异呋咱含能化合物合成及性能研究进展

薛 琪^{a,b} 毕福强^{a,b} 张家荣^{a,b} 张俊林^{a,b}
王伯周^{*,a,b} 张生勇^{*,a,c}

(^a 西安近代化学研究所 西安 710065)

(^b 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室 西安 710065)

(^c 空军军医大学药理学系 西安 710032)

摘要 异呋咱涵盖 1,3,4-噁二唑和 1,2,4-噁二唑, 是一类用于构成高能钝感含能材料的基本单元. 此类化合物已成为含能材料领域的研究热点之一. 概述了两大类异呋咱含能化合物及其含能衍生物的最新研究进展, 着重探讨了异呋咱环化反应机理和构建方法, 介绍了代表性异呋咱含能化合物的物化和爆轰性能, 并对其发展前景进行了展望.

关键词 异呋咱; 含能化合物; 合成; 爆轰性能

Advances in the Synthesis and Properties of the Isofurazan Energetic Compounds

Xue, Qi^{a,b} Bi, Fuqiang^{a,b} Zhang, Jiarong^{a,b} Zhang, Junlin Wang, Bozhou^{*,a,b}
Zhang, Shengyong^{*,a,c}

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

(^b State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemical, Xi'an 710065)

(^c School of Pharmacy, Fourth Military Medical University, Xi'an 710032)

Abstract Isofurazan is composed of 1,3,4-oxadiazole and 1,2,4-oxadiazole, and the isofurazan compounds have gained considerable prominence as energetic compounds. This review focuses on the two major classes of isofurazan energetic compounds and their energetic derivatives. The cyclization methods and reaction mechanism of isofurazans are presented. Several energetic compounds of isofurazans with excellent performances are highlighted, and their main physicochemical properties and detonation performances and their development prospect are discussed.

Keywords isofurazan; energetic compound; synthesis; detonation performances

近几十年, 高能量密度材料的(HEDMS)的发展十分迅速, 追求高能量成为含能材料永恒的目标之一. 随着武器弹药使用环境的日益苛刻, 在追求弹药高能的同时, 对其安全性的要求也越来越高. 如何实现高能与安全的平衡, 设计和合成出高能、高氧平衡、低感且环境友好新型含能材料一直是研究人员的不懈追求^[1-6].

富氮五元杂环是常见的含能材料母体环, 其中, 1,2,5-噁二唑环(呋咱环)因有着优良的性能而得到深入研究: 1,2,5-呋咱环含有两个 C=N 和两个 N—O 键, 为其提供了高生成焓和高氧平衡值^[8,9], 呋咱的芳香型平

面结构增加了其结构的稳定性, 近年来, 在这一领域取得了显著进展, 合成了一系列性能优异的含能化合物^[9-15]. 异呋咱是呋咱的同分异构体, 涵盖 1,2,4-噁二唑和 1,3,4-噁二唑两种氮杂五元环, 但生成焓远低于呋咱^[16], 先前很少将它们作为含能材料的母体单元进行研究. 2012 年, 陈甫雪等^[17]首次报道了以 1,2,4-噁二唑为母体环的一系列含能化合物, 其中 3-硝基-5-硝氨基-1,2,4-噁二唑的理论密度为 1.883 g·cm⁻³, 理论爆速 9095 m·s⁻¹, 理论爆压 37.68 GPa, 而其摩擦感度仅为 15 J, 与 TNT 相当, 是一种新型高能钝感含能材料. 从此, 异呋

* Corresponding authors. E-mail: wbz600@163.com; syzhang@fmmu.edu.cn

Received November 23, 2018; revised January 13, 2019; published online January 31, 2019.

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.

咱类含能材料逐渐受到科研人员的关注并迅速发展,成为含能材料合成领域的研究热点之一。

图1 呋咱与异呋咱的结构及生成焓^[7]

Figure 1 Structures, and enthalpies of formation of furazan and isofurazan

异呋咱环虽然生成焓较低,但稳定性远高于呋咱,可以以其作为母体结构,再引入高能化学基团(如呋咱环、 NH_2 、 NO_2 、 ONO_2 、 N_3 、 NHNO_2)^[18-19],有效地提高化合物的生成焓,通过氮杂骨架与含能基团的调控可获得性能优良的含能材料。依据这研究思路,目前已合成部分性能优异的异呋咱含能化合物,如理论爆速大于 $10000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 高能单质炸药 $\text{DDAzF}^{[20]}$, 高能钝感耐热炸药 $\text{TKX-55}^{[21]}$, 可作为高能增塑剂的 5,5'-乙硝酸酯-3,3'-联-1,2,4-噁二唑^[22]等。

第二种研究思路是,将异呋咱环作为降感基团引入已知高能含能化合物中,与其芳香性环形成共轭体系,有望实现含能材料高能与安全性的矛盾与统一。以 3,4-二(2,2,2-三硝基乙氨基)-呋咱^[23]为例,其爆速达 $8553 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击感度(IS)约为 8 J , 分解温度 156°C ; 如将其单侧的 2,2,2-三硝基乙氨基替换为 5-甲基-1,2,4-噁二唑^[24], 爆速为 $8118 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 摩擦感度(FS) $> 360 \text{ N}$, IS $> 60 \text{ J}$, 其分解点温度升高,机械感度大幅降低,表明 1,2,4-噁二唑是设计、合成不敏感含能材料的理想单元结构(图 2)。

图2 异呋咱的引入对爆轰性能的影响

Figure 2 Effect of introduction for isofurazan on detonation performances

由于异呋咱含能化合物研究时间不长,对异呋咱含能材料环母体合成方法和合成机理的综述还尚未见报道,而这方面内容的总结对于异呋咱含能化合物的进一步发展很有必要。因此,本文以目前合成的异呋咱含能化合物为研究背景,着重介绍了 1,2,4-噁二唑及 1,3,4-噁

二唑等氮杂五元环的构建方法,探讨了环化反应机理;全面概述了近年来异呋咱含能化合物的最新合成研究进展,并对典型含能化合物的物化、爆轰性能进行了阐述,以期为进一步开展相关研究工作提供参考。

1 1,2,4-噁二唑含能化合物的合成及性能

1.1 偕胺肟与羧酸衍生物合成 1,2,4-噁二唑

以偕胺肟与羧酸衍生物为底物合成 1,2,4-噁二唑含能化合物是最常见的构建方法。反应过程可概括为:偕胺肟与活化的羧酸衍生物发生 *O*-酰化反应得到 *O*-酰化中间体,然后进行脱水环化。

1.1.1 偕胺肟与酰氯合成 1,2,4-噁二唑

酰氯反应活性高,酰氯与偕胺肟的 *O*-酰化易于进行。Nishiwaki 等^[25]发现采用有机碱(吡啶、三乙胺)作为缚酸剂,11 种芳香族或脂肪酰氯与偕胺肟在室温下搅拌隔夜即可生成 *O*-酰化中间体(Eq. 1)。

酰氯与偕胺肟 *O*-酰化反应(以吡啶作缚酸剂为例)机理见如图 3。

图3 酰氯与偕胺肟 *O*-酰化反应机理

Figure 3 Proposed *O*-acylation reaction mechanism of acylchloride and amidoximes

相较于酰氯的 *O*-酰化反应,其 *O*-酰化中间体的脱水环化是反应的决速步骤^[26]。主要的脱水方法有加热法、碱催化法、微波辐射法等。

加热法是指 *O*-酰化中间体在高温下(100°C 以上)长时间反应脱水得到环化产物^[27,28],这种方法选择性差,反应时间长,收率低。其可能的反应机理见图 4^[29]。

