

文章编号: 1006-9941(2015)11-1089-06

双咪唑并[3,4-b:3',4'-f]氧化咪唑并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯及衍生物的合成和表征

夏成波, 郑春梅, 张涛, 胥立文, 魏文杰, 王风云, 雷武, 夏明珠

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要:以3,4-双(4'-硝基咪唑-3'-基)氧化咪唑(BNFF)为原料,合成9种不同取代基的双咪唑并[3,4-b:3',4'-f]氧化咪唑并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(**a**~**i**),探究了成环反应的SN₂机理,并采用核磁、红外、质谱等对其进行了表征。将7-(2-氨基-1-乙基)-双咪唑并[3,4-b':4'-f]氧化咪唑并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(**c**)与2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基-3-氨基氯苯反应合成出两种未见文献报道的化合物,*N*-(2',4'-二硝基苯基)-和*N*-(3'-氨基-2',4',6'-三硝基苯基)-7-(2-氨基-1-乙基)-双咪唑并[3,4-b':4'-f]氧化咪唑并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(**j**和**k**),通过差示扫描量热法研究这两种物质的热性能,结果表明,化合物**j**的第1、2阶段热分解放热峰分别为258.03℃和329.92℃,化合物**k**的第1、2阶段放热峰分别为275.35℃和360.24℃,表明多硝基苯基的引入可提高含能化合物的热稳定性。理论预测了其爆轰性能:**j**的理论密度、爆速、爆压分别为1.68 g·cm⁻³、6945 m·s⁻¹、21 GPa,**k**为1.74 g·cm⁻³、6438 m·s⁻¹、18 GPa。

关键词: 含能材料; 咪唑; 氧化咪唑; 氮杂环庚三烯; 热稳定性

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.010

1 引言

高能量密度材料(HEDMs)可用于推进剂、炸药和火工品三大领域,是国内外学者研究的热点^[1-2]。组成HEDMs的结构单元主要是指氮含量相对较高的氮杂环含能化合物^[3-4],如咪唑类含能化合物^[5-6]。

1968年,Coburn^[7]首次提出了将硝基咪唑用作炸药。2002年,西安近代化学研究所首次报道并合成出3,4-双(4'-硝基咪唑-3'-基)氧化咪唑(BNFF),并成功申请了国防专利^[8]。2005年,俄罗斯报道了以3-氨基-4-甲基咪唑为原料,仅用3步法合成BNFF^[9]。BNFF是由咪唑、氧化咪唑和硝基构成的含能化合物,熔点较低^[10],可用作熔铸炸药中的液相载体炸药^[11]。尽管BNFF广泛应用于高能量密度材料^[12-13],但对其化学性质的研究报道却很少。BNFF中的硝基基团在SN₂反应中作为离去基团的活性和F原子相似,很容易与O、S、N等亲核试剂发生亲核取代反应。其中Stepanov等^[5,14]以伯胺作为亲核试剂与BNFF进行反应,合成出氮杂环庚三烯衍生物。

本研究在Stepanov等^[5,14]的基础上,以BNFF为原料与9种不同伯胺生成氮杂环庚三烯衍生物(**a**~**i**, Scheme 1),并探讨了其亲核取代反应机理以及选择性。由于在氮杂环庚三烯体系中引入多硝基苯环结构可以增大芳香环的共轭π电子作用,降低分子的位能,提高含能化合物的热稳定性,因此,选取其中的一种氮杂环庚三烯衍生物7-(2-氨基-1-乙基)-双咪唑并[3,4-b':4'-f]氧化咪唑并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(**c**, Scheme 1)作为原料,进一步与2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基-3-氨基氯苯反应合成出了两个未见文献报道的含能化合物(**j**, **k**, Scheme 2),通过差示扫描量热法(DSC)研究这两种物质的热性能,同时预测了其爆轰性能。

2 实验

2.1 试剂与仪器

试剂: BNFF(自制^[10],纯度99.7%),3,4-二氨基咪唑(自制^[15],纯度99.3%),2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基-3-氨基氯苯(自制^[16],纯度>99.0%),碳酸钠、1,3-丙二胺、甲胺、乙胺、烯丙基胺、苄胺、苯胺、对硝基苯胺、2-氨基吡啶、2,6-二氨基吡啶、无水乙腈、甲醇为分析纯,购于国药试剂,水合肼、乙二胺、乙醇胺、

