

文章编号: 1006-9941(2017)07-0603-09

# 1,2,4-噁二唑类含能化合物研究进展

黄晓川, 王子俊, 郭涛, 秦明娜, 刘敏, 邱少君

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 1,2,4-噁二唑类含能化合物是近年来逐渐发展起来的一类新型含能材料,具有高密度、高氧平衡以及不敏感的特点。综述了关于单-1,2,4-噁二唑类、偶氮基-1,2,4-噁二唑类以及联-1,2,4-噁二唑类等三十余种含能化合物的最新合成研究成果,对部分化合物的性能进行了阐述,并结合1,2,4-噁二唑类含能化合物的性能特点,指出基于1,2,4-噁二唑环结构发展新型无卤氧化剂是较具潜力的发展方向。

**关键词:** 1,2,4-噁二唑; 有机合成; 含能材料; 无卤氧化剂; 研究进展

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.012

## 1 引言

随着时代的发展以及战争形势的快速变化,现代战争特别对炸药的安全性、耐用性和环境友好性等方面提出了越来越高的要求,而传统含能材料无论是其性能还是生产过程都已很难满足以上要求<sup>[1-2]</sup>。因此各国科研工作者为获得高性能含能材料,在含能化合物设计、合成以及新型绿色合成工艺等领域作出了许多艰辛探索,并获得了一定成就<sup>[3-6]</sup>。在目前所探索的诸多类型的新型含能材料中,噁二唑类含能化合物以其高密度、高氮含量、高氧平衡和高热稳定性等特点得到了广泛关注<sup>[7-10]</sup>。

高生成焓以及化学键断裂所释放出的键能是噁二唑类含能化合物的主要能量来源<sup>[11]</sup>。四种噁二唑异构体中1,2,5-噁二唑(俗称呋咱)的生成焓值最高(216.3 kJ·mol<sup>-1</sup>),且结构中的N—N和N—O的数量最多,因而在之前很长一段时间内深受科研工作者的青睐,并合成得到一系列基于1,2,5-噁二唑结构单元的高能化合物<sup>[12-15]</sup>。然而进一步研究表明1,2,5-噁二唑类含能化合物虽然在密度、爆速和爆压等方面有着突出的优势,但较高的感度阻碍了该类化合物在实际中的应用<sup>[16]</sup>。考虑到高能和低感始终是一对相

互矛盾的因素,而在保证密度不降低的前提下适当降低主体结构生成焓可能是一种使爆轰性能和感度达到理想平衡的方法。因而在最近一段时间,国内外一些研究机构已逐渐将关注目光转移至另一种噁二唑异构体——1,2,4-噁二唑<sup>[17-19]</sup>。

最新研究发现,1,2,4-噁二唑类化合物的总体能量水平略低于1,2,5-噁二唑类化合物,但在感度性能方面则要相对低感,可在侧链上引入高能化学基团(如呋咱基、偶氮基、硝基、硝胺基及硝仿基等)<sup>[20-21]</sup>可进一步提高1,2,4-噁二唑类化合物的能量密度,因此1,2,4-噁二唑类化合物的性能还有较大的提升空间。本文综述了国内外关于单-1,2,4-噁二唑类、偶氮基-1,2,4-噁二唑类以及联-1,2,4-噁二唑类等三十余种含能化合物的最新研究成果,并对部分化合物的性能进行了阐述。通过与传统硝胺类含能材料黑索今(RDX)和奥克托今(HMX)的综合性能对比,发现1,2,4-噁二唑类含能化合物具有高氧平衡、高能及不敏感特性。针对1,2,4-噁二唑环的结构特点,指出下一步的工作重点为基于1,2,4-噁二唑环开展新型无卤氧化剂的合成研究,此外设计得到两种新型1,2,4-噁二唑类无卤氧化剂,并采用量子化学方法对其性能进行预估,为进一步研究工作提供参考。

## 2 单-1,2,4-噁二唑类含能化合物的合成及性能

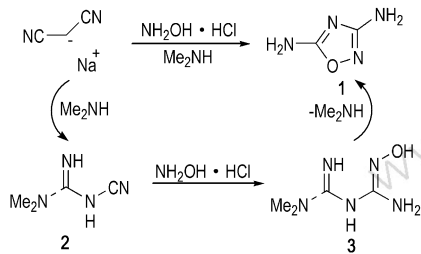
单-1,2,4-噁二唑结构一般可通过酰基、氧基等基团与氨基脒结构单元发生环加成反应合成得到<sup>[22]</sup>,而如何在合成1,2,4-噁二唑环的同时尽可能多地引入

收稿日期: 2017-03-24; 修回日期: 2017-04-14

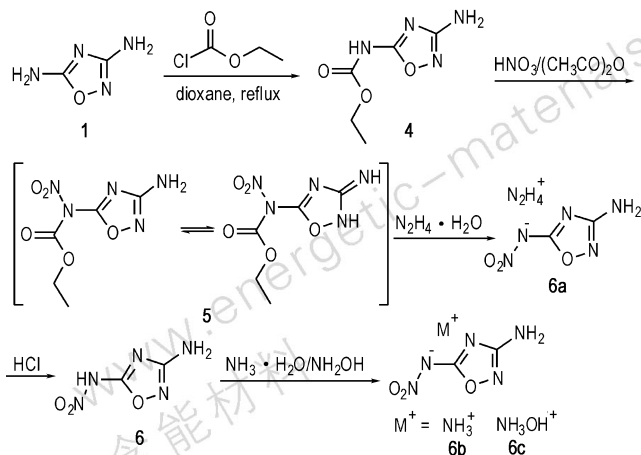
作者简介: 黄晓川(1987-),男,助理研究员,主要从事含能材料合成及热分析研究。e-mail: hxch204@163.com

通信联系人: 邱少君(1971-),男,研究员,主要从含能材料合成研究。e-mail: qiu\_shaojun@163.com

高反应活性或高能基团(如氨基、乙酸乙酯基、呋咱基、硝基、硝胺基等)是1,2,4-噁二唑类化合物合成的难点。Huttunen等<sup>[23]</sup>以二氰基胺钠为原料,在二甲基氨的催化作用下与盐酸羟胺发生反应得到**1**。同时,他们认为该反应机理为二氰基胺钠与二甲基氨发生作用得到过渡态**2**,**2**与盐酸羟胺发生加成反应得到过渡态**3**,最后**3**脱去一分子二甲基氨,并发生合环反应得到**1**(Scheme 1)。

