

文章编号:1006-9941(2023)02-0177-13

氧化呋咱合成策略、反应机理及其在含能材料研发中的应用

张俊林¹,周静^{1,2},折巍青¹,王伯周¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 北京理工大学化学与化工学院, 北京 102488)

摘要: 氧化呋咱是蕴含“潜硝基”片段的富氮芳环结构,其骨架致密性与突出的生成焓水平使其成为含能材料等领域的重要分子骨架。特殊的氮氧原子排布显著提升了氧化呋咱互变异构的倾向,而互变异构体的存在降低了氧化呋咱骨架的稳定性同时增加了其合成的难度。本文综述了基于不同策略的氧化呋咱的合成方法研究,以氧化呋咱骨架本身的制备反应机理为重点,分析比较了不同合成方法的优势与不足,并进一步总结了以氧化呋咱合成策略为基础的含能化合物研发进展。鉴于氧化呋咱本身的高致密性、高氧平衡、高生成焓特点,以氧化呋咱结构为基础的含能结构仍将是高能量密度材料研发的重点方向。

关键词: 氧化呋咱;合成;环化机理;含能材料;互变异构

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022068

0 引言

含能材料的主要研究目标之一是提升含能化合物能量与密度^[1]。结构上,含能化合物通常由分子骨架与以硝基及其衍生化的官能团为主的致爆基团组成,其传统分子骨架以碳基骨架为主,适当刺激下,致爆基团与作为燃料部分的碳基骨架直接发生分子内氧化还原反应,生成碳氧化物及氮氧化物,释放大量的热量、对外做功^[2-3]。为进一步突破含能材料高能化发展的瓶颈,高氮氧含量的杂环骨架,因其致密的分子结构和突出的生成焓,逐步取代传统的碳基骨架而广泛应用含能材料的研发^[4-5]。

高性能氮杂骨架构建的重要途径是在氮杂骨架中引入 *N*-氧化物单元,该方法不仅有利于形成密集的晶体堆积结构、提升骨架密度,同时骨架生成焓因氧含量的增加而得以提升^[6-8]。氧化呋咱是典型的含 *N*-氧化物单元的平面型氮杂骨架,具有致密的堆积结构,因其

独特的氮氧原子排布在氧化呋咱骨架内部嵌入了一个“潜硝基”片段,使其氮氧键的强度显著弱于普通硝基中氮氧键的强度,但它的存在使氧化呋咱成为蕴含致爆基团结构的分子骨架,赋予了其在含能材料研发中独特的价值^[9-12]。从结构角度上看,*N*-氧化物片段中,*N*-O成键电子来源于氮原子上的孤对电子,氮和氧分别具有正电荷和负电荷,这种电荷分布导致氧化呋咱结构中连续氧-氮-氧-氮片段具有显著的互变异构倾向,并且这种互变异构过程多需通过双亚硝基型中间体。由于在加热状态氧化呋咱容易经过双亚硝基中间体以开环再闭环的过程形成互变异构体,因而氧化呋咱普遍热稳定性较差。而这种极其特殊的密集氮氧原子排布、较强的互变异构倾向和较差的热稳定性也大幅增加了氧化呋咱结构的合成难度^[13-15]。

从合成角度看,氧化呋咱合成的最大难点在于设计具有较强环化倾向的合成前体,令其在指定的条件下自发转化为蕴含氧-氮-氧-氮排布的氧化呋咱环系。这类转化往往需要较强的热力学驱动力,因而氧化呋咱一般通过缩合反应或氧化反应等实现,在形成骨架环系的同时释放高度稳定的小分子结构,如氮气、水、氯化氢等。迄今氧化呋咱合成方法主要包括^[16]基于一般性缩合反应的方法,如邻硝基叠氮基脱氮缩合法、1,2-二肟氧化缩合法、邻硝基氨基氧化缩合法,以及基于1,3-偶极子环加成反应的缩合方法,如含氮脒

收稿日期: 2022-03-29; 修回日期: 2022-05-02

网络出版日期: 2022-09-20

基金项目: 国家自然科学基金资助(21805223, 21805226)

作者简介: 张俊林(1986-),男,副研究员,主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: junlin-111@163.com

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

引用本文: 张俊林,周静,折巍青,等. 氧化呋咱合成策略、反应机理及其在含能材料研发中的应用[J]. 含能材料, 2023, 31(2):177-189.

ZHANG Jun-lin, ZHOU Jing, SHE Wei-qing, et al. Synthetic Strategy, Cyclization Mechanism of Furoxan and Its Application in Energetic Materials[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(2):177-189.

碱性缩合法、偕二硝甲基/乙酸基缩合法等。此外,一些较为特殊的烯烃加成转化法、基于氯肟或肟的衍生化环化法等也可用于氧化呋咱结构的制备。本文就氧化呋咱合成方法进行综述和比较,讨论了相关的环化机理并依据不同的应用背景,总结了基于氧化呋咱骨架的含能化合物相关研究进展。

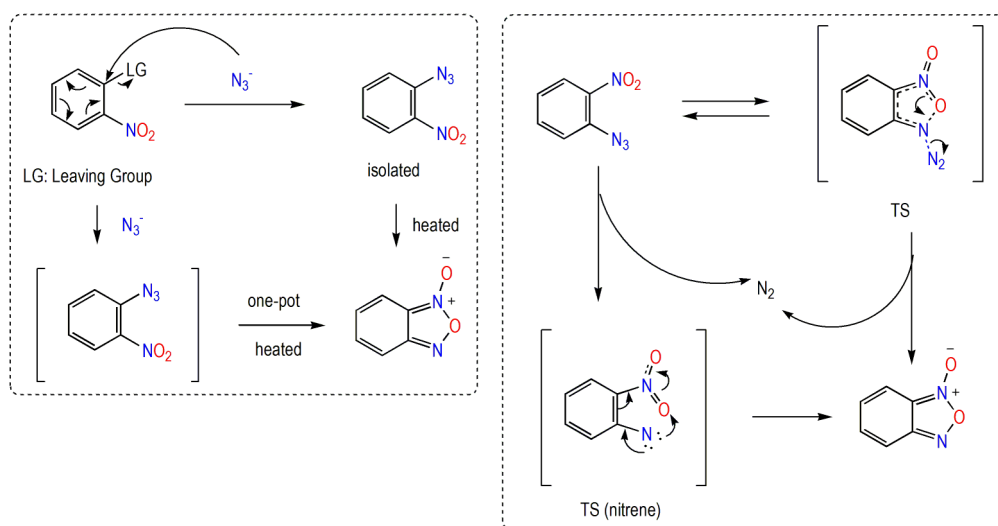
1 氧化呋咱合成策略与机理

1.1 分子内缩合环化法

1.1.1 邻硝基叠氮基缩合环化法

硝基与叠氮基是使用最广泛的致爆基团^[14-15],利用相邻的硝基与叠氮基在加热或光照条件下脱除一分子氮气形成氧化呋咱骨架的合成方法无需加入外来试剂。从反应机理角度来看,Rauhut等^[17]认为邻硝基叠氮基脱氮缩合法是以硝基中氧原子进攻叠氮基启动,

并通过平面过渡态的单步协同转化机制形成氧化呋咱结构,而这种机理推测与实验监测研究所得数据最为符合;在相关平面过渡态中,硝基的1个氧原子和叠氮基之间已经具有较强的相互键合作用。而Kawano等^[18]则认为在光激发条件下该转化机理有可能通过先脱除氮气形成三线态或单线态的乃春(氮烯)中间体实现,但作者未能成功捕获该高活性中间体,仅通过计算实验进行了探讨(Scheme 1)。在合成中,邻硝基叠氮基脱氮缩合法一般采用先引入硝基再引入叠氮基的策略,尤其当硝基邻位含易离去基团时,硝基的存在极大地增强了芳环所连易离去基团与叠氮基发生亲电取代反应的倾向。由于邻硝基叠氮基脱氮缩合法无需外来试剂,邻硝基叠氮基结构本身又具有较高的感度和爆炸风险,因此催生出“一锅法”合成法,反应体系中叠氮基亲电取代反应和与硝基的缩合环化反应一并完成^[19](Scheme 1)。



Scheme 1 Denitrogenation condensation of *o*-nitroazide structure and the mechanism^[17-19]

1.1.2 1,2-二肟氧化缩合环化法

1,2-二肟氧化缩合法是氧化呋咱合成的常用方法,该方法由于先需要形成相邻的二肟结构,因此多基于易于获得1,2-二醛或1,2-二酮的底物。从总反应效果来看,1,2-二肟氧化缩合形成成为氧化呋咱的过程共涉及2个电子和2个质子的转移,可选择的氧化剂种类很多,例如卤素、次卤酸盐、铁氧化物、高价铈离子、硝酸和氮氧化物、二氧化锰、四乙酸铅、N-碘代琥珀酰亚胺和苯基碘(III)双三氟乙酸盐等,甚至直接以电化学氧化实现^[20-22]。但对于该氧化环化反应的机理尚不完全明确,在电化学氧化过程中被认为可能是连续的单电子氧化机理,即首先为1,2-二肟经单电子