收稿日期: 2014-09-17; 修回日期: 2015-01-07

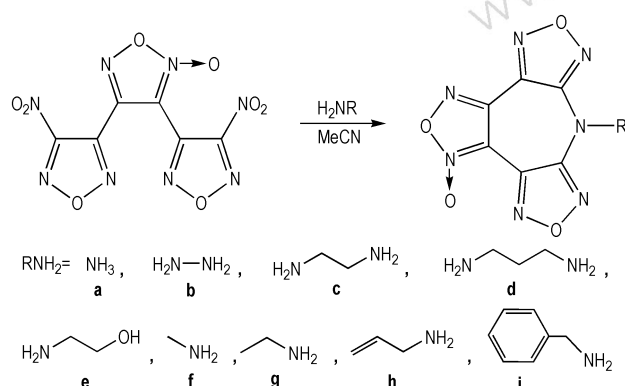
作者简介: 夏成波(1989-),男,硕士,主要从事含能材料的合成研究。
e-mail: Mr_xia457@163.com

氨水、乙酸乙酯、石油醚为化学纯, 购于南京试剂厂, 蒸馏水, 实验室自制。

仪器: Bruker-Avance DRX 500 MHz 核磁共振仪 (瑞士 Bruker 公司); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪 (美国 Finnigan 公司); Bruker Tensor 27 傅里叶红外变换光谱仪 (瑞士 Bruker 公司); DSC 823e 差示扫描量热仪 (瑞士 Mettler Toledo 公司); DAD 230 高效液相色谱仪 (大连伊利特); WRS-1B 数字熔点仪 (上海精密仪器公司)。

2.2 实验步骤

2.2.1 氮杂环庚三烯的合成



Scheme 1 Synthesis of azepine derivatives

在 250 mL 的三口烧瓶中加入 20 mL 无水乙腈, 加入 0.03 mol 的伯胺, 搅拌下分批加入 3.12 g (0.01 mol) BNFF, 控制温度在 0 ~ 5 °C, 滴加完毕后搅拌 1 h, 随后升温到 40 °C 反应 35 min, 冷却至室温, 旋蒸除去溶剂, 加入 15 mL 蒸馏水析出固体, 过滤真空干燥, MeOH 重结晶, 得到化合物 a ~ i。

7-H-双呋咱并[3,4-b':4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(a)

产率 48.3%, m. p.: 225 ~ 226 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 12.41 (s, NH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 152.91, 152.46, 145.80, 138.20, 135.92, 106.54; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3591, 3523 (N—H), 1648 (furan), 1603, 1578, 1537 (furoxan); ESI-MS, *m/z*: 233.90 [M—H]⁻。

7-氨基-双呋咱并[3,4-b':4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(b)

产率 78.7%, m. p.: 170 ~ 172 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 6.16 (s, NH); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 156.26, 155.85, 145.31,

136.44, 134.35, 106.15; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3342 (N—H), 1653 (furan), 1597, 1559, 1533 (furoxan); ESI-MS, *m/z*: 249.89 [M—H]⁻。

7-(2-氨基-1-乙基)-双呋咱并[3,4-b':4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(c)

产率 80.2%, m. p.: 171 ~ 173 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 4.17 (t, CH₂, 2H), 2.94 (t, CH₂, 2H), 2.48 (s, NH₂, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 154.10, 153.73, 145.41, 137.62, 135.44, 106.10, 54.72, 37.57; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3345, 3331 (—NH₂), 2924, 2861 (—CH₂), 1647 (furan), 1608, 1554, 1529 (furoxan), 1228 (C—N); ESI-MS, *m/z*: 279.11 [M+H]⁺。

7-(3-氨基-1-丙基)-双呋咱并[3,4-b':4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(d)

产率 62.6%, m. p.: 186 ~ 187 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 4.23 (t, CH₂, 2H), 2.83 (s, NH₂, 2H), 2.70 (t, CH₂, 2H), 1.91 (t, CH₂, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 153.75, 153.40, 145.40, 137.61, 135.44, 106.06, 54.41, 39.19, 28.90; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3363, 3304 (—NH₂), 2947, 2871 (—CH₂), 1652 (furan), 1592, 1568, 1537 (furoxan), 1233 (C—N); ESI-MS, *m/z*: 293.02 [M+H]⁺。

