

文章编号:1006-9941(2021)08-0771-10

二氯乙二肟合成及其含能衍生物研究进展

王萃萃¹,翟连杰^{1,2},杨晓哲¹,霍欢¹,常海¹,刘宁^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 二氯乙二肟是一种高效的工业杀菌剂,也是构建氮杂环骨架的重要原材料,可合成多种性能优异高氮含能材料。本文主要介绍了氯气法、*N*-氯代琥珀酰亚胺(NCS)/二甲基甲酰胺(DMF)法以及NCS/DMF改进法等3种二氯乙二肟的合成方法,并比较了它们优缺点。系统阐述了基于二氯乙二肟的反应特性构建异噁唑、呋咱、氧化呋咱、双四唑以及噁二唑酮等氮杂环中间体的方法,同时,综述了相关含能材料的物化与爆轰性能。利用二氯乙二肟作为原料,有望设计、合成性能优异的新型含能材料,全面推动含能材料自主创新能力的提升。

关键词: 二氯乙二肟;制备方法;含能材料;合成;含能性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021057

1 引言

二氯乙二肟,简称DCG,是一种新型高效工业杀菌剂。当浓度在0.5~3 μg·L⁻¹时,DCG可干扰乃至中断胞浆的流动,造成细胞原生质膜崩解起到杀菌作用,杀菌力是常用溴类杀菌剂的10倍^[1]。

二氯乙二肟不仅是一种高效工业杀菌剂,由于其具有极强的反应活性,因此也是合成氮杂环含能化合物的重要中间体。基于二氯乙二肟分子结构中酰氯与肟基的反应活性,可构建异噁唑^[2]、呋咱^[3]、氧化呋咱^[4]、四唑^[5]以及噁二唑酮^[6]等氮杂环骨架,进一步赋予能量,可设计、合成多种性能优异的含能化合物,如1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐^[7](HATO)、1,4-二硝基呋咱并[3,4-*b*]呋嗪^[8](DNFP)等性能优异的含能材料。

利用二氯乙二肟的取代反应性,与氮杂环丁烷^[9]发生亲核加成反应,合成相关衍生物,有望作为键合剂

应用到含能材料中。二氯乙二肟也可与全氟苯^[10]进行选择取代反应合成结构新颖的有机合成中间体。总之,开展二氯乙二肟及其衍生物的研究具有重要的意义,尤其是在含能材料合成研究领域应用前景十分广阔。

本文梳理了二氯乙二肟的合成方法,并对各种方法进行了对比评价,为绿色高效的合成相关衍生物提供了综合性的指导方案。利用二氯乙二肟反应特性,归纳总结了七类氮杂环中间体的构建方法,并对重要环化反应机理进行初步的探讨。同时,综述了相关含能材料的物化与爆轰性能。

二氯乙二肟作为一种重要的中间体,有望设计合成新型含能化合物,推动含能材料合成领域的创新发展。

2 二氯乙二肟的合成

2.1 氯气法

以乙二醛为原料,加入盐酸羟胺、经亲核加成反应得到乙二肟,再将氯气通入乙二肟在乙醇中的搅拌悬浮液中。待减压蒸发乙醇后,加入氯仿洗涤晶体,然后过滤分离可得到二氯乙二肟,产率77%~97%^[11]。二氯乙二肟直接氯化法制备原理如下(Scheme 1)。

由于氯化反应放热剧烈且反应速度较快,在传统

收稿日期:2021-03-21;修回日期:2021-04-23

网络出版日期:2021-05-27

基金项目:国家自然科学基金资助(21805224)

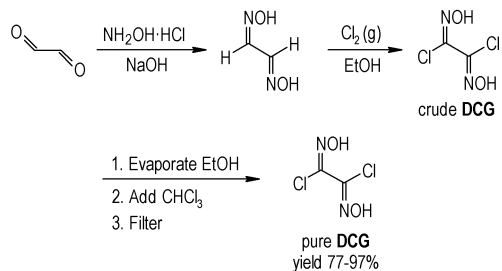
作者简介:王萃萃(1997-),女,在读研究生,主要从事含能材料研究。e-mail:iwanglluo@163.com

通信联系人:翟连杰(1988-),男,副研究员,主要从事含能材料合成及性能研究工作。e-mail:trihever0210@126.com

引用本文:王萃萃,翟连杰,杨晓哲,等.二氯乙二肟合成及其含能衍生物研究进展[J].含能材料,2021,29(8):771-780.

