硝基唑类含能化合物的合成研究进展

赵廷兴^a 李磊^a 董战^a 张勇^b 张光全^b
黄明^b 李鸿波^{*,a}^(a) 西南科技大学材料科学与工程学院 绵阳 621010)^(b) 中国工程物理研究院化工材料研究所 绵阳 621900)

摘要 硝基唑类化合物在含能材料领域中应用较为广泛. 按直接硝化、间接硝化、硝基重排、其他方法将硝化方法进行分类, 综述了吡唑、咪唑、三唑及四唑硝基衍生物的合成, 并介绍了一些重要硝基唑类含能化合物的特性及主要应用.

关键词 硝基; 唑; 含能化合物; 合成; 进展

Research Progress on the Synthesis of Energetic Nitroazoles

Zhao, Tingxing^a Li, Lei^a Dong, Zhan^a Zhang, Yong^b Zhang, Guangquan^b
Huang, Ming^b Li, Hongbo^{*,a}^(a) School of Material Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010)^(b) Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900)

Abstract Nitroazoles are widely used in energetic materials. Classified into direct nitration, indirect nitration, nitro rearrangement and other methods, the nitration methods for achieving nitro-derivatives of pyrazole, imidazole, triazole and tetrazole are summarized. The characteristics and main applications of some important energetic nitroazoles are also introduced.

Keywords nitryl; azole; energetic compounds; synthesis; progress

随着国防、科技及工业发展的需要, 高能低(钝)感化合物越来越受到含能材料工作者的重视^[1]. 大量研究工作表明, 硝基唑类化合物分子结构中含有 N—N, C—N, N—O 等高能化学键, 具有高氮低碳氢的特点, 使此类化合物具有较高的密度, 且更易达到氧平衡, 是一类新型的高能化合物, 其中部分化合物具备了优良含能材料的高能低(钝)感特性^[2]. 由于唑类氮杂环分子结构的紧密性、稳定性及可改良等优点, 使得以其为母体的硝化、衍生等工作相对较为容易, 诸多硝基唑类含能化合物相继被合成出来^[3], 在高性能炸药、推进剂、烟火剂及其他领域有了较好的应用.

本文按硝化方法进行分类, 综述了吡唑、咪唑、三唑及四唑硝基衍生物的合成. 其中包括: 直接硝化法、间接硝化法、硝基重排法及其他方法, 并对其中一些较

为重要唑类含能化合物的特性和主要应用进行了介绍.

1 直接硝化法

直接硝化法常以不同浓度的 HNO₃, 不同体积比的 HNO₃/H₂SO₄ 或 HNO₃/酸酐混合液, NO₂BF₄, NO₂/O₃ 或 N₂O₅, 硝酸盐等作为硝化试剂. 这些硝化试剂可自身或间接生成硝酰正离子(NO₂⁺), 具有硝化能力的 NO₂⁺ 与唑环可发生芳香亲电取代反应, 从而制得相应的硝基唑类衍生物. 其机理见 Scheme 1.

1.1 HNO₃ 为硝化试剂

HNO₃ 价廉宜得, 是一种应用较为广泛的硝化试剂, 对不同唑环进行硝化, 需用不同浓度的 HNO₃. 如由 70% HNO₃ 直接硝化 1,2,4-三唑酮-5 (**1**, TO)可制得 3-硝

* E-mail: li-honggg@163.com

Received July 30, 2013; revised September 27, 2013; published online October 28, 2013.

Project supported by the National Key Projects (No. 00402040103) and the Youth Innovation Research Team of Sichuan for Carbon Nanomaterials (No. 2011JTD0017).

国家重大科技专项(No. 00402040103)和碳纳米材料四川省青年科技创新研究团队专项(No. 2011JTD0017)资助项目.

Scheme 1

基-1,2,4-三唑酮-5 (**2**, NTO) (Eq. 1)^[4]. NTO 是备受关注的高能钝感材料, 其生成焓为 101.1 kJ/mol, 密度为 1.93 g/cm³, 爆轰性能与 1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(奥克托今, HMX)相当且优于环三亚甲基三硝胺(黑索今, RDX), 撞感特性落高 $H_{50} > 280$ cm (2.5 kg 落锤), 但 NTO 的酸性($pK_a = 3.67$)限制了其应用, 其盐可作为含能燃烧催化剂及高性能炸药^[4,5].

由 100% HNO₃ 直接硝化 3,3'-偶氮-1,2,4-三唑(**3**)制得 1,1'-二硝基-3,3'-偶氮-1,2,4-三唑(**4**, N-DNTA) (Eq. 2)^[6]. N-DNTA 具有较高的能量, 较低的静电感度、冲击感度及摩擦感度. 主要用于低特征信号推进剂、气体发生剂、低烟或无烟烟火剂及高能炸药^[6].

1.2 HNO₃/H₂SO₄ 为硝化试剂

HNO₃/H₂SO₄ 的硝化能力较 HNO₃ 强, 常用于多种唑类化合物的硝化. 根据不同唑环的结构特点和发生芳香亲电取代反应难易程度, 可选择合适配比的 HNO₃/H₂SO₄ 进行硝化, 反应条件大多比较温和, 所需温度一般为 20~100 °C, 反应时间约 1~2.5 h, 产率可达 80% 左右或更高, 对于一些反应活性较为惰性的唑环底物(如强吸电子基存在), 反应速率一般较慢, 反应时间需延长至 10~48 h.

4-硝基吡唑(**6**)作为一种吡唑类硝基衍生物, 虽不能作为炸药, 但已具备一定能量, 是合成多硝基吡唑类化合物的重要中间体, 其可由体积比为 1:3 的 HNO₃/H₂SO₄ 硝化吡唑 **5** 制得(Eq. 3)^[7].

3-硝基吡唑 **7** 经体积比约为 1:3 的 HNO₃/H₂SO₄ 硝化可制得 3,4-二硝基吡唑(**8**, 3,4-DNP) (Eq. 4)^[7a]. 3,4-DNP 的熔点 91~92 °C、氮含量 35.44%、氧平衡

—30.33%、密度 1.81 g/cm³、爆速 8.10 km/s、爆压 2.94×10^7 Pa、 $H_{50} = 146.9$ cm (2.5 kg 落锤), 能作为优良熔铸炸药的载体, 用于混合炸药. 3,4-DNP 与 RDX 以质量比 40:60 混合, 爆速为 8.69 km/s, 与 HMX 以质量比 30:70 混合, 爆速可达 9.01 km/s^[8].

