

文章编号: 1006-9941(2015)02-0106-07

# 四氮杂大环含能化合物(TFFA)合成、表征与量子化学研究

王锡杰, 廉鹏, 王伯周, 毕福强, 周彦水, 宁艳利

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以 3,4-双(3'-氨基咪唑-4'-基)咪唑氧化咪唑(DATF)和三氯异氰尿酸为原料,通过氧化反应得到大环含能化合物四咪唑并[3,4-c:3'',4''-g:3''',4''-k:3''''',4''''-o]双氧化咪唑并[3',4'-c:3''''',4''''-m] [1,2,9,10]四氮杂环十六辛烯(TFFA),产率为 52.3%。采用核磁共振、红外光谱、质谱和元素分析等表征了结构,并探讨了三氯异氰尿酸氧化 DATF 的反应机理。利用差示扫描量热法(DSC)、热重-微商热重法(TG-DTG)等研究了 TFFA 的热行为,分解峰温为 215.2 °C,表明其热稳定性较好。运用 B3LYP 方法,在 6-31G(d,p)基组水平上对 TFFA 的结构进行了优化,在振动分析的基础上得到了温度对热力学性能影响的关系式;通过 Kamlet-Jacobs 公式计算并预估了 TFFA 的物化与爆轰性能,其密度 1.86 g·cm<sup>-3</sup>、生成焓 1905 kJ·mol<sup>-1</sup>、爆速 8775 m·s<sup>-1</sup>、爆压 38.92 GPa 和爆热 7015 kJ·kg<sup>-1</sup>。

**关键词:** 大环; 含能化合物; TFFA; 合成; 表征

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.001

## 1 引言

咪唑是构建高能量密度化合物的有效单元<sup>[1]</sup>,目前已合成出来的含能咪唑衍生物有几十种<sup>[2-4]</sup>,其中性能较为突出的化合物是集咪唑、氧化咪唑环于一体的高能化合物 3,4-双(3'-硝基咪唑-4'-基)咪唑氧化咪唑(DNTF)。目前以咪唑、氧化咪唑环于一体为基础结构引入偶氮基团合成新型大环含能材料,期望获得结构新颖、性能优异的新型含能化合物已成为含能材料研究领域的热点之一。2012 年俄罗斯报道了一种十六环咪唑偶氮化合物<sup>[5]</sup>——四咪唑并[3,4-c:3'',4''-g:3''',4''-k:3''''',4''''-o]双氧化咪唑并[3',4'-c:3''''',4''''-m] [1,2,9,10]四氮杂环十六辛烯(TFFA),熔点 116 ~ 118 °C,理论密度 1.86 g·cm<sup>-3</sup>,生成焓 1905 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速 8775 m·s<sup>-1</sup>,爆压 38.92 GPa,爆热为 7015 kJ·kg<sup>-1</sup>。TFFA 具有熔点低、能量密度较高、生成焓高、无氢高氮的特点,综合性能优异,有望作为熔铸炸药中的液相载体,也可作为固体推进剂氧化剂组分。

本研究参考文献[5],以 3,4-双(4'-氨基咪唑-3'-基)

氧化咪唑(DATF)为原料,经三氯异氰尿酸氧化合成了 TFFA,并采用红外光谱、核磁共振、质谱和元素分析表征了结构;针对文献[5]采用柱层析色谱柱分离法纯化 TFFA 产品时存在的操作复杂、污染较大的问题,本研究改进了纯化方法,采用有机溶剂乙腈、二氯甲烷与丙酮纯化 TFFA 产品;探讨了三氯异氰尿酸氧化 DATF 的反应机理,推测了反应的微观过程,指导合成研究;利用 DSC、TG-DTG 法研究了 TFFA 的热性能。运用 Gaussian09 程序的 B3LYP 方法,在 6-31G(d,p)基组水平上对 TFFA 的结构进行了优化,得到了稳定的几何构型,在振动分析的基础上求得体系在不同温度下的热力学性质,得到了温度对热力学性能影响的关系式;利用量子化学、VLW 等方法,获得了 TFFA 的物化与爆轰性能,为应用研究提供基础数据。

## 2 实验部分

### 2.1 仪器与试剂

德国 Bruker 公司 TENSOR 27 型傅里叶变换红外光谱仪;德国 Elementar 公司 Vario EL III 型自动微量有机元素分析仪;瑞士 Bruker 公司 AV 500 型(500MHz)超导核磁共振波谱仪;日本岛津 GC-MS-QP 2010 Plus 型质谱仪;北京泰克公司 X-6 熔点测定仪;日本岛津 GC-2010 型高效液相色谱仪;德国 Netzsch 公司

收稿日期: 2013-11-07; 修回日期: 2014-05-16

基金项目: 国防基础科研项目(B0920110051)