7-(2-羟基-1-乙基)-双呋咱并[3,4-b':4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(e)

产率 68.2%, m. p.: 194 ~ 195 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 4.91 (s, OH, 1H), 4.23 (t, CH₂, 2H), 3.76 (t, CH₂, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 154.08, 153.71, 145.46, 137.66, 135.37, 106.08, 56.10, 53.86; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3621 (—OH), 2978, 2935 (—CH₂), 1653 (furan), 1601, 1563, 1535 (furoxan), 1278 (C—O); ESI-MS, *m/z*: 295.90 [M+H₂O—H]⁻。

7-甲基-双呋咱并[3,4-b':4'-f]氧化呋咱并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(f)

产率 74.8%, m. p.: 200 ~ 203 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 3.79 (s, CH₃); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 154.37, 154.00, 145.62, 137.60, 135.42, 100.08, 38.36; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 2993 (—CH₃), 1652 (furan), 1613, 1587, 1541 (furoxan), 1473 (—CH₃), 1233 (C—N); ESI-MS, *m/z*:

265.89 [M+H₂O-H]⁻。

7-乙基-双咪唑并[3,4-b':4'-f]氧化咪唑并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(g)

产率 70.7%, m. p.: 217 ~ 218 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 4.20 (dd, CH₂, 2H), 1.35 (s, CH₃, 3H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 153.38, 153.00, 145.31, 137.65, 135.47, 106.08, 47.29, 12.85; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 2992 (C—H), 1645 (furan), 1608, 1590, 1536 (furoxan), 1481 (—CH₃), 1271 (C—N); ESI-MS, *m/z*: 279.95 [M+H₂O-H]⁻。

7-烯丙基-双咪唑并[3,4-b':4'-f]氧化咪唑并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(h)

产率 58.6%, m. p.: 221 ~ 222 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 5.98 (m, CH, 1H), 5.51 (d, =CH₂, 1H), 5.22 (d, =CH₂, 1H), 4.81 (d, CH₂, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 153.53, 153.17, 145.41, 137.58, 135.43, 129.20, 118.77, 106.09, 53.86; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3087 (=C—H), 2991 (CH₂), 1655 (furan), 1592, 1569, 1535 (furoxan), 1611 (C=C), 1390 (=C—H), 1231 (C—N); ESI-MS, *m/z*: 291.94 [M+H₂O-H]⁻。

7-苄基-双咪唑并[3,4-b':4'-f]氧化咪唑并[3'',4''-d]氮杂环庚三烯(i)

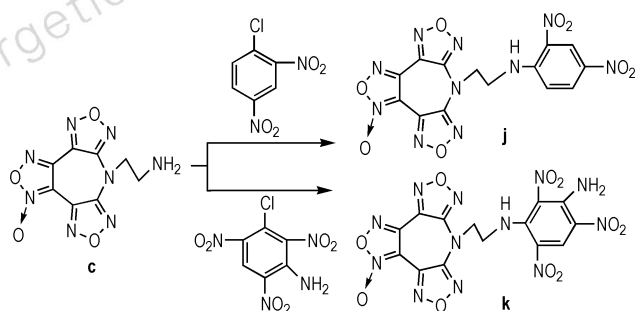
产率 47.3%, m. p.: 173 ~ 175 °C。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 7.46 (d, Ar—H, 2H), 7.35 (t, Ar—H, 2H), 7.29 (t, Ar—H, 1H), 5.38 (s, CH₂, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 154.09, 153.73, 145.58, 137.73, 135.57, 134.44, 128.95, 128.17, 127.61, 106.24, 55.16; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3081 (Ar—H), 2935 (—CH₂), 1645 (furan), 1593, 1590, 1536 (furoxan), 1591, 1523, 716; ESI-MS, *m/z*: 323.91 [M-H]⁻。

2.2.2 c 和多硝基氯苯反应

在 250 mL 的三口烧瓶中,将 15 mmol 的多硝基氯苯溶解在 40 mL 无水乙腈中,加入 1.5 g 的 Na₂CO₃ 固体,搅拌下分批加入 2.78 g (10 mmol) 化合物 c,溶解完全后升温到回流,反应 35 min。过滤,滤液减压除去溶剂,将固体物加入到 30 mL 的无水甲醇中,过滤干燥,得到化合物 j 和 k。

j: 产率 66.71%, 纯度 99.5%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 8.95 (t, NH, 1H), 8.86 (d, Ar—H, 1H), 8.39 (d, Ar—H, 1H), 7.48 (d, Ar—H, 1H), 4.51 (t, CH₂,