WANG Luo-luo, ZHAI Lian-jie, YANG Xiao-zhe, et al. Research Progress on the Synthesis of Dichloroglyoxime and Its Energetic Derivatives[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(8):771-780.

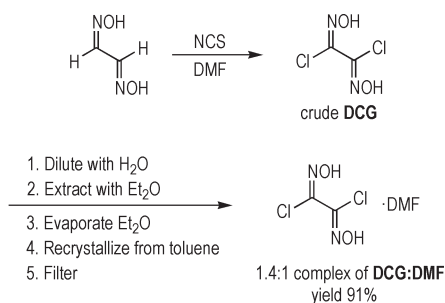
工艺放大过程中存在一定的危险性。2018年, 张建功等^[12]利用微反应器高效的传质传热、对物料和反应温度精准控制的优良特性, 使氯气用量减少, 过程安全可控, 大大提高了氯化效率。



Scheme 1 Synthetic route of DCG via direct chlorination

2.2 NCS/DMF法

由于氯气具有高毒性, 在实验室中难以处理和控制在 DMF 中利用 *N*-氯代琥珀酰亚胺 (NCS) 与乙二醇合成二氯乙二醇^[13]。NCS 是一种易于使用的固体, 相较于氯气, 便于安全加料, 同时可将吸入危害性降至最低。如 Scheme 2 所示, Phillip 等^[14]通过 NCS/DMF 法, 以 91% 的产率获得纯产物二氯乙二醇。



Scheme 2 Synthetic route of NCS/DMF method

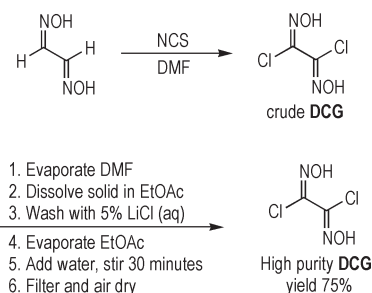
然而, Wingard 等^[15]研究发现, 尽管多次尝试重复此过程, 仍无法获得纯产品。他们按照报道的方法, 将二氯乙二醇混合物用水稀释, 再经乙醚萃取, 待蒸发溶剂后, 从沸腾的甲苯中重结晶, 得到的白色结晶物质, 并非纯品产物, 而是摩尔比为 1.4:1 的二氯乙二醇和二甲基甲酰胺的不可分离的复合物。因此, 制得的二氯乙二醇实际产率仅为 55%。

另外, NCS/DMF 法因涉及使用高度易燃和挥发性的乙醚以及致癌的甲苯, 还需探索更为“绿色”的合成方法。

2.3 NCS/DMF改进法

为了获得高纯度的二氯乙二醇, Wingard 开发了另一种后处理方法^[15](Scheme 3)。反应完成后, 利用

旋转蒸发器除去尽可能多的 DMF, 得到的固体溶解在 EtOAc 中, 并将该溶液用 5% LiCl 水溶液洗涤, 以除去所有残留的 DMF。再在压力下除去 EtOAc, 得到粗制白色固体。而后将该固体在水中剧烈搅拌, 待过滤并风干过夜后, 即可以高纯度得到白色粉末状二氯乙二醇, 产率 75%。



Scheme 3 Synthetic route of NCS/DMF improved method

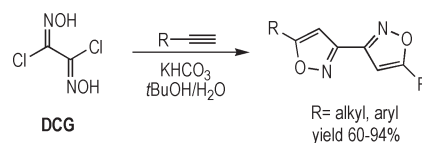
此方法虽然避免了使用氯仿等卤化溶剂和易燃的乙醚, 且不需要从致癌的甲苯中进行重结晶, 但是 NCS 价格较为昂贵, 严重制约了此法的工业化应用。

3 二氯乙二醇在含能材料中的应用

3.1 异噁唑类含能化合物

研究表明^[16-17], 含有杂环骨架和硝酸烷基酯基团的含能材料, 具有更好的润湿和增塑性能。由于异噁唑氮杂环骨架不仅具有孤对电子, 而且相较于四唑或三唑, 更易在环上引入硝酸烷基酯侧链。因此, 基于异噁唑含能化合物具有较大的研究价值。