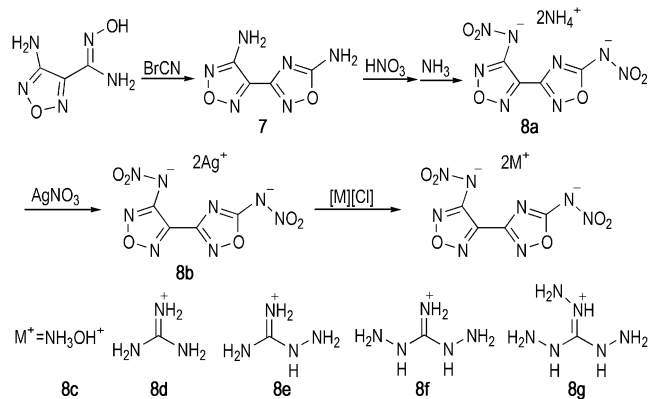
Scheme 1<sup>[23]</sup>

利用**1**在3,5位上的高活性氨基,可以进行硝化、成盐等衍生反应得到含能化合物。Tang等<sup>[24]</sup>以氯甲酸乙酯为亲电试剂,使其在回流的二氧六环体系中与**1**发生亲电取代反应得到**4**,**4**经硝酸/醋酐硝化得到**5**(由于分子结构重排,**5**存在伯胺和仲胺两种分子构型),**5**在水合肼的作用下脱去一分子甲酸乙酯,并与肼结合得到含能离子盐**6a**,**6a**经盐酸酸化得到酸性母体**6**。利用**6**自身较强的酸性,可以直接与氨水或羟氨反应得到两种含能离子盐**6b**和**6c**(Scheme 2)。**6**及其三种含能离子盐的爆速均达到8000 m·s<sup>-1</sup>,撞击感度不低于16 J,摩擦感度不低于240 N,是一类性能优异钝感含能材料(详细性能参数见表1)。

Scheme 2<sup>[24]</sup>

呋咱环具有高能量密度的特点,因此若在1,2,4-

噁二唑类化合物中引入呋咱基,是得到高性能含能化合物的有效方法。Shaposhnikov等<sup>[25]</sup>以3-氨基-4-偕氨基呋咱为原料,与溴化氰经发生重排合环反应得到呋咱基-1,2,4-噁二唑化合物**7**。Wei<sup>[26]</sup>等以**7**为原料,对侧链上的两个活性氨基进行硝化、阴离子化及成盐等多步反应得到7种含能离子盐**8a**~**8f**(Scheme 3)。其中**8c**的密度为1.85 g·cm<sup>-3</sup>,理论爆速达到9046 m·s<sup>-1</sup>,理论爆压为37.4 GPa,而且其撞击感度为16 J,摩擦感度为160 N,综合性能优于RDX,是一种具有潜在应价值的高能不敏感含能离子盐(详细性能参数见表1)。

Scheme 3<sup>[26]</sup>

Wei等<sup>[26]</sup>还以氯化锌作为路易斯酸催化剂,在对甲苯磺酸/二甲基甲酰胺的酸性体系中催化3-氨基-4-偕氨基呋咱与3-氨基-4-氰基呋咱进行合环反应,得到双呋咱基1,2,4-噁二唑化合物**9**,并继而进行硝化、成盐等反应得到**10**及其两种含能离子盐**10a**~**10b**(Scheme 4)。由于1,2,4-噁二唑结构与两个呋咱基均形成共平面结构,这可有效降低分子的偶极距,提高分子空间排布的紧密程度,因此**10**、**10a**及**10b**与其他单环1,2,4-噁二唑含能化合物相比,其能量密度不仅有一定提高,而且机械感度维持在较低的水平(详细性能参数见表1)。

