一种新型高氮含能化合物 5-((5-硝基-2H-四唑-2-基)甲基)-1H-四唑-1-醇的合成与表征

居平文 凌亦飞 王桂香 罗 军*

(南京理工大学化工学院 南京 210094)

摘要 以 5-氨基四唑为起始原料, 经重氮化-硝化、烷基化、肟化、重氮化-氯化、叠氮化和环合等单元反应以 19% 的总产率合成了一种新型含能化合物 5-[(5-硝基-2H-四唑-2-基)甲基]-1H-四唑-1-醇。利用 NMR, IR, MS 及元素分析等进行了结构表征; 利用 X 射线单晶衍射法测试了该化合物的晶型结构, 该化合物属于单斜晶系, 空间群 $P2(1)/c$, 晶胞参数: $a=3.3619(11)$ Å, $b=9.3910(19)$ Å, $c=8.2060(16)$ Å, $\beta=101.44(3)^\circ$, $Z=2$, $D_c=1.748$ g·cm⁻³, $\mu=0.153$ mm⁻¹, $F(000)=216$; 利用差示扫描量热法(DSC)和热重(TG)分析研究了该化合物的热性能, 分解温度为 202.25 °C, 热重变化范围 130~320 °C, 总失重 78.6%; 利用 Kamlet-Jacobs 公式估算了该化合物的爆轰性能, 理论爆速和爆压分别为 8500 m·s⁻¹ 和 31.53 GPa。

关键词 高氮含能化合物; 四唑; 合成; 表征

Synthesis and Characterization of a Novel High Nitrogen Energetic Compound 5-((5-Nitro-2H-tetrazol-2-yl)methyl)-1H-tetrazol-1-ol

Ju, Pingwen Ling, Yifei Wang, Guixiang Luo, Jun*

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094)

Abstract Using 5-aminotetrazole as starting material, a novel high nitrogen energetic compound 5-((5-nitro-2H-tetrazol-2-yl)methyl)-1H-tetrazol-1-ol was synthesized with a total yield of 19% via diazotization-nitration, alkylation, oximation, diazotization-chlorination, azidation and cyclization. It was characterized by NMR, MS, IR and elemental analysis. The crystal structure of this compound was determined by X-ray single crystal diffraction analysis. The results indicated that it belonged to monoclinic system with space group $P2(1)$, and the crystal parameters were $a=3.3619(11)$ Å, $b=9.3910(19)$ Å, $c=8.2060(16)$ Å, $\beta=101.44(3)^\circ$, $Z=2$, $D_c=1.748$ g·cm⁻³, $\mu=0.153$ mm⁻¹, $F(000)=216$. The thermal properties were studied by differential scanning calorimeter (DSC) and thermogravimetric (TG) analyzer analyses, which showed that the decomposition temperature of target compound was 202.25 °C, and the mass loss due to overall reaction (130~320 °C) was 78.6%. The detonation velocity and detonation pressure of this compound calculated by Kamlet-Jacobs formula are 8500 m·s⁻¹ and 31.53 GPa, respectively.

Keywords high-nitrogen energetic compound; tetrazole; synthesis; characterization

近几年来, 唑类高氮含能化合物的设计与合成一直是高能钝感含能材料研究的热点^[1~4]。唑类高氮化合物的性能通常由分子结构决定。例如, 在分子中引入 NO₂, N₃ 等基团可以提高密度和爆轰性能, 但是也会降低其稳定性, 也就是会提高含能化合物的感度^[5~7]; C—N, N—N 键的隐性吸热性使得唑类特别是四唑类高氮含能化合物通常具有很高的生成焓, 而且四唑环具有芳香性, 所以四唑类化合物无论在热力学还是动力学上都很

稳定^[8~10]; 对于一个给定的含能化合物来说, 零氧平衡有利于提高含能材料的性能^[11]。一般来说, 含能化合物爆轰性能与感度之间是相互矛盾的。氢键的存在可以缓解这个矛盾, 比如说在四唑环上引入氧原子有利于氢键的形成, 提高性能的同时降低感度^[12,13]。所以说如何统筹安排各种官能团, 让含能化合物达到高能的同时也能保持钝感一直是含能材料研究领域的重要目标。

基于双四唑结构的含能化合物具有高能钝感的特

* E-mail: luojun@njut.edu.cn

Received July 29, 2014; revised September 1, 2014; published online September 16, 2014.

