

文章编号:1006-9941(2020)11-1043-05

7-羟基三唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯的合成与性能

翟连杰^{1,2}, 霍欢¹, 吴敏杰¹, 张家荣¹, 毕福强^{1,2}, 王伯周^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 以3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑为原料,与羟胺溶液一步法合成了一种新型七元环化合物7-羟基三唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯(HYTF),并利用红外光谱、核磁共振、元素分析对产物进行了表征。通过规范不变原子轨道方法完成了HYTF的¹³C NMR和¹⁵N NMR理论模拟,结合实验数据实现了HYTF的¹³C NMR和¹⁵N NMR的准确归属。发现3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑与羟胺在不同反应温度条件下可分别生成HYTF和7*H*-三唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯(HATF),提出了HYTF与羟胺作用生成HATF的反应机理。基于实测密度($\rho=1.86\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和预估生成焓($\Delta_f H(s)=573.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),利用Explo5(V6.04)软件预估HYTF的爆速和爆压分别为8181 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和28.0 GPa。采用差示扫描量热仪(DSC)研究了HYTF的热分解过程,其热分解峰温为161.8 °C。

关键词: 7-羟基三唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯;含能材料;呋唑;七元环化合物;爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020127

1 引言

高能和高感是含能材料发展的两个重要方向,设计并合成兼具高能量密度和低感度的化合物一直是含能材料合成研究工作者的目标。近年来,五元或六元氮杂芳环构成的多环和稠环含能化合物展现出优异的理化性能和爆轰性能,已成为开发高能高感含能材料的重要策略^[1-5]。一方面,氮杂芳环形成的平面结构化合物分子间存在较强 π - π 作用,能够有效拉近分子之间的距离,形成层状排列,分子之间堆积更加紧密,表现出更高的密度,已成为提升含能化合物密度的有效手段^[6-9]。另一方面,氮杂芳环本身属于共轭体系,由此形成的稠环和多环平面分子共轭体系进一步扩大,能够有效提升分子的稳定性,表现出热稳定性好和感度低的特点。因此,氮杂芳环构成的含能化合物受到各国学者的广泛关注。

呋唑(1,2,5-噁二唑)是构建含能化合物的理想结

构单元,其不仅具有热稳定性好、生成焓高等其他氮杂环普遍存在的优点,同时还有其他氮杂环所不具备的独特优势^[10-14]。与吡唑、咪唑、三唑、四唑、三嗪等由碳氢氮元素组成的氮杂环相比,呋唑环分子内含有两个N—O键,不仅能进一步提高相应化合物的密度,更重要的是其相当于硝基作用,为分子提供活性“氧”,在爆轰反应中将C、H等氧化而释放大量能量,可以有效改善氮杂环化合物氧平衡差的问题。与异呋唑1,2,4-噁二唑(99.8 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)和1,3,4-噁二唑(77.2 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)相比,呋唑环具有更高的生成焓(216.3 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)、更高爆轰性能以及更好的热稳定性^[15]。

三个呋唑环通过氧或氮桥连接的七元环化合物是近年本课题组报道的一类结构新颖的含能化合物,具有密度高、热稳定性好和高感度的特性。2012年,王锡杰等^[16]以3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑为原料,在弱碱 Na_2CO_3 等催化作用下,合成了氧桥连的七元环化合物三唑并氧杂环庚三烯,其理论密度为 $1.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,熔点为76.5~77.0 °C,预估爆速为8646 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,撞击感度24%(10 kg落锤,25 cm),特性落高为72.4 cm,表现出熔点低、感度低、能量密度高的特性。2015年,贾思媛等^[17]利用3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑与氨水、水合肼发生亲核取代反应,合成了氮桥连的七元环化合物7*H*-三唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯

收稿日期: 2020-05-25; 修回日期: 2020-08-18

网络出版日期: 2020-09-23

基金项目: 国家自然科学基金资助(21805224)

作者简介: 翟连杰(1988-),男,博士,主要从事含能材料合成研究。e-mail: trihever0210@126.com

通信联系人: 王伯周(1967-),男,研究员,主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail: wbz600@163.com

毕福强(1982-),男,研究员,主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail: bifuqiang@gamil.com

引用本文: 翟连杰, 霍欢, 吴敏杰, 等. 7-羟基三唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯的合成与性能[J]. 含能材料, 2020, 28(11):1043-1047.ZHAI Lian-jie, HUO Huan, WU Min-jie, et al. Synthesis and Properties of 7-Hydroxytrifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(11):1043-1047.