采用体积比 1:2 的 HNO₃/H₂SO₄ 直接硝化 3,5-二硝基吡唑(**9**)制得 3,4,5-三硝基吡唑(**10**, 3,4,5-TNP)(Eq. 5)^[9], 其密度为 2.00 g/cm³、爆速 9.40 km/s、爆压 4.16×10^7 Pa^[10]. 以体积比 1:4 的 HNO₃/H₂SO₄ 于 110 °C 直接硝化 1-甲基吡唑(**11**)可顺利制得 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(**12**, MTNP)(Eq. 6), 其熔点为 91 °C、分解温度 256 °C、密度 1.83 g/cm³、爆速 8.96 km/s、爆压 3.35×10^7 Pa^[11]. **10** 和 **12** 均可替代 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)用于熔铸炸药, 也可用于高能低感炸药及推进剂配方^[2a].

4,5-二硝基咪唑(**15**, 4,5-DNI)是一种高能钝感炸药($H_{50} > 200$ cm, 2.5 kg 落锤), 由于环上两个硝基的强吸电特性, 导致 NH 显酸性, 其应用受到一定限制. **15** 与氨反应所制得的铵盐, 可作为燃烧催化剂, 用于推进剂中^[12]. 咪唑 **13** 经含 70% HNO₃ 的 HNO₃/H₂SO₄ 硝化制得 4-硝基咪唑(**14**)^[13], 以体积比为 4:5 的 HNO₃/H₂SO₄ 对其进行深度硝化制得 **15** (Scheme 2)^[14].

Scheme 2

2-硝基咪唑(**16**)或2,4-二硝基咪唑(**17**, 2,4-DNI)经不同配比的 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 硝化均可制得2,4,5-三硝基咪唑(**18**, 2,4,5-TNI) (Scheme 3)^[13], 其熔点为 $248\text{ }^\circ\text{C}$ 、标准生成焓 229.5 kJ/mol 、密度 1.93 g/cm^3 、爆速 8.73 km/s 、爆压 $3.21 \times 10^7\text{ Pa}$ 、感度低于RDX与HMX, 其铵盐能量与RDX相近, 但更加稳定, 可与其他炸药混合成低共融混合物, 有效提高炸药的综性性能^[15].

Scheme 3

2-(2,4,6-三硝基苯基)-4-硝基-1,2,3-三唑(**24**)作为一种三唑类硝基衍生物, 其熔点为 $166\text{ }^\circ\text{C}$ 、密度 1.75 g/cm^3 . **24** 可由2-苯基-1,2,3-三唑(**19**)为原料经连续硝化制得, 也能以体积比1:2的 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 硝化2-(2,4,6-三硝基苯基)-1,2,3-三唑(**23**)制得(Scheme 4)^[16].

Scheme 4

1.3 HNO_3 /酸酐为硝化试剂

与硝化试剂 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 相比, HNO_3 /酸酐混合液的硝化能力较弱, 但酸酐能有效降低 HNO_3 的氧化性, 在使用过程中仍具其独特性. 如3,5-二甲基吡唑(**25**)经硝酸与三氟乙酸酐(HNO_3/TFAA)选择性硝化制得3,5-二

甲基-4-硝基吡唑(**26**) (Eq. 7)^[17].

HNO_3/TFAA 硝化 **5** 制得 **8** (3,4-DNP)^[17], **8** 由 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{TFAA}$ 进一步硝化可制得1,3,4-三硝基吡唑(**27**, 1,3,4-TNP) (Scheme 5)^[18].

Scheme 5

咪唑类硝基衍生物, 如1,4-二硝基咪唑(**28**, 1,4-DNI)可由**13**或**14**经 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 硝化制得(Scheme 6)^[19,20].

Scheme 6

16 经 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 硝化制得 **17** (2,4-DNI) (Eq. 8)^[20], 其密度为 1.77 g/cm^3 、爆速 8.13 km/s 、爆压 $2.81 \times 10^7\text{ Pa}$ 、感度低于RDX和HMX, 具有比1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)高15%~20%的能量^[19a]. 2,4-DNI是高能钝感含能材料候选物之一, 也是合成**18** (2,4,5-TNI)、1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(MTNI)等含能材料的一种重要中间体^[1b,13].

3-氨基-1,2,4-三唑(**29**)经 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 在不同的条件下选择性硝化可制备1-硝基-3-氨基-1,2,4-三唑(**30**)和3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑(**31**, ANTA)^[21]. ANTA 熔点 $238\text{ }^\circ\text{C}$ 、密度 1.82 g/cm^3 、爆速 8.46 km/s 、 $H_{50} > 320\text{ cm}$ (2.5 kg 落锤), 与 TATB 相当, 可用作钝感炸药的候选组

分^[22]; 也可作为制备一些重要炸药的中间体, 如 4,6-双(5-氨基-3-硝基-1*H*-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基咪唑(**33**, DANTNP), 3,6-双(5-氨基-3-硝基-1*H*-1,2,4-三唑-1-基)-1,2,4,5-四唑(**34**)等耐热炸药(Scheme 7)^[22].

此外, **4** (*N*-DNTA)也可通过 HNO_3 /酸酐法制得(Eq. 9)^[23].

1.4 NO_2BF_4 为硝化试剂

NO_2BF_4 是一种对环境友好的硝化试剂, 无需废酸处理; 反应条件比较温和, 温度易控制; 无氧化性, 副产物较少, 反应选择性较高; 其可用于各种唑环的芳香亲电硝化反应, 反应温度 $0\sim 20\text{ }^\circ\text{C}$, 常以乙腈为溶剂, 反应时间一般为 10 h, 产率 30%~50%. 如 **8** (3,4-DNP) 在乙腈溶剂中经 NO_2BF_4 硝化可制得 **27** (1,3,4-TNP) (Eq. 10)^[24].