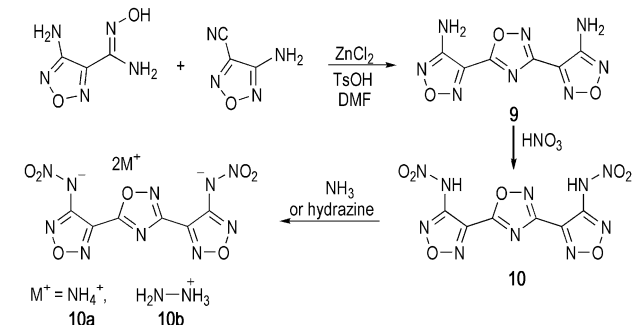
Scheme 4<sup>[26]</sup>

表 1 部分单-1,2,4-噁二唑类化合物性质与 RDX 和 HMX 的对比

Table 1 Properties of selected 1,2,4-oxadiazoles in comparison to RDX and HMX

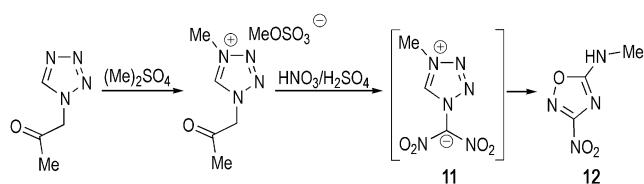
compound	IS /J	FS /N	N /%	$\Omega$ /%	$\Delta_f H_{(s,M)}^0$ /kJ·mol <sup>-1</sup>	$T_{dec}$ /°C	$\rho$ /g·cm <sup>-3</sup>	$D$ /m·s <sup>-1</sup>	$p$ /GPa	ref.
6	40	360	—	—	-196.3	168	1.70	8033	25.6	[24]
6a	20	240	—	—	271.2	152	1.70	8897	30.6	[24]
6b	28	360	—	—	116.7	214	1.68	8493	27.5	[24]
6c	16	240	—	—	179.0	144	1.73	8854	32.5	[24]
8a	14	120	—	-10.9	154.9	218	1.70	8102	27.6	[26]
8c	16	160	—	0	250.8	193	1.85	9046	37.4	[26]
8d	26	240	—	-25.5	172.9	269	1.71	8147	25.0	[26]
8e	21	160	—	-27.5	425.1	208	1.71	8426	26.6	[26]
8f	15	120	—	-29.3	618.3	172	1.74	8764	29.3	[26]
8g	14	160	—	-30.9	894.3	210	1.67	8653	28.0	[26]
10a	16	120	—	-22.2	425.1	231	1.71	8271	27.9	[26]
10b	19	240	—	-45.1	752.1	234	1.71	8603	30.1	[26]
13	>40	—	—	-46.5	235.1	290	1.77	8013	28.2	[28]
15	—	—	—	-24.6	177.0	265	1.72	8316	30.3	[28]
16	15	—	—	4.6	227.7	219	1.88	9095	37.7	[28]
18	>70	—	53.1	—	957.0	328	1.81	8002	28.2	[29]
19	18	—	—	-39.7	354.5	252	1.77	7760	26.4	[28]
20	10	—	—	-49.6	298.2	269	1.78	8013	28.2	[28]
21	20	—	—	—	535.0	196	1.69	7630	24.9	[30]
22	30	—	—	—	1564.0	210	1.73	7592	25.0	[30]
RDX	7	120	37.8	-21.6	85.0	210	1.80	8748	34.9	[1]
HMX	7	112	37.8	-21.6	116.0	279	1.90	9221	41.5	[1]

Note: IS is impact sensitivity (BAM drophammer). FS is friction sensitivity (BAM friction tester). N is nitrogen content.  $\Omega$  is Oxygen balance,  $\Delta_f H_{(s,M)}^0$  is molar enthalpy of formation (calculated for all compounds at the CBS-4 M level of theory),  $T_{dec}$  is decomposition temperature,  $\rho$  is density.  $D$  is detonation velocity.  $p$  is detonation pressure. (Detonation velocity and pressure were calculated using the EXPLO5.05 program)

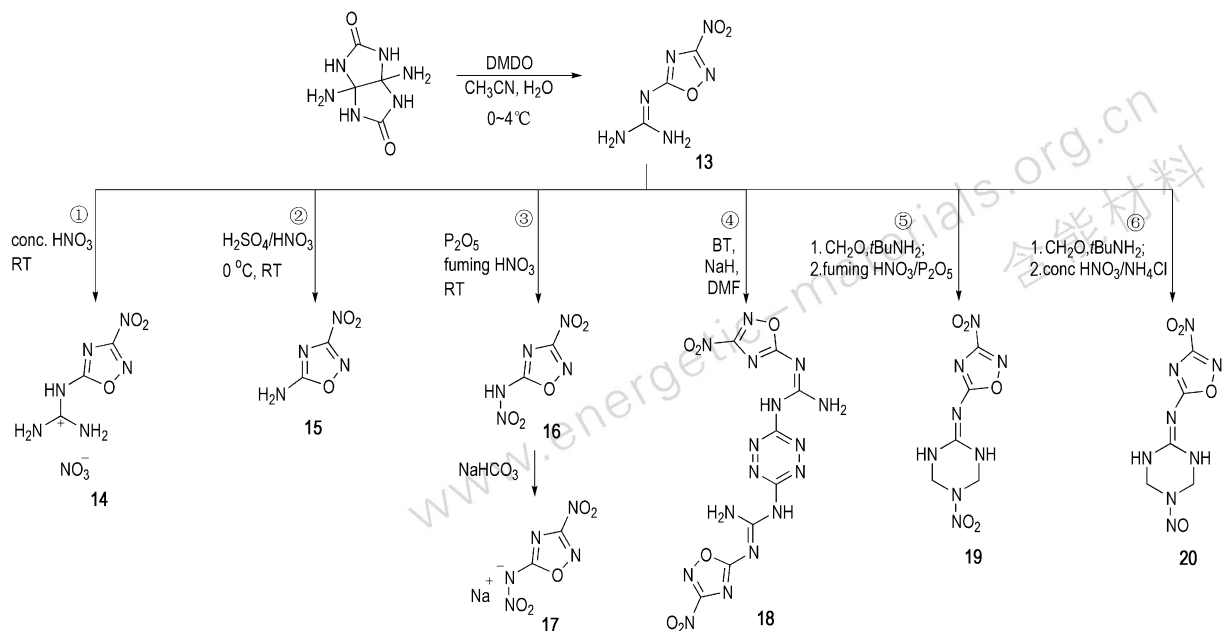
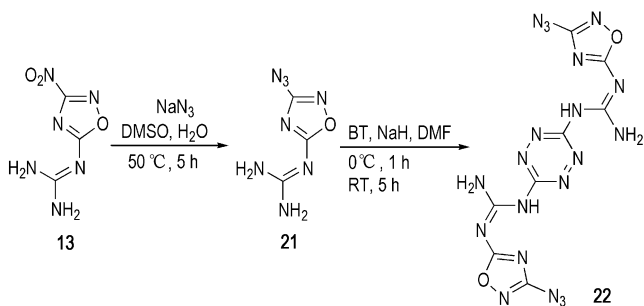
除了以上通过环加成得到单环 1,2,4-噁二唑类结构的反应之外,近年来科研工作者还发现了多个通过其他氮杂环结构进行重排反应合成单环 1,2,4-噁二唑结构的实例<sup>[2,19]</sup>。Katritzky 等<sup>[27]</sup>以 1-乙酰基四唑为原料,先后在硫酸二甲酯和硝磺混酸介质中反应,重排得到一种硝基-1,2,4-噁二唑化合物 **12** (Scheme 5)。Katritzky 认为该反应的机理<sup>[27]</sup>为:首先 1-乙酰基四唑与硫酸二甲酯发生甲基化反应,再在硝磺混酸体系中进行硝化得到过渡态 **11**,最后脱除一分子二氧化氮重排得到一种硝基-1,2,4-噁二唑化合物 **12**。**12** 的晶体密度为 1.694 g·cm<sup>-3</sup>,熔点为 125~126 °C,其他性能尚未见报道。

陈甫雪等<sup>[28-29]</sup>以葫芦脲为原料,在乙腈水溶液体系中经二甲基二氧杂环丙烷 (DMDO) 氧化重排得到 1,2,4-噁二唑化合物 **13**,并利用 **13** 侧链上的高活性胍基,分别进行衍生反应如 Scheme 6 所示。化合物 **13**~**20** 这一系列化合物基本都表现出了高能高密