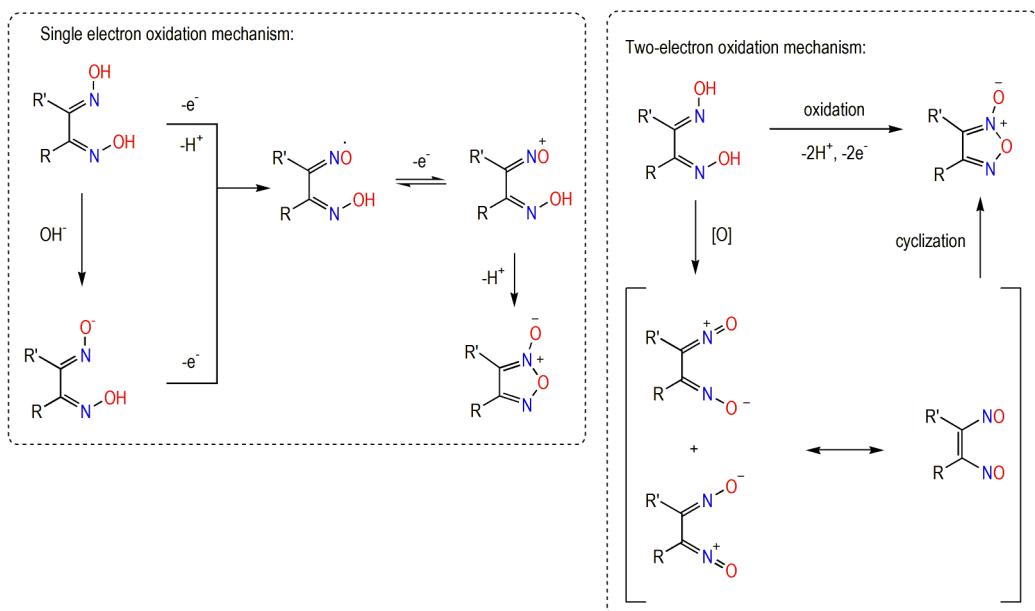
氧化形成亚胺氧基自由基,然后进一步经单电子氧化形成氧代亚胺阳离子,最终经双电子氧化环化形成氧化呋咱^[23]。Paine等^[24]利用实验监测手段探讨了双电子氧化机理,该在1,2-二肟氧化缩合过程中双电子氧化过程涉及到了氧化亚胺阳离子,而氧化亚胺阳离子是中性二亚硝基烯烃的互变异构形式,可环化形成氧化呋咱(Scheme 2)。

1.1.3 邻硝基氨基氧化环化法

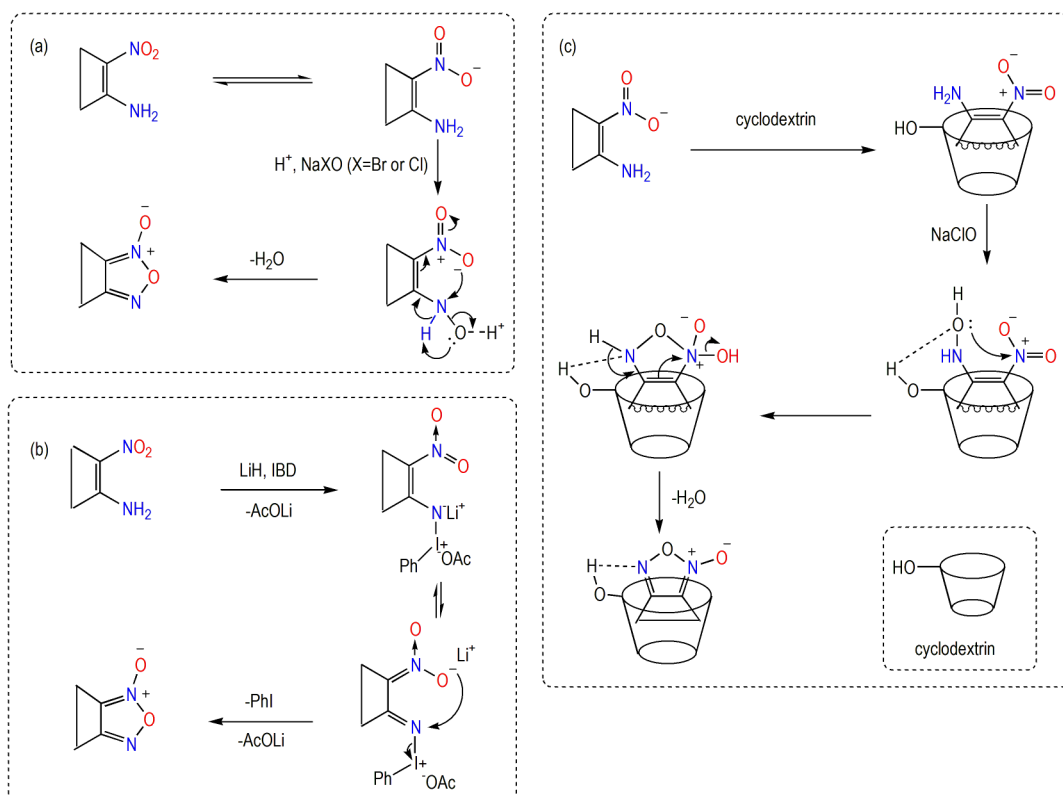
邻硝基氨基结构大量存在于含能化合物的结构中,因此,邻硝基氨基氧化缩合法制备氧化呋咱结构具有非常广阔的应用前景,但迄今为止该方法在制备含氧化呋咱结构的含能材料中应用较为有限。次卤酸

盐、碘代苯二乙酸酯(IBD) 等均是邻硝基氨基缩合过程中常用的氧化剂, 不同的氧化剂与氨基中孤对电子相互作用后通过环化形成氧化呔咱结构, 但环化反应的转化机理存在差异: 酸性条件下次卤酸盐为氧化剂时, 氨基形成 *N*-氧化结构, 在硝基氧原子进攻下通过脱水反应形成氧化呔咱^[25](Scheme 3a)。IBD 作为氧

化剂的转化机理不同于次卤酸盐作为氧化剂的反应体系^[26-27], Sako 等^[28]以 IBD 作为氧化剂, 通过氢化锂(LiH)处理后的邻硝基氨基由 IBD 完成氧化环化实现了氧化呔咱的构建(Scheme 3b)。此外, 若以环糊精等作为添加剂, 则可以促进脱水过程而在中性条件下完成该环化过程^[29](Scheme 3c)。



Scheme 2 Oxidative condensation of 1,2-dioxime structure and the mechanism^[20-24]



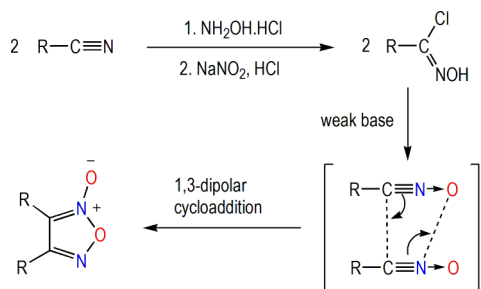
Scheme 3 Oxidative condensation of *o*-nitroamino structure and the mechanism^[25-29]

1.2 基于1,3-偶极子分子间环加成方法

1,3-偶极子环加成反应(Huisgen环加成反应)是制备五元杂环体系最高效的手段之一,具有反应清洁,转化率高等优点^[30]。氧化脒的1,3-偶极子环加成机制是制备氧化呋咱结构最为有效的手段之一,其核心在于设计和选择何种前体来获得氧化脒的1,3-偶极子结构^[31]。

1.2.1 氯脒碱性分子间缩合法

氯脒碱性缩合法机理是基于以氯脒转化所得氧化脒的1,3-偶极子环加成反应,即以两分子羟脒酰氯与弱碱(如碱金属碳酸盐)作用获取两分子氧化脒,这是一个原位反应获得1,3-偶极子过程,一分子氧化脒作为1,3-偶极子,另一分子氧化脒作为亲偶极体,通过氧化脒二聚反应完成环化获得氧化呋咱结构。在含能材料领域,制备氯脒最常用的策略是基于氰基的羟胺加成及氯代反应^[32](Scheme 4)。氯脒碱性缩合法的突出优点在于前体制备方法成熟、反应条件极其温和、转化率高,因此底物适用性非常广泛。对称性是高能量密度材料设计的重要参数之一,与其他合成方法相比,氯脒碱性缩合法所得产物均为具有更高对称性的致密性结构,因而在对称型高能量密度材料的设计研发中具有重要的价值^[33]。

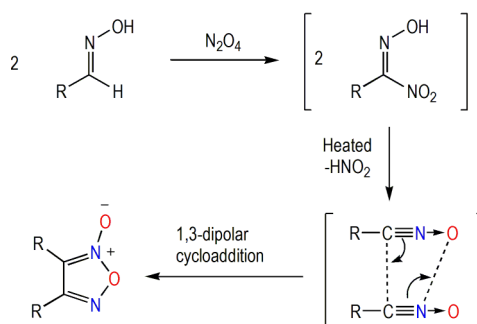


Scheme 4 Condensation of chloro-oxime under alkaline conditions and the mechanism^[31-33]

与氯脒结构相似,硝基脒结构也是氧化脒的1,3-偶极子结构的有效前体。脒在四氧化二氮作用下可以转化为硝基脒结构,而硝基脒加热可以原位产生氧化脒的1,3-偶极子结构,进而发生1,3-偶极子环加成反应,获得氧化呋咱^[34-35](Scheme 5)。