以硝基甲烷为溶剂, 1-甲基咪唑(**35**)与 NO_2BF_4 经 400 W 微波照射 3 min 即可制得 1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(**36**, MTNI)(Eq. 11)^[25]. **13**, 2-氯咪唑(**37**)或 1,2,4-三唑(**38**), 5-氯-1,2,4-三唑(**39**)经 NO_2BF_4 硝化分别制得 1-硝基咪唑(**40**), 1-硝基-2-氯咪唑(**41**), 1-硝基-1,2,4-三唑(**42**), 5-氯-1-硝基-1,2,4-三唑(**43**) (Eq. 12)^[26].

31 (ANTA)也可由 NO_2BF_4 硝化 **29** 制得, 与前述的 HNO_3 /酸酐法相比, 该反应条件更温和, 无需废酸处理 (Eq. 13)^[27]. 而 5-氨基-1,2,4-三唑(**44**)经 NO_2BF_4 硝化制得 1-硝基-5-氨基-1,2,4-三唑(**45**) (Eq. 14)^[21].

1.5 NO_2/O_3 为硝化试剂

NO_2 本身几乎无硝化能力, 需 O_3 活化后才具有硝化能力. 此硝化方法具有环境友好、反应条件易控制、硝化选择性高等优点, 常用于吡唑或咪唑化合物中 1-位和 4-位的定向硝化^[28], 反应温度一般为 $0\text{ }^\circ\text{C}$, 时间约 1~4 h, 产率 80%左右或更高. 如 **5** 经 NO_2/O_3 硝化可制

Scheme 7

得 1-硝基吡唑(**46**), 再经 NO_2/O_3 二次硝化又可制得 1,4-二硝基吡唑(**47**, 1,4-DNP)^[29]. 此外, **6** 经 NO_2/O_3 硝化也可制得 **47** (Scheme 8)^[29].

Scheme 8

采用 NO_2/O_3 对咪唑 **13** 和各种甲基咪唑 **48~50** 进行硝化, 往往在分子中 1-位或 4-位选择性的引入硝基制得 **14**、**40** 和 **51~56** (Eq. 15)^[29].

13 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$
48 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$
49 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$
50 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{CH}_3$

14 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$
51 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$
52 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$
53 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{CH}_3$
40 $\text{R}^1, \text{R}^2 = \text{H}$
54 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{H}$
55 $\text{R}^1 = \text{H}, \text{R}^2 = \text{CH}_3$
56 $\text{R}^1 = \text{CH}_3, \text{R}^2 = \text{CH}_3$

1.6 N_2O_5 为硝化试剂

N_2O_5 是一种绿色硝化试剂, 可用于敏感化合物的硝化, 与 HNO_3 , $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, HNO_3 /酸酐等硝化试剂相比具有以下优点: 无需废酸处理; 反应放热少, 温度易控制; 后处理简单, 只需蒸出溶剂; 副反应少, 产率高^[28]. 其反应常以 CH_2Cl_2 为溶剂, 温度一般为 $0\sim 20^\circ\text{C}$, 产率在 90%左右. 如 **5** 经 N_2O_5 硝化、氯苯(PhCl)/回流处理可制得 5-硝基吡唑 (**57** 和 **9** (Scheme 9)^[30]. 化合物 **9** 热分解点为 316.8°C 、密度 1.80 g/cm^3 、爆速 8.15 km/s ^[31], 其分子结构呈对称分布, 较稳定, 可作为单质炸药, **9** 通过异常亲核取代氢(VNS)反应制得钝感炸药 4-氨基-3,5-二硝基吡唑(**59**, LLM-116) (Scheme 9)^[32]. 以 1H,4H-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(**60**, DNPP)为原料, 在 CH_2Cl_2 中经 N_2O_5 硝化制得 1,3,4,6-四硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(**61**, TNPP) (Eq. 16), 其密度为 2.20 g/cm^3 、爆速

9.25 km/s 、爆压 $3.74\times 10^7\text{ Pa}$ 、 $H_{50}=24\text{ cm}$ (2.5 kg 落锤)^[33].

溶剂 = CH_2Cl_2 , CCl_4 , CH_3NO_2 , $100\%\text{ HNO}_3$

TMHI = 1,1,1-三甲基碘肼

Scheme 9

在 CH_2Cl_2 溶剂中, **14** 和 1-硝基咪唑(**62**)经 N_2O_5 硝化均可制得(**28**, 1,4-DNI) (Scheme 10)^[34, 30b].

Scheme 10

2 (NTO)也可由 N_2O_5 硝化 **1** 制得(Eq. 17)^[35], 与 HNO_3 硝化相比, 该反应后处理更加简单, 且无需处理废酸.

1.7 硝酸盐为硝化试剂

催化作用下, 一些硝酸盐也可以充当硝化试剂, 主要用于一些硝基吡唑类化合物的合成, 其硝化能力大小为: $\text{Bi}(\text{NO}_3)_3 > \text{AgNO}_3 > \text{KNO}_3 > \text{NaNO}_3 > \text{NH}_4\text{NO}_3 > \text{Pb}(\text{NO}_3)_2 > \text{Ba}(\text{NO}_3)_2$. 如吡唑硝基衍生物 **7**, **63** 和 **65** 的制备(Eqs. 18~19)^[36].

2 间接硝化法

2.1 NH₂重氮化法

许多唑类化合物带有氨基侧链, 可利用氨基的重氮化反应引入硝基, 从而制得相应硝基唑类衍生物, 其机理见 Scheme 11. 如 3-氨基-4-硝基吡唑(66)经重氮化反应制得(8, 3,4-DNP)(Scheme 12)^[37].

Scheme 11

Scheme 12

1-硝基-3,5-二氨基-1,2,4-三唑(67)的分子结构呈平面型, 由于空间效应及电子效应, 3-位氨基较 5-位氨基更易于发生重氮化反应, 既能制备出 1-硝基-3-硝基-5-氨基-1,2,4-三唑(68, ANTA-NQ), 其密度为 1.79 g/cm³、爆速 8.30 km/s、爆压 2.90×10^7 Pa; 又能引入重要的含能基团叠氮基制得化合物 69, 其密度为 1.73 g/cm³、爆速 8.20 km/s、爆压 2.57×10^7 Pa (Scheme 13)^[34].