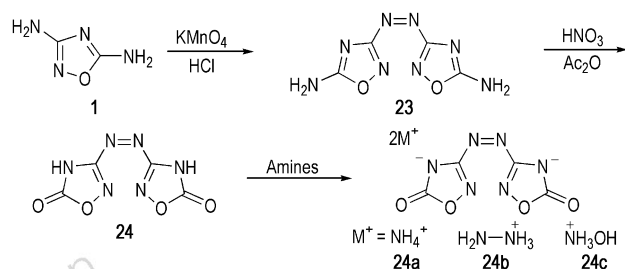
度(1.72~1.88 g·cm<sup>-3</sup>)的特点,并且还具有较高热稳定性(分解温度均高于 220 °C)和较低感度(撞击感度均大于 10 J),是理想的高能不敏感含能化合物(详细性能参数见表 1)。

Scheme 5<sup>[27]</sup>

在后继研究中,陈甫雪等<sup>[30]</sup>还针对 **13** 的衍生反应作了进一步的研究,如 Scheme 7 所示)。**21** 与 **22** 的密度分别为 1.69 g·cm<sup>-3</sup> 和 1.73 g·cm<sup>-3</sup>,爆速分别为 7630 m·s<sup>-1</sup> 和 7592 m·s<sup>-1</sup>,撞击感度分别为 20 J 和 30 J,具有一定的钝感高能特性(详细性能参数见表 1)。

Scheme 6<sup>[28-29]</sup>Scheme 7<sup>[30]</sup>

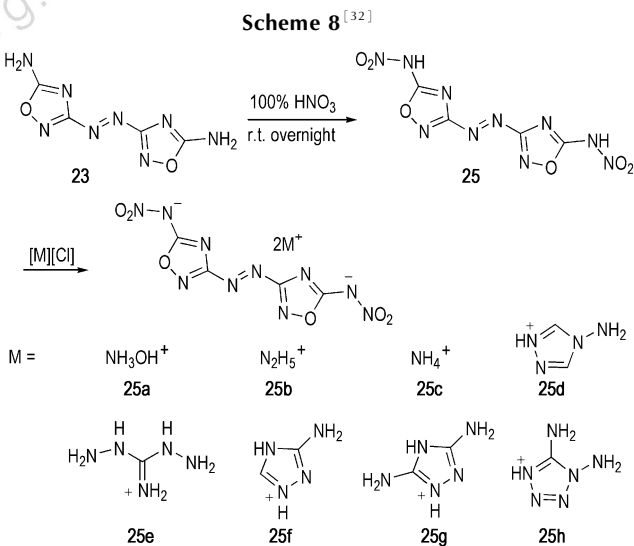
**25**,并进一步通过成盐反应得到 **25a** ~ **25h** 等 8 种含能离子盐 (Scheme 9)。**25** 的密度达到  $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 爆速为  $9180 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 撞击感度和摩擦感度分别为  $2 \text{ J}$  和  $10 \text{ N}$ ,

Scheme 8<sup>[32]</sup>

### 3 偶氮基-1,2,4-噁二唑类含能化合物

偶氮键是一种常规含能基团,在含能化合物分子结构中引入偶氮键,不仅可以有效提高氮含量和生成焓,而且对的分子偶极距的减小也有一定的促进作用<sup>[31]</sup>。Thottempudi 等<sup>[32]</sup>以 **1** 为原料,通过高锰酸钾/盐酸体系的氧化反应,得到引入偶氮基的 1,2,4-噁二唑化合物 **23**,再在硝酸/醋酐体系中反应得到偶氮噁二唑酮化合物 **24**,进而利用噁二唑酮环上的活泼 N—H 键直接成盐得到 **24a** ~ **24c** (Scheme 8)。以上五种化合物的密度为  $1.67 \sim 1.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速均高于  $7000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,撞击感度均大于  $40 \text{ J}$ 。其中化合物 **23** 的分解点高于  $350 \text{ }^\circ\text{C}$ ,是一种性能良好的高热稳定钝感含能化合物(详细性能参数见表 2)。

Tang 等<sup>[20]</sup>采用纯硝酸在室温条件下对 **23** 进行硝化,结果得到引入二硝胺基的偶氮噁二唑化合物

Scheme 9<sup>[20]</sup>

可见其能量密度与传统二代含能单质材料HMX相当,但感度较高;其含能离子与之相比,感度不仅得到大幅降低,而且依然保持较高的能量密度,其中 **25a**

的密度为  $1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $9234 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,撞击感度和摩擦感度分别为  $10 \text{ J}$  和  $160 \text{ N}$ ,是一种综合性能优于 RDX 的含能单质材料(详细性能参数见表 2)。