点, 近年来引起了广泛的关注^[14-16]. 代表性的双四唑含能化合物有 *N,N*-双[1(2)*H*-四唑-5-基]胺(**a**)^[17], 5,5'-偶氮四唑(**b**)^[18, 19], 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑(**c**)^[20]和 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(**d**)^[21](图 1).

图 1 代表性双四唑含能化合物

Figure 1 Structural formulae of typical bistetrazoles

(a) *N,N*-Bis[1(2*H*-tetrazol-5-yl)amine], (b) 5,5'-azobistetrazole, (c) 5-[(5-nitrotetrazol-2*H*-ylmethyl)tetrazole] and (d) 1,1'-dihydroxy-5,5'-bitetrazole

我们课题组设计了一个新的含能化合物 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇, 设计思路主要基于以下三点: (1)硝基的存在会增加含能材料的密度, 提高氧平衡和爆轰性能; (2)羟基的引入能提高氧平衡, 也有利于氢键的形成, 从而降低感度; (3)两个四唑环存在大量 C—N 和 N—N 键, 能显著地增加生成焓, 同时四唑环也是芳香环也有利于降低感度. 然后按 Scheme 1 所示路线进行了合成: 以 5-氨基四唑(**1**)为起始原料经重氮化-硝化后制成 5-硝基四唑铵盐(**2**), 用氯乙腈进行 *N*-烷基化反应得到化合物 **3**, 再用盐酸羟胺对氰基进行加成得到氨基 **4**, 用类似于 Sandmeyer 反应的重氮化-氯化反应得到相应的氯肟 **5**, 经过叠氮基取代后再环合得到了目标化合物 **6**.

Scheme 1

1 结果与讨论

1.1 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(**6**)的单晶结构

化合物 **6** 的分子式为 $C_3H_3N_9O_3$, 分子量为 213.14,

晶体的分析结果表明: 该晶体属于单斜晶系, 空间群 $P2(1)/c$, 晶胞参数: $a=3.3619(11)$ Å, $b=9.3910(19)$ Å, $c=8.2060(16)$ Å, $\beta=101.44(3)^\circ$, $V=404.92(14)$ Å³, $Z=2$, $D_c=1.748$ g·cm⁻³, $\mu=0.153$ mm⁻¹, $F(000)=216$. 晶体结构数据存于英国剑桥数据中心, CCDC 号为 1008426.

化合物 **6** 的晶体结构图示于图 2, 氢键数据示于表 1.

图 2 化合物 **6** 的晶体结构图

Figure 2 Crystal structure of compound **6**

表 1 化合物 **6** 的氢键键长与键角

Table 1 Hydrogen bond lengths and angles of compound **6**

D—H...A/Å	D—H/Å	H...A/Å	D...A/Å	∠DHA/(°)
O(1)—H(1A)...N(1)	0.85	2.17	2.618(5)	113
O(1)—H(1A)...N(8)	0.85	2.52	3.314(5)	157
C(2)—H(2B)...N(7)	0.97	2.39	3.253(7)	148
C(2)—H(2C)...O(1)	0.97	2.38	3.291(6)	155

由单晶的键长数据可知, C(1)—C(2)的键长为 1.489 Å, 介于 C=C 双键(1.32 Å)和 C—C 单键(1.53 Å)之间, 而 C(1)—N(4), C(1)—N(1), C(2)—N(5), C(3)—N(8), C(3)—N(7)和 C(3)—N(9)键长为分别为: 1.314, 1.463, 1.309, 1.340 和 1.293 Å, 介于 C=N 双键(1.27 Å)和 C—N (1.48 Å)单键之间. 由单晶的键角数据可知: 由于 N(4)位上有氧原子的存在, N(5)位碳原子的存在使得两个四唑环呈不规则的五边形. 同时由表 1 可以看出: 化合物 **6** 存在很多分子间与分子内氢键, 分子内氢键 C(2)—H(2C)...O(1)的键长为 2.38 Å; 分子间氢键 O(1)—H(1A)...N(1), O(1)—H(1A)...N(8), C(2)—H(2B)...N(7)的键长分别为: 2.17, 2.52, 2.39 Å. 该化合物的所有氢键均介于 2.0~3.0 Å 之间, 均属于强氢键范围之内, 大量的强氢键的存在有利于提高化合物 **6** 的稳定性与密度.

