7H-三呋咱并[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贾思媛 张海昊 周 诚 来蔚鹏
李祥志 王伯周*

(西安近代化学研究所 西安 710065)

摘要 以 3,4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)呋咱(BATF)为原料,经 Caro's acid 氧化制备了 3,4-双(3'-硝基呋咱-4'-基)呋咱(BNTF),收率为 93%;基于 BNTF 分子中的 NO₂ 反应性,与水合肼、氨水等发生亲核取代、环化反应,合成了含能化合物 7H-三呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯(HTFAZ)和 7-氨基-三呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯(ATFAZ)。在硝酸-醋酐体系中氧化 HTFAZ 得到新化合物 7,7'-二(呋咱[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]氮杂环庚三烯)(BTFZ),采用红外光谱、核磁共振、元素分析和质谱等进行了结构表征。培养了 HTFAZ 单晶, X 射线单晶衍射分析表明: HTFAZ 晶体结构属单斜晶系,空间群为 *P*2(1)/*n*, *a*=0.7252(15) nm, *b*=0.6458(14) nm, *c*=1.6814(4) nm, *V*=0.7781(3) nm³, *Z*=4, *D*_c=1.871 g·cm⁻³, *F*(000)=440, *R*₁=0.0353, *wR*₂=0.0895。开展了 HTFAZ, ATFAZ 和 BTFZ 的物化、爆轰性能和热性能研究,其中 HTFAZ 密度 1.871 g·cm⁻³、生成焓 733.7 kJ·mol⁻¹、熔点 193.1 °C、分解点 345.1 °C、爆速 8416.5 m·s⁻¹、爆压为 32.9 GPa; ATFAZ 密度 1.788 g·cm⁻³、生成焓 831.2 kJ·mol⁻¹、熔点 204~207 °C、分解点 323.7 °C、爆速 8300 m·s⁻¹、爆压为 30 GPa; BTFZ 密度 1.862 g·cm⁻³、生成焓 1752.4 kJ·mol⁻¹、分解点 280.2 °C、爆速 7924.5 m·s⁻¹、爆压为 28.42 GPa。

关键词 7H-三呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯; 衍生物; 合成; 晶体结构; 性能

Synthesis and Characterization of 7H-Trifurazano-[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine and Its AnaloguesJia, Siyuan Zhang, Haihao Zhou, Cheng Lai, Weipen
Li, Xiangzhi Wang, Bozhou*

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

Abstract Using 3,4-bis(4'-aminofurazano-3'-yl)furan (BATF) as the starting material, 3,4-bis(4'-nitrofurazano-3'-yl)furan (BNTF) was synthesized by Caro's acid oxidation with a yield of 93%. Based on the reactivity of NO₂ in BNTF, two energetic material 7H-trifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine (HTFAZ) and 7-aminotrifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine (ATFAZ) were designed and synthesized from BNTF and NH₃·H₂O or NH₂NH₂·H₂O via the nucleophilic substitution and cyclization, then HTFAZ was nitrated in the system of HNO₃-Ac₂O to firstly obtain a novel compound 7,7'-bis(terfurazano[3,4-*b*:3',4'-*d*:3'',4''-*f*]azepine) (BTFZ). The above three compounds were characterized by the means of IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, MS and elemental analysis. The single crystal of HTFAZ was studied by X-ray single crystal diffraction. Its crystal belongs to orthorhombic, space group is *P*2(1)/*n* with *a*=0.7252(15) nm, *b*=0.6458(14) nm, *c*=1.6814(4) nm, *V*=0.7781(3) nm³, *Z*=4, *D*_c=1.871 g·cm⁻³, *F*(000)=440, *R*₁=0.0353 and *wR*₂=0.0895. The properties of HTFAZ, ATFAZ and BTFZ were measured and followed as: HTFAZ: the density was 1.871 g·cm⁻³, the enthalpy of formation was 733.7 kJ·mol⁻¹, the melt point was 193.1 °C, the decomposition point was 345.1 °C, the explosion velocity was 8416.5 m·s⁻¹, the detonation pressure was 32.9 GPa; ATFAZ: the density was 1.788 g·cm⁻³, the enthalpy of formation was 831.2 kJ·mol⁻¹, the melt point was 204~207 °C, the decomposition point was 323.7 °C, the explosion velocity was 8300 m·s⁻¹, the detonation pressure was 30 GPa; BTFZ: the density was 1.862 g·cm⁻³, the enthalpy of formation was 1752.4 kJ·mol⁻¹, the decomposition point was 280.2 °C, the explosion velocity was 7924.5 m·s⁻¹, the detonation pressure was 28.42 GPa.