2H), 4.00 (d, CH₂, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 154.01, 153.64, 148.52, 144.99, 137.46, 135.70, 135.26, 130.64, 130.49, 123.86, 115.52, 105.71, 49.93, 40.34; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3311 (N—H), 3087 (Ar—H), 2923 (C—H), 1623 (—NH₂), 1592 (C=C), 1535, 1341 (—NO₂); ESI-MS, *m/z*: 442.91 [M-H]⁻。



Scheme 2 Synthesis of compound j and k

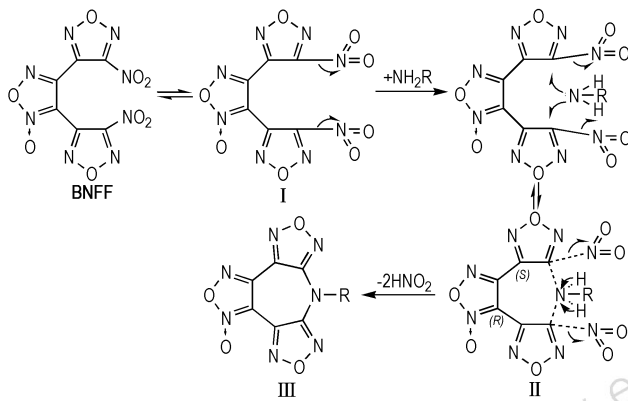
k: 产率 59.71%, 纯度 99.1%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 9.16 (t, NH, 1H), 9.03 (s, Ar—H, 1H), 8.51 (s, NH₂, 2H), 4.60 (t, CH₂, 2H), 3.45 (d, CH₂, 2H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ: 153.95, 153.55, 145.26, 145.00, 144.80, 137.50, 135.33, 130.33, 124.97, 123.04, 122.89, 105.68, 50.80, 42.79; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3427, 3309 (N—H), 3077 (Ar—H), 2924 (C—H), 1616 (—NH₂), 1591 (C=C), 1536, 1361 (—NO₂); ESI-MS, *m/z*: 502.88 [M-H]⁻。

3 结果与讨论

3.1 七元环的成环机理探究

文献[17]研究表明, BNFF 的三个咪唑环各自成一个稳定的共轭体系,且在空间成椅形结构,两端的两个硝基相互独立互不影响,为后面的成环反应创造了有利的条件。

BNFF 和伯胺可能的反应机理见 Scheme 3。在 SN₂ 反应中,硝基的强电负性导致 BNFF 两端的 C—NO₂ 键中的电子向 N 原子偏移,使得碳原子显正电性,从而形成过渡态 I。同时,强碱性伯胺中 N 原子的一对孤对电子进攻 BNFF 两端的碳原子,形成过渡态 II,之后脱掉 2 分子的亚硝酸形成环状产物 III。化合物 a ~ i 的核磁和质谱数据也表明, BNFF 和伯胺反应均得到环状产物,从而充分验证了该反应机理的正确性。



Scheme 3 Reaction mechanism of BNFF with primary amine

3.2 参与反应的伯胺的选择性

选取几种比较常见的伯胺与 BNFF 反应, 研究 BNFF 与不同伯胺反应的选择性, 结果如表 1 所示。由表 1 可知, 当伯胺为脂肪类时, 氨基碱性较强, 能很好和 BNFF 发生成环反应, 随着氨基碱性变弱, 成环反应产率降低。当伯胺为芳香类时, 氨基很难与 BNFF 发生反应, 无法得到产物。

表 1 BNFF 和不同伯胺反应的结果

Table 1 Results of BNFF reaction with different primary amines

number	primary amines	yield/%
1	<chem>H2N-NH2</chem>	78.7
2	<chem>CH3-NH2</chem>	74.8
3	<chem>CH3-CH2-NH2</chem>	70.7
4	<chem>H2N-CH2-CH2-OH</chem>	68.2
5	<chem>H2N-CH2-CH2-NH2</chem>	80.2
6	<chem>H2N-CH2-CH2-CH2-NH2</chem>	62.6
7	<chem>H2N-CH2-CH=CH2</chem>	58.6
8	<chem>c1ccc(cc1)CN</chem>	47.3
9	<chem>N</chem>	48.3
10	<chem>c1ccc(cc1)N</chem>	-
11	<chem>O=[N+]([O-])c1ccc(N)cc1</chem>	-
12	<chem>c1ccc(N)cn1</chem>	-
13	<chem>Nc1ccncc1N</chem>	-
14	<chem>Nc1nc(N)nc1</chem>	-