碱催化法是目前研究较多的方法,碱催化可加快反应进程,可能的反应机理见图 5。

反应一般采用吡啶、三乙胺等有机弱碱作为催化剂。Shine 等^[30]采用 15 种脂肪族或苯基酰氯与 5 种苯基或芳香族偕胺肟在吡啶中回流下反应 30 min,即可得到 1,2,4-噁二唑(Eq. 2)。

图4 *O*-酰化中间体加热环化机理Figure 4 Proposed heating cyclization mechanism of *O*-acylation intermediate 图5 *O*-酰化中间体碱催化环化机理Figure 5 Proposed cyclization mechanism of *O*-acylation intermediate via base catalysis

Gangloff 等^[31]首次报道了以 *O*-酰化中间体作为底物,在室温下 THF/四丁基氟化铵(TBAF)体系中合成 3,5 取代的 1,2,4-噁二唑。环化反应收率受取代基影响较大,延长反应时间不能提高收率(Eq. 3)。

Nishiwaki 等^[25]以(*Z*)-2-乙酰氧基-2-氨基-*N*-甲基乙酰胺为原料,比较了吡啶、三乙胺、TBAF 作为催化剂时环化产物的收率。用 1 equiv.三乙胺(Eq. 4)和吡啶(Eq. 5)在 80 °C 加热 2 h, 1,2,4-噁二唑收率仅为 12%和 25%;用 0.1 equiv. TBAF 处理原料,在室温下反应 2 h 即可以 100%的收率得到产品(Eq. 6)。

氟阴离子具有腐蚀性,目前已提出了一些替代环化体系。如氮杂二环十一碳-7-烯(DBU)/DMSO^[32]、四丁基氢氧化铵(TBAH)/DMSO^[33]、KOH/DMSO 等。这些体系的特点是反应时间短,室温下即可完成环化反应。

微波合成是近十年来发展最快的方法,其优点为反应时间更快,产率更高,副产物含量少。Kaboudin 等^[34]

(4)

(5)

(6)

报道了在微波/MgO 催化作用下,10 种不同的苯基偕胺肟与酰氯仅反应 1 min 就可以高收率地得到 1,2,4-噁二唑(67%~91%) (Eq. 7)。

(7)

在有机合成中,微波技术使得反应热效应及加热效率大大增加,但难以控制反应进度,在含能化合物的合成中应用较少。

1990 年 Kiseleva 等^[35]首次报道了 3,3'-联-1,2,4-噁二唑-5,5'-乙二酸二乙酯的合成(Eq. 8),但该合成方法选择性较差,操作较为复杂,收率较低。2017 年黄晓川等^[36]报道了它的改进方法(Eq. 9),利用氯甲酰乙酸乙酯中高活性的氯甲酰基替代酯基,在较低的温度下与二氨基乙二肟发生缩合环化反应,与原反应相比,降低了反应温度,提高了反应的选择性。

(8)

(9)

3,3'-联-1,2,4-噁二唑-5,5'-乙二酸二乙酯是重要的含能化合物中间体,它具有芳香共平面结构,偶极矩小,结构较为紧凑,因此能有效提高化合物的密度及稳定性^[37]。此外,利用乙酸乙酯这一反应活性位点,通过硝

化、氟化等反应, 可将一些高能基团引入酯的 α -碳上。

Klapötke 课题组^[7]以 3,3'-联-1,2,4-噁二唑-5,5'-乙二酸二乙酯(**1**)为原料, 经硝化得到 3,3'-联-1,2,4-噁二唑-5,5'-二硝基乙二酸二乙酯(**2**), 在碱性条件下脱酯形成偕二硝基阴离子, 随后与含能阳离子配位得到 10 种含能离子盐(**2a**~**2j**)。其中胍盐 **2h** 的理论密度达 $1.946 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298 K), 理论爆速达 $8935 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 而且其撞击感度为 4 J, 摩擦感度为 108 N, 是一种具有潜在应用价值的高能含能离子盐(图 6)。

此外, 他们以铵盐为原料, 经氟化反应成功引入了氟二硝基甲基得到 5,5'-氟二硝基甲基-3,3'-联-1,2,4-噁二唑(**3**)^[38], 经硝化反应, 引入三硝基甲基得到 5,5'-三硝基甲基-3,3'-联-1,2,4-噁二唑(**4**)^[39]。**3** 的计算密度为 $1.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298 K), 理论爆速达 $8367 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 撞击感度为 10 J, 摩擦感度为 192 N, 是一种潜在的不敏感含能材料; **4** 的计算密度为 $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (298 K), 理论爆速达 $8814 \text{ m} \cdot$

s^{-1} , 氧平衡水平 Ω_{CO_2} 为 7.3%, 一种综合性能优良的氧化剂(图 7)。

Gregory 等^[40]首次报道了 1,2,4-噁二唑-3,5-二甲酸乙酯的合成, 采用氨基胍甲酸乙酯与氯甲酸乙酯在 CHCl_3 中(吡啶催化)下首先发生 *O*-酰化反应, 然后回流环化, 收率达 99%以上(Eq. 10)。

Pagoria 等^[41]采用这一反应前体侧链的酯基经酰氨化、脱水转变为氰基, 氰基再经胍化、氯化、叠氮化以及环化生成 3,5-二(2-羟基-四唑基)-1,2,4-噁二唑(**7**)。该含能化合物显酸性, 在氨气的乙醇溶液中发生中和反应生成含能铵盐(**7a**), 但其含能离子盐的能量水平及稳定性均未见报道(图 8)。

图 6 化合物 **2** 及其含能离子盐的合成
Figure 6 Synthesis of compound **2** and its energetic ion salts

图 7 化合物 **3** 及 **4** 的合成
Figure 7 Synthesis of compounds **3** and **4**

图 8 化合物 7 及其含能铵盐 7a 的合成

Figure 8 Synthesis of compound 7 and its energetic ion salt 7a

Sabatini 等^[22]以二氨基乙二肟和乙酰氧基乙酰氯为原料, 经脱水环化、水解、硝化反应得到化合物 3,3'-联-1,2,4-噁二唑-5,5'-二乙硝酸酯(10), 其理论密度达 $1.832 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速 $8180 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 熔点 $84.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{\text{dec}}=183.5 \text{ }^\circ\text{C}$, IS 为 8.7 J , FS 为 282 N .

图 9 化合物 10 的合成

Figure 9 Synthesis of compound 10

Pagoria 等^[41]利用二氨基乙二肟与草酰氯单乙酯脱水环化合成 3,3'-联-1,2,4-噁二唑-5,5'-二甲酸乙酯(11), 经酰肼化、脱水反应将酯基变为氰基, 氰基再经肟化、氯化、叠氮化以及环化生成羟基四唑(13). 该化合物在碱性条件下与盐酸羟胺进行离子交换获得羟胺含能离子盐(13a).

图 10 化合物 13 及其含能离子盐的合成

Figure 10 Synthesis of compound 13 and its energetic ion salt

1.1.2 偕胺肟与酯合成 1,2,4-噁二唑

酯与偕胺肟可经 *O*-酰化和脱水环化合成 1,2,4-噁二唑。酯基反应活性较低, 且易于分解^[42], 加热法制备 1,2,4-噁二唑的收率很低。在碱催化下, 该反应收率可大大提高: 在碱的存在下芳基肟的氧原子上快速形成共振稳定的阴离子, 帮助亲核进攻反应的进行。反应机理如图 11 所示。

图 11 偕胺肟与酯的脱水环化反应机理

Figure 11 Proposed dehydration and cyclization mechanism of amidoximes and ester

Srivastava 等^[43]利用 K_2CO_3 作为 *O*-酰化反应的活化剂, 用 2-羟基乙酸乙酯和不同取代基苯基偕胺肟在甲

苯/DMF ($V:V=9:1$) 的混合溶剂中回流 8 h, 脱水环化得到 1,2,4-噁二唑, 产率为 35%~76% (Eq. 11).