作者简介: 王锡杰(1975-),女,副研,主要从事含能材料研究。

e-mail: wxj599@126.com

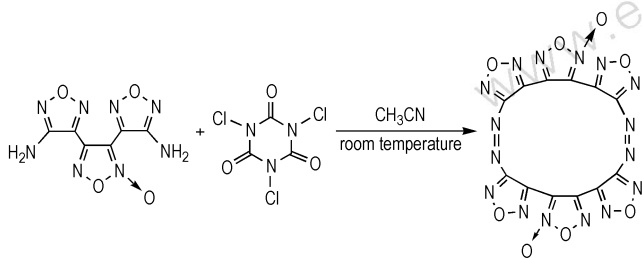
DSC-204 HP 高压差示扫描量热仪(DSC); 美国 TA 公司 2950 型热重-微商热重仪(TG-DTG)。

DATF 为自制<sup>[6-8]</sup>; 乙腈, 二氯甲烷, 丙酮, 均为分析纯, 西陇化工股份有限公司; 三氯异氰尿酸, 分析纯, 常州格信化工有限公司。

## 2.2 实验过程

### 2.2.1 合成路线

以 3,4-双(4'-氨基呋咱-3'-基)氧化呋咱(DATF)为原料, 经三氯异氰尿酸氧化合成了 TFFA。合成路线见 Scheme 1:



Scheme 1 Synthetic route of TFFA

### 2.2.2 TFFA 的合成

室温下将 5.04 g (20 mmol) DATF 加入到 200 mL 乙腈中, 然后分批加入 8.36 g (36 mmol) 三氯异氰尿酸, 室温反应 2 h, 过滤, 用乙腈洗涤后得到黄色固体; 加入二氯甲烷溶解, 过滤, 蒸干有机溶剂, 然后再用丙酮溶解, 过滤、蒸干溶剂得黄色粉末 2.6 g, 收率为 52.3%, 纯度 98.29% (高效液相色谱 (HPLC) 法, 结果见图 1), *m. p.*: 116 ~ 118 °C。<sup>13</sup>C NMR (Acetone-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz),  $\delta$ : 103.821, 131.620, 133.711, 143.234, 160.296, 160.400; IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 1649, 1605, 1578, 1550, 1513, 1422, 1126, 1046, 1029, 999, 968, 891, 804; MS *m/z* (%): 248 (13), 30 (100); Anal. calcd. for C<sub>12</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub>: C 29.03, N 45.16; found C 28.82, N 44.73。

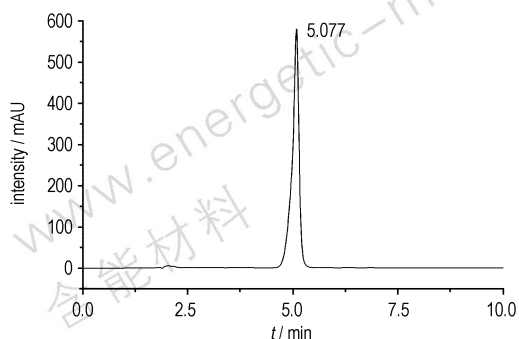


图 1 TFFA 高效液相色谱图

Fig. 1 High performance liquid chromatography (HPLC) spectrum of TFFA

### 2.2.3 TFFA 热分析实验

差示扫描量热仪(DSC)操作条件: 试样量 1.120 mg, 试样皿为铝盘, 气氛为流动氮气, 流速为 50.0 mL · min<sup>-1</sup>, 压力为 0.1 MPa, 采用 10.0 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速率从室温升至 400 °C。

热重-微商热重仪(TG-DTG)操作条件: 试样量 0.880 mg, 试样皿为铝盘, 气氛为流动氮气, 流速为 100.0 mL · min<sup>-1</sup>, 采用 10.0 °C · min<sup>-1</sup> 的升温速率从室温升至 300 °C。

## 3 结果与讨论

### 3.1 DATF 氧化合成 TFFA 的反应机理探讨

DATF 氨基氮原子有 1 对孤对电子, 具有亲核性, 进攻三氯异氰尿酸的 Cl 原子, 生成氮鎓离子结构的中间体 I; 随后 1 分子中间体 I 的氮鎓离子被另 1 分子中间体 I 的氨基氮原子亲核进攻, 脱去 HCl 得到大环中间体 II; 中间体 II 进攻三氯异氰尿酸的 Cl 原子, 最终生成双氮鎓离子结构中间体 IV, 然后发生分子内亲核反应, 脱去 HCl 生成 TFFA。推测其反应机理如 Scheme 2 所示。目前尚未进行实验验证, 但根据文献[5]氧化剂与 DATF 的投料比计算, 可知反应中存在二氯异氰尿酸。