(HATF)和7-氨基三唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯,其中HATF的晶体密度为 $1.871\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、分解点为 $345.1\text{ }^\circ\text{C}$ 、爆速为 $8416.5\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,综合性能优异。向氮杂环中引入N—OH是目前提高氮杂环含能化合物性能的有效手段,故在HATF七元环分子中氮上引入羟基,有望进一步提高其性能。然而,目前还没有含N—OH结构的七元环唑化合物的相关文献报道。

鉴于上述分析,本课题组以3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑和羟胺溶液为原料,合成了具有N-OH结构的七元环化合物7-羟基三唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯(HYTF),利用反应温度变化实现了HYTF和HATF的可控合成,提出了HYTF与羟胺作用生成HATF的反应机理;采用差示扫描量热仪(DSC)分析了HYTF热稳定性,利用Explo5(V6.04)软件预估了其爆轰性能。

2 实验部分

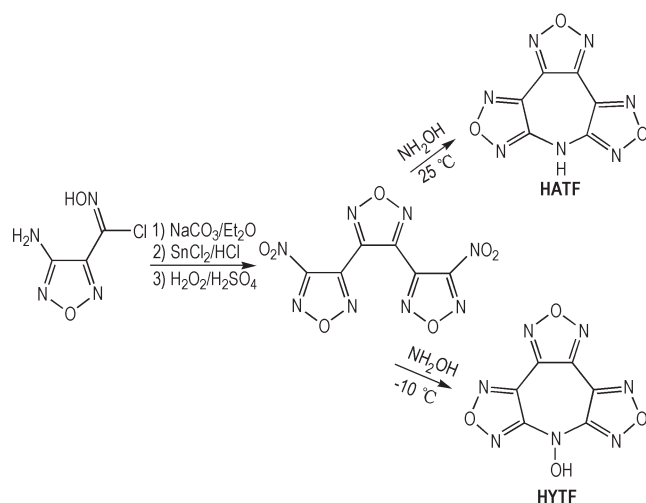
2.1 实验仪器与试剂

NEXUS870型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司;AV500型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士BRUKER公司;Vario EL-III型元素分析仪,德国EXEMETAR公司;LC-2010A液相色谱仪,日本岛津公司;Q-200型差示扫描量热仪,美国TA公司。

乙醚、乙腈,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;碳酸钠、分析纯,天津化学试剂有限公司;浓硫酸、30%双氧水、50%羟胺溶液,均为分析纯,西安福晨化学仪器有限公司。

2.2 实验原理

HYTF的合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic routes for HYTF

2.3 实验步骤

2.3.1 HATF的合成

3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑依据文献[17]合成。室温下,将4.4 g(15 mmol)3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑加入到50 mL乙腈中,搅拌溶解后缓慢滴加3.0 g(45 mmol)质量分数为50%羟胺水溶液,保温反应2 h。反应结束后减压蒸馏除去乙腈,剩余物经乙醇和水(V:V=4:6)重结晶得1.7 g无色固体,收率51.8%,纯度98.4%。熔点: $193.0\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 12.46(s, H, NH); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz), δ : 152.88, 144.90, 137.73; R(KBr, ν/cm^{-1}): 3200, 1510, 1480, 1001, 985, 1639, 1604; Anal. calcd for $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_3$: C 32.89, H 0.46, N 44.75; found C 32.77, H 0.49, N 44.91。

2.3.2 HYTF的合成

在 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 下,将4.4 g(15 mmol)3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑加入到15 mL乙腈中,搅拌溶解后缓慢滴加3.0 g(45 mmol)(质量分数为50%)羟胺水溶液,保温反应1 h,直到原料消失完全。低温下快速过滤得1.1 g固体,收率31.1%,纯度97.2%。dec.: $161.8\text{ }^\circ\text{C}$; $^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz), δ : 7.97(s, H, OH); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz), δ : 155.38, 144.42, 135.64; $^{15}\text{N NMR}$ (DMSO- d_6), δ : 33.08, 30.70, -3.51, -252.34; IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3215, 2924, 2740, 1591, 1504, 1423, 1378, 1214, 1086, 1059, 1014, 998, 987, 942, 894, 864, 837, 627, 600, 583; Anal. calcd for $\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_7\text{O}_4$: C 30.65, H 0.43, N 41.70; found C 30.71, H 0.47, N 40.97。