1.2.2 分子间偕二硝甲基缩合法

偕二硝甲基缩合法是制备氧化呋咱的一类特殊方法,可通过脱除硝酸实现氧化脒的构建并基于其1,3-偶极子环加成反应获得氧化呋咱产物,可能的机理如Scheme 6所示。相关研究表明当偕二硝甲基成盐后可通过四氧化二氮完成亚硝化,亚硝化产物连续2



Scheme 5 Condensation through nitro-oxime and the mechanism^[34-35]

次脱除NO₂自由基,形成氧化脒后进行1,3-偶极子环加成反应获得氧化呋咱产物。该缩合法适用于含有偕二硝甲基片段的化合物,并能够获得对称性的产物^[36-37]。乙酸基缩合法可视为偕二硝甲基缩合法的衍生化策略:首先由α-位取代的乙酸在硝化条件下形成偕二硝甲基片段,进而通过与偕二硝甲基缩合法类似的过程形成氧化呋咱结构。典型的乙酸基缩合法包括氰基乙酸缩合制备二氰基氧化呋咱、叠氮基羰基乙酸缩合制备二叠氮基羰基氧化呋咱等,所得产物也均为对称性结构^[38-39](Scheme 6)。

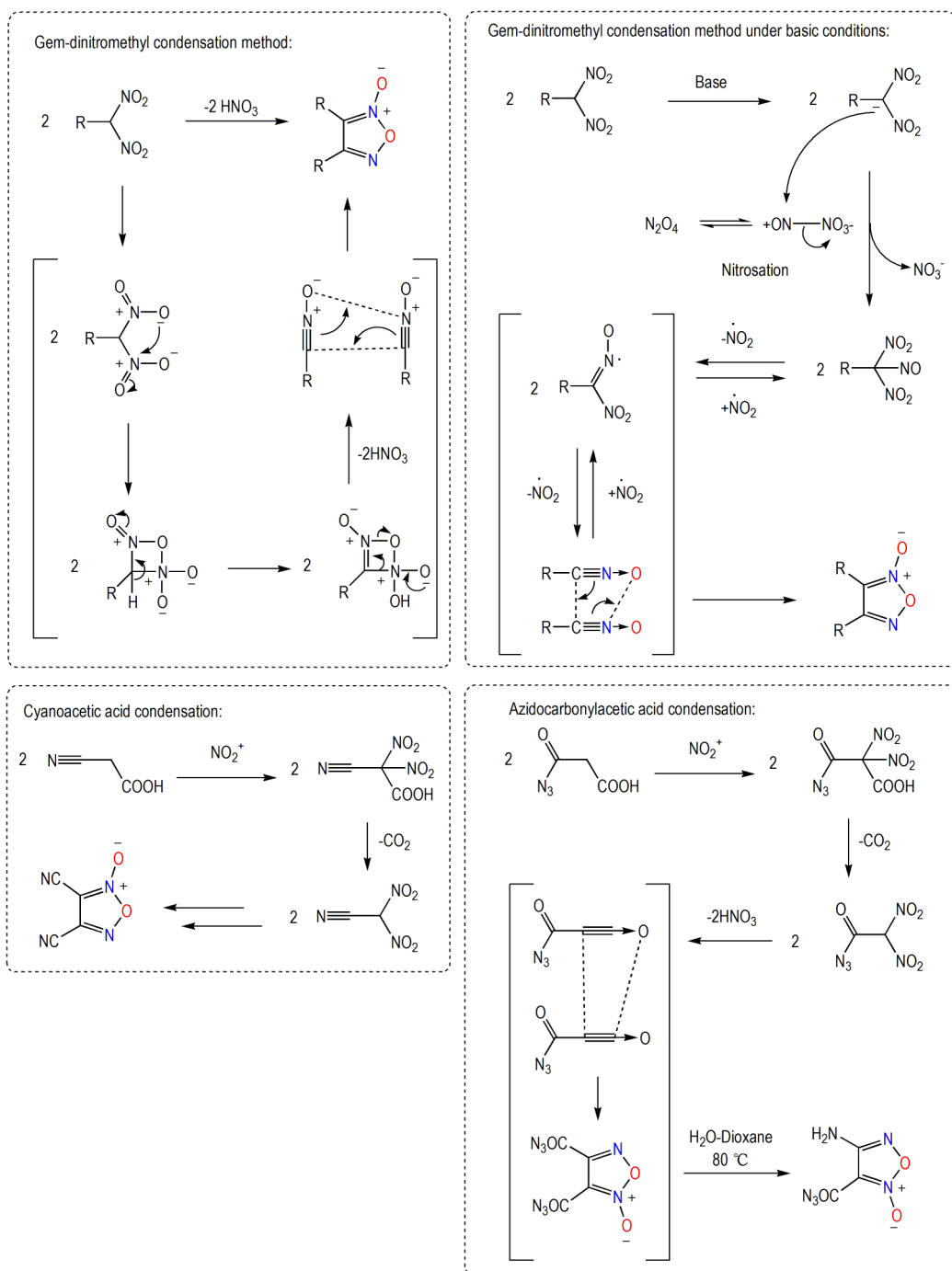
1.3 其它环化方法

烯烃加成转化法是基于烯烃与氮氧化物的加成反应,烯烃在亚硝化试剂作用下可以发生串联反应进而最终转化成为氧化呋咱结构。典型的一些转化包括:(a)以等当量吡啶的碱性条件下,四氟硼酸亚硝鎓与二取代苯乙烯反应形成相应氧化呋咱结构及其互变异构体结构^[40-41]。(b)端烯在NaNO₂/HOAc作用下发生加成引入1,2-二亚硝基和2-硝基片段,其中1,2-二亚硝基异构化形成邻二脒结构环化为氧化呋咱^[42-43]。此外,一些含脒类片的特殊底物结构可以在特定条件下转化为氧化呋咱结构:(c)氯脒在二硝基甲烷碱金属盐的作用下形成类似的环化前体,经过环化形成硝基取代的氧化呋咱^[44]。(d)以三乙烯二胺(DABCO)为碱,使用TsCl对脒羟基中氧原子进行保护形成易离去的-OTs基团,通过消除反应,可将邻硝基脒结构顺利转化为氧化呋咱结构^[45](Scheme 7)。但需要指出,这些方法的应用范围具有一定局限性,因而尚未在氧化呋咱结构的制备中广泛应用。

2 典型氧化呋咱构建方法在含能材料合成中的应用

2.1 基于分子内环化法的氧化呋咱含能材料合成

具有富氮稠环骨架的含能材料普遍具有较低的冲

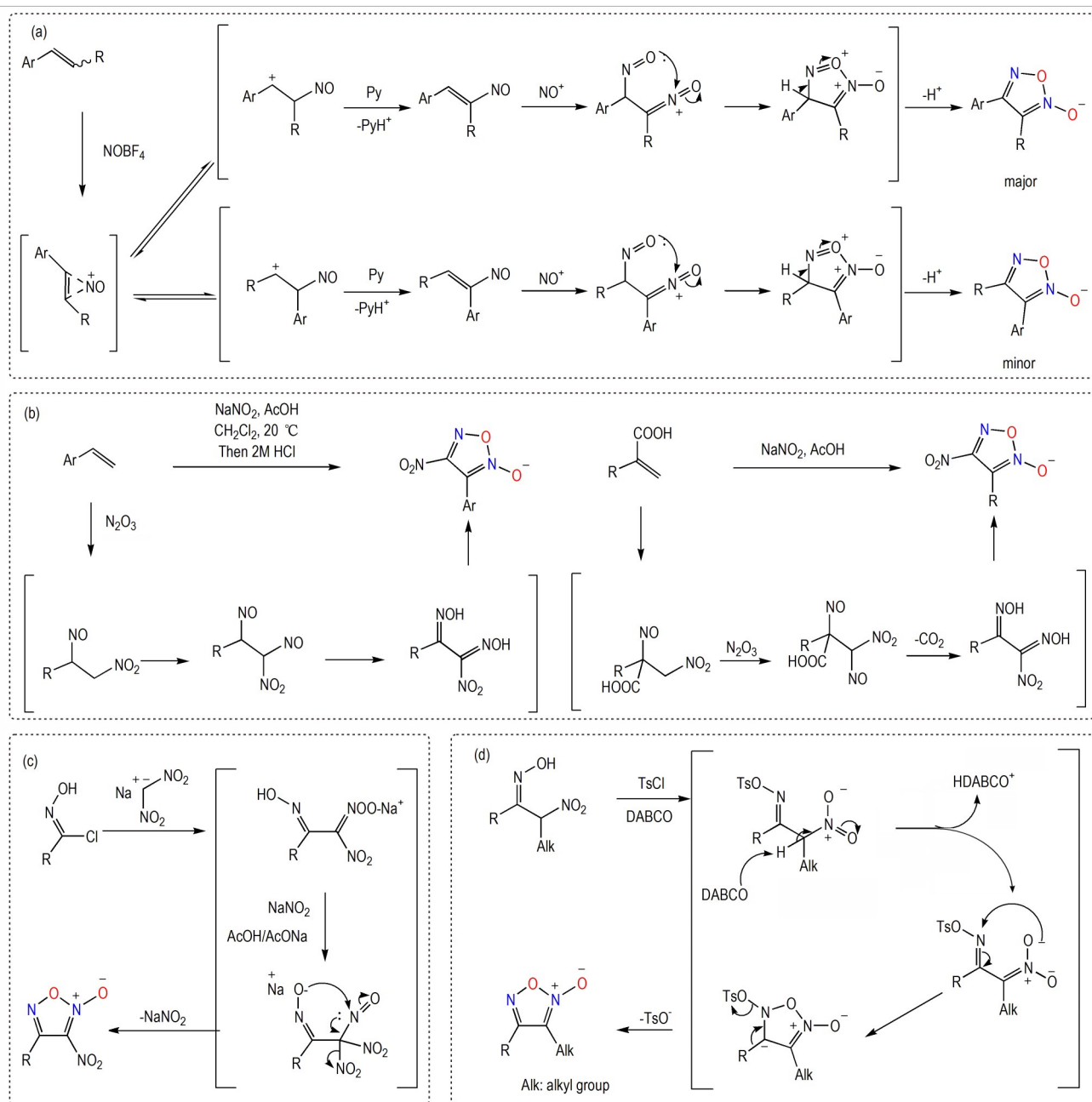


Scheme 6 Dinitromethyl condensation strategy and the mechanism^[36-39]

