应中,反应液加热到 80 °C,将会发生水解作用,使碳碳双键开裂,形成二硝基甲烷的钾盐 (Scheme 23)^[10,29]。

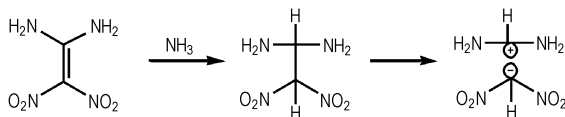


Scheme 23 Base hydrolysis of FOX-7

同时, 在一些研究中发现, FOX-7 能够和液氨反应得到氰基二硝基甲烷的铵盐 (Scheme 24) 和二硝基甲烷的胍盐混合物 (Scheme 25), 后者比例更大, 而且铵盐能够发生逆反应生成 FOX-7^[29]。



Scheme 24 Cleavage of FOX-7 to ammonium cyanodinitromethanide



Scheme 25 Cleavage of FOX-7 to guanidinium dinitromethanide

10 结论

FOX-7 作为“推-拉”硝基烯胺结构的典型代表化合物, 可以发生酸碱、配位、亲核取代、酰基化、氧化、还原、水解、氨基的亲电加成以及叠氮等多种反应。通过这些反应, 进一步揭示了“推-拉”硝基烯胺的巧妙结构特征和特殊物化性质。同时, FOX-7 的大部分衍生物依旧保持着硝基烯胺结构, 但周围基团的变化, 导致衍生物性质的巨大差异。某些 FOX-7 高能及富氮衍生物 (如 DNMT) 具有突出性能, 作为含能催化剂、含能消焰剂、起爆药等具有很高的应用价值。未来, 仍可根据 FOX-7 及其衍生物的结构特性进一步合成出更多、更加复杂、性质更优的含能衍生物, 丰富此类含能材料的研究, 为将来应用奠定基础。

参考文献:

- [1] Latypov V N, Bergman J, Langlet A, et al. Synthesis and reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Tetrahedron*, 1998, 54: 11525-11536.
- [2] Baum K, Nguyen V N, Gilardi R, et al. Nitration of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylenes [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1992, 57: 3026-3030.
- [3] Gindulyt A, Massa L, Huang L, et al. Proposed mechanism of 1,1-diamino-dinitroethylene decomposition: A density functional theory study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103 (50): 11045-11051.

- [4] 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山, 等. 二氨基二硝基乙烯结构和性质的理论研究 [J]. *化学学报*, 2001, 59 (1): 39-47.
JI Guang-fu, XIAO He-ming, DONG Hai-shan, et al. The theoretical study on structure and property of diaminodinitroethylene [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001, 59 (1): 39-47.
- [5] Sorescu D C, Boatz J A, Thompson D L. Classical and quantum-mechanical studies of crystalline FOX-7 (1,1-diamino-2,2-dinitroethylene) [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2001, 105: 5010-5021.
- [6] Bellamy A J, Goede P, Sandberg C, et al. Substitution reactions of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) [C] // 33th Int. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, Germany, 2002.
- [7] Sorescu D C, Boatz J A, Thompson D L. First-principles calculations of the adsorption of nitromethane and 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) molecules on the Al(111) surface [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2003, 107: 8953-8964.
- [8] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯的研究进展 [J]. *含能材料*, 2004, 12 (2): 124-128.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. The development of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (2): 124-128.
- [9] 蔡华强, 舒远杰, 郁卫飞, 等. FOX-7 的合成和反应机理研究 [J]. *化学学报*, 2004, 62 (3): 295-301.
CAI Hua-qiang, SHU Yuan-jie, YU Wei-fei, et al. Study on synthesis of FOX-7 and its reaction mechanism [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2004, 62 (3): 295-301.
- [10] Anniyappan M, Talawar M B, Gore G M, et al. Synthesis, characterization and thermolysis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) and its salts [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137: 812-819.
- [11] Gao H X, Zhao F Q, Hu R Z, et al. Thermochemical properties, thermal behavior and decomposition mechanism of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (DADE) [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2006, 24: 177-181.
- [12] Zerilli F J, Kuklja M M. First principles calculation of the mechanical compression of two organic molecular crystals [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2006, 110: 5173-5179.
- [13] Fan X Z, Li J Z, Liu Z R. Thermal behavior of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111: 13291-13295.
- [14] Latypov N V, Johansson M, Holmgren E, et al. On the synthesis of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7) by nitration of 4,6-dihydroxy-2-methylpyrimidine [J]. *Organic Process Research & Development*, 2007, 11 (1): 56-59.
- [15] Zerilli F J, Kuklja M M. Ab initio equation of state of an organic molecular crystal: 1,1-Diamino-2,2-dinitroethylene [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111 (9): 1721-1725.
- [16] Xu K Z, Song J R, Zhao F Q, et al. Thermal behavior, specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of G (FOX-7) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 158: 333-339.
- [17] Kimmel A V, Sushko P V, Shluger A L, et al. Effect of molecular and lattice structure on hydrogen transfer in molecular crystals of diamino-dinitroethylene and triamino-trinitrobenzene [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112 (19): 4496-4500.
- [18] Meents A, Ditttrich B, Johns S K J, et al. Charge-density studies of energetic materials: CL-20 and FOX-7 [J]. *Acta Crystallographica Section B*, 2008, 64: 42-49.
- [19] Xing X L, Xue L, Zhao F Q, et al. Thermochemical properties of 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7) in dimethyl sulfoxide