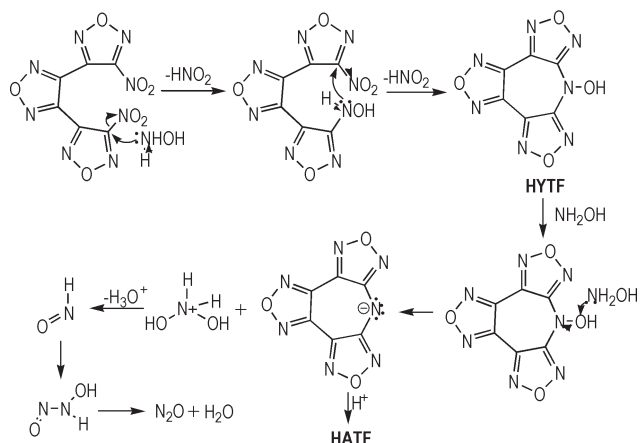
3 结果与讨论

3.1 反应过程与环化机理

3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑与羟胺发生亲核取代反应是合成HYTF最直接途径。然而,在室温下,将羟胺溶液滴加到3,4-双(4'-硝基呋唑-3'-基)呋唑的乙腈溶液中,分离得到的产物最终被证实是HATF。利用薄层色谱对反应实时监测发现,当加入羟胺时,首先发现反应体系中迅速生成一个中间体(极性大于HATF),随后又监测到HATF生成。当羟胺加入完毕后,中间体迅速消失,而反应体系中HATF浓度越来越大。我们推测,反应过程出现的中间体很可能是目标化合物HYTF,但其随着反应的进行又转化成HATF。基于此推测,作者尝试降低反应温度,降低整个反应体

系的反应活性,以期HYTF能够在低温体系中稳定存在。当反应温度降低到 $-5\sim-10\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时,使用薄层色谱监控反应体系,发现生成的中间体在体系中能够稳定存在,且没有HATF生成。通过直接过滤分离出该中间体,表征后最终证实该中间体确实是目标化合物HYTF。为了进一步验证推测的反应历程,在室温下,作者将羟胺溶液滴加到纯HYTF的乙腈溶液中,发现体系中迅速生成了HATF,证实了推测反应历程的正确。

推测的反应机理如Scheme 2所示,3,4-双(4'-硝基咪唑-3'-基)咪唑中咪唑环和硝基都具有吸电子特性,致使与硝基相连的咪唑环碳原子电子云密度降低,显示出部分正电性, NH_2OH 中孤对电子进攻C— NO_2 中显正电性的碳原子,失去二分子 HNO_2 ,生成目标化合物HYTF。由于咪唑强吸电子性和七元环大共轭体系影响,导致HYTF分子中N—OH电子密度更多流向氮原子,羟基氧在某种程度上显示缺电子特性。因此, NH_2OH 氮上电子对继而进攻HYTF中羟基氧原子,生成七元环阴离子和二羟基铵盐。七元环阴离子与质子结合生成HATF,二羟基铵盐经脱质子和二次脱水后,最终分解成 N_2O 。



Scheme 2 Proposed formation mechanism for HYTF and HATF

3.2 ^{13}C 和 ^{15}N 核磁谱

采用氘代试剂 $\text{DMSO-}d_6$,完成了HYTF的 ^{13}C 和 ^{15}N NMR实验,结果如图1所示。HYTF为对称性分子,其 ^{13}C NMR中出现3个信号峰(Fig.1a),HYTF分子中N—OH对与其相连的咪唑碳原子化学位移具有显著影响,致使化学位移大幅移向低场,故很容易将化学位移为 $\delta=155.38$ 信号峰归属为C(1)。由于HYTF中C(2)和C(3)所处的化学环境较为相似,仅仅根据文献或电子效应推导很难对其准确指认。规范不变原子轨道(Gauge Independent Atomic Orbital, GIAO)^[18]方法是目前预测核磁共振化学位移较为准确的方法,王民昌等^[19]已成功用于咪唑含能分子的