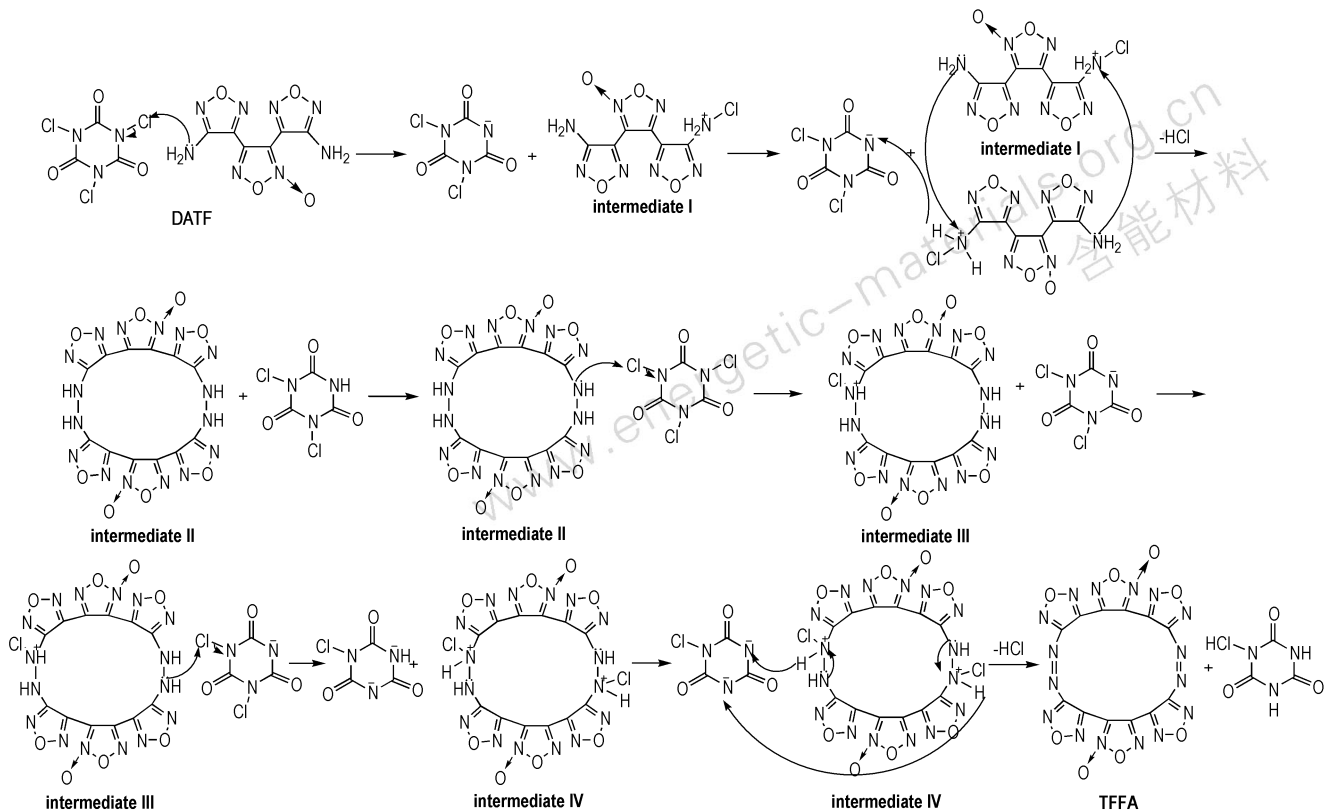
### 3.2 谱学解析

#### 3.2.1 红外光谱分析

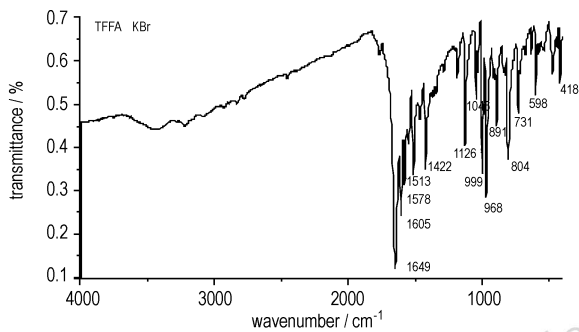
图 2 为 TFFA 的红外光谱图。由图 2 可知, TFFA 主要有以下几个强吸收峰: 1649, 1605 cm<sup>-1</sup> 属于氧化呋咱环上 N—O 键的伸缩振动, 表明分子结构中存在氧化呋咱环; 1578 cm<sup>-1</sup> 属于呋咱环上的 C—N 键的非对称伸缩振动, 1422 cm<sup>-1</sup> 属于呋咱环上的 C—N 键的对称伸缩振动以及伸缩振动引起的环的弯曲振动, 1126 cm<sup>-1</sup> 属于呋咱环上 C—C 键的面内弯曲振动或剪切振动, 1046 cm<sup>-1</sup> 属于呋咱环上 N—O 键的面内弯曲振动, 表明分子结构中存在呋咱环; 804 cm<sup>-1</sup> 属于偶氮基的面内弯曲振动。

#### 3.2.2 TFFA 质谱及裂解机理

图 3 为 TFFA 的有机质谱图, 质量数最大的离子峰为 *m/z* 248, 与 TFFA 分子量的一半相符, 这是由于 TFFA 的分子量大且结构对称, 在电子轰击源的轰击下, 不易得到分子离子峰, 可能在呋咱环与偶氮连接处裂解, 产生与 TFFA 分子量一半符合的碎片离子峰。TFFA 分子量为偶数, 大部分碎片峰的 *m/z* 值也为偶数, 判断该化合物含有偶数个氮原子, 与分子中含有偶数个氮原子一致。根据谱图中低质量区的碎片 *m/z* 30, *m/z* 54 等可判断该试样结构中有呋咱环。通过碎片峰 *m/z* 232 与质量数最大离子峰 248 相差 16u, 证明结构中有氧化呋咱环。