Keywords 7-aminotrifurazano[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]azepine; analogues; synthesis; crystal structure; property

* E-mail: wbz600@163.com

Received September 5, 2014; revised October 11, 2014; published online December 15, 2014.

Project supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21243007).

国家自然科学基金(No. 21243007)资助项目.

呋咱环是构建新型高能量密度材料的理想结构单元, 基于此结构单元可合成多种性能优异的呋咱化合物. 含能呋咱化合物一般具有能量高、密度大、标准生成焓高、氮含量高、氧平衡好等特点^[1-7]. 3,4-双(3'-硝基呋咱-4'-基)氧化呋咱(DNTF)为性能优异的新型呋咱含能化合物^[8], 通过理论分析发现, 在 DNTF 结构单元中, 由于氧化呋咱环的配位氧化学性质较为活泼, 从而导致 DNTF 冲击波感度偏高. 本课题组^[9]于 2011 年成功合成了 DNTF 去配位氧化合物 3,4-双(3'-硝基呋咱-4'-基)呋咱(BNTF), 性能测试结果表明, BNTF 能量水平略低于 DNTF, 冲击波感度较 DNTF 明显降低, 熔点较低可以用于熔铸炸药的液相载体. 同时, 利用 DNTF 硝基的反应活性, 设计、合成了一系列环状化合物如三呋咱并氧杂环庚三烯, 如双呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*f*]氧化呋咱并[3",4"-*d*]氧杂环庚三烯、7-氨基-三呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*d*:3",4"-*f*]氮杂环庚三烯-1-氧化物和 7*H*-三呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*d*:3",4"-*f*]氮杂环庚三烯-1-氧化物等^[10-12].

本工作参照文献^[13, 14], 利用 BNTF 结构中硝基的反应活性, 合成了新型含能材料 7*H*-三呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3",4"-*d*]氮杂环庚三烯(HTFAZ)和 7-氨基-三呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3",4"-*d*]氮杂环庚三烯(ATFAZ). 以 HTFAZ 为原料经 HNO_3 - Ac_2O 体系氧化得到了未见文献报道的新化合物 7,7'-二(呋咱[3,4-*b*:3',4'-*d*:3",4"-*f*]氮杂环庚三烯)(BTFZ) (Scheme 1), 采用红外、核磁、元素和质谱等对目标化合物及其中间体进行了结构表征. 培养了

HTFAZ 单晶, 证实了 HTFAZ 具有七元氮杂环结构. 探讨了 BNTF 环化反应和 HTFAZ 氧化反应机理, 并系统研究了反应温度、时间等关键因素对 HTFAZ 收率的影响, 确定了适宜的反应条件. 通过理论计算获得了 HTFAZ, ATFAZ 和 BTFZ 的部分物化与爆轰性能, 采用差示扫描量热法(DSC)和热重(TGA)研究了 ATFAZ 和 BTFZ 的热行为, 为进一步开展应用研究提供必要的基础数据.

1 结果与讨论

1.1 反应机理探讨

1.1.1 分子内环化反应机理

由于 BNTF 分子中 NO_2 强吸电子作用以及呋咱环的诱导作用, 导致与硝基相连的碳原子电子云密度降低, 显示出部分正电性, 有利于亲核试剂的进攻. NH_3 具有一对孤对电子, 极易进攻 C— NO_2 中显正电性的 C 原子, 同时失去 1 分子 HNO_2 , 而形成氨基; 同时, 新形成的 NH_2 同样具有一对孤对电子, 可进攻另外一个 C— NO_2 中显正电性的 C 原子, 失去 1 分子 HNO_2 , 环化生成目标产物 HTFAZ, 由于 BNTF 的晶体结构类似于 DNTF, 晶体结构中分子呈环状^[15,16], 其中两个硝基比较靠近, 并非直链状, 因此发生亲核取代反应时亲核试剂容易和较近的两个硝基环化, 而非形成直链状化合物. 推测其反应机理如 Scheme 2.

图式 1 化合物的合成路线

Scheme 1 Synthetic route of compounds

图式 2 HTFAZ 分子内成环反应机理

Scheme 2 Intramolecular cyclization mechanism of HTFAZ

1.1.2 HTFAZ 氧化反应机理

酞酐与硝酸反应生成酞酐硝酸酯, 然后进一步生成硝酰阳离子(NO_2^+), NO_2^+ 与 HTFAZ 中的亚胺 N 原子, 生成过渡态 **1**, 接着脱去 H^+ 生成 7-硝基-三咪唑并[3,4-*b*:3',4'-*f*:3'',4''-*d*]氮杂环庚三烯(**2**). 由于硝基化合物 **2** 极不稳定, HTFAZ 中亚胺 N 原子上的孤对电子进攻硝基化合物 **2** 显正电性的 N 原子, 同时脱去 1 分子 HNO_2 得到目标化合物 BTFZ. 推测其反应机理如 Scheme 3.