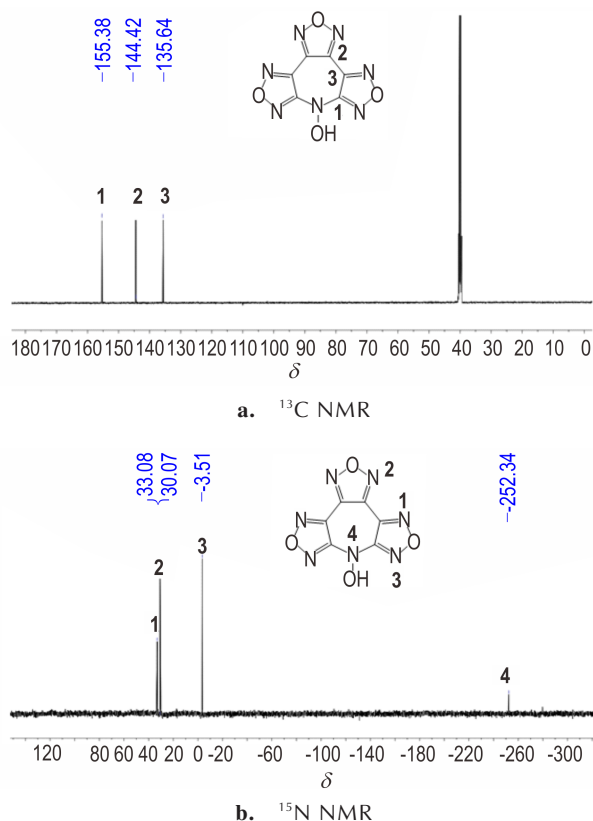


图1 HYTF在氘代二甲亚砜溶液中 ^{13}C 和 ^{15}N NMR谱
Fig. 1 ^{13}C and ^{15}N NMR spectra of compound HYTF in $\text{DMSO-}d_6$.

NMR预测。在结构优化基础上(B3LYP方法6-311+G(2d,p)基组水平),采用规范不变原子轨道方法^[18],对HYTF分子中C、N原子的化学位移进行理论计算。碳谱理论计算结果为C(1) $\delta=162.14$ 、C(2) $\delta=148.78$ 、C(3) $\delta=139.63$,与实验值C(1) $\delta=155.38$ 、C(2) $\delta=144.42$ 、C(3) $\delta=135.64$ 吻合度较好,验证了方法的准确性。同理,完成了HYTF氮谱归属(Fig.1b)。

3.3 热性能研究

采用差示扫描量热仪(DSC),在 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率条件下,获得了HYTF在 $50\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 条件下的DSC曲线。如图2所示,HYTF在 $150\sim 180\text{ }^{\circ}\text{C}$ 范围内,有两个峰型尖锐的分解热峰,峰值分别为 $161.8\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $166.1\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。相比于化合物HATF(分解峰温为 $345.1\text{ }^{\circ}\text{C}$)^[17],N—OH的引入大幅降低了HYTF热稳定性,表明HYTF分子中的N—OH为热不稳定点,这与合成实验中HYTF在反应体系中不稳定更易转化成HATF的结果相佐证。

3.4 爆轰性能

采用密度泛函理论(DFT)的B3LYP方法^[20],在6-31+G(d,p)基组水平上对HYTF的结构进行了全优

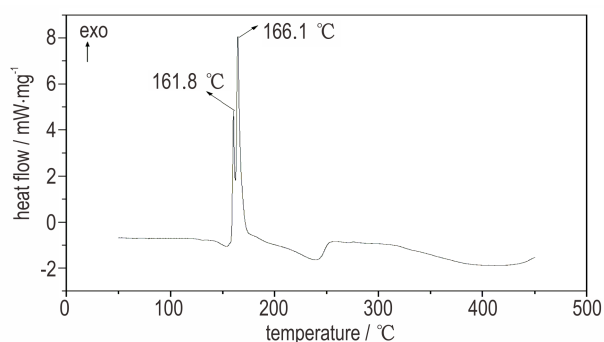


图2 HYTF的DSC曲线

Fig.2 DSC curve of HYTF

化,经振动频率分析发现无虚频,表明优化结构为势能面上的极小点,为稳定构型。使用原子化方案^[21],利

表1 HYTF的爆轰性能

Table 1 The detonation performances of HYTF

compound	formula	N ¹⁾ / %	Ω_{CO} ²⁾ / %	ρ ³⁾ / g·cm ⁻³	$\Delta_f H(\text{s})$ ⁴⁾ / kJ·mol ⁻¹	T_{dec} ⁵⁾ / °C	p ⁶⁾ / GPa	D ⁷⁾ / m·s ⁻¹
HYTF	C ₆ H ₆ N ₇ O ₄	41.7	-17.0	1.86	573.8	161.8	28.0	8181
RDX	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	37.8	0	1.81	80	210	30.9	8872

Note: 1) Nitrogen content. 2) Oxygen balance (based on CO) for C_aH_bO_cN_d, $1600(c-(a+0.5b))/M_w$, M_w =molecular mass. 3) Measured density. 4) Heat of formation. 5) Decomposition temperature (exothermic peak). 6) Calculated detonation pressure. 7) Calculated detonation velocity.