表 2 部分单-1,2,4-噁二唑类化合物性质与 RDX 和 HMX 的对比

Table 2 Properties of selected 1,2,4-oxadiazoles in comparison to RDX and HMX

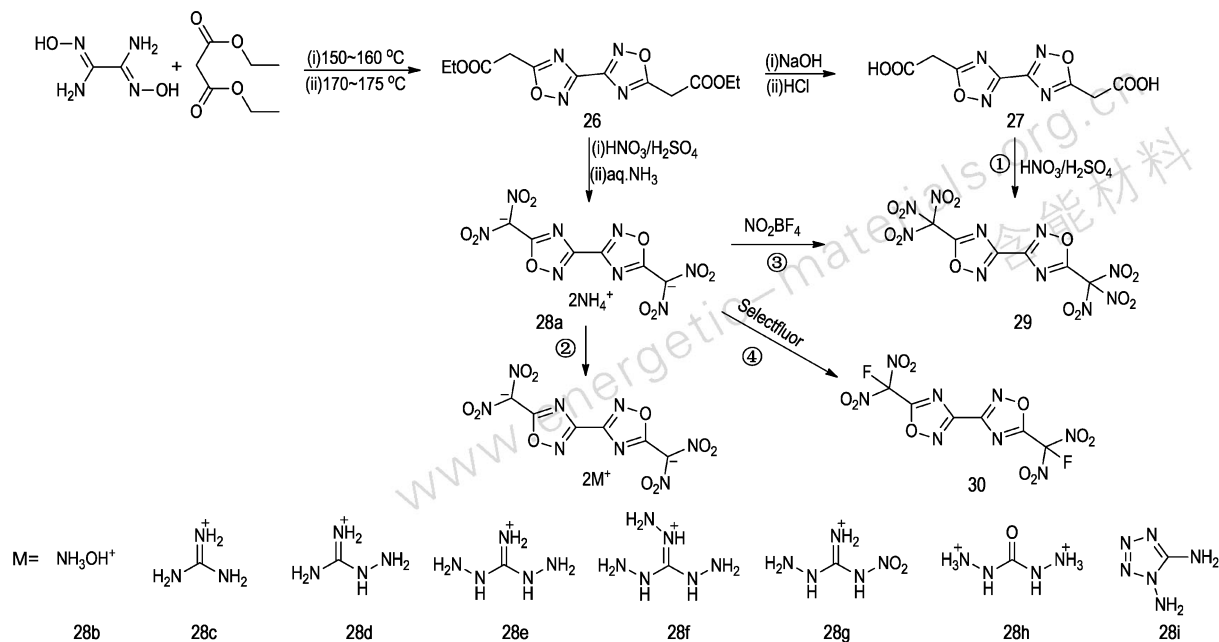
compound	IS /J	FS /N	N /%	$\Omega$ /%	$\Delta_f H_{(s, M)}^0$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$T_{\text{dec}}$ /°C	$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>	$D$ /m · s <sup>-1</sup>	$p$ /GPa	ref.
<b>23</b>	>40	—	—	—	334.3	355	1.73	7980	23.4	[32]
<b>24</b>	>40	—	—	—	-80.8	123	1.70	7363	20.7	[32]
<b>24a</b>	>40	—	—	—	-463.9	237	1.68	7006	16.7	[32]
<b>24b</b>	>40	—	—	—	-115.4	140	1.69	7875	22.1	[32]
<b>24c</b>	>40	—	—	—	-306.3	112	1.67	7222	22.7	[32]
<b>25</b>	2	10	—	—	487.2	140	1.90	9190	37.5	[20]
<b>25a</b>	10	160	—	—	514.2	169	1.86	9243	39.2	[20]
<b>25b</b>	8	120	—	—	726.5	175	1.81	9240	35.8	[20]
<b>25c</b>	12	240	—	—	411.8	261	1.75	8670	31.1	[20]
<b>25d</b>	20	240	—	—	1220.0	213	1.74	8557	29.2	[20]
<b>25e</b>	17	160	—	—	711.5	160	1.71	8570	27.6	[20]
<b>25f</b>	18	160	—	—	938.6	241	1.74	8381	27.5	[20]
<b>25g</b>	16	160	—	—	904.8	183	1.76	8466	27.7	[20]
<b>25h</b>	12	120	—	—	1685.6	188	1.74	8955	32.8	[20]
<b>28a</b>	6	252	36.8	-25.3	-91.6	223	1.90	8618	35.0	[36]
<b>28b</b>	4	108	33.9	-15.5	41.1	156	1.95	8935	39.4	[36]
<b>28c</b>	35	360	42.2	-41.4	-73.4	239	1.75	8038	27.0	[36]
<b>28d</b>	6	360	45.3	-42.1	148.6	141	1.70	8078	26.6	[36]
<b>28e</b>	20	288	48.1	-42.7	386.3	197	1.66	8108	26.3	[36]
<b>28f</b>	2	216	50.5	-43.3	595.1	204	1.77	8513	29.8	[36]
<b>28g</b>	7	120	43.2	-21.9	593.1	149	1.90	8872	36.6	[36]
<b>28h</b>	5	252	42.6	-33.4	188.5	197	1.84	8508	31.6	[36]
<b>28i</b>	2	108	51.3	-32.2	920.5	178	1.89	8744	34.3	[36]
<b>29</b>	10	80	32.1	7.3	61.9	124	1.94	8814	34.5	[35]
<b>30</b>	10	192	29.3	-8.4	-362.4	151	1.96	8367	30.1	[35]
<b>31</b>	—	—	—	—	-1135.0	142	2.01	—	—	[37]
RDX	7	120	37.8	-21.6	85.0	210	1.80	8748	34.9	[1]
HMX	7	112	37.8	-21.6	116.0	279	1.90	9221	41.5	[1]

Note: IS is impact sensitivity(BAM drophammer). FS is friction sensitivity(BAM friction tester). N is nitrogen content.  $\Omega$  is Oxygen balance,  $\Delta_f H_{(s, M)}^0$  is molar enthalpy of formation(calculated for all compounds at the CBS-4 M level of theory).  $T_{\text{dec}}$  is decomposition temperature,  $\rho$  is desinity.  $D$  is detonation velocity.  $p$  is detonation pressure. (Detonation velocity and pressure were calculated using the EXPLO5.05 program)

#### 4 联-1,2,4-噁二唑类含能化合物

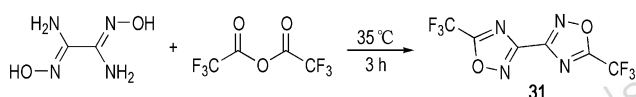
联-1,2,4-噁二唑结构由两个1,2,4-噁二唑通过碳碳键相连构成,是一种共平面的方向结构,对提高化合物的能量密度及稳定性有着促进作用。联-1,2,4-噁二唑结构一般可通过底物——二氨基乙二肼与丙二酸二乙酯、原甲酸三乙酯等合环反应得到<sup>[33]</sup>。其中二氨基乙二肼与丙二酸二乙酯反应得到的化合物**26**具有高反应活性的乙酸乙酯基,可进一步进行硝化、氟化等衍生反应得到多种具有优良性能的含能化合物。Kiseleva等<sup>[34]</sup>以二氨基乙二肼和丙二酸二乙酯为原料,经