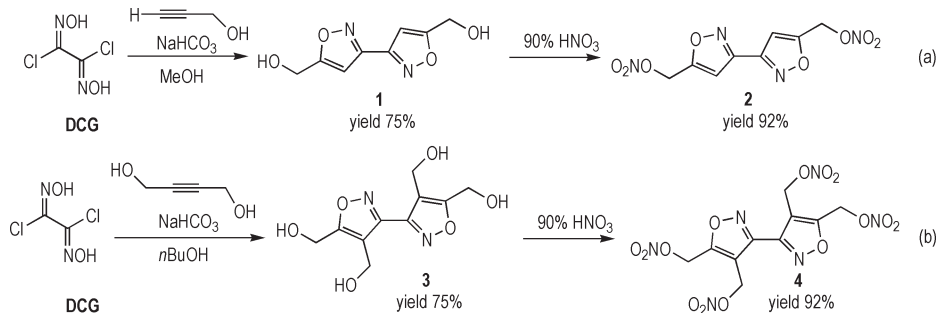
2013年, Phillip 等^[14]报道了一种由二氯乙二醇“一步法”直接合成二异噁唑类化合物的方法 (Scheme 4)。以末端炔烃作为反应物, 对偶极环加成反应具有显著的区域选择性, 使此类化合物的合成及性能研究变得更容易。因此, 合成了一系列性能优良的二异噁唑类含能化合物。



Scheme 4 One step synthesis of diisoxazole compounds from dichloroglyoxime

2017年 Wingard 等^[16]将二氯乙二醇与过量炔丙醇混合, 发生 Scheme 5a 中的加成反应生成双异噁唑二醇 (1), 再经硝酸硝化, 以 69% 的产率得到 3,3'-双异噁唑-5,5'-双亚甲基二硝酸酯 (2)。此化合物密度 1.585 g·cm⁻³、熔点 92 °C、爆速 7060 m·s⁻¹、爆

压 19.3 GPa, 对冲击, 摩擦和静电放电显示出低敏感性 ($IS: 11.2 \text{ J}$, $FS > 360 \text{ J}$, $ESD: 0.25 \text{ J}$), 可作为潜在的熔铸炸药液相载体和含能增塑剂。同年还报道了一种含能化合物 3,3'-双异噁唑-4,4',5,5'-四亚甲基硝酸酯 (**4**)^[17], 如 Scheme 5b 所示, 以二氯乙二肟和丁炔-1,4-二醇为反应原料, 可将烷基硝酸酯侧链的数量实现

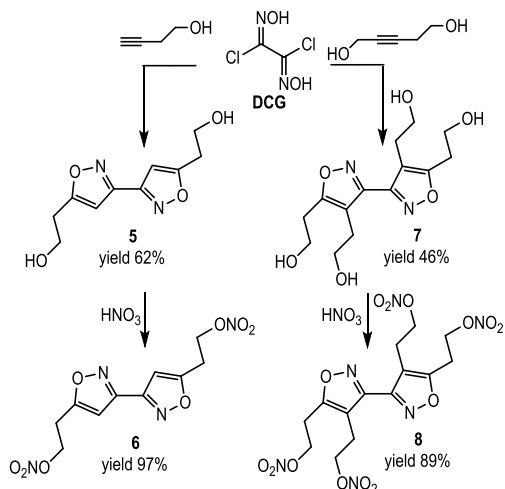


Scheme 5 Synthesis of compounds **2** and **4**

由于延长烷基链可使材料软化, 具有更好的混溶性和增塑性能, Wingard 等^[18]在 2019 年又以二氯乙二肟、3-己炔-1,6-二醇和正丁醇为原料, 经过 [3+2] 环化反应和硝化合成两种 3,3'-双异噁唑乙基衍生物 (**6**) 和 (**8**), 产率分别为 60% 和 41%。与上述报道甲基衍生物相比, 这两种化合物对冲击和静电放电的敏感性显著降低 ($IS > 36$, $ESD: 3.125 \text{ J}$), 它们的不敏感性很大程度上归因于由碳含量增加所导致的低氧平衡。

此外, 两种材料的熔化温度与热分解温度差均较大 (**6**: $T_m: 76.3 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{dec}: 200.5 \text{ }^\circ\text{C}$; **8**: $T_m: 69.5 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_{dec}: 188.3 \text{ }^\circ\text{C}$), 表明其在熔铸炸药和含能增塑剂方面具有较大的研究和应用价值。