每一个呋喃环可将含能化合物的密度提高 $0.06 \sim 0.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速增加 $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [44]. 计算结果证实, 分子中引入不同的噁二唑环的是一种有效的降低感度并获得良好爆轰性能的方法 [45]. Kuklja 等 [46] 以 4-氨基-1,2,5-呋喃-3-偕胺肟及草酸二乙酯为原料, 以高位阻有机碱 2,4,6-三甲基吡啶为催化剂, 脱水环化得化合物 DATO (15), 再经硝化得 LLM-200 (16). LLM-200 理论密度达 $1.940 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速达 $8780 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 熔点 180°C , $T_{\text{dec}}=295^\circ\text{C}$, 特性落高 $H_{50}=62 \text{ cm}$, 可见 LLM-200 是一种爆轰性能与 RDX 相当, 稳定性好的高能钝感耐热炸药.

图 12 化合物 LLM-200 (16) 合成

Figure 12 Synthesis of compound LLM-200 (16)

1.1.3 偕胺肟与酸酐合成 1,2,4-噁二唑

酸酐是很强的酰化剂, 易于和偕胺肟发生 O-酰化反应. 该反应可同时被酸催化和碱催化. 在酸催化下, 酸酐与偕胺肟的酰化反应机理如图 13 所示.

图 13 偕胺肟与酸酐的 O-酰化反应机理(酸催化)

Figure 13 Proposed O-acylation mechanism of amidoximes and anhydride via acid catalysis

在碱催化下, 酸酐与偕胺肟的酰化反应机理如图 14 所示(以吡啶为例).

图 14 偕胺肟与酸酐的 O-酰化反应机理(碱催化)

Figure 14 Proposed O-acylation mechanism of amidoximes and anhydride via base catalysis

Baykov 等 [47] 报道了 21 种芳香型偕胺肟与环内酸酐的 O-酰化反应, 在 DMSO 中室温反应 1 h 便可以高收率地得到酰化产物, 酰化产物在 NaOH 催化下反应即可发生脱水成环 (Eq. 12).

Vidavalur 等 [48] 报道了以二氧化硅负载的高氯酸 ($\text{HClO}_4\text{-SiO}_2$) 作为催化剂, 在无溶剂条件下, 芳香型偕胺肟与 7 种酸酐一锅法制备 1,2,4-噁二唑, 反应时间短, 收率高 (Eq. 13).

Klapötke 等 [38] 报道了 5,5'-三氟甲基-3,3'-联-1,2,4-噁二唑的合成. 三氟乙酸酐与二氨基乙二肟在 35°C 下反应 3 h 即可得到产品 (Eq. 14).

联-1,2,4-噁二唑具有结构稳定、紧凑的特点, 三氟甲基是非能量基团, 但可以提高化合物的密度. 该化合物的密度达 $2.01 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 熔点为 98°C , 分解温度为 142°C . 此外, 氟原子可以被硝基逐步取代 [37,38], 有望得到新型含能材料.

Qu 等 [20] 以 3-氨基-4-偕胺肟基呋喃 (17) (图 15) 为原料, 分别与乙酸酐、三氟醋酐反应, 经 O-酰化环化得到 1,2,4-噁二唑, 最后分别在 KMnO_4/HCl 体系中反应得到

图 15 化合物 19 和 21 合成

Figure 15 Synthesis of compounds 19 and 21

偶氮产物(19, 21). 偶氮结构可有效提高化合物的氮含量和生成焓, 并保持原有的平面结构^[49~51]. 其中, 偶氮三氟甲基产物(21)密度达 $1.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速为 $6602 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击感度大于 80 J , 摩擦感度大于 360 N .

1.1.4 偕胺肟与酰胺合成 1,2,4-噁二唑

酰胺的反应活性低, 高温下易分解^[52], 因此偕胺肟

与酰胺的反应研究不多. Shaposhnikov 等^[52]报道了 4-氨基-1,2,5-呋喃-3-偕胺肟与酰胺的“一锅”法合成 1,2,4-噁二唑, 收率为 33%~50% (Eq. 15).

Yang 等^[24]采用这一方法合成 4-氨基-3-(5-甲基-1,2,4-噁二唑-3-基)呋喃(22), 随后利用呋喃上的活性氨基进行衍生反应: (1)经硝化得到硝氨基(25), 进而利用酸性氢成盐(26a~26j); (2)与三硝基乙醇反应, 经脱水缩合引入三硝基乙基高能高氧基团(23). 这一系列化合物密度 $1.63\sim 1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 其中化合物 3-(N,2,2,2-四硝基乙氨基)-4-(5-甲基-1,2,4-噁二唑)呋喃(24)爆速达 $8602 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 密度 $1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (图 16).

1.1.5 偕胺肟与原甲酸酯合成 1,2,4-噁二唑

Andrianov 等^[53]发现在醚合三氟化硼的催化作用下, 原甲酸乙酯与二氨基乙二肟单边的偕胺肟反应, 生成 1,2,4-噁二唑-3-偕胺肟(27), 27 再与亚硝酸钠和盐酸反应得到 1,2,4-噁二唑-3-氯肟(28) (图 17).

Cheng 等^[54]以 1,2,4-噁二唑-3-氯肟(28)为起始反应物进行了后续研究, 通过硝化、叠氮和与环化等反应, 成功合成了 3-二硝基甲基-1,2,4-噁二唑(31)、5-(1,2,4-噁二唑-3-基)-1-羟基四唑(33)及其三种含能盐和 34 (图 18). 其中, 3-二硝基甲基-1,2,4-噁二唑的钾盐(30a)理论

图 16 化合物 27 及其含能离子盐的合成

Figure 16 Synthesis of compound 27 and its energetic ion salts

图 17 化合物 28 合成

Figure 17 Synthesis of compound 28

图 18 化合物 33, 34 及其含能离子盐的合成

Figure 18 Synthesis of compounds 33, 34 and its energetic ion salts

密度达 $2.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速 $8800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 结果表明 1,2,4-噁二唑-3-氯肟作为重要的含能中间体, 在合成 1,2,4-噁二唑含能衍生物中具有广阔的应用前景.

Qu 等^[20]以 4-氨基-3-肟基-1,2,4-噁二唑和原甲酸酯为原料, 经环化、氧化偶联得到偶氮产物(36) (图 19).

图 19 化合物 35 和 36 合成

Figure 19 Synthesis of compounds 35 and 36

1.2 偕胺肟与脒合成 1,2,4-噁二唑

1.2.1 溴化氰与偕胺肟合成 1,2,4-噁二唑

Dimsdale^[55]确定, 2,6-二氯苄基偕胺肟与溴化氰在碳酸氢钾的催化下, 首先发生 *O*-酰化反应而非 *N*-酰化反应, 随后脱水环化得到 1,2,4-噁二唑(Eq. 16). 可能的反应机理见图 20.

1,2,4-噁二唑的 5 位活性氨基可进一步进行硝化、氧化等反应得到多种结构的含能化合物. Shreeve 等^[56]

图 20 偕胺肟与溴化氰缩合环化反应机理

Figure 20 Proposed reaction mechanism of amidoximes and cyanogen bromide

以化合物 37 为原料与 BrCN 合环, 没有得到预期产物 41, 反而获得了两种产物 38 和 39. 这是一种肟基 α -C 发生 C—C 键断裂-偶联构建联 1,2,4-噁二唑的新反应. 将化合物 38 分离, 再经硝化、成盐等得到 3 种含能离子盐. 其中, 乙胺盐(40b)的 IS=25 J, FS=40 J, 理论爆速 $9078 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 是一种新型高能钝感含能离子盐(图 21).