3,5-二氨基-1,2,4-三唑(70, DAT)经重氮化反应制得 3,5-二硝基-1,2,4-三唑(71, DNT)^[38]. DNT 与氨反应制得 3,5-二硝基-1,2,4-三唑的铵盐(72, ADNT) (Scheme 14)^[39], ADNT 热分解点为 170 °C, 热爆炸临界温度 222 °C, 密度 1.63 g/cm³^[40], 是一种典型的三唑类含能化合物, 可作为推进剂的含能消焰剂, 也是合成其他含能材

Scheme 13

Scheme 14

料的关键中间体, 如用于合成耐热炸药 33 (DANTNP)、燃速调节剂 3,5-二硝基-1,2,4-三唑铅盐^[39].

1-甲基-3,5-二氨基-1,2,4-三唑(73, MDAT)经重氮化反应制得 1-甲基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑(74, MDNT) (Eq. 20), 其熔点为 98 °C, 爆炸性能与 RDX 相当, 感度在 RDX 与 TNT 之间, 是一种优良的熔铸炸药^[41].

5-氨基四唑(75)经重氮化反应制得 5-硝基四唑(76) (Eq. 21)^[42], 76 具有一定的酸性, 大多以盐或配合物形式存在, 且其热稳定性较差, 98 °C 开始熔解, 130 °C 剧烈分解, 撞击感度与叠氮化铅相当, 摩擦感度介于叠氮化铅与四氮烯之间, 爆速、爆压均高于 RDX, HMX, 与六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)相当^[43].

2.2 NH₂氧化法

唑类环上的 NH₂ 还可经适宜的氧化剂 F₃CCO₃H, H₂O₂, H₂S₂O₈ 等直接氧化成硝基. 如 3-氨基吡唑(77)或

29 经 $\text{F}_3\text{CCO}_3\text{H}$ 氧化可分别制得 **7** (Eq. 22)^[44] 和 3-硝基-1,2,4-三唑(**78**) (Eq. 23)^[45].

H_2O_2 和不同试剂混合具有不同的氧化性, 与 H_2SO_4 的混合液是很好的强氧化试剂, 如 5-氨基-3,4-二硝基咪唑(**79**)经其氧化可制得 **10** (3,4,5-TNP) (Eq. 24)^[18]. 4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(**80**)经 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 氧化制得 4,5-二硝基-1,2,3-三唑(**81**) (Eq. 25), 其密度为 1.87 g/cm^3 、爆速 8.88 km/s 、爆压 $3.69 \times 10^7 \text{ Pa}$ ^[46].

H_2O_2 与 Na_2WO_4 混合具有较弱的氧化能力, 表现出单氧化特性, 与 $\text{F}_3\text{CCO}_3\text{H}$ 或 H_2SO_4 混合具有较强的氧化性, 表现出多氧化特性. 如 **70** (DAT) 经不同氧化能力的 H_2O_2 体系氧化可制得 **31** (ANTA) 或 **71** (DNT) (Scheme 15)^[47].

Scheme 15

$\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 也是用于唑类氨基氧化的一种优良试剂, 如 **79** 或 **59** (LLM-116) 通过 $\text{H}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化以不同收率制得 **10** (3,4,5-TNP) (Scheme 16)^[48]. 由于 **59** 中 4-位氨基较 **79** 中 5-位氨基的空间位阻大, 能有效避免分子间副反应的发

生, 氧化反应选择性强, 收率高^[48]. 此外, 还有一些氧化试剂可用于唑类化合物中氨基的氧化, 如 3-氯过氧苯甲酸、 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系等, 此处不再列举.

Scheme 16

2.3 碘代-硝化法

碘易取代唑环中的氢, 同时又易被其他亲电试剂取代, 所以可通过先碘代再硝化的方法制备硝基唑类衍生物. 其中碘代物的硝化机理为: 亲电基团 NO_2^+ 与唑环形成络合物, 然后选择取代唑环中电子云密度最高的位置, 最后由于共轭效应的增强, 导致 $\text{C}-\text{I}$ 键或 $\text{N}-\text{I}$ 键减弱, 最终解离出 I^+ 离子, 形成 $\text{C}-\text{NO}_2$ 键或 $\text{N}-\text{NO}_2$ 键 (Scheme 17). 其发生的芳香亲电取代反应与 Scheme 1 所述大致相同. 碘代-硝化法选择性较高, 易硝化, 反应条件温和. 通过对单碘代和多碘代唑类化合物的硝化可制得相应单硝基和多硝基唑类衍生物. 如 **7**, **8** (3,4-DNP) (Eqs. 26~27), **12** (MTNP) (Scheme 18) 的制备^[49, 11].

Scheme 17

咪唑类, 如 2,4-二碘咪唑 **85** 经不同的硝化试剂硝化分别制得单硝基咪唑(**86**)和二硝基咪唑(**87**) (Scheme 19)^[50]; 2,4,5-三碘咪唑(**88**)和 1,2,4,5-四碘咪唑(**89**)在不

Scheme 18

Scheme 19

同的硝化条件下分别制得单硝基、二硝基和三硝基咪唑衍生物(Scheme 20)^[50,51]; 此外, 1-取代-2,4,5-三硝基咪唑衍生物 **36**、**97**~**98** 的制备, 也可经先碘代再硝化的方法制得(Scheme 21)^[52], 且此方法相对直接硝化法更为容易, 是制备硝基咪唑类衍生物的常用路线之一。

Scheme 20

3 硝基重排法

由于 N—H 键的极性较 C—H 键大, N—H 键能较小

Scheme 21

易断裂, 经直接硝化法易生成 N—NO₂. 在某些溶剂和适宜的温度下, N—NO₂ 可发生重排, 生成更稳定的 C—NO₂, 可利用此特点实现唑环中碳位引入硝基的目的. 该法常采用氯苯、苯腈等高沸点溶剂, 所需的反应温度一般较高, 反应时间约 2~3 h, 产率一般在 90% 左右。

46 在高沸点溶剂 PhCN 或 PhOCH₃ 中经加热重排制得 **7** 或 **57** (Eq. 28)^[53,7a]. 1,3-二硝基吡唑(**99**)和 1,4-二硝基吡唑(**47**)经硝基重排法可分别制得 **9** (3,5-DNP) (Scheme 22)^[54]和 **8** (3,4-DNP) (Eq. 29)^[7a].