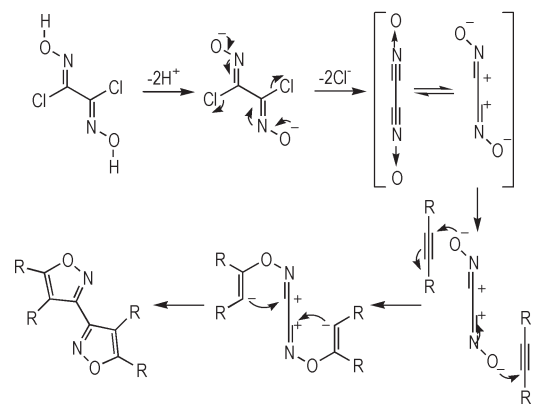
文献 [19-22] 报道, 在弱碱条件下, 氯肟化合物脱去一分子 HCl 生成腈氧化物。鉴于此, 吴敏杰等^[23]探



Scheme 6 Synthesis of compounds **6** and **8**

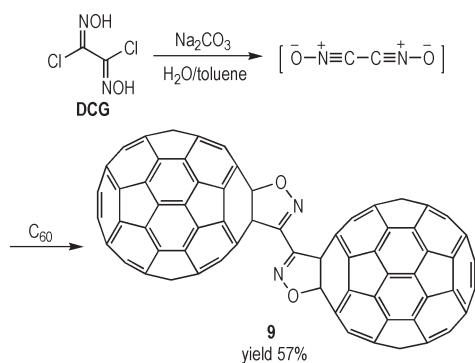
最大化。该化合物的理论爆速 ($7837 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 和理论爆压 (27.1 GPa) 介于 NG ($D: 7700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p: 25.3 \text{ GPa}$) 和 PETN 之间 ($D: 8400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p: 33.5 \text{ GPa}$), 而且其单元比冲 (I_{sp}) 为 236.0 s , 因此化合物 **4** 可以在双基推进剂配方中用作高能增塑剂, 从而有效地减少热冲击和机械冲击过程中的挥发性/迁移。

讨论了异噁唑成环的反应机理。如 Scheme 7 所示, 二氯乙二肟中的羟基在弱碱作用下, 离去质子生成氧负离子。然后经过电子转移, 使 Cl^- 离去, 从而形成 $-\text{C}\equiv\text{N}\rightarrow\text{O}$ 亚稳态配位体系, 再互变为 1,3-偶极子形式 $-\text{C}^+=\text{N}-\text{O}^-$ 。随后, O^- 进攻炔键 C 原子, 形成 $\text{O}-\text{C}$ 键, 再经过电子转移, 使 $\text{C}\equiv\text{C}$ 键变成 $\text{C}=\text{C}$ 键, 第二个 C 原子带有一对负电荷。而后该 C 进攻原肟基的 C^+ , 形成 $\text{C}-\text{C}$ 键。最终组成为一个异噁唑五元环结构。



Scheme 7 Cyclization mechanism of isoxazole

特别的是, [60] 富勒烯因具有缺电子烯烃的性质, 也可以与二氯乙二肟脱去 HCl 生成的腈氧化物发生 1,3-偶极加成反应, 从而生成 [60] 富勒烯异噁唑衍生物 (**9**)^[24]。如果能进一步对此类衍生物进行性能研究, 并对其在提高推进剂的燃烧速率和稳定性等方面的探索, 将有可能为固体火箭推进剂添加剂和新型含能材料的合成提供一个新思路。



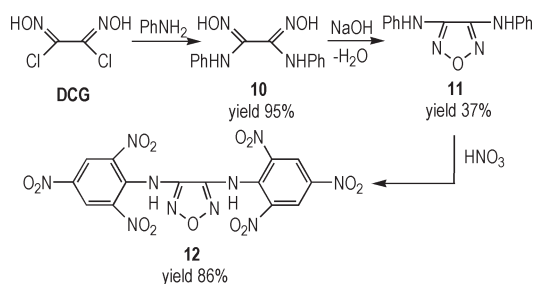
Scheme 8 Synthesis of compound 9

3.2 呋咱类含能化合物

呋咱和氧化呋咱类含能化合物通常具有较高的能量密度和较大的正生成焓,可显著提高推进剂、炸药和发射药的能量和爆炸性能^[25-28]。目前,已经开发出许多基于呋咱结构的含能材料,在对其合成方法研究的过程中,发现二氯乙二肟可作为合成该系列大多数化合物的主要起始原料。下面按照三种不同的环化过程展开讨论。