Shaposhnikov 等^[57]首次报道了 3-氨基-4-(5-氨基-1,2,4-噁二唑)呋喃(42)的合成. Shreeve 等^[58]以 42 为原料, 再经过硝化、成盐等反应得到其含能离子盐. 其中 42c 密度为 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速达 $9046 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击感

图 21 化合物 38, 39 及其含能离子盐的合成

Figure 21 Synthesis of compounds 38, 39 and its energetic ion salts

度为 16 J, 摩擦敏感度为 160 N (图 22)。

图 22 含能离子盐 42a~42d 的合成

Figure 22 Synthesis of the energetic ion salts 42a~42d

Qu 等^[20]以 42 为原料, 经氧化偶联得到 43 (由于呋唑侧链的氨基活性高于异呋唑侧链的氨基, 偶氮反应优先在呋唑侧链氨基发生), 随后硝化得到 DDAzF (44)。其中, 44 密度高达 $2.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速达 $10114 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 高于 RDX 和 HMX, 与 CL-20 相当, 分解温度为 317°C , IS 和 FS 均在可接受范围内, 是一个综合性能突出的高能材料, 其高密度可能归因于硝氨基参与多个分子氢键相互作用和其共轭平面结构 (未得到单晶结构) (图 23)。

Lu 等^[59]则利用 42 的两个氨基的活性不同, 先将呋唑侧链的氨基氧化成硝基, 得到化合物 45, 再用

图 23 化合物 43 和 44 合成

Figure 23 Synthesis of compounds 43 and 44

KMnO_4/HCl 处理, 得到偶氮化合物 46, 总收率约为 40.33%。该化合物的理论密度达 $1.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速达 $9240 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, IS 为 18 J, FS 为 220 N, 熔点 157°C , 分解点 256°C , 综合性能优于 HMX, 是一种有着潜在应用前景的高能钝感炸药 (图 24)。

图 24 化合物 46 合成

Figure 24 Synthesis of compound 46

1.2.2 有机腈与偕胺肟合成 1,2,4-噁二唑

腈和偕胺肟的反应分两种反应机理进行: (i) *O*-酰化合环反应; (ii) 腈氧化物的 1,3-偶极环加成。

Yarovenko 等^[60]首次报道了有机腈与偕胺肟合成 1,2,4-噁二唑。乙腈与苯甲酰肟反应需要在密封管中进行, 180 °C 反应 12 h, 产率仅为 21% (Eq. 17)。该反应可能的机理为 *O*-酰化环化, 见图 25。

图 25 偕胺肟与有机腈合环反应机理

Figure 25 Proposed reaction mechanism of amidoxime and organic nitrile

另一种反应机理为[3+2]偶极环加成, 这种反应方式可大大提升产率。Augustine 等^[61]利用 PTSA-ZnCl₂ 作催化剂, 偕胺肟与有机腈以高收率(77%~91%)得到 25 种 1,2,4-噁二唑(Eq. 18)。可能的原因是 PTSA-ZnCl₂ 活化偕胺肟离去一分子 NH₃ 形成氧化腈, 与腈发生[3+2]偶极环加成反应(图 26)。

图 26 偕胺肟与有机腈合环反应机理

Figure 26 Proposed reaction mechanism of amidoxime and organic nitrile via PTSA-ZnCl₂

Shreeve 等^[58]利用 17 与 3-氨基-4-氰基呋喃(47), 在 TsOH/ZnCl₂ 催化体系中环化得到双呋喃基 1,2,4-噁二唑化合物 48, 经硝化、成盐反应得到硝氨基化合物 49 及其含能离子盐(49a~79b), 其中 49a 的密度为 1.71 g·cm⁻³, 爆速 8603 m·s⁻¹ (图 27)。

1.3 *N*-氰基亚胺与羟胺合成 3-氨基-1,2,4-噁二唑

1963 年, Huffman 等^[62]首次报道了利用 *N*-氰基亚胺

图 27 化合物 48, 49 及其含能离子盐的合成

Figure 27 Synthesis of compounds 48, 49 and its energetic ion salts

和羟胺盐酸盐合成 3-氨基-1,2,4-噁二唑(Eq. 19)。

Dimsdale 等^[55]分析了该反应可能的反应机理, 反应可能通过两种方式进行: (i) 羟胺氮首先亲核加成到亚胺基碳, 随后羟胺氧进攻亚胺基碳的碳环化后脱 HX; (ii) 羟胺氧首先亲核加成到亚胺基碳的碳基碳, 随后羟胺氮进攻亚胺基碳后脱 HX 环化(图 28)。

图 28 *N*-氰基亚胺与羟胺环化反应机理Figure 28 Proposed cyclization reaction mechanism of *N*-cyanoimine and hydroxylamine

1.3.1 1,3-二氨基-1,2,4-噁二唑及其含能衍生物合成

Huttunen 等^[63]以二氰基胺钠为原料, 在二甲基胺的催化作用下与盐酸羟胺反应得到重要的反应前体化合物 1,3-二氨基-1,2,4-噁二唑(50)。可能的机理是: 二氰基胺钠与二甲基胺发生单边亲核加成反应, 再与盐酸羟胺发生加成, 碱性条件下 O 进攻 C 发生合环反应, 再脱去

一分子二甲基胺得到 **51**(图 29)。

图 29 化合物 **50** 的合成
Figure 29 Synthesis of compound **50**

这一反应中间体 **50** 在 3,5 位均有氨基, 利用不同位点氨基的反应活性不同, 通过控制反应条件, 可得到多种性能优异的含能化合物。

Shreeve 课题组^[64]以 **50** 为原料, 经高锰酸钾/盐酸体系氧化, 1,2,4-噁二唑的 3 位氨基可偶联生成偶氮产物 **48**。然后, 进一步采用不同的硝化体系得到不同的硝化产物^[65]。偶氮产物在 100% HNO_3 中硝化, 可得到 5,5'-二硝氨基偶氮-1,2,4-噁二唑 **52**, 进一步合成相应的含能离子盐。这一系列化合物爆速较高($8381 \sim 9243 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 其中羟胺含能离子盐(**49a**)密度为 $1.864 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速 $9243 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, FS 为 160 N, IS 为 10 J, 是一种具有潜在应用价值的高能离子盐; 偶氮产物在硝酸/醋酐体系中硝

化, 可得到偶氮 1,2,4-噁二唑酮化合物 **50**, 中和得到 3 种盐衍生物(**50a**~**50c**)^[64](图 30)。

如采用 $\text{Na}_2\text{WO}_4/\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系氧化 **50**, 可以得到 3-位硝化的产物 3-硝基-5-氨基-1,2,4-噁二唑(**55**)。Chen 等^[66]在二氯异氰尿酸钠(SDCI)/醋酸条件下处理 **55**, 同时得到以一个氮相连的二硝基噁二唑的钠盐(**56**)和三氮烯相连的二硝基噁二唑的钠盐(**57**), 并获得了其它 6 种含能盐。其中, 双(3-硝基-1,2,4-噁二唑-5-基)酰胺胍盐密度为 $1.799 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速 $8351 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 分解温度 (T_{dec}) 241°C , IS $>40 \text{ J}$ (图 31)。

Shreeve 等^[67]以 **50** 为原料, 在醚合三氟化硼的催化下, 氯甲酸乙酯仅与一个氨基发生酰胺化反应, 硝化后碱性条件水解得到 **58a** 及其 2 种富氮盐(**58b**~**58c**)。这一系列化合物爆速较高($8493 \sim 8897 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 其中 **58a** 的爆速 $8897 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, IS $=20 \text{ J}$, FS $=240 \text{ N}$, 且原材料低廉, 步骤少, 综合性能与 RDX 相当, 是一种潜在的 RDX 替代物(图 32)。