1.2 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(**6**)的热性能研究

在 N_2 中流速为 30 mL·min⁻¹, 升温速率 10.0 °C·min⁻¹, 升温区间 50~500 °C 条件下测试了化合物 **6** 的

DSC 曲线和 TG 曲线. DSC 测试样品为 0.28 mg, TG 测试样品量为 0.3 mg, 二者所用的样品池为带铝盖的坩埚和陶瓷坩埚. 由图 3 可知: 其 DSC 曲线上有个明显的放热峰, 202.25 °C 为该样品的分解放热峰, 分解热为 1236.38 kJ·g⁻¹. 其 TG 曲线可以看出, 热重变化范围 130~320 °C, 总失重 78.6%. DSC 和 TG 曲线说明该化合物具有较好的热稳定性.

图 3 化合物 6 的 TG-DSC 曲线
Figure 3 TG-DSC curves of compound 6

1.3 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(6)的爆轰性能计算

对于组成为 CaHbNcOd 的含能化合物, Kamlet-Jacobs 公式是估算其爆轰性能较准确地经验公式^[22], 将化合物 6 的晶体密度和基于 Born-Haber^[23]能量循环计算的固相标准生成焓 580 kJ·mol⁻¹ 带入公式, 经计算得化合物 6 的理论爆速和爆压分别为 8500 m·s⁻¹ 和 31.53 GPa, 接近 RDX. 可见, 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(6)具有较高的爆轰性能.

1.4 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]1*H*-四唑-1-醇(6)的合成

1.4.1 *N'*-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒(4)的合成

2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒与羟胺发生加成脒化反应生成偕氨基脒, 此反应是典型的氨基亲核加成反应. 考察了碳酸氢钠、盐酸羟胺、反应温度、反应时间和溶剂对氨基脒化反应的影响. 确定了合成 *N'*-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒的最适宜条件为: 2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒: 碳酸氢钠: 盐酸羟胺的物质的量比为 1:1.5:1.5, 反应温度为 60 °C, 反应时间为 2 h, 溶剂为甲醇, 收率为 96%.

1.4.2 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(6)的一锅法合成

N'-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)亚氨代乙酰脒(5)在丙酮与水的混合溶剂中发生叠氮基取代反应, 但是分离不出纯品; 也曾尝试过使用叠氮基转移试剂咪唑磺酰

叠氮^[24,25]将氨基转化为叠氮基(Scheme 2), 反应可以进行, 但分离也很困难, 也未得到纯品. 这两种方法所得产物的核磁共振氢谱中同样都出现了原料没有出现的峰(化学位移为 δ 11.97 和 5.63, 比例为 1:2), 红外光谱中在 2100 cm⁻¹ 左右也出现了很强的双吸收峰, 可能为叠氮基的吸收峰. 分析上述两种方法产物核磁共振氢谱和核磁共振碳谱, 发现所得混合物中含有叠氮基产物 7 和分解副产物 2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒(3)这两种物质. 该混合物室温条件下, 3 d 完全分解为 2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒(3). 证明了叠氮脒在室温下不稳定, 易分解为氰基. 而这一结果也被文献所证实, 呋咱基叠氮甲脒可以 20 °C 条件下反应 24 h 完全分解为相应的氰基化合物^[26].

Scheme 2

为了避免中间产物叠氮脒在室温条件下分解, 尝试了“一锅煮”法合成 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(6). 将 *N'*-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)亚氨代乙酰脒(5)与叠氮化钠在丙酮与水混合溶剂中于 40 °C 条件下反应 3 h, 反应结束后用无水乙醚萃取后直接通入氯化氢气体进行环合反应. 这种“一锅煮”法可得到到达 80% 的产率.