图式 3 HTFAZ 氧化反应机理

Scheme 3 Oxidation mechanism of HTFAZ

1.2 亲核取代反应条探讨

亲核取代反应中亲核试剂提供一对电子与底物碳原子成键, 亲核试剂给电子能力强, 成键快, 即亲核性强. 亲核性强弱是影响反应收率的重要因素. 一般来说, 试剂的碱性强, 亲和能力也强. 很多情况下碱性亲核性是一致的^[17]. 在相同的溶剂中水合肼的碱性较强, 氨水的碱性相对较弱, 水合肼的亲核性更强, 因此反应过程中, BNTF 与水合肼反应产物收率较高达到 71%, 与氨水反应收率较低.

1.3 反应条件优化

1.3.1 反应温度的影响

在反应时间为 2 h 条件下, 研究了不同反应温度对 HTFAZ 收率的影响, 具体结果见表 1.

由表 1 可以看出, 当反应温度为 25~30 °C 时, 收率最高达到 54%; 继续提高反应温度, 收率反而降低, 通过薄层色谱分析跟踪实验发现提高温度可能导致副反应增加, 副产物增多导致收率下降, 因此适宜反应温度应为 25~30 °C.

表 1 反应温度对 HTFAZ 收率的影响

Table 1 Effect of reaction temperature on yield of HTFAZ

Temperature/°C	Yield/%
20	48
25	54
30	54
40	52
50	50

1.3.2 反应时间的影响

在反应温度为 25~30 °C 条件下, 研究了不同反应时间对 HTFAZ 收率的影响, 具体结果见表 2.

表 2 反应时间对 HTFAZ 收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on yield of HTFAZ

Time/h	Yield/%
1	48
2	54
3	52
4	50

从表 2 中可以看出, 当反应时间 1 h 时, 反应收率为 48%, 薄层色谱分析发现原料反应不完全; 当反应时间为 2 h, 收率可达到最高(54%); 进一步继续延长反应时间, 实验发现收率降低, 究其原因可能是 BNTF 在碱性条件下会分解成双脲化合物.

1.4 HTFAZ 的晶体结构分析

HTFAZ 的晶体参数、数据收集及结构修正列于表 3, 分子结构及其在晶胞中的堆积方式见图 1, 部分键长、键角及二面角、氢键见表 4~6.

表 3 HTFAZ 的晶体结构数据

Table 3 Crystal structure data of HTFAZ

Formula	$\text{C}_6\text{HN}_7\text{O}_3$
Formula weight	219.14
Crystal system	Monoclinic
Space group	$P2(1)/n$
a/nm	0.7252(15)
b/nm	0.6458(14)
c/nm	1.6814(4)
V/nm^3	0.7781(3)
Z	4
$D_{\text{calcd}}/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.871
$F(000)$	440
λ/nm	0.71073
Completeness to $\theta=28.14^\circ$	97.2%
Reflections collected/unique	4607/1875
Goodness-of-fit on F^2	1.046
Final R indexes [$I>2\sigma(I)$]	0.0353
Final R indexes (all data)	0.0502
Largest diff peak and hole/($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	0.257 and -0.145

从图 1 可以看出, HTFAZ 分子结构中三个咪唑环经

图1 HTFAZ 的分子结构(a)和晶胞堆积图(b)

Figure 1 Molecular structure (a) and packing view (b) of HTFAZ

表4 HTFAZ 的部分键长与键角

Table 4 Selected bond lengths (nm) and bond angles (°) of HTFAZ

C(1)—N(2)	0.1303(18)	N(2)—C(1)—N(1)	119.57(13)
C(1)—N(1)	0.1370(18)	N(2)—C(1)—C(2)	109.39(12)
C(1)—C(2)	0.1426(2)	N(1)—C(1)—C(2)	131.03(13)
N(2)—O(1)	0.1391(16)	N(3)—C(2)—C(1)	108.68(13)
N(3)—O(1)	0.1367(17)	N(3)—C(2)—C(3)	123.08(13)
C(2)—N(3)	0.1303(18)	C(1)—C(2)—C(3)	128.23(13)
C(2)—C(3)	0.1458(2)	N(4)—C(3)—C(4)	109.36(13)
C(3)—N(4)	0.1306(18)	N(4)—C(3)—C(2)	124.02(13)
C(3)—C(4)	0.1413(19)	C(4)—C(3)—C(2)	126.61(12)
C(4)—N(5)	0.1305(18)	N(5)—C(4)—C(3)	109.04(13)
C(4)—C(5)	0.1455(2)	N(5)—C(4)—C(5)	123.66(13)