Chen 等^[68]在 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 条件下对 **55** 进行硝化后得到硝氮化产物(**60**), 碱性条件水解得到五种含能盐(**60a**~**60e**)。其中 **60a** 的理论密度 $1.888 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, IS $>40 \text{ J}$, 理论爆速 $9354 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 熔点 $146 \sim 148^\circ\text{C}$, 分解温度 258°C 。是一种综合性能优于 RDX 的含能离子盐(图 33)。

图 30 化合物 **53** 和 **54** 及其含能离子盐的合成
Figure 30 Synthesis of compounds **53** and **54** and its energetic ion salts

图 31 化合物 **56** 和 **57** 及其含能离子盐的合成Figure 31 Synthesis of compounds **56** and **57** and its energetic ion salts 图 32 化合物 **59** 及含能离子盐Figure 32 Synthesis of compound **59** and its energetic ion salts 图 33 化合物 **57** 及其含能离子盐的合成Figure 33 Synthesis of compound **57** and its energetic ion salts

此外, Chen 等^[69]以化合物 **61** 为原料, 在 Cs_2CO_3 催化下, **55** 成功将四嗪上的氮杂五元环取代, 得到化合物

62, 经 $\text{P}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 硝化得到化合物 **63** 和化合物 **TTNOA(64)**, **63** 的密度为 $1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (298 K), 理论爆速 $8976 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\text{IS} > 40 \text{ J}$, 综合性能优良(图 34)。

图 34 化合物 **63** 和 **64** 的合成Figure 34 Synthesis of compounds **63** and **64**

1.4 二氨基甘脲重排合成 1,2,4-噁二唑

二氨基甘脲等氮杂环的重排也可得到 1,2,4-噁二唑。Chen 等^[17]在接近中性条件下用二甲基过氧化酮处理二氨基甘脲, 重排后得到 3-硝基-5-胍基-1,2,4-噁二唑(**66**)。利用胍基良好的反应活性, 采用不同的硝化反应条件的到 **55**, **60**。其中, **60** 密度为 $1.883 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速 $9095 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 分解温度(T_{dec}) 219°C , IS 为 15 J (图 35)。

1.5 1,2,4-噁二唑含能化合物性能研究

将 1,2,4-噁二唑结构单元引入中含能化合物中, 期望利用 1,2,4-噁二唑的稳定性和不敏感性, 同时提高化合物的具备高氧平衡值, 设计、合成新型的高能低感含能材料。

图 35 化合物 60 及含能离子盐的合成

Figure 35 Synthesis of compound 60 and its energetic ion salts

1,2,4-噁二唑基含能化合物性能对比可以看出, 此类化合物普遍具有感度低, 热稳定性好的特点; 共轭型化合物(如偶氮类)具有更好的综合性能。其中不乏一些性能优异的化合物, 如 DDAzF 的密度高达 $2.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速达 $10114 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 高于 RDX 和 HMX, 与 CL-20 相当, 分解温度为 317°C , IS 和 FS 均在可接受范围内, 是一个综合性能突出的新型含能材料, 其高密度可能归因于硝氨基参与多个分子氢键相互作用和其共轭平面结构。

表 1 1,2,4-噁二唑基含能化合物与 RDX 及 HMX 性能对比

Table 1 Properties of some 1,2,4-oxadiazole energetic compounds compared with RDX and HMX

Substrate	FS/N	IS/J	$T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_{\text{det}}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	H_{50}/cm
RDX ^[70]	120	7.4	210	1.86	8830	22
HMX ^[71]	120	7.0	260	1.91	9110	—
DDAzF ^[20]	80	6.0	317	2.12	10114	—
LLM-200 ^[46]	—	—	295	1.94	8780	62
2h ^[7]	160	4.0	156	1.95	8935	—
3 ^[38]	192	10	124	2.04	8367	—
4 ^[39]	80	10	151	2.02	8814	—
42 ^[59]	220	18	256	1.92	9240	—
57a ^[68]	—	>40	258	1.89	9319	—
60 ^[17]	—	15	219	1.88	9095	—

2 1,3,4-噁二唑基含能化合物的合成及性能

2.1 酰肼与溴化氰合成 1,3,4-噁二唑

酰肼和溴化氰的反应活性高。在弱碱催化下, 即可以高收率获得环化产物。可能的反应机理见图 36。

图 36 酰肼与溴化氰环化反应机理

Figure 36 Proposed cyclization reaction mechanism of acylhydrazide with cyanogen bromide

Klapötke 等^[72]利用二草酰肼与溴化氰缩合得到反应前体 5,5'-二氨基-1,3,4-噁二唑(62), 然后用 100% HNO₃ 硝化得到化合物 63, 进一步成盐得到 6 种含能离子盐。其中铵盐(63a)的理论密度达 $1.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速达 $9255 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, IS=10 J, FS=360 N, 综合性能优于 RDX, 且反应步骤短, 收率高, 是一种有潜在应用价值的钝感高能离子盐。Zhang 等^[73]对化合物 63 进行了进一步的研究, 成功获得了单晶结构, 并进行了系统解析, 其晶体密度达 $1.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (298 K), 实测爆速 $9481 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, IS=5 J, FS=60 N, 感度略低于 ϵ -CL-20, 反应路径短, 原料低廉, 是一种具有应用潜力的、爆轰性能突出的新型高能炸药(图 37)。

图 37 化合物 68 和 69 及含能离子盐的合成

Figure 37 Synthesis of compounds 68 and 69 and its energetic ion salts

Shreeve 等^[74]利用溴化氰与 4-氨基-1,2,5-噁二唑-3-乙酰肼缩合得到 3-氨基-4-(2-氨基-1,3,4-噁二唑基)-1,2,5-噁二唑(71)。由于与 1,3,4-噁二唑环的氨基非常不活泼, 经硝化仅能得到单硝化产物, 进一步进行中

和反应合成系列含能离子盐(**72a**~**72i**), 其理论密度 $1.61 \sim 1.81 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 理论爆速 $7493 \sim 8711 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (图 38).

图 38 含能离子盐 **72a**~**72i** 的合成
Figure 38 Synthesis of energetic ion salts **72a**~**72i**

2.2 二酰肼脱水合成 1,3,4-噁二唑

2.2.1 二酰肼的构建

二酰肼一般是由酰肼和羧酸衍生物的合成, 反应可在添加缚酸剂的条件下进行, 不同的取代基导致反应收率的不同. 可能的反应机理如图 39(以吡啶为例).

图 39 二酰肼合成反应机理

Figure 39 Proposed synthesis reaction mechanism of dihydrazide

酰肼^[75,76]和酸酐^[77,78]反应活性高, 在室温下即可完成反应, 收率与取代基有关(Eq. 20). 酯的反应活性较低, 通常需要在高温下回流^[79]才能反应(Eq. 21).

2.2.2 脱水环化

通常, 二酰肼的脱水环化多使用的是五氧化二磷^[80]、三氯氧磷^[81]、亚硫酰氯^[82]等酸性脱水试剂, 一般需要在长时间加热条件下完成环化, 后处理困难, 这种试剂不利于酸敏感型原料的环化. 目前的研究主要侧重于改良实验条件, 使反应条件更温和, 产率更高, 副产物少且易于分离. Ishikawa 等^[83]在几乎中性的条件下使用 2-氯-1,3-二甲基咪唑氯化物(DMC)作为强力脱水剂, 在室温下用的 DMC 处理二酰基肼, 以优异的收率得到 1,3,4-噁二唑(Eq. 22).

James 等^[84]用二酰肼在六氯乙烷/乙腈/*N,N*-二异丙基乙胺 Hunig 碱的体系中进行处理, 三苯基磷作为温和有效的环化脱水剂迅速进行脱水环化, 在室温下即可得到产物噁二唑(Eq. 23).