2 结论

设计了新型含能化合物 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(6)及其合成路线. 以 5-氨基四唑为起始原料, 经重氮化-硝化、烷基化、脒化、重氮化-氯化、叠氮化和环合等单元反应合成了化合物 6, 总收率为 19%. 单晶分析结果表明其晶体密度为 1.748 g·cm⁻³, 晶体中含有分子内和分子间氢键作用, 有利于提高化合

物的稳定性. 差示扫描量热法(DSC)测试结果表明其分解温度为 202.25 °C, 热重(TG)分析显示其失重变化范围为 130~320 °C, 总失重 78.6%, 表明化合物 **6** 具有良好的热稳定性. Kamlet-Jacobs 公式计算出化合物 **6** 的爆速和爆压分别为 8500 m·s⁻¹ 和 31.53 GPa. 综上所述, 化合物 **6** 是一种具有应用潜力的高能含能材料, 并可作为含能阴离子候选物.

3 实验部分

3.1 仪器与试剂

Nicolet 傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Thermofisher 公司; Bruker Avance-III DRX 500MHz 核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; Vario EL-III 型元素分析仪, 德国 Elementar 公司; Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪, 美国 Finnigan 公司; DSC823e 差示扫描量热仪, 瑞士 Mettler Toledo 公司; CAD4/PC 单晶 X 射线衍射仪, 荷兰 Enraf Noius & Enraf Noius 公司; 所有药品和试剂均为国产市售分析纯, 未经处理直接使用, 无水溶剂按标准方法处理.

3.2 实验步骤

3.2.1 5-硝基四唑铵盐(**2**)的合成

参考文献[27]的工艺进行. 把硫酸铜(7.4 g, 46 mmol)和亚硝酸钠(20 g, 0.29 mol)加入到 1 L 的三口烧瓶中, 加入 100 mL 水中溶解后冷却到 0~5 °C; 将 5-氨基四唑(8.5 g, 0.1 mol)溶于 140 mL 水、6.6 mL 浓硫酸和 0.5 g 硫酸铜的混合溶液中, 通过恒压滴液漏斗缓慢滴入上述的 1 L 三口烧瓶中, 1 h 滴完, 滴加完毕之后在室温条件下搅拌 10 min; 用氢氧化钠水溶液调节溶液 pH 到 11, 绿色铜离子完全转化为蓝色氢氧化铜, 70 °C 条件下反应 1 h, 蓝色氢氧化铜在加热条件下分解为黑色氧化铜; 通过硅藻土过滤黑色的氧化铜, 水洗滤饼, 得到的亮黄色滤液加硫酸酸化溶液 pH 到 2 后用乙酸乙酯(80 mL×6)萃取; 无水硫酸镁干燥萃取液, 过滤, 将滤液通过旋转蒸发浓缩至 80 mL, 通入氨气 2 min, 过滤得到 5-硝基四唑铵盐白色固体(10 g, 76%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.73 (s, 4H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 169; IR ν: 3410, 3164, 2963, 2916, 2867, 2839, 2465, 2084, 1704, 1683, 1549, 1508, 1447, 1415, 1317, 1181, 1167, 1063, 1037, 973, 836, 773, 733, 671, 665, 539 cm⁻¹. Anal. calcd for CH₄N₆O₂: C 9.09, H 3.05, N 63.63; found C 9.02, H 3.02, N 63.04.

3.2.2 2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙腈(**3**)的合成

将 5-硝基四唑铵盐(4.8 g, 36 mmol)和溴化钠(3.9 g, 38 mmol)溶于 100 mL DMF 中, 通过恒压滴液漏斗将 5

mL 氯乙腈慢慢滴加入上述溶液, 滴加完全之后升温至 90 °C 搅拌反应 4 h, 过滤, 用 DMF 润洗滤饼, 滤液放入冰箱静置一夜, 过滤, 滤饼用无水乙醇重结晶, 得到片状的砖红色固体 2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙腈(4.1 g, 74%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 6.47 (s, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 166.5, 113.2, 42.9; IR ν: 2993, 2948, 1561, 1484, 1416, 1366, 1323, 1228, 1137, 1071, 1030, 940, 846, 785, 689, 656 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃H₂N₆O₂: C 23.37, H 1.31, N 54.55; found C 23.41, H 1.42, N 54.84; MS (ESI) *m/z*: 153 (M-H)⁻.