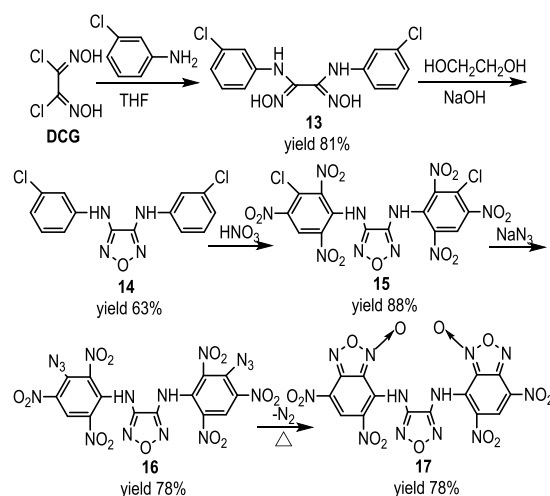
3.2.1 脱水环化

最初, Coburn^[29]在四氢呋喃溶剂中将苯胺与二氯乙二肟混合,经缩合反应得到苯胺基肟(10),然后在碱性条件下加热脱水环化为3,4-二苯胺呋咱(11),再经硝化得到3,4-二(2,4,6-三硝基苯基)呋咱(12),产率约为30.2%。



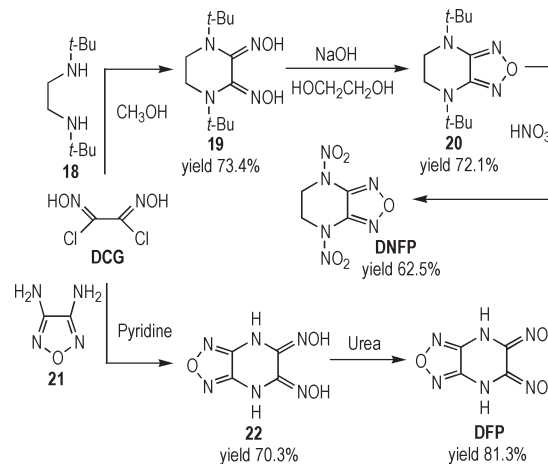
Scheme 9 Synthesis of compound 12

基于相同的反应原理,王建龙等^[30]将二氯乙二肟和间氯苯胺混合,经缩合、脱水以及硝化反应,以51%的产率得到*N,N'*-双(间氯苯基)-3,4-二氨基呋咱(14)。作为合成其它高能化合物的重要中间体,该化合物可经进一步叠氮化和环化反应,得到*N,N'*-双(2,4-二硝基苯并氧化呋咱基)-3,4-二氨基呋咱(17)^[31]。研究表明^[32-34],一个氧化呋咱代替一个硝基,会使密度提高(0.06~0.08) g·m⁻³,爆速增加300 m·s⁻¹左右,因此化合物(17)具有密度大、能量高的特点(ρ : 1.93 g·m⁻³, D : 8729 m·s⁻¹),是一种性能较好的高能量密度材料。



Scheme 10 Synthesis of compound 17

除了苯胺类化合物,二氯乙二肟还可以与其他胺类化合物发生类似反应。毕福强^[35]和Li^[36]以二氯乙二肟、*N,N'*-二叔丁基乙二胺(18)和3,4-二氨基呋咱(21)为起始原料,合成了1,4-二硝基呋咱并[3,4-*b*]哌嗪(DNFP)和4*H*,8*H*-双呋咱并[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(DFP),总产率分别为32.6%和57.2%。其中,DNFP是一种性能优异的钝感含能材料,其密度为1.82 g·cm⁻³,大于RDX,爆速和爆压与RDX相近,特性落高 H_{50} 为162 cm。而DFP由于其分子结构中含有两个弱酸性的N-H官能团,易与烯烃或卤代烃发生烷基(芳基)化反应得到不同的衍生物,具有广泛的应用前景^[37-40]。