4 结论

(1)以3,4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)呋咱和羟胺溶液为原料,合成了一种新型七元环化合物7-羟基三呋咱并[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]氮杂环庚三烯(HYTF),发现该反应受温度控制,在低温-5~-10 °C时生成HYTF,室温下生成7H-三呋咱并[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]氮杂环庚三烯(HATF),推测了HYTF与羟胺进一步作用生成HATF的机理。

(2)基于实验结果和理论模拟,探讨了HYTF¹³C和¹⁵N NMR,完成了HYTF的碳谱和氮谱归属。

(3)HYTF的计算生成焓为573.8 kJ·mol⁻¹,实测密度为1.86 g·cm⁻³,分解峰温为161.8 °C,预估的爆速为8181 m·s⁻¹,爆压28.0 GPa,表明HYTF是一种密度大、爆轰性能较好的含能化合物。

参考文献:

- [1] Gao H X, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [2] 张俊林,毕福强,王伯周,等. 联氮杂芳环含能化合物研究进展[J]. *含能材料*, 2016, 24(8): 810-819.
ZHANG Jun-lin, BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, et al. Review on the aza-polyaromatic ring energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(8): 810-819.

用完全基组方法(CBS-4M)^[22-23]计算了298 K时HYTF的焓值 $H^\circ(\text{Molecule}, 298 \text{ K})$,进而得出其气相生成焓($\Delta_f H(\text{g})$)为655.8 kJ·mol⁻¹。利用Trouton等^[24]提出的公式计算了HYTF的升华焓($\Delta H_{\text{sub}}=82.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),气相生成焓减去升华焓即可得到HYTF的固相生成焓 $\Delta_f H(\text{s}, \text{M } 298 \text{ K})$,为573.8 kJ·mol⁻¹。

采用排惰性气体法,测试HYTF密度为1.86 g·cm⁻³。基于HYTF实测密度和固相生成焓,采用Explo 5 (V6.04)程序^[25]预估HYTF的爆速为8181 m·s⁻¹,爆压为28.0 GPa。为了更好展示HYTF性能特点,将HYTF与RDX的文献性能^[1]比较列于表1。由表1可知,HYTF的密度和生成焓均高于RDX,爆速和爆压均低于RDX,这是由于HYTF分子中无硝基,氧平衡相对较差所致。

- [3] 张志忠,王伯周,姬月萍,等. 部分新型高能量密度材料的国内研究进展[J]. *火炸药学报*, 2008, 31(2): 93-98.

ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping, et al. Study progress of several high energy density materials(HEDM)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 93-98.

- [4] Wang P C, Xu Y G, Lin Q H, et al. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion cyclo-N₅⁻ and its derivatives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(20): 7522-7538.

- [5] Badgular D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2): 289-305.

- [6] 翟连杰,张俊林,张家荣,等. N—F键调控的高能量密度化合物合成与性能研究进展[J]. *有机化学*, 2020, 40(6): 1484-1501.

ZHAI Lian-jie, ZHANG Jun-lin, ZHANG Jia-rong, et al. Synthesis and properties of N—F bond-regulated high energy density materials: a Review [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2020, 40(6): 1484-1501.

- [7] Gao H X, Zhang Q H, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(8): 4193-4216.

- [8] Zhang J H, Zhang Q H, Vo T T, et al. Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1697-1704.

- [9] Zhang J H, Mitchell L A, Parrish D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10532-10535.