两步高温加热反应得到联-1,2,4-噁二唑结构化合物**26**。Klapötke等人<sup>[17-18, 35-36]</sup>在化合物**26**的基础上,进行了衍生反应,如 Scheme 10 所示。**28b**的密度为  $1.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $8955 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,而撞击感度和摩擦感度分别为  $4 \text{ J}$  和  $108 \text{ N}$ ,其综合性能与 HMX 相当;**29**的密度为  $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $8814 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,撞击感度和摩擦感度分别为  $10 \text{ J}$  和  $80 \text{ N}$ ,氧平衡水平( $\Omega_{\text{CO}_2}$ )为  $7.3\%$ ,是一种综合性能优良的氧化剂;**30**的密度为  $1.96 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $8367 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,撞击感度和摩擦感度分别为  $10 \text{ J}$  和  $192 \text{ N}$ ,是一种潜在的不敏感含能单质材料(详细性能参数见表 2)。



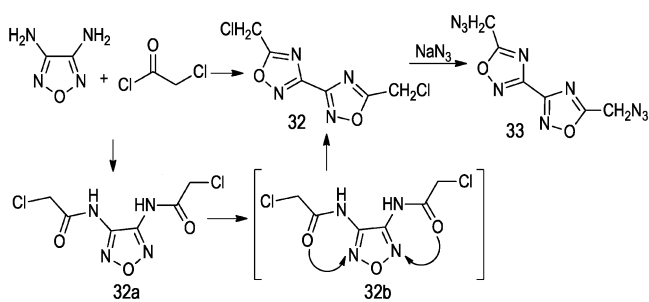
Scheme 10 [17-18, 35-36]

Kettner 等<sup>[37]</sup>通过二氨基乙二脒与三氟醋酐的成环反应得到含有双三氟甲基的联-1,2,4-噁二唑化合物 **31** (Scheme 11), 该反应过程与二氨基乙二脒和丙二酸二乙酯的成环反应类似, 只是所需反应温度较低, 仅为 35 °C。由于引入了三氟甲基, **31** 的密度具有较高的密度, 为  $2.01 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 熔点为 98 °C, 分解温度为 142 °C, 是一种潜在的熔铸型含能材料 (详细性能参数见表 2)。



Scheme 11 [37]

咪唑的开环重排反应也是一种合成得到联-1,2,4-噁二唑结构化合物的方法。李战雄等人<sup>[38]</sup>通过二氨基咪唑与氯乙酰氯的偶联合环反应得到 **32**, 再与叠氮化钠反应得到含有双叠氮甲基联-1,2,4-噁二唑化合物 **33**。李战雄等人<sup>[38]</sup>认为该反应过程是: 首先二氨基咪唑与氯乙酰氯通过偶联反应得到 **32a**, **32a** 的羰基氧原子亲和进攻咪唑环上的氮原子, 并诱导咪唑环开环形成过渡态 **32b**, 最后发生重排反应得到 **33** (Scheme 12)。



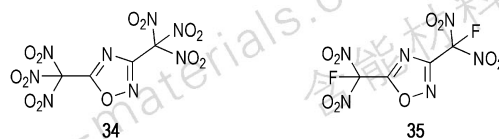
Scheme 12 [38]

## 5 两种新型 1,2,4-噁二唑含能化合物的设计及性能

由于 1,2,4-噁二唑类含能化合物的研究历程较短, 在许多方面的研究不够深入, 对该类材料潜在用途的定位也尚不明了。纵观上述 1,2,4-噁二唑类含能化合物的研究进展, 其最大优势在于 1,2,4-噁二唑环为离域平面结构以及具有较高的氧平衡水平。因此基于 1,2,4-噁二唑环结构, 进一步引入硝仿基、氟偕二硝基等高能高氧基团, 得到新型高能无卤氧化剂, 是较具潜力的发展方向之一, 例如文中所介绍的化合物 **29**, 不仅具有较高的能量密度和较低感度, 而且氧平衡水平高达 7.3%, 是潜在的高能无卤氧化剂。

以下为基于1,2,4-噁二唑环结构自主设计得到的两种新型无卤氧化剂 **34** 和 **35** 的结构式 (Scheme 13)。基于密度泛函理论 (DFT) 在 B3LYP/6-31G\*\* 基组水平<sup>[39-40]</sup> 上对化合物 **34** 和 **35** 的结构优化, 采用 Monte-Carlo 方法<sup>[41]</sup>、CBS-4M 方法<sup>[42]</sup> 以及 Kamlet-Jacobs 公式<sup>[43]</sup> 对其理论性能进行预估 (理论性能与 ADN 和 HNF 的对比详见表 3)。**34** 和 **35** 的理论密度分别为  $2.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $2.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 均远高于 ADN 和 HNF; 理论爆速分别为  $8788 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $8706 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ;

氧平衡水平分别为 21.7% 和 5.1%, 接近 ADN 和 HNF 水平。以上结果表明 **34** 和 **35** 具有优异的理论性能, 可作为下一步的重点研究对象。



Scheme 13

表 3 化合物 **34** 和 **35** 理论性能与 ADN 和 HNF 的对比Table 3 Theoretical properties of **34** and **35** in comparison to ADN and HNF

compound	N/%	O/%	$\Delta_f H_{(s, M)}^0 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	ref.
<b>34</b>	30.4	21.7	145.1864	2.05	8788	37.59	—
<b>35</b>	26.8	5.1	-325.709	2.08	8706	37.20	—
ADN	52.0	26.0	—	1.81	—	—	[44]
HNF	38.0	13.0	—	1.86	—	—	[45]

Note: N is nitrogen content, O is Oxygen balance,  $\Delta_f H_{(s, M)}^0$  is molar enthalpy of formation (calculated for all compounds at the CBS-4 M level of theory),  $\rho$  is theoretical density,  $D$  is detonation velocity,  $p$  is detonation pressure.