3.3 化合物 j 和 k 的热性能分析

化合物 j 和 k 的 DSC 曲线见图 1, 由图 1 可知, 化合物 j 和 k 均有 2 个明显的放热峰, 258.03 °C 和 275.35 °C 为化合物 j 和 k 的第 1 阶段的热分解放热峰; 329.92 °C 和 360.24 °C 为第 2 阶段的热分解放热峰。j 和 k 的热稳定性优于 BNFF, 可与常规炸药 RDX (210 °C)、CL-20 (210 °C)、HMX (280 °C)^[2] 相媲美。这可能是因为硝基苯环是热稳定性较好的基团, 将硝基苯环引入到氮杂环庚三烯衍生物分子中, 降低分子的位能, 可以有效改善此类化合物的热稳定性。与化合物 j 相比, 化合物 k 中苯环的氨基通过与邻位硝基相互作用形成的分子内氢键, 使电荷平均分布, 分子结构更加稳定, 热稳定性更好, 因此, 化合物 k 比 j 的第一阶段分解温度升高了 17.69 °C, 第二阶段分解温度升高了 27.64 °C。

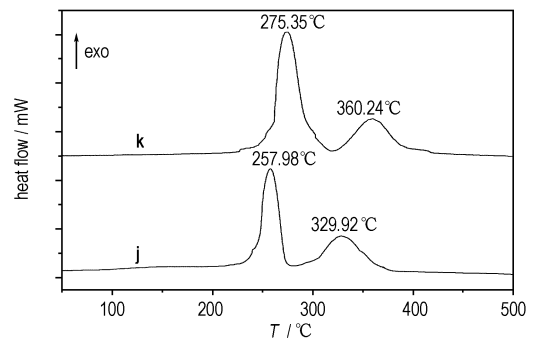


图 1 化合物 j 和 k 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curves of compound j and k

3.4 爆轰性能预估

采用 Gaussian 03 (Revision B. 05)^[18] 软件包 PM6 半经验方法^[19] 得到 j 和 k 的气态生成焓 $\Delta_f H_{298}^\theta(\text{g})$ 分别为 885.36 kJ · mol⁻¹ 和 853.86 kJ · mol⁻¹。用 Politzer 分子表面静电势的方法^[20] 计算得到 j 和 k 的升华焓 $\Delta_{\text{sub}} H_{298}^\theta$ 分别为 221.09 kJ · mol⁻¹ 和 237.57 kJ · mol⁻¹, 从而求得凝聚态的标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_{298}^\theta(\text{s})$ 。用静电势校正的方法^[21] 得到两种目标物的理论晶体密度后, 通过 Kamlet-Jacobs 方程^[22-24] 预测了其爆热、爆速和爆压。

由表 2 可知, 化合物 j 和 k 的爆轰性能与 2,4,6-三硝基甲苯 (TNT)、1,3-二硝基苯和 1-氨基-2,4,6-三硝基苯等传统含能化合物相当, 符合常规含能材料的性能要求。

表 2 化合物 j 和 k 的爆轰性能预估

Table 2 Detonation performances of compound j and k

explosive	$\Delta_f H_{298}^\theta$ (s) / kJ · mol ⁻¹	ρ / g · cm ⁻³	Q / J · g ⁻¹	D / m · s ⁻¹	p / GPa
j	664.27	1.68	5444	6945	21
k	616.29	1.74	4703	6438	18
TNT ^[25]	—	1.63	5066	6928	19
1,3-dinitrobenzene ^[25]	—	1.58	4605	6100	19
1-amino-2,4,6-trinitrobenzene ^[25]	—	1.72	4986	7300	22

Note: ρ is theoretical crystal density, $\Delta_f H_{298}^\theta$ (s) is standard molar enthalpies of formation in solid state, D is detonation velocity, p is detonation pressure, Q is detonation heat.