表5 HTFAZ 的部分二面角

Table 5 Selected torsion angles (°) of HTFAZ

N(2)—C(1)—C(2)—N(3)	0.59(16)
N(1)—C(1)—C(2)—N(3)	-179.85(15)
C(2)—C(1)—N(2)—O(1)	-0.87(15)
C(1)—C(2)—N(3)—O(1)	-0.01(15)
C(3)—C(2)—N(3)—O(1)	179.33(12)
N(6)—C(5)—C(6)—N(1)	179.84(14)
C(1)—C(2)—C(3)—C(4)	3.1(2)
C(2)—C(3)—C(4)—C(5)	3.4(2)
C(3)—C(4)—C(5)—C(6)	-6.8(2)
N(1)—C(6)—N(7)—O(3)	-179.49(12)
N(1)—C(1)—N(2)—O(1)	179.51(12)
C(4)—C(5)—C(6)—N(1)	-2.5(2)

表6 HTFAZ 的部分氢键的键长(nm)和键角(°)

Table 6 Bond lengths (nm) and bond angles (°) of hydrogen bonds for HTFAZ

D—H...A	D—H	H...A	D...A	DHA
N(1)—H(1)...N(7)#1	0.084(2)	0.219(2)	3.0065(18)	165.7(19)

仲氨基连接成一个七元环. 从表 4 可以看出, 组成呋咱环 C—C, C=N 和 N—O 键的平均键长分别为 0.1426, 0.1369 和 0.1367 nm, 与文献报道值基本一致^[18,19], 二面角 N(2)—C(1)—C(2)—N(3), N(1)—C(1)—C(2)—N(3), C(1)—C(2)—N(3)—O(1), C(2)—C(1)—N(2)—O(1)分别

为 0.59°, -179.85°, -0.01°, -0.87°. 上述数据显示呋咱环共平面, 呋咱环上 6 个电子形成一个共轭 π 键, 其中每个 C 原子提供 1 个电子, 每个 N 原子提供 1 电子, 氧原子上有一对孤对电子.

从表 5 中二面角 C(1)—C(2)—C(3)—C(4) (3.1°), C(2)—C(3)—C(4)—C(5) (3.4°), C(3)—C(4)—C(5)—C(6) (-6.8°)可以看出三个呋咱环共面. 其实三个呋咱环所形成的三个平面: 平面 1 [C(1)—C(2)—N(3)—O(1)—N(2)] 与平面 2 [C(3)—C(4)—N(5)—O(2)—N(4)], 平面 1 与平面 3 [C(5)—C(6)—N(7)—O(3)—N(6)]以及平面 2 与平面 3 之间的二面角分别为 4.06°, 6.63° 和 7.8°, 也表明 3 个呋咱环基本共面. 从二面角 C(4)—C(5)—C(6)—N(1) (-2.5°), N(1)—C(1)—C(2)—C(3) (0.9°), N(1)—C(1)—N(2)—O(1) (179.51°), N(6)—C(5)—C(6)—N(1) (179.84°)可以看出 N 原子和三个呋咱环共面, 即整个环形成大的 π - π 共轭体系. 因此该分子的结构比较稳定.

HTFAZ 分子中 C(1)—N(1) (0.1369 nm), C(1)—C(2) (0.1426 nm), C(2)—C(3) (0.1458 nm)的键长与 C(6)—N(1) (0.1368 nm), C(4)—C(5) (0.1455 nm), C(5)—C(6) (0.1427 nm)的键长相似, 表明该分子为对称结构.

HTFAZ 分子结构中主要存在的是分子间的氢键(图 2), 仲胺上的 H 原子与另外一分子 HTFAZ 上的 N 原子形成氢键. 分子间的氢键如表 6 所示, 该氢键中氢原子是二配位即 N(1)—H(1)...N(7)形式存在. 其中 H...N(7)的键长(0.219 nm)为 N(1)—H 键长(0.084 nm)的 2.5 倍, 氢原子接近 N(1), 不是最强氢键(X—H...Y, H 原子位于接近 X...Y 中心). 键角 N(1)—H(1)...N(7)为 165.7°, 可能受晶体中原子的排列和堆积引起. 从图 2 可以看出 HTFAZ 分子成层状排列, 层内通过氢键连接, 层间存在范德华力, 导致分子堆积紧密, 晶体密度达到 1.871 g·cm⁻³. 分子间氢键导致分子具有较好的热稳定性. 该化合物的晶体数据已经收录于剑桥晶体数据库, 编号为 CCDC: 1026193.