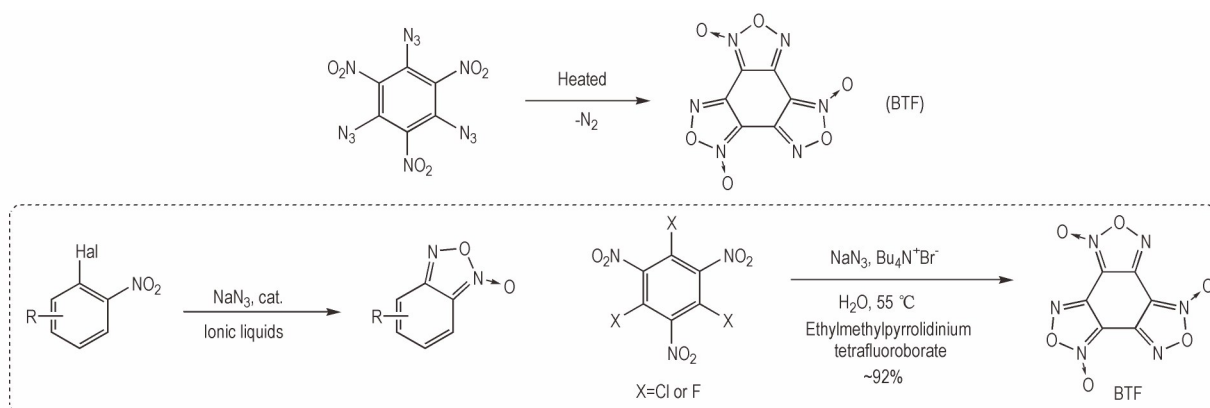
击波感和机械感度,以及更高的爆轰性能。邻硝基叠氮基脱氮缩合是当前含氧化呋咱结构的富氮稠环含能材料合成中应用最多的方法。苯并三氧化呋咱(BTF)是重要的无氢炸药,能量密度水平和起爆性能突出,具有与奥克托今(HMX)相当的安全性、热安定性、爆轰特性,而其冲击起爆感度、熄爆直径与太安相当,作为起爆药被应用于导爆索装药和改善B炸药的装药性能。经典的BTF合成方法是基于酸性溶剂中三

叠氮基三硝基苯加热至其熔点(131 °C)的反应,该反应中相邻的硝基与叠氮基脱除氮气分子后形成环化产物^[46-47]。为缩短BTF合成步骤,避免使用感度较高的三叠氮基体系,Sheremetev等^[48]发展了离子液体中邻卤硝基苯直接一锅法合成苯并氧化呋咱的方法,并以此为基础实现了BTF的新法合成(Scheme 8)。

氨基-硝基交替结构能够有效降低含能材料的机械感度,是设计钝感含能材料的重要途径。5,7-二氮



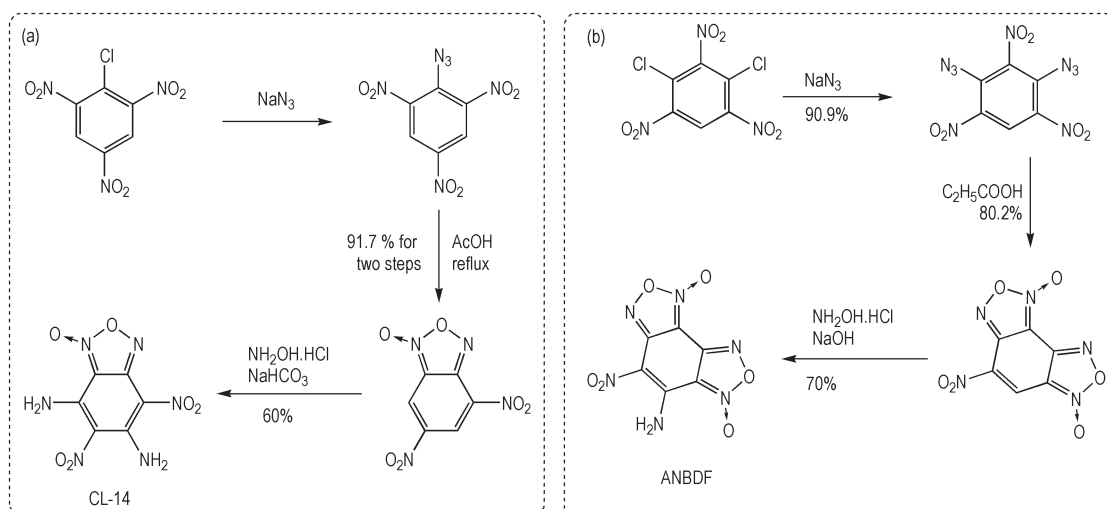
Scheme 7 Other conversion methods and mechanisms based on olefins, chloro-oximes and oximes^[40-45]



Scheme 8 Synthesis of furoxan and BTF by denitrogenation condensation of *o*-nitroazide structure^[48]

基-4,6-二硝基苯并氧化呋咱(DADNB,CL-14)具有类似TATB的氨基-硝基交替结构单元,作为重要的钝感炸药,其理论密度达到 $1.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,理论爆速为 $8340\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ [49-50]。CL-14的合成是以三硝基氯苯为原料,利用叠氮化钠进行取代反应,形成邻硝基叠氮基结构,加热条件下脱除氮气,形成氧化呋咱。在此基础

上,利用异常亲核取代反应(VNS)反应在苯环上引入了氨基结构[51]。霍欢等[52]利用1,3,5-三硝基-2,4-二氯苯为原料,经过叠氮化、脱氮环化合合成6-硝基苯并二氧化噁二唑(呋咱)(NBDOF),通过NBDOF进行VNS反应在苯环引入氨基可得含能化合物7-氨基-6-硝基苯并氧化呋咱(ANBDF)(Scheme 9)。



Scheme 9 Synthesis of CL-14 and ANBDF by denitrogenation condensation of *o*-nitroazide structure and VNS reaction [49-52]

总体而言,当前围绕氧化呋咱环本身的构建方法研究以缩合反应和环加成反应为主,转化效率较高,且转化前体较为固定。发展更加多样的氧化呋咱环构建方法目前仍是含能材料合成研究的重要方向。