Scheme 22

28 (1,4-DNI) 中 1-位硝基重排反应受温度影响较大, 在氯苯中于 115 和 120 °C 下经重排反应分别制得 **17** (2,4-DNI)^[1b]和 **15** (4,5-DNI) (Scheme 23)^[55]; 在苯腈溶剂中, **28** 经微波照射(375 W, 2 min)即可重排为 **17**^[56].

Scheme 23

此外, 一些唑类化合物中的 N—NO₂ 除了向 C—NO₂ 重排外, 还可以重排到其他基团上, 如 **30** 在苯

睛中加热,除了生成 **31** (ANTA)外,还生成了 3-硝胺基-1,2,4-三唑(**101**) (Eq. 30)^[21].

4 其他方法

以上硝化方法是较为常用的制备方法,除此之外还可采用一些较为特殊的方法,如环合法、缩环法、其它基团转化法等合成硝基唑类含能化合物。

4.1 环合法

在一定条件下,一些含硝基的开链化合物可发生环合反应制得硝基唑类化合物。如硝基吡唑类化合物 **7**, **6** 和 **109~113** 的制备均采用了环合法(Eqs. 31~32)^[57,58],反应条件并不苛刻,收率不等,但该方法难以实现产物 **114** 的合成(Eq. 32)。

R	T/°C	Time/h	Yield/%
H	r.t.	3	87
Me	r.t.	3	96
<i>t</i> -Bu	r.t.	24	29
<i>t</i> -Bu	80	3	59
CH ₂ CO ₂ Et	r.t.	24	90
C ₆ H ₅	80	3	35
4-MeC ₆ H ₄	80	3	47
4-NO ₂ C ₆ H ₄	80	3	0

以化合物 **115** 为原料,在醋酐中经环合法可制备 4-硝基-2-苯基-1,2,3-三唑(**116**) (Eq. 33)^[59]。1,1'-二硝基-2-芳基乙烯 **117~119**、1-溴-1-硝基-2-芳基乙烯 **120~122** 和 NaN₃ 于室温下环合制得 4-芳基-5-硝基-1,2,3-三唑 **123~125** (Scheme 24),产率 59%~77%^[60]。4-硝基-1-苯基-1,2,3-三唑(**127**)和 5-硝基-1-苯基-1,2,3-三唑(**128**)的制备也采用了该方法(Eq. 34)^[61]。

Scheme 24

以丙二酸单乙酯(**129**)为原料,经 HNO₃/NO₂ 硝化制得二硝基乙酸乙酯(**130**), **130** 和叠氮钠、水、乙醛经环合反应制得 4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑(**131**),再经过氧化、酯化、酰胺化、Hoffman 降解一系列反应可制备出 **80** (Scheme 25)^[62]。 **80** 含氮量 54%、热分解点 297 °C、*H*₅₀=154 cm (2.5 kg 落锤),是较为理想的新型钝感高能炸药候选物,也是合成一些硝基三唑类高能钝感炸药(如 **81**)的重要中间体^[63]。此外通过环合法还可直接制得 5,5'-二硝基-4,4'-联(1,2,3-三唑) (**136**) (Eq. 35)^[64]。

Scheme 25

4.2 缩环法

一些结构特殊的六元环,在一定条件下可通过缩环反应制备出硝基吡唑衍生物.如3,5-二硝基吡啶-2-酮(**137**)和肼于90~95 °C发生缩环反应制得**6** (Eq. 36)^[65]; 嘧啶衍生物也可与肼发生反应,制备出相应的五元环硝基吡唑衍生物,如6-氯-*N,N*-二甲基-5-硝基嘧啶-4-胺(**139**)与肼在乙醇溶液中加热缩环制得3,5-二氨基-4-硝基吡唑(**140**) (Eq. 37)^[66]. 4-羟基-5-硝基-2-苯基吡嗪-3-酮(**141**)和甲胺、水在加热条件下缩环制得3-硝基-1-苯基吡唑(**142**),而与氢、氨水、铜在80 °C, 1.01 MPa则缩环生成**112** (Scheme 26)^[67]. 4-甲氧基-5-硝基嘧啶(**143**)和4-联氨基-5-硝基嘧啶(**144**)分别和肼通过缩环反应均可制得**66** (Scheme 27)^[68],其中**144**发生的缩环反应机理如Scheme 28所示.

Scheme 26

Scheme 27

4.3 其他基团转化法

对于一些硝基唑类化合物,分子结构中若存在某些

Scheme 28

特殊基团(CN, COOH 等),也可经适宜的硝化试剂转变为硝基,如3-硝基吡唑-4-腈(**145**)经 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 硝化,使氰基转化为硝基制得**8** (3,4-DNP) (Eq. 38)^[69]. 1*H*,4*H*-3-甲基-6-硝基吡唑[4,3-*c*]并吡唑(**146**)经硝化和氧化制得**148**,其分子中羧基再经 HNO_3 硝化,可将羧基直接转化为硝基制得**60** (DNPP)^[70]. DNPP含氮量42.42%、生成焓273.0 kJ/mol、密度1.87 g/cm³、 H_{50} =68 cm (2.5 kg落锤),差示扫描量热法(DSC)分解点330.8 °C,预测其能量为HMX的85%. DNPP-铵盐具有较高的含氮量和 ΔH_f 值,燃烧物为碱性物质,可作为火焰配方抑制剂和燃速改良剂(Scheme 29)^[71].