图2 HTFAZ 的氢键结构

Figure 2 Hydrogen-bonded structure of HTFAZ

1.5 HTFAZ, ATFAZ 和 BTFZ 的性能计算

利用 GAUSSIAN 98 程序^[20]和 VLW 爆轰方程^[21]计算的方法, 对目标化合物进行了性能计算, 结果如表 7.

表 7 HTFAZ, ATFAZ 和 BTFZ 的部分性能
Table 7 The performances of HTFAZ, ATFAZ and BTFZ

Property	Appearance	Density/ (g·cm ⁻³)	Dissolubility	m.p./°C	Decomposition temperature/°C	Detonation velocity/ (m·s ⁻¹)	Detonation pres- sure/GPa	Enthalpy of formation/ (kJ·mol ⁻¹)	Explosion tem- perature/K
HTFAZ	White solid	1.871	Acetone and DMSO	193.1	345.1	8416.5	32.9	733.7	5110.6
ATFAZ	White solid	1.788	Acetone and DMSO	204~ 207	323.7	8300	30	831.2	5085.9
BTFZ	White solid	1.862	Acetone and acetic ether	—	280.2	7924.5	28.42	1752.4	—
Test condition	Eyeballing	X-ray single crystal	Experimental method	DSC	DSC	VLW method	VLW method	Gaussian 98	VLW method

采用 Gaussian 98 程序 B3LYP16-31 方法计算^[20]

从表 7 中可以看出, HTFAZ 与 ATFAZ 相比, 其密度、爆速、爆热、爆压均比较高, 分别为 1.871 g·cm⁻³, 8416.5 m·s⁻¹, 5110.6 K, 32.9 GPa, 熔点和生成焓较低, 分别为 193.1 °C, 733.7 kJ·mol⁻¹. 结果表明, HTFAZ 比 ATFAZ 的能量高, 因为 HTFAZ 的晶体密度较高, 通过晶体的堆积图可以看出 HTFAZ, 分子共面性好, 层状分布, 堆积更为紧密, 密度较高. 由于分子间存在氢键导致其热稳定性更好, 分解点达到 345.1 °C. 其中 HTFAZ 与 BTFZ 的结构类似, 因此其密度相当, 由于分子量较大导致其生成焓较高.

1.6 HTFAZ 与 BTFZ 的热行为

采用差式扫描量热仪和热重分析仪, 10 °C·min⁻¹ 的升温速率条件下获得了 HTFAZ 和 BTFZ 的 DSC 和 TG-DTG 图谱(图 3, 4), 考察了在 30~500 °C 条件下的热稳定性, 结果见图所示. 在 N₂ 气氛, 进行 DSC 测试, 流速 50 mL·min⁻¹, 温度范围 30~500 °C, 在常压曲线 [1] 和加压 1 MPa 曲线 [2] 测试结果如图 3a 所示.

图 3 可以看出, 曲线 [1] 在 193.1 °C, 有一个吸热峰, 为 HTFAZ 的熔化峰. 随着温度继续升高, 在 252.3 °C 出现一个缓慢吸热峰, 并没有明显的放热峰. 从加压以后曲线 [2] 可以看出, 在 193.1 °C 有一个吸热峰, 与常压下熔点一致; 继续升温, 在 345.1 °C 有个明显的放热峰, 在 295 °C 以前该化合物汽化没有分解. 两条曲线对比表明: 该化合物熔化后, 在氮气流吹带下发生了汽化, 然后放热分解, 因此常压 DSC 并未出现放热峰, 而是出现了缓慢的吸热峰. 从 HTFAZ 的 TG-DTG 曲线(图 3b) 可以看出在程序升温过程(20~300 °C) 中, 当温度低于 116.5 °C 时失重较少, 累积失重仅为 3% 左右, 继续升温, 最大的失重峰出现在 241.6 °C, 当温度达到 270.1 °C 时质量损失完全, 质量损失率达 98.4%.

从图 4 可以看出, BTFZ 的 DSC 曲线上有个明显的放热峰 280.2 °C, BTFZ 没有经历吸热熔化过程, 在固相状态下直接分解, 迅速放出大量热量; 从图 4b 中 BTFZ

图 3 HTFAZ 的 DSC (a) 和 TG-DTG (b) 曲线图
Figure 3 DSC (a) and TG-DTG (b) curve of HTFAZ
[1] DSC in atmospheric pressure; [2] DSC in 1 MPa

的 TGA 曲线可以看出, 当温度低于 174.8 °C 时 BTFZ 的失重较少, 累积失重仅为 3.7%; 在 174.8 °C 到 309.8 °C 升温过程中快速失重, 失重约为 83.4%; 到 365.8 °C 分解基本完成, 还有部分残渣(约 12.2%), 随着温度的升高, 残余物质进一步分解.