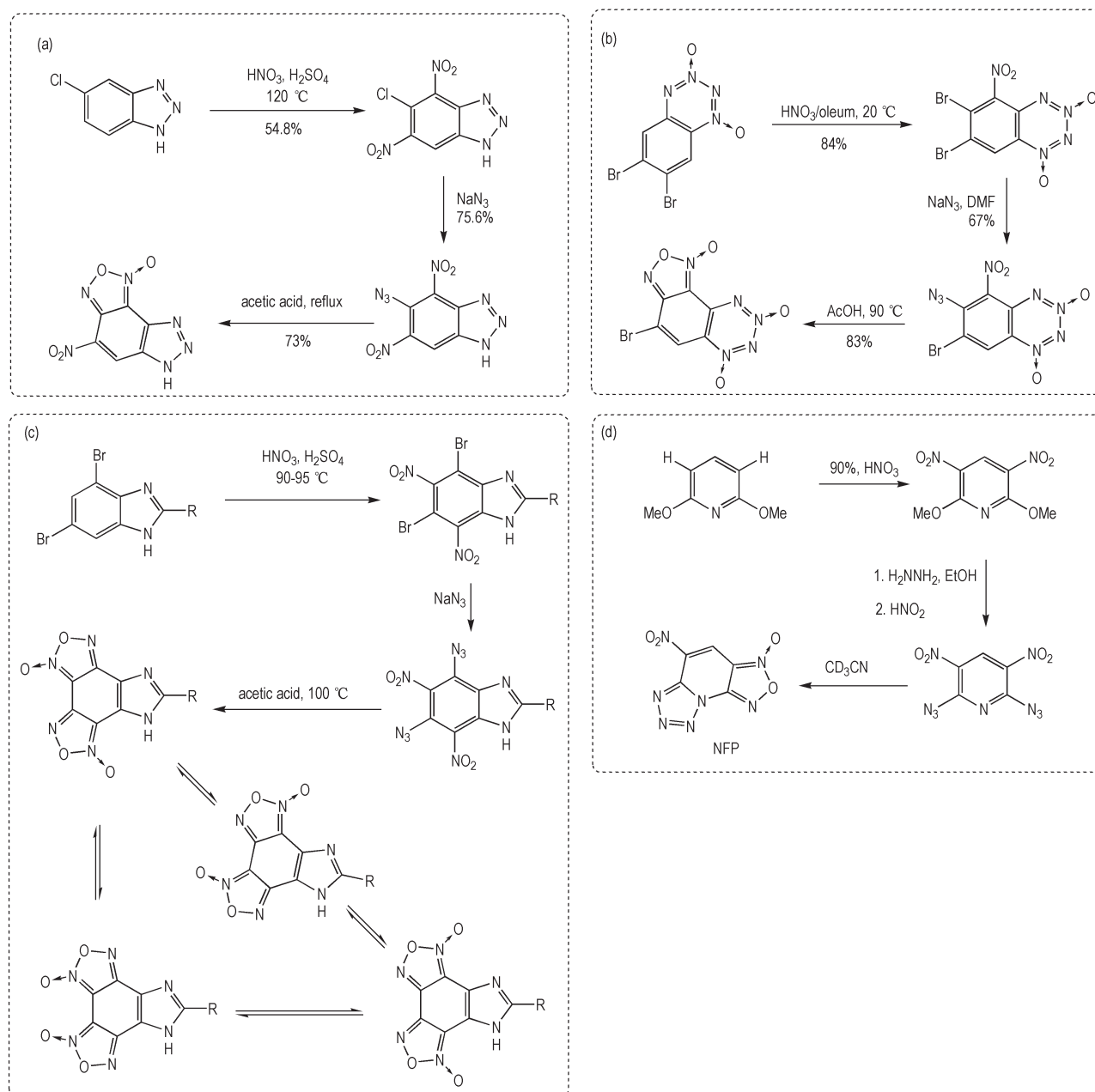
Muralidharan等[53]利用氯代苯并三唑底物进行硝化、叠氮化形成邻硝基叠氮基结构,在加热条件下环化形成含氧化呋咱单元的富氮稠环结构。类似地,Churakov等[54]利用二溴代的苯并二氧化四嗪底物进行硝化、叠氮化,在加热条件下环化形成氧化呋咱与二氧化四嗪一体的多 N -氧化物富氮稠环结构。Korolev等[55]利用二溴代苯并咪唑底物进行硝化、叠氮化形成2组邻硝基叠氮基结构,在加热条件下环化形成双氧化呋咱单元的富氮稠环结构,该双氧化呋咱单元可以发生互变异构形成混合物体系。Chavez等[56]利用胍取代易离去的甲氧基,随后与亚硝酸反应在吡啶环中形成对称的2组邻硝基叠氮基用于缩合反应,其中一组缩合形成了氧化呋咱单元,而另一组则缩合形成了四唑单元(Scheme 10)。

Klapötke等[57]以二氯乙二肟为原料,在氰化钾作用下构建二氰基乙二肟,氰基部分在羟胺进攻下形成连续的2组1,2-二肟单元,在溴氧化作用下形成4,4'-二氨基-3,3'-二氧化呋咱结构,对氨基氧化最终形成高能材料4,4'-二硝基-3,3'-二氧化呋咱(Scheme 11)。

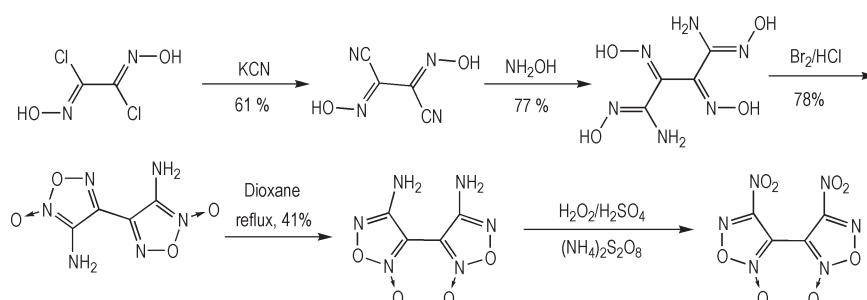
当前基于一般性缩合反应的方法的含氧化呋咱含能材料合成方法以双肟缩合法、邻硝基叠氮基缩合法为主,其他方法应用有限。这一方面源于相关前体制备的限制,另一方面是相关反应条件需要进一步根据底物结构进行筛选。例如,Rakitin等[58]以4-氨基-3-硝基吡啶为原料,直接对邻氨基硝基片段进行氧化,形成了氧化呋咱片段。但该转化中氧化剂的选择至关重要,其中以 $(\text{PhI}(\text{OAc})_2)$ 的氧化效率最高,但也仅达到65%(Scheme 12)。

2.2 基于1,3-偶极子环加成法在含能材料合成中的应用

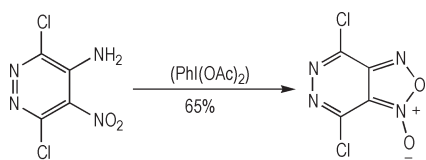
氯肟碱性缩合法是构建基于氧化呋咱结构的对称型含能材料最重要的途径,与其他方法相比,该方法的反应条件更加温和、转化率高,反应过程对其他含能结构的兼容性好,因而广泛的应用于对称型骨架的设计合成。氯肟碱性缩合法所获得的代表性骨架为基于碳碳单键所串联的呋咱-氧化呋咱-呋咱的三环结构,其中3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱(DNTF)是典型的三代含能材料,具有较高的能量密度水平[59]。与基于氯肟缩合法构建DNTF方法不同,Shreeve等[60]以氨基氯肟呋咱结构为基础,探索了以偕二硝甲基缩合法构建DNTF的可行性,即由氨基氯肟呋咱氧化所得的硝基氯肟呋咱中氯肟结构转化为偕二硝甲基结构,通过偕



Scheme 10 Synthesis of nitrogen-rich fused aromatic energetic compounds by denitrogenation condensation of *o*-nitroazide structure^[53-56]



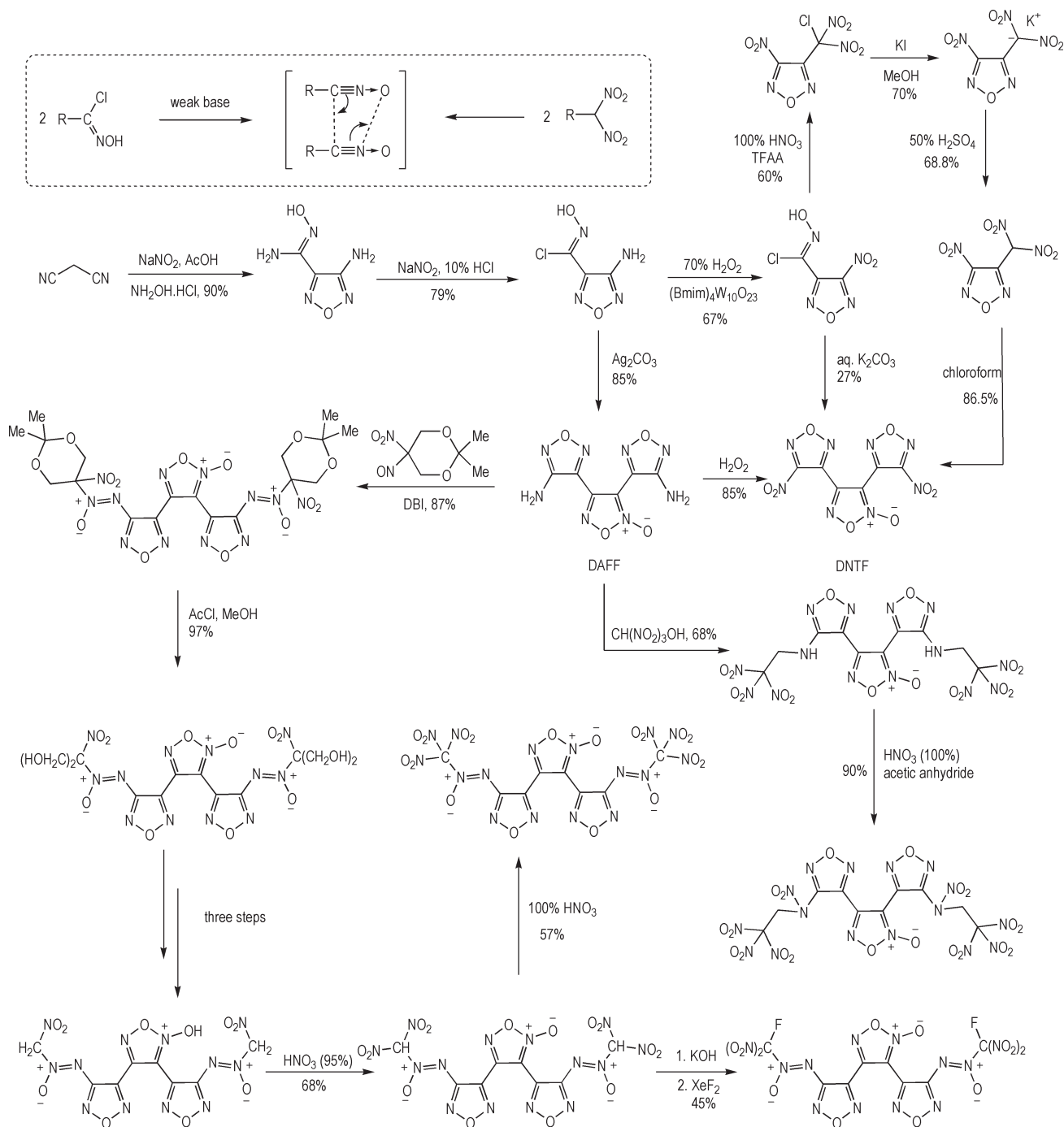
Scheme 11 Synthesis of 4,4'-diamino-3,3'-bisfuroxan through oxidative condensation of 1,2-dioxime structure^[57]