4 结 论

(1) 以 BNFF 为原料与 9 种脂肪族伯胺反应,生成氮杂环庚三烯产物 a ~ i, 采用核磁、红外、质谱等分析手段对所合成化合物进行表征。

(2) 将 9 种脂肪族伯胺和 5 种芳香族伯胺与 BNFF 的反应,分析 BNFF 和伯胺反应机理以及选择性,发现脂肪族的伯胺由于—NH₂的强碱性,能很好和 BNFF 进行成环反应;随着脂肪族伯胺中—NH₂基团碱性增强,成环反应产率有所提高;芳香族的伯胺中—NH₂的碱性较弱,成环反应难以发生。

(3) 将 c 和 2,4-二硝基氯苯、2,4,6-三硝基-3-氨基氯苯反应,将多硝基苯环结构引入到氮杂环庚三烯体系,得到化合物 j 和 k, DSC 分析表明,与原料相比,化合物 j 和 k 的热稳定性增强,同时,由于 k 分子中存在分子内氢键,增加了分子结构的稳定性,使 k 和 j 相比,第一阶段和第二阶段分解峰温分别升高了 17.69 °C 和 27.64 °C。

(4) 化合物 j 的理论密度为 1.68 g · cm⁻³,标准摩尔生成焓为 664.27 kJ · mol⁻¹,其爆速和爆压分别为 6945 m · s⁻¹ 和 21 GPa; 化合物 k 的理论密度为 1.74 g · cm⁻³,标准摩尔生成焓为 616.29 kJ · mol⁻¹,其爆速和爆压分别为 6438 m · s⁻¹ 和 18 GPa。

参考文献:

- [1] Fischer D, Klapötke T M, Reymann M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(21): 6401–6411.
- [2] ZHANG Jia-heng, Shreeve J M. 3, 3'-Dinitroamino-4, 4'-azoxy-furazan and its derivatives: an assembly of diverse N-O building blocks for high-performance energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437–4445.
- [3] WANG Rui-hu, XU Hong-yan, GUO Yong, et al. Bis[3-(5-nitroamino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: Synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive

materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11904–11905.

- [4] LI Ya-nan, LIU Ning, LIAN Peng, et al. Synthesis and properties for two N-amino derivatives of 4,8-dihydrodifurazano[3,4-b,e]pyrazine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 129–131.
- [5] Stepanov A I, Astrat'ev A A, Dashko D V, et al. Synthesis of linear and cyclic compounds containing the 3,4-bis(furazan-3-yl)furoxan fragment[J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2012, 61(5): 1024–1040.
- [6] WANG Bo-zhou, ZHANG Guo-fang, HUO Huan, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of energetic compounds derived from 3-amino-4-(tetrazol-5-yl) furazan[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2011, 29(5): 919–924.
- [7] Coburn M D. Picrylamino-substituted heterocycles. II. Furazans[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1968, 5(1): 83–87.
- [8] 胡焕性, 覃光明, 张志忠, 等. 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑炸药: 中国专利, 02101092.7[P]. 2002. HU Huan-xing, TAN Guang-ming, ZHANG Zhi-zhong, et al. 3,4-di-nitrofurazanfuroxan explosive: China Patent, 02101092.7[P]. 2002.
- [9] Aleksei B S, Elena A I, Spiridonova N P, et al. Desilylative nitration of C,N-disilylated 3-amino-4-methyl furazan[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2005, 42(6): 1237–1242.
- [10] 周彦水, 王伯周, 李建康, 等. 3,4-双(4'-硝基咪唑-3'-基)氧化咪唑合成, 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 Chimica Sinica*, 2011, 69(14): 1673–1680.
- [11] 王亲会. 一种新型熔铸炸药研究[J]. *含能材料*, 2004, 12(1): 46–47. WANG Qin-hui. A new melt-cast explosive formulation[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 46–47.
- [12] 郑伟, 王江宁, 韩芳, 等. DNTF-CMDB 推进剂的化学安定性[J]. *火炸药学报*, 2010, 33(4): 10–13. ZHENG Wei, WANG Jiang-ning, HAN Fan, et al. Chemical stability of CMDB propellants containing DNTF[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(4): 10–13.
- [13] 赵凤起, 陈沛, 罗阳. 含 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑的改性双基推进剂[J]. *推进技术*, 2004, 25(6): 570–572. ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LUO Yang. Study on the composite modified double base propellant containing 3,4-dinitro furazan-