3.2.3 *N*'-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒(**4**)的合成

2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙腈(4.6 g, 30 mmol)、盐酸羟胺(3.2 g, 46 mmol)和碳酸氢钠(3.9 g, 46 mmol)加入到 50 mL 甲醇中, 加热到回流反应 2 h, 过滤除去无机盐, 挥发溶剂得到黄色固体 *N*'-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒(6.1 g, 96%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 9.61 (s, 1H), 5.84(s, 2H), 5.44(s, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 166.3, 146.5, 55.2; IR ν: 3403, 1640, 1564, 1494, 1417, 1358, 1345, 1323, 1214, 1155, 1122, 1073, 1013, 928, 841, 783, 775, 641, 540 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃H₅N₇O₃: C 19.26, H 2.68, N 52.40; found: C 19.13, H 2.42, N 52.84.

3.2.4 *N*'-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)亚氨代乙酰氯(**5**)的合成

N'-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)乙脒(1.84 g, 10 mmol)溶于 30 mL 浓盐酸溶液, 在室温下滴加亚硝酸钠(1.73 g, 25 mmol)溶于 20 mL 水配成的水溶液, 滴加完全之后用二氯甲烷(80 mL×3)萃取, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 真空干燥得白色固体 *N*'-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)亚氨代乙酰氯(0.9 g, 44%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 12.72 (s, H), 6.08(s, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ: 166.7, 113.0, 58.4; IR ν: 3407, 3020, 2970, 2835, 1640, 1563, 1493, 1417, 1357, 1345, 1323, 1214, 1155, 1121, 1072, 1012, 928, 840, 782, 775, 704, 640 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃H₃ClN₆O₃: C 17.44, H 1.46, N 40.69; found: C 17.50, H 1.49, N 40.25.

3.2.5 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(**6**)的合成

将 *N*'-羟基-2-(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)亚氨代乙酰氯(1.8 g, 8.7 mmol)、叠氮化钠(1.1 g, 17 mmol)加入到 20 mL 丙酮与 20 mL 水的混合溶剂中, 加热到 40 °C 反应 3 h, 用无水乙醚(100 mL×2)萃取, 无水硫酸钠干燥, 过滤, 向滤液中通入氯化氢气体 10 min, 然后密封反应 24 h, 挥发溶剂得到白色固体 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲

基]-1*H*-四唑-1-醇(1.5 g, 80%). ¹H NMR (500 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 6.59 (s, 2H); ¹³C NMR (126 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 166.6, 142.3, 46.3; IR ν : 3394, 2996, 2962, 1568, 1537, 1518, 1484, 1361, 1357, 1314, 1255, 1239, 1220, 1024, 838, 815, 776, 657, 644 cm⁻¹. Anal. calcd for C₃H₂N₆O₂: C 16.91, H 1.41, N 59.15; found: C 16.89, H 1.42, N 59.60; MS (ESI) *m/z*: 212 (M-H)⁺.

3.2.6 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇(6)晶体的培养与测定

称取适量 5-[(5-硝基-2*H*-四唑-2-基)甲基]-1*H*-四唑-1-醇溶于丙酮中, 溶液过滤后室温静置进行单晶培养, 2 d 后得到可用于晶体结构测定的无色单晶. 选取尺寸为 0.20 mm×0.10 mm×0.10 mm 的单晶, 在 Nonius CAD4 四圆 X 射线衍射仪上, 采用石墨单色化 Mo K α (λ =0.071073 nm)作为衍射源, 在 293 K 下以 $\omega/2\theta$ 方式扫描, 在 $2.53^\circ \leq \theta \leq 25.25^\circ$, $0 \leq h \leq 6$, $0 \leq k \leq 11$, $-9 \leq l \leq 9$ 的范围内收集到强的衍射数据 873 个, 其中独立衍射点 788 个, 可观察衍射点 706 个 [$I > 2 \sigma(I)$]. 晶体结构由直接法解出, 对全部非氢原子的坐标及各向异性参数用 SHELXL-97 程序以最小二乘法修正 F^2 进行精修, 最终偏离因子收敛于 $R=0.0578$, $wR=-0.1359$.