Scheme 12 4,7-Dichloro[1,2,5]oxadiazolo[3,4-d]pyridazine 1-oxide obtained by oxidation of *o*-nitroamino moiety^[58]

二硝基缩合将 2 分子硝基呋咱片段以氧化呋咱结构相连。而 Luk'yanov 等^[61-63]则以此类骨架为基础通过对致爆基团的改进获得了大量相似的具有较高能量密

度水平的含能材料(Scheme 13)。而近年来,Shreeve 等^[64]及王伯周等^[65]陆续发展了基于碳碳单键所串联的三氧化呋咱骨架,分别与硝基及氟偕二硝基型致爆基团结合,获得了一系列高性能含能材料体系,成为近年来含氧化呋咱体系含能材料研究的重要突破。与串联呋咱-氧化呋咱-呋咱骨架相比,串联的三氧化呋咱骨架其致密性和生成焓水平均显著提升^[66],但由于多个氧化呋咱单元同时存在,整体稳定性有所降低且合



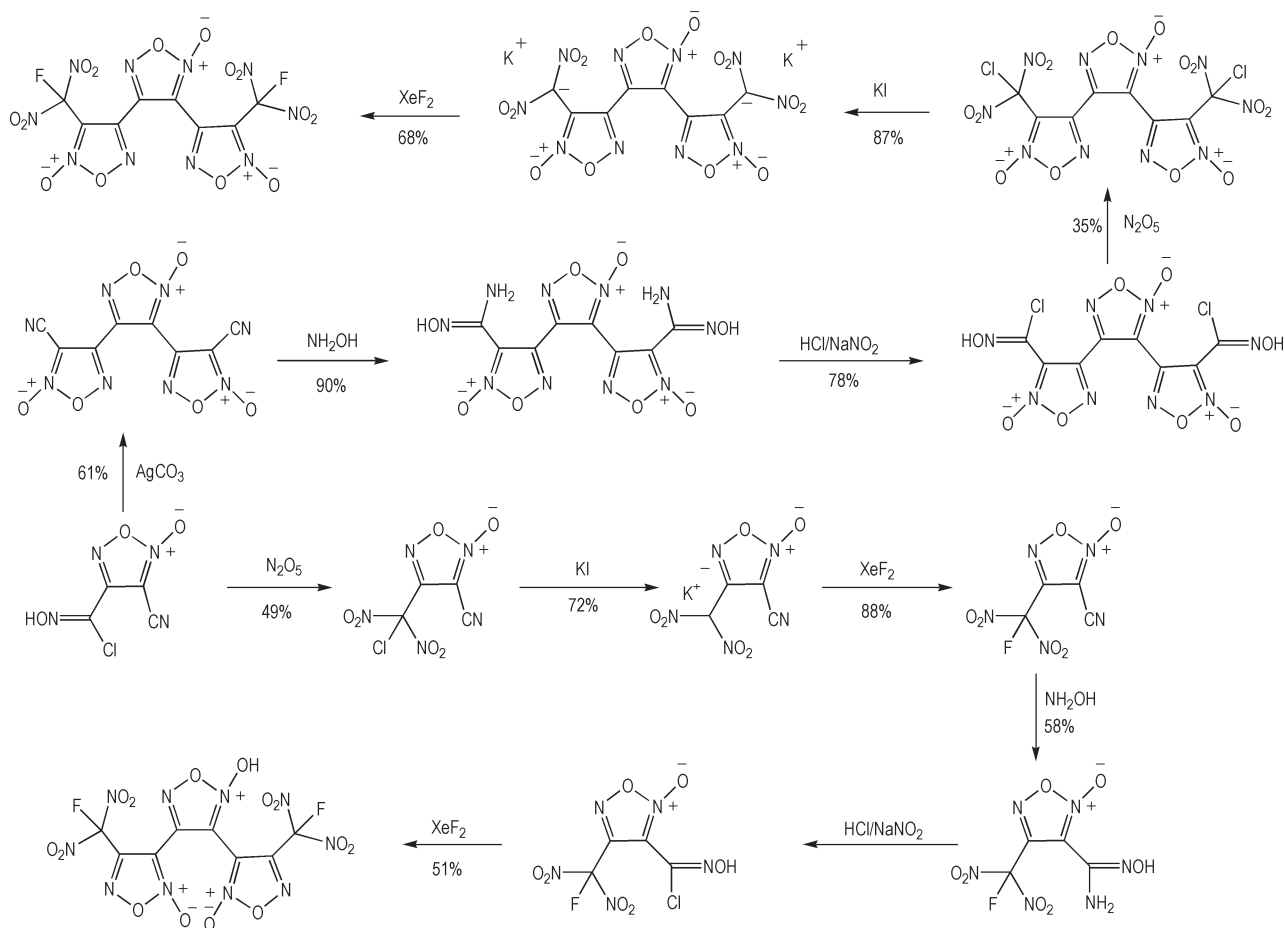
Scheme 13 Tandem furazan-furoxan-furazan skeleton based energetic compounds obtained by different condensation reactions^[59-63]

成步骤较长,限制了此类串联的三氧化呋咱骨架含能材料的应用前景(Scheme 14)。

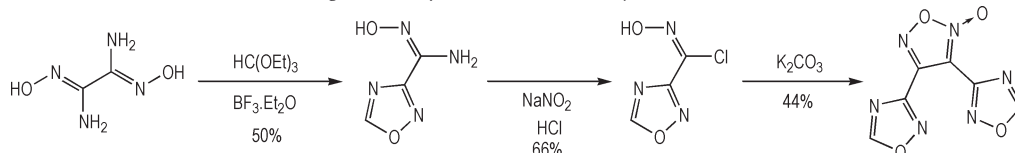
熔铸炸药是指熔化后可作为液相载体加入固相高能主炸药的一类炸药,其熔铸过程后期进一步再固化成型形成混合炸药,是军用混合炸药中极其重要的组分^[67-69]。理想的载体炸药通常熔点低于 110 °C(由于通常以蒸汽进行熔化,因此最佳熔点范围为 80~100 °C)且要求熔点显著低于分解温度以避免在熔铸过程中发生分解。大量研究表明,以氧化呋咱结构为基础的含能材料往往具有较好的熔铸特性,因而广泛应用于军用混合炸药体系。DNTF 等以串联呋咱-氧化呋咱-呋咱为基础的多个含能化合物已成为被广泛关注的熔铸炸药,而串联三氧化呋咱体系同样表现出适宜的熔点水平,但分解温度偏低。基于异呋咱(1,2,4-噁二唑)的含能材料近年来被证明同样具有较低

的熔点和较好的稳定性,因而由氧化呋咱与异呋咱环系串联所得的异呋咱-氧化呋咱-异呋咱结构成为熔铸炸药研究的另一重点潜在骨架^[70]。围绕该骨架, Sabatini 等^[71-72]以二氨基乙二肟为原料,一单元的氨基肟结构与原甲酸三乙酯缩合形成异呋咱环结构,另一单元的氨基肟结构转化为氯肟结构后进行环加成反应形成氧化呋咱单元。该含能结构对冲击、摩擦和静电放电表现出优异的钝感特性,计算爆压比 TNT 高 20%,熔点 114 °C,被认为是理想的熔铸炸药组分(Scheme 15)。

将氧化呋咱引入含能化合物体系对于提升整体能量密度水平具有重要意义。迄今为止,基于氧化呋咱的含能化合物种类仍较为有限,如何将氧化呋咱环系与其他富氮环系进行高效偶合以及如何将高性能致爆基团链接在氧化呋咱环上,应是下阶段该领域的重点内容。



Scheme 14 Tandem tri-furoxan skeleton energetic compounds obtained by condensation of chloro-oxime^[66]



Scheme 15 Tandem Bis-(1,2,4-oxadiazolyl) furoxan skeleton energetic compounds obtained by condensation of chloro-oxime^[71-72]

3 结论

氧化呋咱是重要的含能结构单元,具有高致密性、高氧平衡的特性,生成焓水平突出,是含能材料设计与研究的理想单元。本文总结了七类氧化呋咱的主要合成策略,涵盖了邻硝基叠氮基脱氮缩合法、1,2-二肼氧化缩合法、邻硝基氨基氧化缩合法、1,3-偶极子环加成法及其它合成方法,重点讨论了氧化呋咱构建的反应机理,并归纳了氧化呋咱典型构建方法在含能材料合成的研究进展。主要结论如下:

(1)邻硝基叠氮基芳香体系,反应条件温和,收率较高,是较为理想的氧化呋咱片段构建方法。但叠氮基硝基中间体感度普遍较高,危险性较大,而原位叠氮基取代并缩合过程可以避免操作过程中的风险,具有更广阔的应用前景。