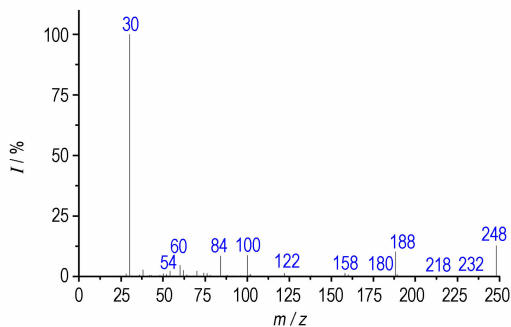


**Scheme 2** Oxidation reaction mechanism of DATF



**图 2** TFFA 红外图光谱

**Fig. 2** IR spectrum of TFFA

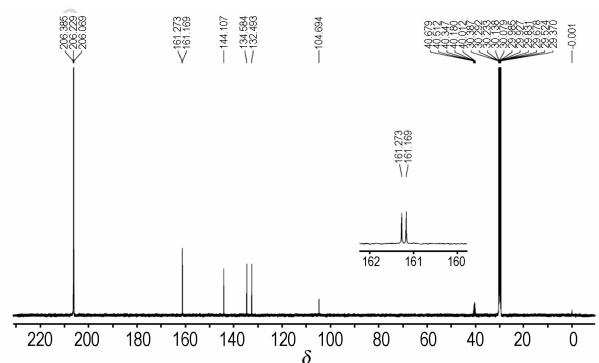


**图 3** TFFA 质谱图

**Fig. 3** Mass spectrum of TFFA

### 3.2.3 核磁共振分析

图 4 为 TFFA 的  $^{13}\text{C}$  NMR 图谱, 由图 4 可知, TFFA 有 6 个峰, 分别为  $\delta_{\text{c}}$  103.821、 $\delta_{\text{c}}$  131.620、 $\delta_{\text{c}}$  133.711、 $\delta_{\text{c}}$  143.234、 $\delta_{\text{c}}$  160.296、 $\delta_{\text{c}}$  160.400, 其碳原子数及化学位移值与预定分子一致。



**图 4** TFFA 的  $^{13}\text{C}$  NMR

**Fig. 4**  $^{13}\text{C}$  NMR spectrum of TFFA

### 3.3 TFFA 的热行为

常压 (0.1 MPa) 下 TFFA 的 DSC 曲线 (升温速率  $\beta = 10\text{ }^{\circ}\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ) 如图 5 所示。由图 5 可见, TFFA 有一个吸热峰和两个放热峰。吸热峰峰型尖锐, 峰值温

度为 115.8 °C,与 TFFA 熔点为 116 ~ 118 °C 相吻合,表明样品经历吸热熔融为相变过程;两个放热峰峰型较宽,峰值温度分别为 215.2, 293.8 °C,峰型温度跨度较大,说明样品熔融为液体后气化解。

常压下 TFFA 的 TG-DTG 曲线见图 6。从图 6 中可知, TFFA 受热第一阶段的质量损失大约为 10.40%,可能是 TFFA 在升温熔融过程中的升华和发生“局部化学反应”<sup>[9]</sup>直接分解造成的;第二阶段质量损失大约为 74.41%,应为升温的过程中在自加热和自催化作用下样品较快分解的结果。当温度达到 246.30 °C 分解基本完成,剩余残渣左右 15.19%。

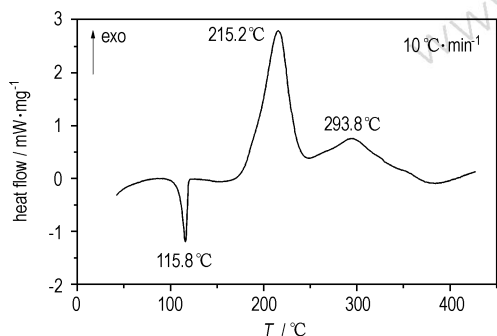


图 5 TFFA 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC curve of TFFA

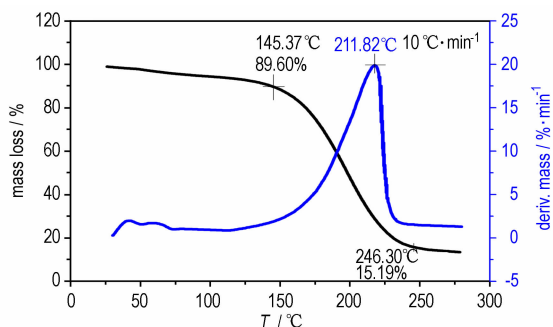


图 6 TFFA 的 TG-DTG 曲线

Fig. 6 TG-DTG curves of TFFA

## 4 量子化学计算

### 4.1 计算方法和原理

由于 B3LYP 法较充分考虑电子相关,保持了从头算法等诸多优点,又较节省机时,且在 6-31G(d,p) 水平上求出的分子结构和性能接近于实验值,在含能材料领域已有广泛应用<sup>[10-12]</sup>,本研究用 Gaussian09<sup>[13]</sup>程序,对 TFFA 作 DFT-B3LYP/6-31G(d,p) 几何全优化计算,求得势能面上极小值,振动分析无虚频,进一步得到振动频率、IR 谱及 273 ~ 1000 K 范围内的热力