- [10] Zhai L J, Bi F Q, Huo H, et al. The ingenious synthesis of a ni-

- tro-free insensitive high-energy material featuring face-to-face and edge-to-face interactions [J]. *Frontiers in Chemistry*, 2019, 7: 559.
- [11] 周彦水, 王伯周, 李健康, 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): 1073-1680.
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): 1073-1680.
- [12] Zhang J L, Zhou J, Bi F Q, et al. Energetic materials based on poly furazan and furoxan structures[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, doi: <https://doi.org/10.1016/j.ccllet.2020.01.026>.
- [13] 翟连杰, 王伯周, 樊学忠, 等. 3,3'-二(四唑-5-基)-4,4'-偶氮氧化呋唑的合成及性能预估[J]. *火炸药学报*, 2018, 41(1): 21-25.
ZHAI Lian-jie, WANG Bo-zhou, FAN Xue-zhong, et al. Synthesis and performance prediction of 3,3'-bis(5-tetrazole)-4,4'-azofuroxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(1): 21-25.
- [14] Sheremetev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(2): 371-385.
- [15] 薛琪, 毕福强, 张家荣, 等. 异呋唑含能化合物合成及性能研究进展[J]. *有机化学*, 2019, 39(5): 1244-1262.
XUE Qi, BI Fu-qiang, ZHANG Jia-rong, et al. Advances in the synthesis and properties of the isofurazan energetic compounds[J]. *Chinese Journal Organic Chemistry*, 2019, 39(5): 1244-1262.
- [16] 王锡杰, 王伯周, 贾思媛, 等. 三呋唑并氧杂环庚三烯(TFO)合成研究[J]. *含能材料*, 2012, 20(2): 258-259.
WANG Xi-jie, WANG Bo-zhou, JIA Si-yuan, et al. Synthesis of bifurazanoxacycloheptatriene (TFO)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 258-259.
- [17] 贾思媛, 张海浩, 周诚, 等. 7H-三呋唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯及衍生物的合成与表征[J]. *有机化学*, 2015, 35(4): 851-857.
JIA Si-yuan, ZHANG Hai-hao, ZHOU Cheng, et al. Synthesis and characterization of 7H-trifurazano-[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine and its analogues[J]. *Chinese Journal Organic Chemistry*, 2015, 35(4): 851-857.
- [18] Li Y B, Gao H X, Zhang J H, et al. Comparison of GIAO and CSGT for calculation ¹³C and ¹⁵N nuclear magnetic resonance chemical shifts of substituent neutral 5-aminotetrazole and 5-nitrotetrazole compounds[J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2012, 50(1): 16-21.
- [19] 王民昌, 毕福强, 张皋, 等. DNTF的核磁表征及理论研究[J]. *含能材料*, 2013, 21(4): 473-478.
WANG Min-chang, BI Fu-qiang, ZHANG Gao, et al. NMR characterization and theoretical investigation of DNTF[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 473-478.
- [20] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [21] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(3): 1063-1079.
- [22] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry V. Extension to six or more heavy atoms [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(7): 2598-2619.
- [23] 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.
- [24] Westwell M S, Searle M S, Wales D J, et al. Empirical correlations between thermodynamic properties and intermolecular forces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(18): 5013-5015.
- [25] Sućeska, M. EXPLO5, Version 6.04[CP], Brodarski Institute, Zagreb, Croatia, 2017.

Synthesis and Properties of 7-Hydroxytrifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine

ZHAI Lian-jie^{1,2}, HUO Huan¹, WU Min-jie¹, ZHANG Jia-rong¹, BI Fu-qiang^{1,2}, WANG Bo-zhou^{1,2}

(1. *Modern Chemistry Research Institution, Xi'an 710065, China*; 2. *State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China*)

Abstract: A new seven-membered cyclic compound 7-hydroxytrifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine (HYTF) was synthesized using bis(3-nitrofurazan-4-yl)furazan and hydroxylamine solution as starting materials. The structure of HYTF was characterized by IR, ¹³C and ¹⁵N NMR and elemental analysis. The chemical shifts of ¹³C and ¹⁵N NMR for HYTF were assigned based on the experimental results and theoretical simulation (Gauge Independent Atomic Orbital). 7-Hydroxytrifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine (HYTF) and 7H-trifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine (HATF) could be synthesized by controlling the reaction temperature, and their formation mechanism were proposed and illuminated. Based on the experimental density ($\rho = 1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and calculated enthalpy of formation ($\Delta_f H(s) = 573.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), the detonation velocity ($8181 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) and detonation pressure (28.0 GPa) of HYTF were calculated by Explo5 (V6.04). In addition, the thermal stability ($T_{\text{dec}} = 161.8 \text{ }^\circ\text{C}$) was analyzed by differential scanning calorimetry (DSC).

Key words: 7-hydroxytrifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine; energetic materials; furazan; seven-membered cyclic compound; detonation performances

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020127

(责编:王艳秀)