(2)双肼缩合、氯肼缩合、硝基肼缩合以及偕二硝基缩合等反应均属于1,3-偶极缩合反应过程,其反应机理类似,需根据具体的反应前体进行设计,但各自的底物适用性有一定差异。

(3)其它类型的氧化呋咱的制备方法具有一定的底物适用性限制,且反应条件具有各自的特点,虽然转化效率很高,但不属于通用型方法,需要依据具体的结构特征进行设计合成。

(4)氧化呋咱的热稳定性通常低于同类型的呋咱结构,在一定程度上影响了基于氧化呋咱骨架含能化合物的应用。

参考文献:

- [1] KLAPÖTKE T M. Chemistry of High-Energy Materials. 3rd Edition[M]. De Gruyter, 2015.
- [2] SHUKLA M K, BODDU V M, STEEVENS J A, et al. Energetic Materials: From Cradle to Grave[M]. Springer International Publishing, 2017.
- [3] PANG W Q, DeLuca L T, Gromov A A, et al. Innovative Energetic Materials: Properties, Combustion Performance and Application[M]. Springer Singapore, 2020.
- [4] SHEREMETEV A B. Energetic materials derived from heterocycles [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53: 629.
- [5] GAO H X, ZHANG Q H, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8 (8): 4193–4216.
- [6] HU L, YIN P, Imler G H, et al. Fused rings with N-oxide and $-NH_2$: Good combination for high density and low sensitivity energetic materials [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55 (61): 8979–8982.
- [7] PIERCEY D G, CHAVEZ D E, SCOTT B L, et al. An energetic triazolo-1,2,4-triazine and its N-Oxide [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(49): 15315–15318.

- [8] TANG Y X, HE C L, Imler G H, et al. Energetic 1,2,5-oxadiazolo-pyridazine and its N-Oxide [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(60): 15022–15025.
- [9] LARIN A A, SHAFEROV A V, EPISHINA M A, et al. Pushing the energy-sensitivity balance with high-performance bifuroxans [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(8): 7764–7771.
- [10] FERSHTAT L L, OVCHINNIKOV I V, EPISHINA M A, et al. Assembly of nitrofurazan and nitrofuoxan frameworks for high-performance energetic materials [J]. *ChemPlusChem*, 2017, 82(11): 1315–1319.
- [11] LI Y, YUAN J M, ZHAO W, et al. Application and Development of 3,4-Bis(3-nitrofurazan-4-yl)furoxan (DNFT) [J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, 91: 445–455.
- [12] GUO T, LIU M, HUANG X C, et al. Efficient preparation and comprehensive properties of thermal decomposition and detonation for 4,4'-dinitro-3,3'-azofuroxan [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2017, 128: 451–458.
- [13] ZHANG J L, ZHOU J, BI F Q, et al. Energetic materials based on poly furazan and furoxan structures [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(9): 2375–2394.
- [14] POLITZER P, MURRAY J S. Nitro Groups vs. N-Oxide linkages: effects upon some key determinants of detonation performance [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14(1): 3–25.
- [15] DENG M, CHEN F, SONG S, et al. From the sensitive primary explosive ICM-103 to insensitive heat-resistant energetic materials through a local azide-to-amino structural modification strategy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 429(11): 132172.
- [16] HUGO C, MERCEDES G. Benzofuroxan and furoxan [J]. *Chemistry and Biology, Topics in Heterocyclic Chemistry*, 2007, 10: 265–308.
- [17] GUNTRAM R, FRANK E. A computational study on the mechanism and kinetics of the pyrolysis of 2-nitrophenyl azide [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 1999, 103(45): 9086–9092.
- [18] TERUFUMI T, MASAKI K, HIDEHIRO U, et al. Crystalline-state photoreaction of 1-Azido-2-nitrobenzene-direct observation of heterocycle formation by X-Ray crystallography [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2003, 86(5): 1352–1358.
- [19] SHEREMETEV A B, ALEKSANDROVA N S, IGNAT'EV N V, et al. Straightforward one-pot synthesis of benzofuroxans from o-halonitrobenzenes in ionic liquids [J]. *Mendeleev Communications*, 2012, 22(2): 95–97.
- [20] RAHMAN B, YOUNES V, MARTA O, et al. Mechanistic studies on the in-situ generation of furoxan ring during the formation of Cu(II) coordination compound from dioxime ligand: Theoretical and experimental study [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2020, 510(24): 119756.
- [21] ARMANI V, DELL'ERBA C, NOVI M, et al. Synthetic exploitation of the ring-opening of 3,4-dinitrothiophene. Part 7. Access to disubstituted 1,2,5-oxadiazole-2-oxides and 2-phenyl-2H-1,2,3-triazole-1-oxides [J]. *Tetrahedron*, 1997, 53(5): 1751–1758.
- [22] BOHN H, BRENDL J, MARTORANA PA, et al. Cardiovascular actions of the furoxan CAS 1609, a novel nitric oxide donor [J]. *British Journal of Pharmacology*, 1995, 114(8): 1605–1612.
- [23] NIYAZYMBETOV M E, UL'YANOVA V, PETROSYAN V A.

- Electrochemical oxidation of vicinal dioximes [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1990, 39: 551–554.
- [24] OINDRILA D, TAPAN K P. Mechanistic studies of copper (II)-mediated oxidation of vic-dioxime to furoxan [J]. *Journal of Chemical Sciences*, 2012, 124(6): 1269–1273.
- [25] CASTILLOHINOJOSA A R, SOUZA S P, VINICIUSALVES T, et al. Shining rings: The effect of the rigid core and benzazole heterocycles on the properties of luminescent calamitic liquid crystals [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2021, 338(15): 116614.
- [26] CHMOVZH T N, KONSTANTINOVA L S, STRUCHKOVA M I, et al. A short and safe method for the synthesis of [1,2,5]oxadiazolo[3,4-c]pyridine [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2015, 51(2): 203–204.
- [27] CHMOVZH T, KNYAZEVA E, POPOV V, et al. 4,7-Dichloro[1,2,5]oxadiazolo[3,4-d]pyridazine 1-oxide [J]. *Molbank*, 2018: M982.
- [28] SAKO M, ODA S, OHARA S, et al. Facile synthesis and NO-generating property of 4H-[1,2,5]Oxadiazolo[3,4-d]pyrimidine-5,7-dione 1-Oxides [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1998, 63(20): 6947–6951.
- [29] SUN T, HAO A, SHEN J, et al. Simple and practical procedure for the preparation of benzofurazan-N-oxides in the presence of cyclodextrin in neutral condition [J]. *Synthetic Communications*, 2009, 39(23): 4309–4314.
- [30] BREUGST M, REISSIG H U. The huisgen reaction: milestones of the 1,3-dipolar cycloaddition [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(30): 12293–12307.
- [31] PASINSZKI T, WESTWOOD N P C. Synthesis, spectroscopy, and applications of small nitrile oxides [J]. *Current Organic Chemistry*, 2011, 15(11): 1720–1733.
- [32] WANG L L, ZHAI L J, SHE W Q, et al. Synthetic strategies toward nitrogen-rich energetic compounds via the reaction characteristics of cyanofurazan/furoxan [J]. *Frontiers in Chemistry*, 10: 871684.
- [33] LI Y N, ZHANG Z Z, GE Z X, et al. Study of furoxan derivatives for energetic applications [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2013, 31(4): 520–524.
- [34] GASCO A M, CENA C, STILO A D, et al. Synthesis and structural characterization of the trimeric furoxan (=furazan 2-Oxide) system, a new potent vasodilating moiety [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 1996, 79(7): 1803–1817.
- [35] SIZOVA E V, ROMANOVA T V, MEL'NIKOVA S F, et al. Reactions of furoxandicarbaldehyde dioxime with dehydrating agents [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2005, 41: 1802–1805.
- [36] MAKHOVA N N, OVCHINNIKOV I V, DUBONOS V G, et al. New methods of preparation of nitrile oxides and the corresponding disubstituted furoxans by interaction of N₂O₄ with salts of substituted dinitromethanes [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1993, 42(1): 131–136.
- [37] 翟连杰, 常佩, 许诚, 等. 3,4-二(3-氰基氧化呋咱基)氧化呋咱合成、晶体结构与性能 [J]. 含能材料, 2021, 29(8): 694–699. ZHAI Lian-jie, CHANG Pei, XU Cheng, et al. Synthesis, crystal structure and properties of 3,4-bis(3-cyanofuroxan-4-yl)furoxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8): 694–699.
- [38] JOHNSON E C, BUKOWSKI E J, SAUSA R C, et al. Safer and convenient synthesis of 3,4-dicyanofuroxan [J]. *Organic Process Research & Development*, 2019, 23(6): 1275–1279.
- [39] PARKER C O, EMMONS W D, ROLEWICZ H A, et al. Chemistry of dinitroacetonitrile—I: Preparation and properties of dinitroacetonitrile and its salts [J]. *Tetrahedron*, 1962, 17(1–2): 79–87.
- [40] MATSUBARA R, SAEKI Y, LI J, et al. Synthesis of furoxans from styrenes under basic or neutral conditions [J]. *Synthesis*, 2013, 45(11): 1524–1528.
- [41] MATSUBARA R, ANDO A, SAEKI Y, et al. Synthesis of furoxans (1,2,5-oxadiazole 2-oxides) from styrenes and nitrosonium tetrafluoroborate in non-acidic media and mechanistic study [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2016, 53(4): 1094–1105.
- [42] MATSUBARA R, EGUCHI S, ANDO A, et al. Synthesis of alkynyl furoxans. Rare carbon-carbon bond-forming reaction on a furoxan ring [J]. *Organic & Biomolecular Chemistry*, 2017, 15(9): 1965–1969.
- [43] FERSHTAT L L, STRUCHKOVA M I, GOVOVESHKIN A S, et al. Dinitrogen trioxide - mediated domino process for the regioselective construction of 4-nitrofuroxans from acrylic acids [J]. *Heteroatom Chemistry*, 2014, 25(4): 226–237.
- [44] FERSHTAT L L, LARIN A A, EPISHINA M A, et al. Regioselective synthesis of bifuroxanyl systems with the 3-nitrobifuroxanyl core via a one-pot acylation/nitrosation/cyclization cascade [J]. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57(38): 4268–4272.
- [45] ZHAO J Q, ZHOU M Q, ZUO J, et al. Synthesis of furoxan derivatives: DABCO-mediated cascade sulfonylation/cyclization reaction of α -nitro-ketoximes [J]. *Tetrahedron*, 2015, 71(10): 1560–1565.
- [46] WANG N X, CHEN B R, OU Y X. Review on benzofuroxan system compounds [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(3): 145–148.
- [47] CHUGUNOVA E A, TIMASHEVA R E, GIBADULLINA E M, et al. First synthesis of benzotrifuroxan at low temperature: Unexpected behavior of 5,7-dichloro-4,6-dinitrobenzofuroxan with sodium azide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2010, 35(4): 1–3.
- [48] SHEREMETEV A B, ALEKSANDROVA N S, IGNAT'EV N V, et al. Straightforward one-pot synthesis of benzofuroxans from o-halonitrobenzenes in ionic liquids [J]. *Mendeleev Communications*, 2012, 22(2): 95–97.
- [49] MEHILALI, SIKDER A K, SINHA R K, GANDHE B R. Cost-effective synthesis of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzofuroxan (CL-14) and its evaluation in plastic bonded explosives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 102: 137–145.
- [50] FU X L, FAN X Z, WANG B Z, et al. Thermal behavior, decomposition mechanism and thermal safety of 5,7-diamino-4,6-dinitrobenzenefuroxan (CL-14) [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 124: 993–1001.
- [51] 王伯周, 霍欢, 李吉祯, 等. 4,6-二硝基-5,7-二氨基苯并氧化呋咱(CL-14)的合成与表征 [J]. 有机化学, 2011, 31(1): 132–135. WANG Bo-zhou, HUO Huan, LI Ji-zhen, et al. Synthesis and characterization of 4,6-dinitro-5,7-diamino benzenefuroxan (CL-14) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(1): 132–135.
- [52] 霍欢, 王伯周, 周诚, 等. 7-氨基-6-硝基苯并二氧化噁二唑(呋咱)的合成、结构表征与性能研究 [J]. 有机化学, 2011, 31(5): 701–707. HUO Huan, WANG Bo-zhou, ZHOU Cheng, et al. Synthesis, characterization and performances of 7-Amino-6-nitrobenzodifuroxans [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(5): 701–707.