学性质。

## 4.2 结果与讨论

### 4.2.1 几何构型

TFFA 在几何优化后的构型及原子编号见图 7,键长、键角、二面角数据见表 1,对几何优化后的构型进行振动频率计算,计算所得频率均为正值,表明所得构型为势能面上极小点,即相对稳定结构。

从图 7 和表 1 可以看出:从偶氮基上四个氮原子组成的十六大环平面上看,TFFA 的整个大环形成一个船型构型,两个氧化咪唑环分别处于船头位置,两个咪唑环处于船底位置,而另两个咪唑环则位于船底平面以下;从侧面看,两个氧化三咪唑近似重合(见图 8),这种结构使分子堆积更加紧密,结构更加稳定,从而表现出 TFFA 具有较高的密度。且环上的 C—C 和 C—N 键长(1.305 ~ 1.439 Å)比标准的双键(1.22 Å)长,比标准的单键(1.46 Å)短,趋于平均化,所以每个咪唑环上形成一个小的共轭体系,增加了分子的稳定性。

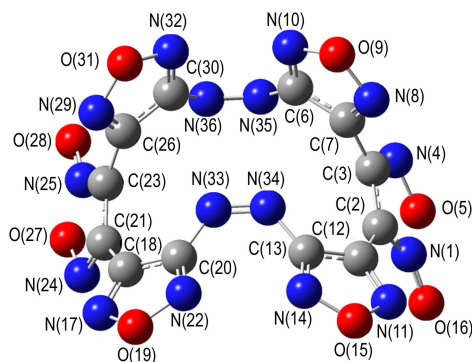


图 7 B3LYP/6-31G(d,p) 优化后的 TFFA 正面结构

Fig. 7 The frontal geometric configuration of TFFA optimized at B3LYP/6-31G(d,p) level

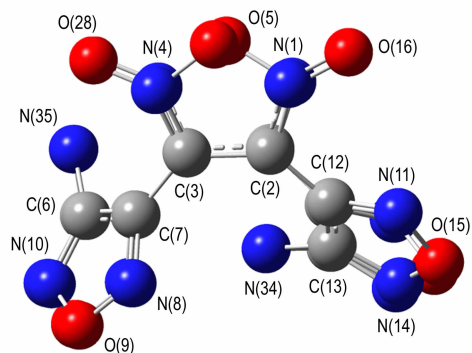


图 8 B3LYP/6-31G(d,p) 优化后的 TFFA 侧面结构

Fig. 8 The side geometric configuration of TFFA optimized at B3LYP/6-31G(d,p) level

表 1 B3LYP/6-31G(d,p) 优化后的 TFFA 几何参数

Table 1 The geometric parameters of TFFA optimized at B3LYP/6-31G(d,p) level

bond	length/Å	bond	angle/(°)	bond	dihedral angle/(°)
N(1)—C(2)	1.345	N(1)—C(2)—C(3)	106.529	N(1)—C(2)—C(3)—N(4)	0.499
N(1)—O(5)	1.464	C(2)—C(3)—N(4)	111.385	O(5)—N(4)—C(3)—C(2)	0.207
C(2)—C(3)	1.429	C(3)—N(4)—O(5)	107.613	O(5)—N(1)—C(2)—C(3)	-0.925
C(3)—N(4)	1.310	N(1)—O(5)—N(4)	108.625	C(3)—N(4)—O(5)—N(1)	-0.786
N(4)—O(5)	1.355	C(2)—C(3)—C(7)	128.708	C(2)—C(3)—C(7)—C(6)	-114.076
C(3)—C(7)	1.472	C(6)—C(7)—N(8)	108.542	C(2)—C(3)—C(7)—N(8)	64.626
C(6)—C(7)	1.438	C(7)—N(8)—O(9)	105.478	C(3)—C(7)—N(8)—O(9)	178.986
C(7)—N(8)	1.305	N(8)—O(9)—N(10)	112.065	C(6)—C(7)—N(8)—O(9)	-2.062
N(8)—O(9)	1.372	N(10)—C(6)—N(35)	128.402	C(7)—N(8)—O(9)—N(10)	1.627
C(2)—C(12)	1.452	C(7)—C(6)—N(35)	122.730	N(8)—O(9)—N(10)—C(6)	-0.431
C(6)—N(10)	1.312	C(6)—N(35)—N(36)	124.966	O(9)—N(10)—C(6)—N(35)	-174.925
O(9)—N(10)	1.367	O(5)—N(1)—O(16)	118.767	C(2)—C(12)—C(13)—N(14)	176.668
C(6)—N(35)	1.410	C(2)—C(12)—C(13)	128.298	C(12)—C(13)—N(14)—O(15)	-0.809
C(12)—C(13)	1.443	C(12)—C(13)—N(14)	108.927	C(13)—N(14)—O(15)—N(11)	-0.532
N(11)—C(12)	1.311	C(13)—N(14)—O(15)	105.081	N(14)—O(15)—N(11)—C(12)	1.747
C(13)—N(14)	1.314	C(12)—N(11)—O(15)	105.339	C(3)—C(2)—N(1)—O(16)	-179.686
N(11)—O(15)	1.375	N(11)—O(15)—N(14)	112.560		
N(14)—O(15)	1.360	C(13)—N(34)—N(33)	126.981		
C(13)—N(34)	1.400				
N(33)—N(34)	1.253				