Scheme 29

5 结论与展望

综上所述,硝基唑类化合物具有较高的密度、氮含量、化学键能和生成焓,其中部分化合物还具备了高能

低(钝)感特性, 是一种研究较为广泛且极具应用价值的含能材料。人们相继开发出了诸多硝基唑类化合物的制备方法, 其中直接硝化法、间接硝化法和硝基重排法较为常见, 但这些方法仍存在一些局限性, 有必要继续研究以发现新的合成方法来适应新的需求, 特别是更注重研发一些低毒、廉价、高效又绿色环保的合成策略, 以适应可持续发展战略的实施和绿色化学化工的实际应用。相信不久的将来, 以硝基唑类化合物为核心的含能材料将备受关注, 随着理论计算等相关工作的深入研究, 性能更为优异的各种硝基唑类含能化合物将不断涌现, 使其在高能钝感炸药、熔铸炸药、推进剂、烟火剂及其他领域有更加广泛的应用。

References

- [1] (a) Philip, F. P.; Gregory, S. L.; Alexander, R. M.; Robert, D. S. *Thermochim. Acta* **2002**, *384*, 187.
(b) Cho, J. R.; Cho, S. G.; Kim, K. J.; Kim, J. K. *Insensitive Munition and Energetic Materials Technology Symposium*, Enschede, **2000**, pp. 393~400.
(c) Tang, Z.; Yang, L.; Qiao, X. J.; Zhang, T. L.; Zhang, J. G.; Liang, Y. H. *Acta Chim. Sinica* **2012**, *70*, 471 (in Chinese).
(汤崇, 杨利, 乔小晶, 张同来, 张建国, 梁彦会, 化学学报, **2012**, *70*, 471.)
(d) Klapotke, T. M.; Gobel, M.; Stierstorfer, J. *Int. J. Energ. Mater. Chem. Propul.* **2011**, *10*, 45.
(e) Thottempudi, V.; Forohor, F.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, *51*, 9881.
(f) Fischer, N.; Klapotke, T. M.; Reymann, M.; Stierstorfer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, *2013*, 2167.
(g) Ek, S.; Rehn, S.; Wahlström, L. Y.; Östmark, H. *J. Heterocycl. Chem.* **2013**, *50*, 261.
- [2] (a) Li, Y. J.; Cao, D. L.; Li, Y. X.; Du, Y.; Wang, J. L. *Chin. J. Explos. Propellants* **2013**, *36*, 28 (in Chinese).
(李雅津, 曹端林, 李永祥, 杜耀, 王建龙, 火炸药学报, **2013**, *36*, 28.)
(b) Chai, C. P.; Gan, Z. Y.; Li, N.; Luo, Y. J. *Chin. J. Explos. Propellants* **2011**, *34*, 36 (in Chinese).
(柴春鹏, 甘志勇, 李娜, 罗运军, 火炸药学报, **2011**, *34*, 36.)
(c) Badgujar, D. M.; Talawar, M. B.; Asthana, S. N.; Mahulikar, P. *J. Hazard. Mater.* **2008**, *151*, 289.
- [3] (a) Zhang, Y. Q.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 585.
(b) Chen, B. R.; Li, J. R.; Ou, Y. X. *Chin. J. Explos. Propellants* **1992**, *3*, 26 (in Chinese).
(陈博仁, 李加荣, 欧育湘, 火炸药学报, **1992**, *3*, 26.)
(c) Kurpet, M.; Jędrysiak, R.; Suwiński, J. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2013**, *48*, 1737.
(d) Larina, L.; Lopyrev, V. *Nitroazoles: Synthesis, Structure and Applications*, Springer, New York, **2009**, pp. 5~64.
(e) Sasidharan, N.; Arolickal, G. R. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2012**, *37*, 267.
(f) Vereschagin, L. I.; Pokatilov, F. A.; Kizhnyayev, V. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, *44*, 1.
(g) Gümüşa, S. *J. Energ. Mater.* **2012**, *30*, 156.
- [4] Lee, K. Y.; Chapman, L. B.; Cobura M. D. *J. Energ. Mater.* **1987**, *5*, 27.
- [5] (a) Nair, U. R.; Asthana, S. N.; Rao, A. S.; Gandhe, B. R. *Def. Sci. J.* **2010**, *60*, 137.
(b) Xue, H.; Gao, H. X.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Chem. Mater.* **2007**, *19*, 1731.
- [6] Luo, Y. F.; Ge, Z. X.; Wang, B. Z.; Zhang, H. H.; Liu, Q. *Chin. J. Energ. Mater.* **2007**, *15*, 205 (in Chinese).
(罗义芬, 葛忠学, 王伯周, 张海昊, 刘愆, 含能材料, **2007**, *15*, 205.)
- [7] (a) Janssen, J. W. A. M.; Koeners, H. J.; Kruse, C. G.; Habraken, C. L. *J. Org. Chem.* **1973**, *38*, 1777.
(b) Wang, X. Y.; Liu, S. Q.; Zhang, C. Y.; Song, G.; Bai, F. Y.; Xing, Y. H.; Shi, Z. *Polyhedron* **2012**, *47*, 151.
- [8] (a) Price, D.; Morris, J. *2010 Insentive Munitions and Energetion Materials Technology Symposium*, Holston, **2009**.
(b) Reddy, D.; Surapaneni, C. R.; Gelber, N.; Duddu, R. G.; Zhang, M. X.; Dave, P. R. *US 7304164*, **2007** [*Chem. Abstr.* **2007**, *148*, 36047].
- [9] Dalinger, I. L.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Popova, G. P.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **2010**, *20*, 253.
- [10] Ravi, P.; Gore, G. M.; Venkatesan, V.; Tewari, S. P.; Sikder, A. K. *J. Hazard. Mater.* **2010**, *183*, 859.
- [11] Ravi, P.; Chaganti, K. R.; Ananta, S.; Girish, M. G.; Arun, K. S.; Surya, P. T. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2012**, *37*, 167.
- [12] Li, Y. X.; Wang, J. L.; Cao, D. L.; Liu, L. L.; Song, L. *Chin. J. Explos. Propellants* **2011**, *34*, 35 (in Chinese).
(李永祥, 王建龙, 曹端林, 刘丽丽, 宋磊, 火炸药学报, **2011**, *34*, 35.)
- [13] Cho, J. R.; Kim, K. J.; Cho, S. G.; Kim, J. K. *J. Heterocycl. Chem.* **2002**, *39*, 141.
- [14] (a) Smiglak, M.; Hines, C. C.; Wilsion, T. B.; Rogers, R. D.; Singh, S.; Vincek, A. S.; Kirichenko, K.; Katritzky, A. R. *Chem.-Eur. J.* **2010**, *16*, 1572.
(b) Katritzky, A. R.; Singh, S.; Kirichenko, K.; Smiglak, M.; Holbrey, J. D.; Reichert, W. M.; Spear, S. K.; Rogers, R. D. *Chem.-Eur. J.* **2006**, *12*, 4630.
- [15] Gao, H. X.; Ye, C. F.; Gupta, O. D.; Xiao, J. C.; Hiskey, M. A.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Chem.-Eur. J.* **2007**, *13*, 3853.
- [16] (a) Neuman, P. N. *J. Heterocycl. Chem.* **1971**, *8*, 51.
(b) Eagles, T. E.; Khan, M. A.; Lynch, B. M. *Org. Prep. Proced.* **1970**, *2*, 117.
- [17] Katritzky, A. R.; Scriven, E. F. V.; Majumder, S.; Akhmedova, R. G.; Akhmedov, N. G.; Vakulenko, A. V. *ARKIVOC* **2005**, (iii), 179.
- [18] Dalinger, I. L.; Popova, G. P.; Vatsadze, I. A.; Shkineva, T. K.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull.* **2009**, *58*, 2185.
- [19] (a) Damavaru, R.; Jayasuriya, K.; Vladimiroff, T.; Randolph, S. I. *US 5387297*, **1995** [*Chem. Abstr.* **1995**, *122*, 239709].
(b) Luo, M. K.; Singh, V.; Taylor, E. A.; Schramm, V. L. *J. Am. Chem. Soc.* **2007**, *129*, 8008.
- [20] Lancini, G. C.; Maggi, N.; Sensi, P. *Farmaco (Pavia) Ed. Sci.* **1963**, *18*, 390.
- [21] Pevzner, M. S.; Kulibabina, T. N.; Povarova, N. A.; Kilina, L. V. *Khim. Geterotsiki. Soedin.* **1979**, *8*, 1132.
- [22] (a) Sikder, A. K.; Geetha, M.; Sarwade, D. B.; Agrawal, J. P. *J. Hazard. Mater.* **2001**, *82*, 1.
(b) Wartenberg, C.; Charrue, P.; Laval, F. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1995**, *20*, 23.
(c) Jia, S. Y.; Wang, B. Z.; Hao, C. G.; Hai, H.; Zhou, Q.; Wang, X. *J. Chin. J. Explos. Propellants* **2012**, *35*, 23 (in Chinese).
(贾思媛, 王伯周, 郝成刚, 海昊, 周群, 王锡杰, 火炸药学报, **2012**, *35*, 23.)
- [23] Lee, K. Y. *Los Alamos National Laboratory, Report LA-10346-MS*, New Mexico, USA, **1985**.
- [24] Herve, G. *US 2009/0186931*, **2009** [*Chem. Abstr.* **2009**, *151*,