- furoxan (DNTF) [J]. *Journal of Propulsion Technology*, 2004, 25(6): 570–572.
- [14] Astrat'ev A A, Dashko D V, Stepanov A I. Unusual reaction of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan with ammonia, primary amines and hydrazine [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 10(4): 1087–1094.
- [15] 葛忠学, 王锡杰, 姜俊, 等. 3,4-二硝基呋咱的合成[J]. 合成化学, 2008, 16(3): 260–263.
GE Zhong-xue, WANG Xi-jie, JIANG Jun, et al. Synthesis of 3,4-dinitrofurazan [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2008, 16(3): 260–263.
- [16] 张学梅, 董海山, 周智明, 等. 新法合成 1,3-二氨基-5-氨基-2,4,6-三硝基苯 [J]. 含能材料, 2009, 17(5): 523–526.
ZHANG Xue-mei, DONG Hai-shan, ZHOU Zhi-ming, et al. A new synthetic route to 1,3-diamino-5-methylamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 523–526.
- [17] 周彦水, 张志忠, 李建康, 等. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱的晶体结构 [J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 43–46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanofuroxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 43–46.
- [18] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 03, Revision B.05 [CP]. Gaussian: Wallingford, inc., 2004.
- [19] Gong C, Zeng X, Ju X. Comparative PM6 and PM3 study on heats of formation for high energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 31: 445–450.
- [20] Politzer P, Ma Y, Lane P, et al. Computational prediction of standard gas, liquid, and solid-phase heats of formation and heats of vaporization and sublimation [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2005, 105: 341–347.
- [21] Politzer P, Martinez J, Murray J S, et al. An electrostatic interaction correction for improved crystal density prediction [J]. *Molecule Physics*, 2009, 107: 2095–2101.
- [22] Kamlet M J, Jacobs S J. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23–35.
- [23] Politzer P, Murray J S. Some perspectives on estimating detonation properties of C, H, N, O compounds [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2011, 8: 209–220.
- [24] Wang T, Zheng C, Yang J, et al. Theoretical studies on a new high energy density compound 6-amino-7-nitropyrazino [2,3-e] [1,2,3,4] tetrazine 1,3,5-trioxide (ANPTTO) [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2014, 20: 2261–2271.
- [25] 田德余, 赵凤起, 刘剑洪. 含能材料及相关物手册 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2011.
TIAN De-yu, ZHAO Feng-qi, LIU Jian-hong. Handbook of Energetic Materials and the Related Compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.

Synthesis and Characterization of 7H-Difurazano[3,4-b:3',4'-f]furoxano[3'',4''-d]azepine and Derivatives

XIA Cheng-bo, ZHENG Chun-mei, ZHANG Tao, XU Li-wen, WEI Wen-jie, WANG Feng-yun, LEI Wu, XIA Ming-zhu

(School of Chemical Engineering, NUST, Nanjing 210094, China)

Abstract: Nine kinds of 7H-difurazano[3,4-b:3',4'-f]furoxano[3'',4''-d]azepine (**a-i**) were synthesized with 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (BNFF) as starting materials, and the SN₂ mechanism of cyclization was discussed. The structure of these compounds were characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR and MS. Then 7-(2-amino-1-methyl)-difurazano[3,4-b:3',4'-f]furoxano[3'',4''-d]azepine (**c**) was used to synthesize two new compounds, *N*-(2',4'-dinitrophenyl)- and *N*-(3'-amino-2',4',6'-trinitrophenyl)-7-(2-amino-1-methyl)-difurazano[3,4-b:3',4'-f]furoxano[3'',4''-d]azepine (**j, k**), by reacting with 2,4-dinitrochlorobenzene, 3-amino-2,4,6-trinitrochlorobenzene. The thermal properties **j** and **k** were analyzed by differential scanning calorimetry. Results show that the first and second exothermic peak of compound **j** are at 258.03 °C and 329.92 °C, and for compound **k**, they are at 275.35 °C and 360.24 °C, indicating that the introduction of nitrobenzene can increase the thermal stability. The detonation performances were estimated as follows: density, detonation velocity and detonation pressure of **j** and **k** are 1.68 g · cm⁻³, 6945 m · s⁻¹, 21 GPa; 1.74 g · cm⁻³, 6438 m · s⁻¹, 18 GPa, respectively.

Key words: energetic material; furazan; furoxan; azepine; thermal stability

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.11.010