## 6 结论与展望

研究人员通过偶联合环或其他杂环结构的重排反应构建1,2,4-噁二唑环结构, 并结合硝化、氧化、偶氮化、氟化及成盐等各类衍生反应, 获得了一系列结构各异的1,2,4-噁二唑类含能化合物。通过与传统含能材料的综合性能对比, 1,2,4-噁二唑类含能化合物具有以下特点:

(1) 1,2,4-噁二唑环为平面结构, 有利于分子的空间紧密排布, 因此1,2,4-噁二唑类含能化合物具有较高的密度;

(2) 1,2,4-噁二唑环具有芳香性, 可有效降低分子的偶极距, 例如即使在支链上引入硝仿、偕二硝基及氟偕二硝基等极性基团, 也能保持较低感度;

(3) 在构建1,2,4-噁二唑环的过程中, 容易引入具有多反应位点的支链, 便于进行各种含能衍生反应, 合成出性能变化范围较广的含能化合物。文中所介绍的化合物中, **8c**、**16**、**28a**、**28b**、**29** 以及 **30** 不仅能量密度与 HMX 相当, 而且部分感度参数要优于 HMX, 具有一定的潜在应用价值。

此外, 本课题组基于1,2,4-噁二唑环结构, 自主设计得到的两种新型无卤氧化剂 **34** 和 **35**, 其理论密度分别为  $2.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$  和  $2.08 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 理论爆速分别为  $8788 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  和  $8706 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 氧平衡水平分别为

21.7% 和 5.1%, 综合性能优于 ADN 和 HNF, 可为下一步合成研究工作提供参考。

### 参考文献:

- [1] Meyer R, Homburg A. Explosives[M]. 5th. US: Wiley, 2007: 236-237.
- [2] 付占达, 王阳, 李金山, 等. 新型含能材料 NONHT 和 NONsHT 的合成与热分解[J]. 兵工学报, 2013, 34(2): 235-239. FU Zhan-da, WANG Yang, LI Jin-shan, et al. Synthesis and thermal decomposition of new energetic materials NONHT and NONsHT[J]. *Acta Armamentarii*, 2013, 34(2): 235-239.
- [3] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Michailovski A, et al. 1,4-Diformyl-2,3,5,6-tetranitratopiperazine: a new primary explosive based on glyoxal [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(1): 1-6.
- [4] Klapötke T M, Krumm B, Scherr M, et al. Experimental and theoretical studies on some energetic functionalized trimethylamine derivatives[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(42): 11341-11345.
- [5] Klapötke T M, Piercey D G, Stierstorfer J. The taming of  $\text{CN}_2^-$ : the azidotetrazolate 2-oxide anion [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(46): 13068-13077.
- [6] 何志勇, 罗军, 吕春绪, 等.  $\text{N}_2\text{O}_5$  硝解 DPT 制备 HMX[J]. 火炸药学报, 2010, 33(2): 1-4. HE Zhi-yong, LUO Jun, LV Chun-xu, et al. Synthesis of HMX from DPT by reennitrolysis with dinitrogen pentoxide [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(2): 1-4.
- [7] Dippold A A, Klapötke T M. Nitrogen-Rich Bis-1,2,4-triazoles-A Comparative Study of Structural and Energetic Properties [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(52): 16742-16753.
- [8] Wang Y, Xu K, Zhao F, et al. Synthesis, Crystal structure, and thermal behaviors of 3-nitro-1,5-bis(4,4'-dimethylazide)-1,2,