经过以上分析表明, HTFAZ 在受热过程中先熔化, 在动态氮气吹带下进一步发生熔融态汽化, 在汽化完之前并没有明显的分解过程; HTFAZ 具有较好的热稳定性, 但高温下易汽化, 而化合物 BTFZ 没有熔点, 不易

图4 BTFZ的DSC (a) 和TG-DTG (b)曲线图
Figure 4 DSC (a) and TG-DTG (b) curves of BTFZ

汽化, 直接分解, 分解点为 280.2 °C。

2 结论

以 BATF 为原料, 经过氧化、取代、环化反应合成了两种含能化合物 HTFAZ 与 ATFAZ, 在硝酸-醋酐体系中氧化 HTFAZ 得到了未见文献报道的新化合物 BTFZ, 采用红外光谱、核磁共振、元素分析和质谱对三种化合物进行了结构表征; 推测了 HTFAZ 成环反应和 BTFZ 氧化反应机理; 培养了 HTFAZ 单晶, 晶体结构分析表明: HTFAZ 为单斜晶系, 空间群为 $P2(1)/n$, 晶体密度 $1.871 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 通过计算和实测的方法对 HTFAZ, ATFAZ 和 BTFZ 的物化和爆轰性能进行研究, 其密度分别为 $1.871, 1.788, 1.862 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速分别为 $8416.5, 8300, 7924.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。采用 DSC 和 TG-DTG 研究了 HTFAZ 和 BTFZ 的热分解过程, 其分解点分别为 345.1 和 280.2 °C, 表现出了良好的热稳定性。

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

瑞士 BRUKER 公司的 AV500 型(500 MHz)超导核

磁共振仪; 美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪; 德国 EXEMENTAR 公司 Vario EL-III 型元素分析仪; 日本岛津 GC-MS-QP 2010 Plus 型质谱仪; 日本岛津公司 LC-2010A 液相色谱仪; 北京泰克仪器有限公司 X-6 型显微熔点测定仪; 瑞士 BRUKER 公司 Bruker Smart APEXIIICCD 衍射仪; 美国 Nicolet 公司 TA2950 热重仪; 德国 Netzsch 公司 DSC-204HP 型高压差示扫描量热

浓硫酸、钨酸钠、乙腈、水合肼、双氧水(质量分数 50%)、氨水(质量分数 25%~28%)等均为分析纯; 硝酸为工业品(质量分数 97%); 3,4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)呋咱自制^[22]。

3.2 实验方法

3.2.1 3,4-双(3'-硝基呋咱-4'-基)呋咱(BNTF)的合成

向 250 mL 的反应瓶中加入 50 mL 的 50%的 H_2O_2 和 $\text{NaWO}_4\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6.0 g, 0.02 mol), 在 0 °C 搅拌下, 缓慢滴加 60 mL 的 98%的硫酸, 滴加时间约为 20 min, 滴加完毕, 升温至 30~35 °C, 分批加入 BATF (5 g, 0.02 mol), 加料完毕保温 1 h, 降温至 10 °C, 倒入 200 mL 冰水中, 过滤、水洗、干燥得白色固体 5.8 g, 收率 93%. m.p. 88~89 °C; ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 160.17, 142.09, 138.94; IR (KBr) ν : 1613 (furan), 1572, 1384 (NO_2) cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 296 [M^+]. Anal. calcd for $\text{C}_6\text{N}_8\text{O}_7$: C 24.32, N 43.24; found C 24.47, N 43.64.

3.2.2 7H-三呋咱并[3,4-b:3,4'-f':3",4"-d]氮杂环庚三烯(HTFAZ)的合成

向 50 mL 的反应瓶中加入 30 mL 无水乙腈后, 再加入 2.0 g (6.8 mmol) BNTF, 滴加 2 g (14.2 mmol)的氨水, 在 25~30 °C 搅拌 2 h. 反应液倒入 100 mL 水中, 用 50 mL 二氯甲烷萃取三次, 分离有机相, 无水硫酸镁干燥 6 h, 过滤、蒸干得乳白色固体 0.8 g, 收率 54%, 纯度 99% (HPLC). m.p. 193.1 °C; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 12.42; ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 152.44, 144.47, 137.29; IR (KBr) ν : 3200 (NH), 1510, 1480, 1001, 985 (furan), 1639, 1604 ($\text{C}=\text{N}$) cm^{-1} ; MS (EI) m/z : 219 [M^+]. Anal. calcd for $\text{C}_6\text{HN}_7\text{O}_3$: C 32.88, H 0.46, N 44.75; found C 32.55, H 0.38, N 44.53.