- (DMSO)[J]. *Thermochimica Acta*,2009,491: 35-38.
- [20] Buszewski B, Michel M, Cudzilo S, et al. High performance liquid chromatography of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene and some intermediate products of its synthesis[J]. *Journal of Hazardous Materials*,2009,164: 1051-1058.
- [21] 徐抗震,左现刚,宋纪蓉,等. K(FOX-7)·H₂O 的合成、晶体结构和热行为[J]. *高等学校化学学报*,2010,31(4): 638-643.
XU Kang-zhen, ZUO Xian-gang, SONG Ji-rong, et al. The synthesis, molecular structure and thermal behavior of K(FOX-7)·H₂O[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2010, 31(4): 638-643.
- [22] Luo J A, Xu K Z, Wang M, et al. Syntheses and thermal behaviors of Rb(FOX-7)·H₂O and Cs(FOX-7)·H₂O[J]. *Bulletin of the Korean Chemistry Society*,2010,31(10): 2867-2872.
- [23] Xu K Z, Chang C R, Song J R, et al. Preparation, crystal structure and theoretical calculation of G(FOX-7)[J]. *Chinese Journal of Chemistry*,2008,26: 495-499.
- [24] Garg S, Gao H X, Joo Y H, et al. Taming of the silver FOX[J]. *Journal of American Chemical Society*,2010,132: 8888-8890.
- [25] Garg S, Gao H X, Parrish D A, et al. FOX-7-trapped by copper and amines[J]. *Inorganic Chemistry*,2011,50: 390-395.
- [26] Xu K Z, Wang F, Ren X L, et al. Structural characterization and thermal behavior of 1-amino-1-methylamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Chinese Journal of Chemistry*,2010,28: 583-588
- [27] Xu K Z, Zhao F Q, Wang F, et al. Structural characterization and thermal properties of 1-amino-1-ethylamino-2,2-dinitroethylene[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*,2010,23(3): 335-341.
- [28] 常春然,徐抗震,宋纪蓉,等. 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯(AHDNE)的合成、晶体结构和理论计算[J]. *化学学报*,2008,66(12): 1399-1404.
CHANG Chun-ran, XU Kang-zhen, SONG Ji-rong, et al. Preparation, crystal structure and theoretical calculation of 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethene[J]. *Acta Chimica Sinica*,2008,66(12): 1399-1404.
- [29] Herve G, Jacob G, Latypov N. The reactivity of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene(FOX-7)[J]. *Tetrahedron*, 2005, 61: 6743-6748.
- [30] Bellamy J. FOX-7(1,1-Diamino-2,2-dinitroethene)[J]. *Struct Bond*,2007,125: 1-33.
- [31] 余剑楠,徐抗震,张航,等. 5-(二硝基亚甲基)-四唑(DNMT)的合成、晶体结构和热行为研究[J]. *化学学报*,2009,67(23): 2645-2649.
SHE Jian-nan, XU Kang-zhen, ZHANG Hang, et al. The synthesis, molecular structure and thermal behavior of DNMT[J]. *Acta Chimica Sinica*,2009,67(23): 2645-2649.
- [32] Xu K Z, Song J R, Yang X, et al. Molecular structure, theoretical calculation and thermal behavior of 2-(1,1-dinitromethylene)-1,3-diazepentane[J]. *Journal of Molecular Structure*,2008,891: 340-345.
- [33] Xu K Z, Chen Y S, Wang M, et al. Synthesis and thermal behavior of 4,5-dihydroxyl-2-(dinitromethylene)-imidazolidine(DDNI)[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 105: 293-300.
- [34] Sizova E V, Sizov V V, Tselinskii I V. 1,1,2,2-Tetraaminoethane derivatives: III. Condensation of 2-(dinitromethylene)imidazolidine-4,5-diol with nitrogen-containing nucleophiles[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*,2007,43(8): 1232-1237.
- [35] Herve G, Jacob G. Novel illustrations of the specific reactivity of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene(DADNE) leading to new unexpected compounds[J]. *Tetrahedron*,2007,63: 953-959.
- [36] Contini A, Bellamy A J, Andrews M. On the reaction of NTO(3-nitro-1,2,4-triazol-5-one) and FOX-7(1,1-diamino-2,2-dinitroethene) with alkyl isocyanates[J]. *Abstracts of the 12th Seminar on New Trends in Research of Energetic Materials*,2009: 49.
- [37] Herve G. Derivatives of 1,1-diamino-2,2-dinitroethene(DADNE) and specific reactivity understanding[J]. *Propellants Explos Pyrotech*,2009,34: 444-451.
- [38] Zhang C Y, Shu Y J, Zhao X D, et al. Computational investigation on HEDM of azoic and azoxy derivatives of DAF, FOX-7, TATB, ANPZ and LLM-105[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*,2005,728: 129-134.

A Review on Reactivity of 1,1-Diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7)

CHEN Yong-shun¹, XU Kang-zhen¹, WANG Min¹, HUANG Jie¹, MA Hai-xia¹, SONG Ji-rong¹, ZHAO Feng-qi²

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: Based on the special "push-pull" nitro-enamine of the novel energetic material 1,1-diamino-2,2-dinitroethene(FOX-7), the reported chemical reactions of FOX-7 were summarized, including acid-base reaction, coordination reaction, nucleophilic substitution reaction of amino group, acyl reaction, oxidation reaction, reduction reaction, hydrolysis reaction, electrophilic addition reaction and azidine reaction. Reactivity of C-C double bond, amino group and nitro group of FOX-7 was analyzed, and reaction routes and mechanisms were also discussed.

Key words: applied chemistry; 1,1-diamino-2,2-dinitroethene (FOX-7); nitro-enamine; organic synthesis; reaction mechanism

CLC number: TJ55; O62; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.029