Liras 等^[85]以二酰基肼为原料, 以二氯甲烷作溶剂, 在吡啶/三氟甲磺酸酐体系中, 在温和的温度($-10 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 至环境温度)下即可生成 1,3,4-噁二唑(Eq. 24).

2.2.3 相关含能衍生化合物的合成

Sharnin^[86]首次报道了 2,5-二硝基苯基-1,3,4-噁二唑(**76**)的合成, 用三硝基苯酰肼和三硝基苯酰氯反应, 再在 POCl_3 下脱水环化, 得化合物 **76** (图 40).

Klapötke 课题组^[21]三硝基甲苯(**77**)为原料, 经酰化得三硝基苯酰肼, 与草酰肼反应得到二酰肼, 随后在

图 40 化合物 76 及含能离子盐的合成

Figure 40 Synthesis of compound 76 and energetic ion salts

20%的发烟硫酸下脱水, 环化得到 TKX-55 (79), 其有密度高($1.837 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、爆轰性能好(爆速 $8030 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 27.3 GPa)、热稳定性好(DSC 初始分解温度 335°C)、感度低($\text{FS} > 360 \text{ N}$)的特点, 综合性能优异(图 41)。

图 41 化合物 TKX-55 (79)的合成

Figure 41 Synthesis of compound TKX-55 (79)

2.3 四唑环重排得 1,3,4-噁二唑

Klapötke 等^[87]报道了另一种合成联-1,3,4-噁二唑的方法: 利用联四唑(80)与三氟酸酐反应得到 5,5'-三氟甲基-联-1,3,4-噁二唑(81), 173 K 下理论密度为 $1.980 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 未报道其理论爆速(Eq. 25)。

2.4 3,3'-联-1,3,4-噁二唑-5,5'-二乙酯及其含能衍生物合成

Yang 等^[88]以二氨基乙二醇和丙二酸二己酯为起始反应原料, 两步法合成 3,3'-联-1,3,4-噁二唑-5,5'-二乙酯(84)(图 42)。

图 42 化合物 84 合成

Figure 42 Synthesis of compound 84

可能的反应机理为: 在酸性条件下, 首先氰基 N 经亲核进攻、共振得到 3-乙氧基-亚氨基丙酸乙酯盐酸盐(图 43), 再经亲核反应、共振、脱去两分子的乙醇后生成 3,3'-联 1,3,4-噁二唑-5,5'-二乙酯(图 44)。

图 43 可能的成盐反应机理

Figure 43 Proposed reaction mechanism of salifying.

Yang 等^[88]以 84 为底物, 分别将其(1)经水解、硝化合成了具有多硝基结构的 5,5'-二(三硝基甲基)-2,2'-联-1,3,4-噁二唑(86); (2)经硝化、水解, 与不同的富氮碱反应生成含能离子盐 88a~88k. 这一系列化合物爆速为 $8770 \sim 7978 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 其中羟胺盐(88f)的爆速为 $8770 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 密度为 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{IS} = 20 \text{ J}$, $\text{FS} = 240 \text{ N}$, 综合性能与 RDX 相当(图 45)。

2.5 其它 1,3,4-噁二唑含能化合物

由于 1,3,4-噁二唑的 2,5 位很不活泼(2-硝基-5-氨基-1,3,4-噁二唑及 2,5-二硝基-1,3,4-噁二唑均尚未见报道), 因此人们考虑利用酯基 α -碳的活泼性引入高能基团. Shreeve 等^[74]利用 1,3,4-噁二唑-2,5-二乙酸酯(89)的 α -碳引入硝基, 通过硝化得到其二硝基产物(91)、三硝基产物(92)及其 6 种含能盐(90a~90h). 这也是目前报道的唯一 1,3,4-噁二唑单环型含能化合物(图 46)。

图 44 环化反应机理

Figure 44 Proposed cyclization reaction mechanism

图 45 化合物 86 及含能离子盐 88a~88k 的合成

Figure 45 Synthesis of compound **86** and energetic ion salts **88a~88k**

图 46 化合物 91 和 92 和含能离子盐的合成

Figure 46 Synthesis of compounds **91** and **92** and its energetic ion salts

Shreeve 等^[89]以 **93** 为原料, 经硝化、碱性条件下脱酯生成 4 种含能离子盐; 再氧化成酮得到化合物 **96**. 这

一系列化合物理论爆速为 $8042 \sim 8821 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 其中羟胺盐的爆速为 $8561 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 密度为 $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $\text{IS}=33 \text{ J}$, $\text{FS}=360 \text{ N}$, 是一种新型钝感含能离子盐(图 47)。

2.5 1,3,4-噁二唑含能化合物性能研究

与 1,2,4-噁二唑相比, 1,3,4-噁二唑生成焓更低, 且 1,3,4-噁二唑的 2,5 位很不活泼(如氨基很难氧化成硝基), 难以引入一些高能基团, 因此目前研究较少。但是 1,3,4-噁二唑生成焓低, 含氧量高, Shreeve 课题组^[89]认为它可能对呋咱衍生物具有很好的稳定作用。

虽然目前报道的 1,3,4-噁二唑基含能化合物并不丰富, 但可以看到, 1,3,4-噁二唑环基含能化合物普遍感度低, 有着可接受的密度和爆速, 并且已经出现一些有应用潜力的含能化合物, 如 TKX-55 等为代表的熔铸型炸药和以 **69** 为代表的高能炸药(表 2)。

3 结论与展望

综上所述, 异呋咱类含能化合物的设计及合成已经取得了一定的进展。事实证明, 异呋咱环是优良的含能

化合物结构单元, 可有效的降低含能化合物感度。部分异呋咱类含能化合物和含能离子盐表现出结构致密, 能量水平高且感度低的特点, 特别是部分平面型异呋咱含能化合物综合性能已优于 HMX, 具有潜在应用价值。

氮杂环骨架的构建是含能材料合成的灵魂和核心。迄今为止, 相对于 1,2,5-噁二唑及 1,2,4-噁二唑为母体结构单元的含能化合物, 1,3,4-噁二唑类含能化合物报道相对较少, 这主要是由于 1,3,4-噁二唑的环化反应收率受取代基影响较大, 其次, 其 2,5 位反应活性较差, 进行后续反应(如氨基偶氮化、氧化等)较为困难, 制约了 1,3,4-噁二唑类含能化合物的发展, 如何高效构建 1,3,4-噁二唑母体单元及其在邻位引入其它高氮杂环构建母体骨架是今后 1,3,4-噁二唑类含能化合物研究的重点和难点。异呋咱类含能化合物研究才刚起步, 意味着该领域发展空间很大。随着含能化合物合成技术的不断进步, 有望涌现有工业化价值的新型异呋咱类不敏感含能材料。

图 47 化合物 **94** 和 **96** 及含能离子盐的合成

Figure 47 Synthesis of compounds **94** and **96** and energetic ion salt

表 2 1,3,4-噁二唑化合物与 RDX 及 HMX 性能对比

Table 2 Properties of some 1,3,4-oxadiazole compounds compared with RDX and HMX

Substrate	FS/N	IS/J	$T_{\text{dec}}/^\circ\text{C}$	$\rho/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$V_{\text{det}}/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	H_{50}/cm
RDX ^[70]	120	7.4	210	1.86	8830	22
HMX ^[71]	120	7.0	260	1.91	9110	—
TKX-55 ^[21]	>360	5	335	1.837	8030	—
69 ^[72,73]	60 ^[73] , 72 ^[72]	1 ^[72] , 5 ^[72]	200 ^[72] , 210 ^[73]	1.99 ^[73]	9481 ^[73]	—
69a ^[72]	360	10	197	1.95	9255	—
88f ^[88]	240	20	160.2	1.85	8770	—
90c ^[89]	360	20	146	1.89	9266	—
95c ^[90]	360	33	180	1.87	8561	—