#### 4.2.2 原子电荷

TFFA 部分原子的净电荷列于表 2 (只给出对称轴一侧的数据)。由表 2 和图 7 可以看出: 呋咱环上与偶氮基相连的 C(6)、C(13) 原子带有较多的正电荷, 这是由于偶氮基的吸电子作用和 N 原子的较强电负性所致, 氧化呋咱上靠近配位氧一端的 C(2) 原子相比远离配位氧的 C(3) 原子所带正电荷更多, 这是由于配位氧较强的电负性所致。

表 2 TFFA 的原子电荷

Table 2 Atomic charges of TFFA		hartree	
atom	charge	atom	charge
N(1)	0.259	C(2)	0.341
C(3)	0.213	N(4)	-0.147
O(5)	-0.214	C(6)	0.455
C(7)	0.270	N(8)	-0.167
O(9)	-0.184	N(10)	-0.125
N(11)	-0.173	C(12)	0.293
C(13)	0.459	N(14)	-0.118
O(15)	-0.174	O(16)	-0.410
N(34)	-0.309	N(35)	-0.263

#### 4.2.3 计算红外光谱

TFFA 红外光谱计算结果 (经过校正, 校正系数为 0.96) 见图 9。由图 9 可见, TFFA 主要有以下几个强吸

收峰: 1662, 1654  $\text{cm}^{-1}$  属于氧化呋咱环上 N—O 键的伸缩振动; 1571  $\text{cm}^{-1}$  属于呋咱环上的 C—N 键的非对称伸缩振动和连接呋咱环的 C—C 键之间的伸缩振动以及伸缩振动引起的环的弯曲振动; 1461  $\text{cm}^{-1}$  属于呋咱环上的 C—N 键的对称伸缩振动以及伸缩振动引起的环的弯曲振动; 1329  $\text{cm}^{-1}$  属于呋咱环上 C—C 键的伸缩振动; 1157, 1124  $\text{cm}^{-1}$  属于呋咱环上 C—N 键、C—C 键的面内弯曲振动或剪切振动; 1032, 1026  $\text{cm}^{-1}$  属于呋咱环上 N—O 键的面内弯曲振动或剪切振动; 821  $\text{cm}^{-1}$  属于偶氮基的面内弯曲振动。

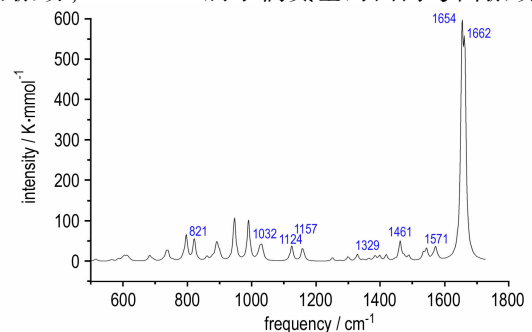


图 9 TFFA 的计算红外光谱 (校正系数 0.96)

Fig. 9 The calculated IR spectrum of TFFA with correction coefficient of 0.96

#### 4.2.4 热力学性质

TFFA 经 B3LYP/6-31G(d,p) 几何优化后求得的

273 ~ 1000 K 温度范围的标准热力学函数与温度关系曲线见图 10。

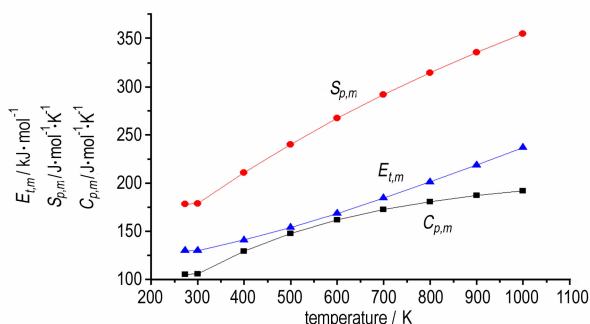


图 10 TFFA 热力学性质与温度关系

Fig. 10 Relationships between thermodynamics properties of TFFA and temperature

从图 10 可以看出,所有热力学函数值在 273 ~ 1000 K 范围内均随温度的升高而增加,这是由于在高温时振动加剧所致。对 TFFA 不同温度下的热力学性质与温度进行关联,得到 273 ~ 1000 K 温度范围内的热能 ( $E_{t,m}^{\theta}$ )、热容 ( $C_{p,m}^{\theta}$ )、熵 ( $S_{p,m}^{\theta}$ ) 与温度 ( $T$ ) 关系分别为:

$$E_{t,m}^{\theta} = 0.00007 T^2 + 0.065 T + 104.80 \quad (1)$$

$$C_{p,m}^{\theta} = -0.0003 T^2 + 0.302 T + 22.52 \quad (2)$$

$$S_{p,m}^{\theta} = -0.00008 T^2 + 0.356 T + 82.79 \quad (3)$$

相关系数分别为 0.9999, 0.9995 和 0.9999。另外,还可以得出  $dC_{p,m}^{\theta}/dT = 0.302 - 0.0003 T$ , 显然,在 273 ~ 1000 K 范围内温度越高,  $C_{p,m}^{\theta}$  随温度的变化越来越慢; 当  $T > 1006.67$  K 时,  $dC_{p,m}^{\theta}/dT < 0$ ,  $C_{p,m}^{\theta}$  会随温度的升高而减小。上述各表达式和热力学量有助于深入研究 TFFA 的其它热力学性质及进一步研究爆炸性质有帮助。