- [53] SRINIVAS D, GHULE V D, TEWARI S P. Synthesis of amino, azido, nitro, and nitrogen-rich azole-substituted derivatives of 1h-benzotriazole for high-energy materials applications [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2012, 18(47): 15031–15037.
- [54] SMIRNOV O Y, TYURIN A Y, CHURAKOV A M. Annulated benzotetrazine 1,3-dioxides 1. [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-f][1,2,3,4]benzotetrazine 2,4,7- and 2,4,9-trioxides[J]. *Russian Chemical Bulletin International Edition*, 2006, 55(1): 137–140.
- [55] KOROLEV V L, TOPOROV V V, MERKULOVA N L, et al. Synthesis of imidazo[4,5-e]benzo[1,2-c;3,4-c']difuroxanes [J]. *Russian Chemical Bulletin International Edition*, 2017, 66(7): 1250–1255.
- [56] HUYNH M H V, HISKEY M A, CHAVEZ D E, et al. Preparation, characterization, and properties of 7-Nitrotetrazolo[1,5-f]fuzano[4,5-b]pyridine 1-Oxide[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2005, 23(2): 99–106.
- [57] KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G, STIERSTORFER J. The facile synthesis and energetic properties of an energetic furoxan lacking traditional “explosophore” moieties: (E,E)-3,4-bis(oximomethyl)furoxan (DPX1)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(2): 160–167.
- [58] CHMOVZH T, KNYAZEVA E, POPOV V, et al. 4,7-dichloro [1,2,5]oxadiazolo[3,4-d]pyridazine 1-oxide[J]. *Molbank*, 2018: M982.
- [59] LI Y, YUAN J M, ZHAO W, et al. Application and development of 3,4-bis(3-nitrofurazan-4-yl) furoxan (DNFT)[J]. *Russian Journal of General Chemistry*, 2021, 91: 445–455.
- [60] YU Q, Chinnam A K, YIN P. Finding furoxan rings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(12): 5859–5864.
- [61] LUK'YANOV O A, SALAMONOV Y B, SSTRUCHKOV V Y T, et al. Aryl-NNO-azoxy- α -nitro- and - α , α -dinitro-alkanes [J]. *Mendeleev Communications*, 1992, 2: 52–53.
- [62] LUK'YANOV O A, POKHVISNEVA G V, TERNIKOVA T V, et al. Bis(nitro- and polynitromethyl-ONN-azoxy) azoxyfurazans and some of their derivatives [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, 61(9): 1783–1786.
- [63] LUK'YANOV O A, POKHVISNEVA G V, TERNIKOVA T V, et al. 3,4-Bis(α -nitroalkyl-ONN-azoxy) furazans and some of their derivatives[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2012, 61(2): 360–365.
- [64] ZHAI L J, BI F Q, LUO Y F, et al. New strategy for enhancing energetic properties by regulating trifuroxan configuration: 3,4-Bis(3-nitrofuroxan-4-yl) furoxan [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 1–8.
- [65] HE C L, GAO H X, Imler G H, et al. Boosting energetic performance by trimerizing furoxan[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, (6): 9391–9396.
- [66] ZHAI L J, BI F Q, LUO Y F, et al. Exploring the highly dense energetic materials via regiochemical modulation: A comparative study of two fluorodinitromethyl-functionalized herringbone trifuroxans [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123573.
- [67] RAVI P, BADGUJAR D M, GORE G M. Review on melt cast explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(5): 393–403.
- [68] KLAPÖTKE T M, Penger A, Pflüger C. Melt-cast materials: combining the advantages of highly nitrated azoles and open-chain nitramines [J]. *New Journal of Chemistry*, 2016, 40(7): 6059–6069.
- [69] YANG X, ZHOU J, XING X L, et al. A promising TNT alternative, 3'-bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-diylbis(methylene) dinitrate (BOM): Thermal behaviors and eutectic characteristics [J]. *RSC Advances*, 2020, 10(44): 26425–26432.
- [70] XUE Q, BI F Q, LUO Y F. Methyl nitrate energetic compounds based on bicyclic scaffolds of furazan-isofurazan (isoxazole): Syntheses, crystal structures and detonation performances [J]. *RSC Advances*, 2022, 12(13): 7712–7719.
- [71] JOHNSON E C, BUKOWSKI E J, SABATINI J J. Bis(1,2,4-oxadiazolyl) furoxan: A promising melt-castable eutectic material of low sensitivity [J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(4): 319–322.
- [72] YAN C, WANG K C, LIU T L, et al. Exploiting the energetic potential of 1,2,4-oxadiazole derivatives: Combining the benefits of a 1,2,4-oxadiazole framework with various energetic functionalities [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(41): 14210–14218.

Synthetic Strategy, Cyclization Mechanism of Furoxan and Its Application in Energetic Materials

ZHANG Jun-lin¹, ZHOU Jing^{1,2}, SHE Wei-qing¹, WANG Bo-zhou¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065; 2. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 102488)

Abstract: Furoxan is a nitrogen-rich aromatic ring with a potential "nitro" fragment. The compactness of the skeleton and outstanding enthalpy of formation make it an important molecular skeleton for the research of energetic materials. The unique arrangement of nitrogen and oxygen atoms significantly increases the tendency of furoxan to tautomerism, and the presence of tautomers reduces the stability of the furoxan skeleton and increases the difficulty of its synthesis. This account reviews the research on the synthetic methodologies of furoxan based on different strategies. Focusing on the synthetic mechanism of furoxan framework itself, the advantages and disadvantages of different synthetic methodologies are analyzed and compared. Moreover, the progress of energetic materials based on the strategy developed for the synthesis of furoxan is also summarized. Considering the high density, high oxygen balance and high enthalpy of formation of furoxan ring, energetic structures based on the furoxans will still be a key direction of research and development of high energy density materials.

Key words: furoxan; synthesis; energetic materials; cyclization mechanism; tautomerism

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022068

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No.21805223, No.21805226)

(责编:王馨逸)