3.2.3 7,7'-二(呋咱[3,4-b:3,4'-d:3",4"-f])氮杂环庚三烯(BTFZ)的合成

向 50 mL 的反应瓶中加入 10 mL 工业硝酸, 冷却至 -10 °C, 分批加入 1 g (4.6 mmol) HTFAZ, 在 -10~0 °C 缓慢滴加 Ac_2O , 滴加完毕, 室温下反应 2 h, 反应液倒入 100 mL 冰水中, 过滤、水洗、干燥得白色固体 1.73 g, 收率 87%. ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 151.30, 143.94, 136.59; IR (KBr) ν : 1594, 1496, 1170,

1003 (furan) cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_{12}\text{N}_{14}\text{O}_6$: C 33.03, N 44.95; found C 33.15, N 44.82.

3.2.4 7-氨基三唑并[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]氮杂环庚三烯(ATFAZ)的合成

向 50 mL 三口烧瓶中加入 BNTF (2.5 g, 8.4 mmol) 和 20 mL 乙腈, 在 10~15 $^{\circ}\text{C}$ 滴加 80% 水合肼 (1.1 g, 17.6 mmol) 滴加完毕, 升温至 25~30 $^{\circ}\text{C}$ 继续反应 8 h. 将反应液倒入 50 mL 的水中, 过滤, 用水充分淋洗, 干燥得乳白色固体 0.56 g, 收率 71%, 纯度 99%. m.p. 204~206 $^{\circ}\text{C}$; ^1H NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 500 MHz) δ : 6.157 (s, 2H, NH_2); ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 156.63, 144.22, 135.72; IR (KBr) ν : 3319, 1632, 1578, 1494, 1423, 990 cm^{-1} . Anal. calcd for $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_3$: C 30.77, H 0.85, N 47.86; found C 30.54, H 0.71, N 47.95.

3.3 HTFAZ 单晶培养与测定

3.3.1 HTFAZ 单晶培养

将纯度大于 99.0% 的 HTFAZ 自制样品, 加入到水和乙醇(体积比 1:1)的混合溶液中, 充分溶解后, 过滤出不溶物得到无色溶液, 置于干净的培养瓶中, 室温下放置一段时间后, 得到无色透明晶体.

3.3.2 HTFAZ 单晶测定

选取尺寸为 0.38 mm $\times$ 0.31 mm $\times$ 0.26 mm 的 HTFAZ 单晶, 室温下置于 Smart apex II CCD 衍射仪上, 经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线($\lambda=0.071073$ nm), 以 $\omega/2\theta$ 扫描方式, 在 $2.64^{\circ}\leq\theta\leq28.27^{\circ}$, $-9\leq h\leq8$, $-8\leq k\leq8$, $-20\leq l\leq21$ 范围内共收集到 4607 个衍射点, 其中独立衍射点 1875 个($R_{\text{int}}=0.0199$), 1754 个 [$I>2\sigma(I)$] 衍射点用于结构测定和修正. 晶体结构由程序 SHELXS-97 和 SHELXL-97 直接法解出^[23,24], 经多轮 Fourier 合成获得全部非氢原子. 全部非氢原子的坐标及各向异性热参数, 采用 $w=1/[\sigma^2(F_o^2)+(0.0486P)^2+0.1288P]$, $P=(F_o^2+2F_c^2)/3$, 经全矩阵最小二乘法修正及收敛.

辅助材料(Supporting Information) 目标化合物 7-氨基-三唑并[3,4-b:3',4'-f:3'',4''-d]氮杂环庚三烯(ATFAZ) 和 7,7'-二(三唑并[3,4-b:3',4'-d:3'',4''-f]氮杂环庚三烯)(BTfZ) 的结构鉴定图谱. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Zhang, J. H.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4437.
- [2] Yin, P.; Zhang, Q. H.; Zhang, J. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 7500.
- [3] Fischer, N.; Klapötke, T. M.; Reymann M.; Stierstorfer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *8*, 2167.