#### 4.2.5 密度与生成焓

在 B3LYP/6-31G(d,p) 基础上,采用 Monte-Carlo 法<sup>[14]</sup>进行指定增加点密度的高精度分子体积计算,然后采用公式  $\rho = M/V$  计算得 TFFA 的密度为  $1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

采用 Politzer 等<sup>[15]</sup>推导的利用分子表面积和分子表面静电势计算固态物质升华焓,进而求得固相生成焓的方法(如式 4 ~ 式 7 所示)计算得到化合物固相标准摩尔生成焓。其中,标准气相摩尔生成焓、分子表面静电势均通过 B3LYP/6-31G(d,p) 计算得到。

$$\sigma_{\text{tot}}^2 = \sigma_+^2 + \sigma_-^2 = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m [V^+(r_i) - \bar{V}_s^+]^2 + \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n [V^-(r_j) - \bar{V}_s^-]^2 \quad (4)$$

$$v = \frac{\sigma_+^2 \sigma_-^2}{[\sigma_{\text{tot}}^2]^2} \quad (5)$$

$$\Delta H_{\text{sub}}(298 \text{ K}, \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}) = 0.000475 A^2 +$$

$$2.1194 (v \sigma_{\text{tot}}^2) 0.5 - 2.25 \quad (6)$$

$$\Delta H_f(\text{solid}, 298 \text{ K}) = \Delta H_f(\text{gas}, 298 \text{ K}) - \Delta H_{\text{sub}}(298 \text{ K}) \quad (7)$$

式中,  $V^+(r_i)$  和  $V^-(r_j)$  分别表示分子表面任意一点静电势的正值和负值,  $\bar{V}_s^+$  和  $\bar{V}_s^-$  分别表示它们的平均值, 即式 8 和式 9,  $A$  表示分子表面积,  $\text{\AA}^2$ 。

$$\bar{V}_s^+ = \frac{1}{m} \sum_{i=1}^m V^+(r_i) \quad (8)$$

$$\bar{V}_s^- = \frac{1}{n} \sum_{j=1}^n V^-(r_j) \quad (9)$$

经计算得 TFFA 生成焓为  $1905 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

#### 4.2.6 爆轰性能

采用 Kamlet-Jacobs 公式<sup>[16]</sup>公式计算 TFFA 的爆速、爆压和爆热。对于  $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$  炸药,其爆速和爆压可以用下述公式计算:

$$D = 1.01 (N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.30 \rho_0) \quad (10)$$

$$p = 1.558 \rho_0 N \bar{M}^{1/2} Q^{1/2} \quad (11)$$

由于 TFFA 满足  $b/2 \leq c \leq 2a + b/2$ , 因此上式中:

$$N = (b + 2c + 2d) / 4M \quad (12)$$

$$\bar{M} = (56d + 88c - 8b) / (b + 2c + 2d) \quad (13)$$

$$Q = \frac{28.9b + 94.05(c/2 - b/4) + 0.239 \Delta_f H_m}{M} \quad (14)$$

式中,  $D$  为爆速,  $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$ ;  $p$  为爆压,  $\text{GPa}$ ;  $Q$  为爆热,  $\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ ;  $\rho_0$  为炸药装药密度,  $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ;  $M$  为炸药分子量;  $\Delta_f H_m$  为炸药标准摩尔生成焓,  $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

经计算得 TFFA 的爆速为  $8775 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压为  $38.92 \text{ GPa}$ , 爆热为  $7015 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

## 5 结论

(1) 以 DATF 和三氯异氰脲酸为原料,通过氧化反应获得新型含能化合物 TFFA,改进纯化方法,使其纯度达 98.29%,并采用核磁共振、红外、质谱以及元素分析等表征了结构。

(2) 探讨了以三氯异氰脲酸为氧化剂氧化 DATF 的反应机理,推测了反应的微观过程;利用 DSC、TG-DTG 等研究了 TFFA 的热行为,其热分解峰温为  $215.2 \text{ } ^\circ\text{C}$ ,表明热稳定性较好。

(3) 量子化学计算表明:TFFA 的整个大环形成一个船式构型,偶氮基的吸电子作用和 N 原子的较强电负性,使得咪唑环上与偶氮基相连的 C(6)、C(13) 原子带有较多的正电荷,从而增加了整个分子的稳定

性。计算了 TFFA 的爆轰性能, 其密度  $1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 生成焓  $1905 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 爆速  $8775 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆压  $38.92 \text{ GPa}$ , 爆热为  $7015 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