- 3-triazolyl-3-azapentane (NDTAP)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2013, 38(5): 644–650.
- [9] Fischer N, Fischer D, Klapötke T M, et al. Pushing the limits of energetic materials – the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418–20422.
- [10] Fischer D, Klapötke T M, Reymann M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(21): 6401–6411.
- [11] Zhang Q, Zhang J, Qi X, et al. Molecular design and property prediction of high density polynitro [3,3,3]-propellane-derivatized frameworks as potential High Explosives[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2014, 118(45): 10857–10865.
- [12] 何金选, 卢艳华, 雷晴, 等. 3,3'-二硝基-4,4'-偶氮氧化吡啶的合成及性能[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(5): 9–12.  
HE Jin-xuan, LU Yan-hua, LEI Qing, et al. Synthesis and properties of high energetic compound 3,3-dinitro-4,4'-azofuroxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 9–12.
- [13] Makakhova N N, Ovchinnikov I V, Kulikov A S, et al. Monocyclic and cascade rearrangements of furoxans[J]. *Pure and Applied Chemistry*, 2004, 76(9): 1691–1703.
- [14] 林智辉, 高莉, 李敏霞, 等. 几种吡啶类含能化合物的合成, 热行为及理论爆轰性能预估[J]. *火炸药学报*, 2014, 37(3): 6–10.  
LIN Zhi-hui, GAO Li, LI Min-xia, et al. Synthesis, thermal behavior and prediction of theoretical detonation performance for some energetic compounds derived from furazan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(3): 6–10.
- [15] Zhang J, Shreeve J. 3,3'-dinitroamino-4,4'-azoxyfuroxan and its derivatives: an assembly of diverse NO building blocks for high-performance energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437–4445.
- [16] 王浩, 王亲会, 黄文斌, 等. DNAN 降低 DNTF 冲击波感度研究[J]. *含能材料*, 2010, 18(4): 435–438.  
WANG Hao, WANG Qin-hui, HUANG Wen-bin, et al. Shock sensitivity of DNTF reduced by using DNAN[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(4): 435–438.
- [17] Kettner M, Klapötke T. 5,5'-Bis-(trinitromethyl)-3,3'-bi-(1,2,4-oxadiazole): a stable ternary CNO-compound with high density[J]. *Chemical Communications*, 2014, 50(18): 2268–2270.
- [18] Axthammer Q, Kettner M, Klapötke T, et al. Progress in the development of high energy dense oxidizers based on CHNO(F) materials[C]// *New Trends in Research of Energetic Materials*, Czech Republic; University of Pardubice, 2013, 29–39.
- [19] 付占达, 王阳, 陈甫雪. 新型异吡啶类含能材料 NOG 的热行为[J]. *含能材料*, 2012, 20(5): 583–586.  
FU Zhan-da, WANG Yang, CHEN Fu-xue. Thermal behavior of 3-nitro-5-guanidino-1,2,4-oxadiazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 583–586.
- [20] TANG Y, GAO H, Mitchell L A, et al. Syntheses and promising properties of dense energetic 5,5'-dinitramino-3,3'-azo-1,2,4-oxadiazole and its salts[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(9): 3252–3255.
- [21] TANG Y, GAO H, Parrish D A, et al. 1,2,4-Triazole links and N-azo bridges yield energetic compounds[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(32): 11401–11407.
- [22] Goldberg K, Clarke D S, Scott J S. A facile synthesis of 3-trifluoromethyl-1,2,4-oxadiazoles from cyanamides[J]. *Tetrahedron Letters*, 2014, 55(32): 4433–4436.
- [23] Huttunen K M, Leppänen J, Kempainen E, et al. Towards metformin prodrugs[J]. *Synthesis*, 2008, 40(22): 3619–3624.
- [24] Tang Y, Gao H, Mitchell L A, et al. Enhancing energetic properties and sensitivity by incorporating amino and nitramino groups into a 1,2,4-oxadiazole building block[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(3): 1–5.
- [25] Shaposhnikov S, Korobov N, Sergievskii A, et al. New heterocycles with a 3-aminofurazanyl substituent[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, 38(9): 1351–1355.
- [26] Wei H, He C, Zhang J, et al. Combination of 1,2,4-oxadiazole and 1,2,5-oxadiazole moieties for the generation of high-performance energetic materials[J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127(32): 9499–9503.
- [27] Katritzky A, Sommen G, Gromova A, et al. Synthetic routes towards tetrazolium and triazolium dinitromethylides[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2005, 41(1): 111–118.
- [28] Fu Z, Su R, Wang Y, et al. Synthesis and characterization of energetic 3-nitro-1,2,4-oxadiazoles [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(7): 1886–1889.
- [29] Fu Z, He C, Chen F-X. Synthesis and characteristics of a novel, high-nitrogen, heat-resistant, insensitive material (NOG<sub>2</sub>Tz) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(1): 60–63.
- [30] Fu Z, Wang Y, Yang L, et al. Synthesis and characteristics of novel, high-nitrogen 1,2,4-oxadiazoles [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(23): 11859–11861.
- [31] Sheremetev A B, Lyalin B V, Kozeev A M, et al. A practical anodic oxidation of aminofurazans to azofurazans: an environmentally friendly route [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(47): 37617–37625.
- [32] Thottempudi V, Zhang J, He C, et al. Azo substituted 1,2,4-oxadiazoles as insensitive energetic materials[J]. *RSC Advances*, 2014, 4(92): 50361–50364.
- [33] Richardson C, Steel P J. The first metal complexes of 3,3'-bi-1,2,4-oxadiazole: A curiously ignored ligand [J]. *Inorganic Chemistry Communications*, 2007, 10(8): 884–887.
- [34] Kieseleva V, Gakh A, Fainzil'berg A. Synthesis of C-azolyacetic acid esters based on carbethoxyethylacetimidate [J]. *Russian chemical bulletin*, 1990, 39(9): 1888–1895.
- [35] Ketener M, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. 3,3'-Bi(1,2,4-oxadiazole) featuring the fluorodinitromethyl and trinitromethyl groups[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(1): 1–11.
- [36] Klapötke T M, Mayr N, Stierstorfer J, et al. Maximum compaction of ionic organic explosives: bis(hydroxylammonium) 5,5'-Dinitromethyl-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazolate) and its derivatives [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(5): 1410–1417.
- [37] Ketener M, Klapötke T M, Witkowski T G, et al. Synthesis, characterisation and crystal Structures of two bi-oxadiazole derivatives featuring the trifluoromethyl group [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(11): 4238–4241.
- [38] 李战雄, 唐松青, 刘金涛. 3,4-二氨基吡啶的乙酰化反应[J]. *有机化学*, 2002, 22(11): 902–904.  
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao. Acetylation of 3,4-diaminofurazine[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2002, 22(11): 902–904.
- [39] Del Bene J E, Person W B, Szczepaniak K. Properties of hydrogen-bonded complexes obtained from the B3LYP functional with 6-31G(d,p) and 6-31+G(d,p) basis sets: comparison with



- MP2/6-31+G(d,p) results and experimental data[J]. *The Journal of physical chemistry*, 1995, 99(27): 10705–10707.
- [40] Slanina Z, Uhlík F, Zhao X, et al. Enthalpy-entropy interplay for C36 cages: B3LYP/6-31G\* calculations [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 2000, 113(12): 4933–4937.
- [41] Pastore S, Wiringa R, Schiavilla R, et al. Quantum Monte Carlo calculations of electromagnetic transitions in  $^8\text{Be}$  with meson-exchange currents derived from chiral effective field theory [J]. *Physical Review C*, 2014, 90(2): 59–65.
- [42] Wu Q, Zhu W, Xiao H. Theoretical design of energetic nitrogen-rich derivatives of 1,7-diamino-1,7-dinitrimino-2,4,6-trinitro-2,4,6-triazaheptane [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(8): 2945–2954.
- [43] Zhang Y, Wang J, Dong F, et al. A DFT study of cage compounds: 3,5,8,10,11,12-hexanitro-3,5,8,10,11,12-hexaazatetracyclo [5.5.1.12,6.04,9] dodecane and its derivatives as high energetic materials [J]. *Structural Chemistry*, 2013, 24(4): 1339–1346.
- [44] Nagamachi M, Oliveira J, Kawamoto A, et al. ADN-The new oxidizer around the corner for an environmentally friendly smokeless propellant [J]. *Journal of Aerospace Technology and Management*, 2011, 1(2): 153–160.
- [45] Joo Y, Min B. Denitration of hydrazinium nitroformate to form hydrazinium dinitromethanide [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(1): 50–54.

## Review on Energetic Compounds Based on 1,2,4-Oxadiazoles

HUANG Xiao-chuan, WANG Zi-jun, GUO Tao, QIN Ming-na, LIU Min, QIU Shao-jun

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

**Abstract:** 1,2,4-Oxadiazoles are a new class of energetic materials, which have the features of high density, high oxygen balance and insensitivity. In this paper, the latest organic synthesis achievements of more than 30 oxadiazole energetic compounds base on mono-1,2,4-oxadiazoles, azo-1,2,4-oxadiazoles and bis-1,2,4-oxadiazoles were reviewed, and their performances were also introduced in detail. 1,2,4-oxadiazoles would be new choice as chlorine-free oxidizers due to its advantages.

**Key words:** 1,2,4-oxadiazoles; organic synthesis; energetic material; chlorine-free oxidizer; research progress

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.012