- 201533].
- [25] Ravi, P.; Tewari, S. P. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2012**, *37*, 544.
- [26] (a) Glass, R. S.; Blount, J. F.; Butler, D.; Perrotta, A.; Oliveto, E. P. *Can. J. Chem.* **1972**, *50*, 3472.
(b) Pevzner, M. S.; Kulibabina, T. N.; Ioffe, S. L.; Maslina, I. A.; Gidaspov, B. V.; Tartakovskii, V. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1979**, *15*, 451.
- [27] Brusnikina, V. M. *Khim. Geterotsiki. Soedin.* **1963**, 167.
- [28] Lv, C. X. *Chin. J. Explos. Propellants* **2011**, *34*, 1 (in Chinese).
(吕春绪, 火炸药学报, **2011**, *34*, 1.)
- [29] Suzuki, H.; Nonoyama, N. *J. Chem. Res., Synop.* **1996**, 244.
- [30] (a) Cheng, J. M. S. *Thesis*, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing, **2007** (in Chinese).
(成健, 硕士论文, 南京理工大学, 南京, **2007**.)
(b) Claridge, R. P.; Lancaster, N. L.; Millar, R. W.; Moodie, R. B.; Sandall, J. P. B. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **2001**, 197.
- [31] Lebedev, V. P.; Matyushim, Y. N.; Inolemtcev, Y. D. *Int ICT Conference on Energetic Materials*, Russia, **1998**, p. 180.
- [32] Schmidt, R. D.; Lee, G. S.; Pagoria, P. F.; Mitchell, A. R.; Gilardi, R. *J. Heterocycl. Compd.* **2001**, *38*, 1227.
- [33] Luo, Y. F.; Wang, B. Z.; Chen, X. F.; Li, Y. N.; Li, W. J. *Chin. J. Energ. Mater.* **2012**, *20*, 814 (in Chinese).
(罗义芬, 王伯周, 陈晓芳, 李亚南, 李文杰, 含能材料, **2012**, *20*, 814.)
- [34] Chavez, D. E.; Parrish, D. A. *Propellants Explos., Pyrotech.* **2012**, *37*, 536.
- [35] Liu, M. H.; Wu, M. Y. *Open J. Phys. Chem.* **2012**, *2*, 107.
- [36] Ravi, P.; Tewari, S. P. *Catal. Commun.* **2012**, *19*, 37.
- [37] Latypov, N. V.; Silevich, V. A.; Lvanov, P. A.; Pevzner, M. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1976**, *12*, 1355.
- [38] Hiskey, M.; Chavez, D. E.; Naud, D. L.; Son, S. F.; Berghout, H. L.; Bolme, C. A. In *Proceedings of the 27th International Pyrotechnic Seminar*, Grand Junction, **2000**, pp. 1~14.
- [39] Xiong, C. L.; Jia, S. Y.; Wang, X. J.; Wang, B. Z.; Zhang, Y. G. *Fine Chem. Intermed.* **2008**, *38*, 64 (in Chinese).
(熊存良, 贾思媛, 王锡杰, 王伯周, 张叶高, 精细化工中间体, **2008**, *38*, 64.)
- [40] Lei, F. B.; Zhu, J. P.; Cao, D. L. *Introd. J. China Ordnance* **2011**, *32*, 8 (in Chinese).
(雷锋斌, 朱佳平, 曹端林, 兵工学报, **2011**, *32*, 8.)
- [41] Bagal, L. I.; Pevzner, M. S. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, *6*, 517.
- [42] Li, Y.; Liu, W.; Pang, S. *Molecules* **2012**, *17*, 5040.
- [43] Li, Z. M.; Zhang, J. G.; Zhang, T. L.; Shu, Y. J. *Prog. Chem.* **2010**, *22*, 639 (in Chinese).
(李志敏, 张建国, 张同来, 舒远杰, 化学进展, **2010**, *22*, 639.)
- [44] Lebedev, O. V. *Indian J. Chem.* **1976**, *7*, 455.
- [45] Namesnikov, V. I.; Kofinan, T. P.; Pevzner, M. S. *SU 1027159*, **1983** [*Chem. Abstr.* **1983**, *99*, 194973].
- [46] (a) Baryshnikov, A. T.; Erashko, V. I.; Zubanova, N. I.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A.; Fainzil'berg, A. A.; Laikhter, A. L.; Mel'nikova, L. G.; Semenov, V. V. *Bull. Russ. Acad. Sci.* **1992**, *41*, 751.
(b) Zhang, Y. Q.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, *1*, 585.
- [47] Taylor, E. C.; Tseng, C. P.; Rampal, J. B. *J. Org. Chem.* **1982**, *47*, 552.
- [48] Hervé, G.; Roussel, C.; Graindorge, H. *Angew. Chem.* **2010**, *122*, 3245.
- [49] Ravi, P.; Tewari, S. P.; Gore, G. M.; Sikder, A. K. *Synth. Commun.* **2012**, *42*, 3463.