#### 参考文献:

- [1] Coburn M D. Picrylamino-substituted heterocycles[J]. *J Heterocycl Chem*, 1968, 5: 83-87.
- [2] Sheremeteev A B, Kulagina V O. Furazan derivatives: High energetic materials from diaminofurazan [C] // 22th International Pyrotechnics Seminar Colorado: International Pyrotechnics Society, 1996, 377-378.
- [3] 李加荣. 呋唑系列含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 1998, 21(3): 56-59.  
LI Jia-rong. Research development of furazan energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1998, 21(3): 56-59.
- [4] 霍欢, 王伯周, 王锡杰, 等. 呋唑含能化合物的合成及其衍生物反应研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(3): 15-22.  
HUO Huan, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Research progress in synthesis of furazan energetic compounds and reaction of their derivatives[J]. *Chemical propellants & polymeric materials*, 2013, 11(3): 15-22.
- [5] David E C, Damon AP. The synthesis and characterization of a new furazan heterocyclic system[J]. *Syn letter*, 2012, 23: 2126-2128.
- [6] 周彦水, 王伯周, 李建康, 等. 3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)氧化呋唑合成、表征与性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1673-1680.  
ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang, et al. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4-bis(4'-nitrofurazano-3'-yl)furoxan[J]. *Acta Chim Sinica*, 2011, 69(14): 1673-1680.
- [7] 胡焕性, 张志忠, 王亲会, 等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋唑基氧化呋唑的性能及应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 155-158.  
HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, WANG Qin-hui, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(2): 155-158.
- [8] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3,4-双(4'-氨基呋唑-3')氧化呋唑的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 54-56.  
ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, HUANG Xin-ping, et al. Synthesis and properties of 3,4-bis(4'-aminofurazano-3')furoxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 54-56.
- [9] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.  
LIU Zi-ru. Thermal Analyses for Energetic Materials[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2008.
- [10] 来蔚鹏, 廉鹏, 王伯周, 等. 二硝基吡唑并吡唑性能的量子化学研究[J]. 计算机与应用化学, 2007, 24(8): 1025-1028.  
LAI Wei-peng, LIAN Peng, WANG Bo-zhou, et al. Study of the properties of 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazoles by quantum chemistry[J]. *Computers and Applied Chemistry*, 2007, 24(8): 1025-1028.
- [11] 梁晓琴. 四唑衍生物结构及性质的理论研究[J]. 四川师范大学学报(自然科学版), 2008, 31(2): 219-223.  
LIANG Xiao-qin. Theoretical study on geometries and properties of tetrazole derivatives[J]. *Journal of Sichuan Normal University (Natural Science)*, 2008, 31(2): 219-223.
- [12] 马海霞, 肖鹤鸣, 宋纪蓉, 等. 1,2,4-三唑-5-酮结构和性质的理论研究[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 166-168.  
MA Hai-xia, XIAO He-ming, SONG Ji-rong, et al. Theoretical study on the structure and properties of 1,2,4-triazol-5-one[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 166-168.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 [CP], Gaussian, Inc, Wallingford CT, 2009.
- [14] Ming W W, kenneth B W, Michael J F. Ab initio calculation of molar volumes: comparison with experiment and use in solvation models[J]. *J Computer Chem*, 1995, 16(3): 385-394.
- [15] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation[J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 923-928.
- [16] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. A simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23-35.

## Synthesis, Characterization and Quantum Chemistry Study of an Energetic Tetraaza Macrocylic Compound (TFFA)

WANG Xi-jie, LIAN Peng, WANG Bo-zhou, BI Fu-qiang, ZHOU Yan-shui, NING Yan-li

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** An energetic tetraaza macrocylic compound, tetrafurazano[3,4-c:3'',4''-g:3''',4'''-k:3''''',4'''''-o] furoxano[3',4'-c:3''''',4'''''-m][1,2,9,10]tetraazacyclohexadecyloctylene (TFFA) was synthesized by oxidation reaction from 3,4-bis(4'-aminofurazano-3'-yl)furoxan (DATF) and trichloroisocyanuric acid as starting materials with a yield of 52.3%. Its structure was characterized by  $^1\text{H}$  NMR,  $^{13}\text{C}$  NMR, FT-IR, MS and elemental analysis. The reaction mechanism of DATF oxidation by trichloroisocyanuric acid was preliminarily discussed. The thermal behavior of TFFA was studied by DSC and TG-DTG. The structure of TFFA was optimized by B3LYP method with 6-31G\*\* basis set. On the basis of vibrational analysis, the relationship between the thermodynamics properties and temperatures was obtained. The detonation properties of TFFA were predicted by Kamlet-Jacobs formula. Results show that thermal decomposition peak temperature of TFFA is at  $215.2 \text{ }^\circ\text{C}$ , which demonstrates that TFFA possesses good thermal stability and the density, detonation velocity, detonation pressure and explosion heat are  $1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $8775 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $38.92 \text{ GPa}$  and  $7015 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ , respectively.

**Key words:** energetic macrocylic compound; tetrafurazano[3,4-c:3'',4''-g:3''',4'''-k:3''''',4'''''-o] furoxano[3',4'-c:3''''',4'''''-m][1,2,9,10]tetraazacyclohexadecyloctylene (TFFA); synthesis; characterization

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.02.001