References

- [1] Zhang, J. H.; Zhang, Q. H.; Thao, T. V.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1697.
- [2] Zhang, J. H.; Shreeve, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2015**, *119*, 12887.
- [3] Zhang, J. H.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2014**, *136*, 4437.
- [4] Klapötke, T. M.; Krumm, B.; Scherr, M.; Haiges, R.; Christe, K. O. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2007**, *46*, 8686.
- [5] Joo, Y. H.; Twamley, B.; Garg, S.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2008**, *47*, 6263.
- [6] Zhang, J. R.; Bi, F. Q.; Lian, P.; Zhang, J. L.; Wang, B. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2016**, *36*, 1197 (in Chinese).
(张俊林, 肖川, 翟连杰, 王锡杰, 毕福强, 王伯周, 有机化学, **2016**, *36*, 1197.)
- [7] Klapötke, T. M.; Mayr, N.; Stierstorfer, J.; Weyrauther, M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 1410.
- [8] Thottempudi, V.; Yin, P.; Zhang, J. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem. Eur. J.* **2014**, *20*, 542.
- [9] Veauthier, J. M.; Chavez, D. E.; Tappan, B. C.; Parrish, D. A. *J. Energy Mater.* **2010**, *28*, 229.
- [10] He, J. X.; Lu, Y. H.; Lei, Q.; Cao, Y. L. *Chin. J. Explos. Propellants* **2011**, *34*, 9 (in Chinese).
(何金选, 卢艳华, 雷晴, 曹一林, 火炸药学报, **2011**, *34*, 9.)
- [11] Sheremetev, A. B.; Ivanova, E. A.; Spiridonova, N. P.; Melnikova, S. F.; Tselinsky I. V.; Suponitsky K. Y.; Antipin, M. Y. *J. Heterocycl. Chem.*
- [12] Lim, C. H.; Kim, T. K.; Kim, K. H.; Chung, K. H.; Kim, J. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2010**, *31*, 1400.
- [13] Zhang, J. R.; Bi, F. Q.; Lian, P.; Zhang, J. L.; Wang, B. Z. *Chin. J. Org. Chem.* **2017**, *37*, 2736 (in Chinese).
(张家荣, 毕福强, 廉鹏, 张俊林, 王伯周, 有机化学, **2017**, *37*, 2736.)
- [14] Sheremetev, A. B.; Kharitonova, O. V.; Mantseva, E. V.; Kulagina, V. O.; Shatunova, E. V.; Aleksandrova, N. S.; Mel'nikova, T. M.; Ivanova, E. A.; Dmitriev, D. E.; Eman, V.; Yundin, I. L.; Kuz' min, V. S.; Strelenko, Y. A.; Novikova, T. S.; Lebedev, O. V.; Khamel'nikskii, L. I. *Russ. J. Org. Chem.* **1999**, *35*, 1525.
- [15] Ge, Z. X.; Lai, W. P.; Lian, P.; Wang, B. Z.; Xue, Y. Q. *Chin. J. Explos. Propellants* **2007**, *30*, 5 (in Chinese).
(葛忠学, 来蔚鹏, 廉鹏, 王伯周, 薛永强, 火炸药学报, **2007**, *30*, 5.)
- [16] Sun, Q.; Shen, C.; Li, X.; Lin, Q. H.; Lu, M. *J. Mater. Chem. A* **2017**, *5*, 11063.
- [17] Fu, Z. D.; Su, R.; Wang, Y.; Wang, Y. F.; Zeng, W.; Xiao, N.; Wu, Y. K.; Zhou, Z. M.; Chen, J.; Chen, F. X. *Chem.-Eur. J.* **2012**, *18*, 1886.
- [18] Korkin, A. A.; Bartlett, R. J. *J. Am. Chem. Soc.* **1996**, *118*, 12244.
- [19] Kamlet, M. J.; Jacobs, S. J. *J. Chem. Phys.* **1968**, *48*, 23.
- [20] Qu, Y. Y.; Zeng, Q.; Wang, J.; Ma, Q.; Li, H. Z.; Li, H. N.; Yang, G. C. *Chem.-Eur. J.* **2016**, *22*, 12527.
- [21] Klapötke, T. M.; Witkowski, T. G. *ChemPlusChem* **2016**, *81*, 357.
- [22] Johnson, E. C.; Sabatini, J. J.; Chavez, D. E.; Sausa, R. C.; Byrd, E. F. C.; Wingard, L. A.; Guzmán, P. E. *Org. Process Res. Dev.* **2018**, *22*, 736.
- [23] Chavez, D.; Klapötke, T. M.; Parrish, D.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2014**, *39*, 641.
- [24] Yu, Q.; Cheng, G. B.; Ju, X. H.; Lu, C. X.; Lin, Q. H.; Yang, H. W. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1202.
- [25] Tamura, M.; Ise, Y.; Okajima Y.; Nishiwaki, N.; Ariga, M. *Synthesis* **2006**, 3453.
- [26] Tsiulin, P. A.; Sosnina, V. V.; Krasovskaya, G. G.; Danilova, A. S.; Baikov, S. V.; Kofanov, E. R. *Russ. J. Org. Chem.* **2011**, *47*, 1874.
- [27] Eloy, F.; Lenaers, R. *Chem. Rev.* **1962**, *62*, 155.
- [28] Tiemann, F.; Kruger, P. *Chem. Ber.* **1884**, *17*, 1658.
- [29] Ooi, N. S.; Wilson, D. A. *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **1980**, 1792.
- [30] Chiou, S. S.; Shine, H. H. *J. Heterocycl. Chem.* **1989**, *26*, 125.
- [31] Gangloff, R. A.; Litvak, J.; Shelton, E. J.; Sperandio, D.; Wang, V. R.; Rice, K. D. *Tetrahedron Lett.* **2001**, *42*, 1441.
- [32] Lukin, K.; Kishore, V. *J. Heterocycl. Chem.* **2014**, *51*, 256.
- [33] Otaka, H.; Ikeda, J.; Tanaka, D.; Tobe, M. *Tetrahedron Lett.* **2014**, *55*, 979.
- [34] Kaboudin, B.; Navaee, M. *Heterocycles* **2003**, *60*, 2287.
- [35] Kiseleva, V. V.; Gakh, A. A.; Fainzil'berg, A. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1991**, *100*, 1888.
- [36] Huang, X. C.; Guo, T.; Wang, Z. J.; Liu, M.; Qiu, S. J.; Yao, B. J.; Li, H. L.; Jiang, J.; Tang, W.; Lv, Y. D.; Zhang, Y.; Chen, Z. Q.; Shi, Q.; Zheng, X. D. *CN 106632124*, **2017**.
- [37] Huang, X. C.; Wang, Z. J.; Guo, T.; Qin, M. N.; Liu, M.; Qiu, S. *Chin. J. Energ. Mater.* **2017**, *25*, 603 (in Chinese).
(黄晓川, 王子俊, 郭涛, 秦明娜, 刘敏, 邱少君, 含能材料, **2017**, *25*, 603.)
- [38] Kettner, M. A.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Sućeska, M.; Wunder, S. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 7622.
- [39] Kettner, M. A.; Klapötke, T. M. *Chem. Commun.* **2014**, *50*, 2268.
- [40] Gregory, G. I.; Warburton, W. K.; Seale, P. W. *DE 2224338*, **1972**.
- [41] Pagoria, P. F.; Zhang, M. X.; Zuckerman, N. B.; DeHope, A. J.; Parrish, D. A. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2017**, *53*, 760.
- [42] Dolbier, W. R.; Burkholder, C. R.; Médebielle, M. *J. Fluorine Chem.* **1999**, *95*, 127.
- [43] Neves Filho, R. A. W.; Silva-Alves, D. C. B.; Anjos, J. V. D.; Sri-vastava, R. M. *Synth. Commun.* **2013**, *43*, 2596.
- [44] Zhang C. *J. Mol. Struct. Theochem* **2006**, *795*, 77
- [45] Dippold, A. A.; Izsák, D.; Klapötke, T. M. *Chem. Eur. J.* **2013**, *19*, 12042.
- [46] Tsyshevsky, R.; Pagoria, P.; Zhang, M. X.; Racoveanu, A.; Parrish, D. A.; Smirnov, A. S.; Kuklja, M. M. *J. Phys. Chem. C* **2017**, *121*, 23853.
- [47] Tarasenko, M.; Duderin, N.; Sharonova, T.; Baykov, S.; Shetnev, A.; Smirnov, V. A. *Tetrahedron Lett.* **2017**, *58*, 3672.
- [48] Tadikonda, R.; Nakka, M.; Gajula, M. B.; Rayavarapu, S.; Gollamudi, P. R.; Vidavalur, S. *Synth. Commun.* **2014**, *44*, 1978.
- [49] Klapötke, T. M.; Piercey, D. G. *Inorg. Chem.* **2011**, *50*, 2732.
- [50] Li, Y. C.; Qi, C.; Li, S. H.; Zhang, H. J.; Sun, C. H.; Yu, Y. Z.; Pang, S. P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 12172.
- [51] Yin, P.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.-Eur. J.* **2014**, *20*, 6707.
- [52] Shaposhnikov, S. D.; Korobov, N. V.; Sergievskii, A. V.; Pirogov, S. V.; Mel'nikova, S. F.; Tselinskii, I. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2002**, *38*, 1351.
- [53] Andrianov, V. G.; Semenikhina, V. G.; Ereemeev, A. V. *J. Heterocycl. Compd.* **1994**, *30*, 4.
- [54] Yan, C.; Wang, K. C.; Liu, T. L.; Yang, H. W.; Cheng, G. B.; Zhang, Q. H. *Dalton Trans.* **2017**, *46*, 14210.
- [55] Dimsdale, M. J. *J. Heterocycl. Chem.* **1981**, *18*, 37.
- [56] Zhao, G.; He, C. L.; Yin, P.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2018**, *140*, 3560.
- [57] Shaposhnikov, S. D.; Korobov, N. V.; Sergievskii, A. V.; Pirogov, S. V.; Mel'nikova, S. F.; Tselinskii, I. V. *Russ. J. Org. Chem.* **2001**, *38*, 1351.
- [58] Wei, H.; He, C. L.; Zhang, J. H.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, *54*, 9367.
- [59] Wang, Q.; Shao, Y. L.; Lu, M. *Cryst. Growth Des.* **2018**, *18*, 6150.
- [60] Yarovenko, V. N.; Taralashvili, V. K.; Zavarzin, I. V.; Krayushkin, M. M. *Tetrahedron* **1990**, *46*, 3941.
- [61] Augustine, J. K.; Akabote, V.; Hegde, S. G.; Alagarsamy, P. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 5640.
- [62] Huffman, K. R.; Schaefer, F. C. *Org. Chem.* **1963**, *28*, 1816.
- [63] Huttunen, K. M.; Leppänen, J.; Kempainen, E.; Palonen, P.; Rautio, J.; Järvinen, T.; Vepsäläinen, J. *Synthesis* **2008**, 3619.
- [64] Thottempudi, V.; Zhang, J. H.; Hea, C. L.; Shreeve, J. M. *RSC Adv.* **2014**, *4*, 50361.
- [65] Yuan, Y. B.; Nie, J.; Wang, S. J.; Zhang, Z. B. *Chin. J. Org. Chem.* **2005**, *25*, 394 (in Chinese).
(袁余斌, 聂进, 王烁今, 张正波, 有机化学, **2005**, *25*, 394.)
- [66] Pang, F. Q.; Wang, G. L.; Lu, T.; Fan, G. J.; Chen, F. X. *New J. Chem.* **2018**, *42*, 4036.