- [50] Novikov, S. S.; Khmel'nitskii, L. I.; Lebedev, O. V.; Epishina, L. V.; Sevost'yanova, V. V. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1970**, *6*, 614.
- [51] Katritzky, A. R.; Cundy, D. J.; Chen, J. *J. Energ. Mater.* **1993**, *11*, 343.
- [52] Jadhav, H. S.; Talawar, M. B.; Sivabalan, R.; Dhavale, D. D.; Asthanab, S. N.; Krishnamurthy, V. N. *J. Hazard. Mater.* **2007**, *143*, 192.
- [53] Janssen, J. W. A. M.; Habraken, C. L. *J. Org. Chem.* **1971**, *36*, 3081.
- [54] Wang, Y. L.; Zhang, Z. Z.; Wang, B. Z.; Zheng, X. D.; Zhou, Y. S. *Chin. J. Energ. Mater.* **2007**, *15*, 574 (in Chinese).
(汪营磊, 张志忠, 王伯周, 郑晓东, 周彦水, 含能材料, **2007**, *15*, 574.)
- [55] Fassakhov, R. K.; Sirzyanov, G. R.; Nallmov, V. V. *SU 101164*, **1979** [*Chem. Abstr.* **1957**, *51*, 68625].
- [56] Bhaumik, K.; Akamanchi, K. G. *J. Heterocycl. Chem.* **2004**, *41*, 51.
- [57] Verbruggen, R.; Viehe, H. G. *Chimia* **1975**, *29*, 350.
- [58] (a) Nishiwaki, N.; Ogihara, T.; Takami, T.; Tamura, M.; Ariga, M. *J. Org. Chem.* **2004**, *69*, 8382.
(b) Nishiwaki, N.; Tohda, Y.; Ariga, M. *Bull. Chem. Soc. Jpn.* **1996**, *69*, 1997.
- [59] Krivopalov, V. P.; Shkurko, O. P. *Russ. Chem. Rev.* **2005**, *74*, 339.
- [60] Sheremet, E. A.; Tomanov, R. I.; Trukhin, E. V.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2004**, *40*, 594.
- [61] (a) Makarova, N. G.; Anisimova, N. A.; Berkova, G. A.; Deiko, L. I.; Berestovitskaya, V. M. *Russ. J. Org. Chem.* **2005**, *41*, 941.
(b) Berestovitskaya, V. M.; Anisimova, N. A.; Kataeva, O. N.; Makarova, N. G.; Berkova, G. A. *Russ. J. Gen. Chem.* **2007**, *77*, 1567.
- [62] Pagoria, P. F.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D. *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*, Bordeaux, France, **2001**, pp. 655~661.
- [63] Huo, H.; Wang, B. Z.; Zhou, C.; Xiong, C. L. *Chin. J. Energ. Mater.* **2008**, *16*, 49 (in Chinese).
(霍欢, 王伯周, 周诚, 熊存良, 含能材料, **2008**, *16*, 49.)
- [64] Baryshnikov, A. T.; Erashko, V. I.; Zubanova, N. I.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A.; Fainzil'berg, A. A.; Semenov, V. V. *Bull. Russ. Acad. Sci.* **1992**, *41*, 1657.
- [65] Yutilov, Y. M.; Smolyar, N. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **1986**, *22*, 926.
- [66] Guillard, J.; Goujon, F.; Badol, P.; Poullain, D. *Tetrahedron Lett.* **2003**, *44*, 5943.
- [67] Predvoditeleva, G. S.; Kartseva, T. V.; Shchukina, M. N. *Pharm. Chem. J.* **1974**, *8*, 525.
- [68] (a) Biffin, M. E. C.; Brown, D. J.; Porter, Q. N. *Tetrahedron Lett.* **1967**, *8*, 2029.
(b) Biffin, M. E. C.; Brown, D. J.; Porter, Q. N. *J. Chem. Soc. (C)* **1968**, *8*, 2159.
- [69] Vinogradov, V. M.; Cherkasova, T. I.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Russ. Chem. Bull.* **1993**, *42*, 1552.
- [70] (a) Fukata, G.; Kawazoe, Y.; Taguchi, T. *Yakugaku Zasshi* **1974**, *94*, 23.
(b) Vinogradov, V. M.; Dalinger, I. L.; Shevelev, S. A. *Mendeleev Commun.* **1993**, *3*, 111.
- [71] (a) Li, Y. N.; Tang, T.; Lian, P.; Luo, Y. F.; Yang, W.; Wang, Y. B.; Li, H.; Zhang, Z. Z.; Wang, B. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, *32*, 580 (in Chinese).
(李亚南, 唐婷, 廉鹏, 罗义芬, 杨威, 王友兵, 李辉, 张志忠, 王伯周, 有机化学, **2012**, *32*, 580.)
(b) Stern, A. G.; Moran, J. S.; Jouet, R. J.; Sitzman, M. E.; Pagoria, P. F.; Lee, G. S. *US 6706889*, **2004** [*Chem. Abstr.* **2004**, *140*, 255814].

(Zhao, X.)