- [4] Zhou, Y.-S.; Zhou, C.; Wang, B.-Z.; Li, J.-K.; Huo, H.; Zhang, Y.-G.; Wang, X.-J.; Luo, Y.-F. *Chin. J. Org. Chem.* **2011**, *19*, 509 (in Chinese).
(周彦水, 周诚, 王伯周, 李健康, 霍欢, 张叶高, 王锡杰, 罗义芬, 有机化学, **2011**, *19*, 509.)
- [5] Li, H.; Zhao, F.-Q.; Gao, H.-X.; Tong, J.-F.; Wang, B.-Z.; Zhai, L.-J.; Huo, H. *Inorg. Chim. Acta* **2014**, *432*, 256.
- [6] Klapötke, T. M.; Mayr, N.; Stierstorfer, J.; Weyrauther, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1410.
- [7] Li, X.-Z.; Wang, B.-Z.; Li, H.; Li, Y.-N.; Bi, F.-Q.; Huo, H.; Fan, X.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 1975 (in Chinese).
(李祥志, 王伯周, 李亚南, 毕福强, 霍欢, 樊学忠, 有机化学, **2012**, *32*, 1975.)
- [8] Hu, H.-X.; Zhang, Z.-Z.; Zhao, F.-Q. *Acta Armamentarii* **2004**, *25*, 155 (in Chinese).
(胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 兵工学报, **2004**, *25*, 155.)
- [9] Wang, B.-Z.; Jia, S.-Y.; Wang, X.-J. *CN 201010047638*, **2010**.
- [10] Wang, X.-J.; Wang, B.-Z.; Jia, S.-Y. *Chin. J. Energy Mater.* **2012**, *20*, 258 (in Chinese).
(王锡杰, 王伯周, 贾思媛, 含能材料, **2012**, *20*, 258.)
- [11] Zhou, Y.-S.; Wang, B.-Z.; Wang X.-J. *Chin. J. Energy Mater.* **2012**, *20*, 137 (in Chinese).
(周彦水, 王伯周, 王锡杰, 含能材料, **2012**, *20*, 137.)
- [12] Zhou Y.-S.; Wang B.-Z.; Wang X.-J. *Chin. J. Synth. Chem.* **2012**, *20*, 147 (in Chinese).
(周彦水, 王伯周, 王锡杰, 合成化学, **2012**, *20*, 147.)
- [13] Astrat'ev A. A.; Stepanov A. I.; Dashko D. V. *16th International Seminar New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM)*, Pardubice, Czech Republic, April 10~12, **2013**, 474.
- [14] Stepanov, A. I.; Dashko, D. V.; Astrat'ev, A. A. *15th International Seminar New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM)*, Pardubice, Czech Republic, April 18~20, **2012**, 301.
- [15] Zhou, Y.-S.; Zhang, Z.-Z.; Li, J.-K. *Chin. J. Explos. Propellants* **2005**, *28*, 43 (in Chinese).
(周彦水, 张志忠, 李健康, 火炸药学报, **2005**, *28*, 43.)
- [16] Zhou, Y.-S.; Wang, B.-Z.; Li, J.-K.; Zhou, C.; Hu, L.; Chen, Z.-Q.; Zhang, Z.-Z. *Acta Chim. Sinica* **2011**, *69*, 1673 (in Chinese).
(周彦水, 王伯周, 李建康, 周诚, 胡岚, 陈智群, 张志忠, 化学学报, **2011**, *69*, 1673.)
- [17] Xing, Q.-Y. *Organic Chemistry*, Advanced Education Press, Beijing, **1980**, p. 932.
(邢其毅, 有机化学, 高等教育出版社, 北京, **1980**, p. 932.)
- [18] Zhai, L.-J.; Wang, B.-Z.; Huo, H.-H.; Li, H.; Li, Y.-N.; Huang, X.-P.; Liu, N.; Fang, X.-Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2013**, *33*, 1755 (in Chinese).
(翟连杰, 王伯周, 霍欢, 李辉, 李亚南, 黄新萍, 刘宁, 樊学忠, 有机化学, **2013**, *33*, 1755.)
- [19] Zhang, Q. H.; Zhang, J. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 11000.
- [20] Frisch, M. J.; Trucks, G. W.; Schlegel, H. B. *Gaussian 98*, Gaussian, Inc. of Walling, PA, **2009**.
- [21] Wu, X.; Long, X.-P.; He, B. *Sci. China, B* **2008**, *38*, 1129 (in Chinese).
(吴雄, 龙新平, 何碧, 中国科学(B 辑), **2008**, *38*, 1129.)
- [22] Jia, S.-Y.; Zhang, H.-H.; Wang, B.-Z. *Chin. J. Energy Mater.* **2013**, *21*, 289 (in Chinese).
(贾思媛, 张海昊, 王伯周, 含能材料, **2013**, *21*, 289.)
- [23] Sheldrick, G. M. *SHELXL-97, Program for Crystal Structure Refinement*, University of Göttingen, Germany, **1997**.
- [24] Sheldrick, G. M. *SHELXTS-97, Program for Crystal Structure Solution*, University of Göttingen, Germany, **1997**.

(Zhao, C.)