辅助材料(Supporting Information) 化合物 2~6 的 ¹H NMR 谱图、¹³C NMR 谱图、IR 谱图以及 MS (ESI)谱图. 这些材料可以免费从本刊网站(<http://sioc-journal.cn/>)上下载.

References

- [1] Tang, Y. X.; Yang, H. W.; Wu, B.; Ju, X. H.; Lu, C. X.; Cheng, G. B. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2013**, 52, 4875.
- [2] Dippold, A. A.; Klapötke, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9931
- [3] Thottampudi, V.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19982.
- [4] Li, Y. C.; Cai, Q.; Li, S. H.; Zhang, H. J.; Sun, C. H.; Yu, Y. Z.; Pang, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 1520.
- [5] Izsak, D.; Klapötke, T. M.; Reuter, S. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 5641.
- [6] Dachs, M.; Dippold, A. A.; Gaar, J.; Holler, M.; Klapötke, T. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2013**, 12, 2171.
- [7] Zhang, Q. H.; Zhang, J. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.-Eur. J.* **2013**, 19, 11000.
- [8] Chand, D.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 15383.
- [9] Goble, M.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 17216.
- [10] Li, Q. H.; Li, Y. C.; Qi, C.; Liu, W.; Wang, Y.; Pang, S. P. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 6776.
- [11] Fischer, D.; Klapötke, T. M.; Reymann, M.; Schmid, P. C.; Stierstorfer, J.; Suceca, M. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, 39, 550.
- [12] Fischer, D.; Klapötke, T. M.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *Chem. Eur. J.* **2013**, 19, 4602.
- [13] Wang, R. H.; Xu, H. Y.; Guo, Y.; Sa, R. J.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 11904.
- [14] Gao, H. X.; Shreeve, J. M. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7377
- [15] Gao, H. X.; Singh, R. P.; Verma, R. D.; Meshri, D. T.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem. Int. Ed.* **2006**, 45, 3584.
- [16] Peng, L.; Li, Y. C.; Yang, Y. Z.; Liu, W.; Zhang, X. J.; Pang, S. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2012**, 32, 667 (in Chinese). (彭蕾, 李玉川, 杨雨璋, 刘威, 张雪娇, 庞思平, 有机化学, **2012**, 32, 667.)
- [17] Gao, Y.; Gao, H.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Adv. Mater.* **2007**, 19, 2884.
- [18] Klapötke, T. M.; Sabaté, C. M. *Chem. Mater.* **2008**, 20, 1750
- [19] Wang, Q.; Ma, H. X.; Li, J. Z.; Wei, J. H.; Fan, X. Z. *Acta Chim. Sinica* **2012**, 70, 629 (in Chinese). (王琼, 马海霞, 李吉祯, 蔚红建, 樊学忠, 化学学报, **2012**, 70, 629.)
- [20] Klapötke, T. M.; Sabaté, C. M.; Rasp, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 2240
- [21] Fischer, N.; Fischer, D.; Klapötke, T. M.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 20418.
- [22] Kamlet, M. J.; Jacobs, M. J. *J. Chem. Phys.* **1948**, 48, 23.
- [23] Jenkins, H. D. B.; Tudeal, D.; Glasser, L. *J. Inorg. Chem.* **2002**, 41, 2364.
- [24] Stick, R. V.; Goddard-Borger, E. D. *Org. Lett.* **2007**, 9, 3797.
- [25] Fischer, N.; Goddard-Borger, E. D.; Greiner, R.; Klapötke, T. M.; Skelton, B. W.; Stierstorfer, J. *J. Org. Chem.* **2012**, 77, 1760.
- [26] Tselinskii, I. V.; Mel'nikova, S. F.; Romanova, T. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, 37, 1638.
- [27] Sun, C. H.; Li, Y. C.; Li, Y. Y.; L, G. Q.; Pang, S. P. *Chin. J. Org. Chem.* **2010**, 30, 424 (in Chinese). (孙成辉, 李玉川, 李亚裕, 李冠琼, 庞思平, 有机化学, **2010**, 30, 424.)

(Lu, Y.)