- [67] Tang, Y. X.; Gao, H. X.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, *55*, 1147.
- [68] Yong, T. G.; Lin, M. Z.; Fu, Q. P.; Xiu, J. Q.; Jing, L. H.; Chen, F. X. *Chin. Chem. Lett.* **2016**, *27*, 433.
- [69] Wang, G. L.; Lu, T.; Fan, G. J.; Li, C. Q.; Yin, H. Q.; Chen, F. X. *Chem-Asian J.* **2018**, *13*, 3718.
- [70] Vroom, A. H.; Winkler, C. A. *Can. J. Res.* **1950**, *28B*, 701.
- [71] Maycock, J. N.; Verneker, V. R.; Lochte, W. *Phys. Status Solidi B* **1969**, *35*, 849.
- [72] Hermann, T. S.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, K. M.; Stierstorfer, J. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 12087.
- [73] Zhang, W. Q.; Zhang, J. H.; Deng, M. C.; Qi, X. J.; Nie, F.; Zhang, Q. H. *Nat. Commun.* **2017**, *18*, 1..
- [74] Tang, Y. X.; He, C. L.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2015**, *3*, 23143.
- [75] Fang, T.; Tan, Q. T.; Ding, Z. W.; Liu, B. X.; Xu, B. *Org. Lett.* **2014**, *16*, 2342.
- [76] Si, Z. J.; Li, J.; Li, B.; Zhao, F. F.; Liu, S. Y.; Li, W. L. *Inorg. Chem.* **2007**, *46*, 6155.
- [77] Dufau, L.; Ressurreição, A. S. M.; Fanelli, R.; Kihal, N.; Vidu, A.; Milcent, T.; Soulier, J. L.; Rodrigo, J.; Desvergne, A.; Leblanc, K.; Bernadat, G.; Crousse, B.; Ravaux, M. R.; Onger, S. *J. Med. Chem.* **2012**, *55*, 6762.
- [78] Balicki, R.; Nantka-Namirski, P. *Acta Pol. Pharm.* **1988**, *45*, 1.
- [79] Saudi, M. N. S.; El-Semary, M. M. A.; Elbayaa, R. Y.; Jaeda, M. I.; Eissa, M. M.; Amer, E. I.; Baddour, N. M. *Med. Chem. Res.* **2012**, *21*, 257.
- [80] Carlsen, P. H. J.; Jørgensen, K. B. *J. Heterocycl. Chem.* **1994**, *31*, 805.
- [81] Zhang, P.; Qu, S. N.; Wang, H. T.; Bai, B. L.; Li, M. *Liq. Cryst.* **2008**, *35*, 389.
- [82] Al-Talib, M.; Tastoush, H.; Odeh, N. *Synth. Commun.* **1990**, *20*, 1811.
- [83] Isobe, T.; Ishikawa, T. *J. Org. Chem.* **1999**, *64*, 6989.
- [84] James, C. A.; Poirier, B.; Grisé, C.; Martel, A.; Ruediger, E. H. *Tetrahedron Lett.* **2006**, *47*, 511.
- [85] Liras, S.; Allen, M. P.; Segelstein, B. E. *Synth. Commun.* **2000**, *30*, 437.
- [86] Sharnin, G. P. *Khim. Geterotsikl.* **1977**, *6*, 741.
- [87] Kettner, M. A.; Klapötke, T. M.; Witkowski, T. G.; Hundling, F. V. *Chem.-Eur. J.* **2015**, *21*, 4238.
- [88] Tian, J. W.; Xiong, H. L.; Lin, Q. H.; Cheng, G. B.; Yang, H. W. *New J. Chem.* **2017**, *41*, 1918.
- [89] Yu, Q.; Imler, G. M.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem.-Eur. J.* **2017**, *23*, 17682.

(Zhao, X.)