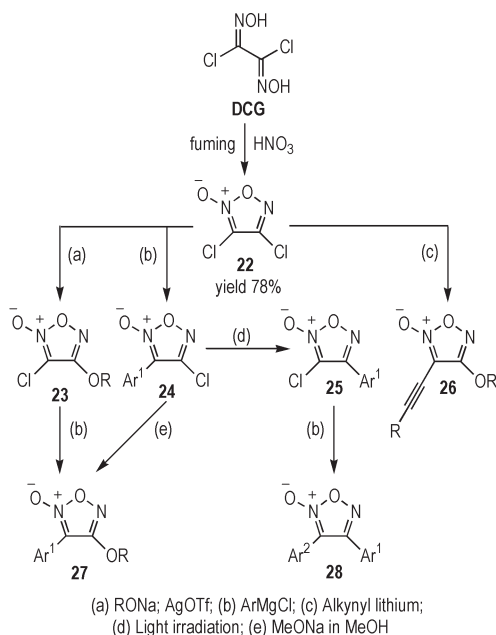
Scheme 11 Synthesis of compounds DNFP and DFP

3.2.2 氧化环化

在现有合成氧化呋咱类化合物的方法中,大多要在环化之前引入取代基,因此需要多步合成,其应用受到了很大的限制。为解决这个问题,Matsubara等^[41]

最近开发出一种合成氯代氧化呔咱的新方法:二氯乙二肟在发烟硝酸中氧化环化,得到重要合成中间体—二氯氧化呔咱(22),再通过取代反应,将所需基团直接引入到氧化呔咱环上。

化合物 22 的烷氧基化主要在 4-位进行,使用银盐消除氯离子可使反应向右进行,从而有效地提高产率。而在其炔化和芳基化的过程中,所用的亲核试剂在 3-位表现出独特的区域选择性,这是因为外环氧原子与锂金属配位而产生的导向作用。上述反应所获得的单氯代氧化呔咱(23)和(25)经进一步取代,制备得官能化的氧化呔咱,如 4-烷氧基-3-芳基氧化呔咱(27)、二芳基氧化呔咱(28)等。此方法易获得各种各样的氧化呔咱衍生物,可为合成基于该结构的含能化合物提供新的思路。



Scheme 12 Synthesis and functionalization of compound 22

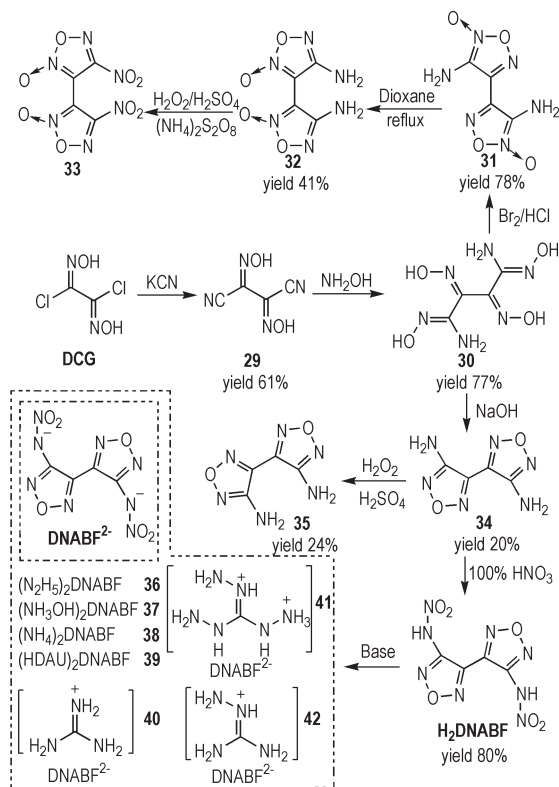
3.2.3 双呔咱环化

二氨基四肟丁烷(30)作为合成许多双呔咱和氧化呔咱的关键中间体,是由二氯乙二肟经氧化钾取代、羟胺亲核加成反应制得的。

将化合物 30 在碱性条件下脱水环化,可得到 3,3'-二氨基-4,4'-双呔咱(34)。此化合物可以被 CF_3COOOH [42] 或 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ [43] 氧化,得到 3,3'-二硝基-4,4'-双呔咱(35);也可以被 100% HNO_3 硝化,进而得到 3,3'-二硝基氨基-4,4'-双呔咱(H_2DNABF)及其金属盐和富氮盐,实验结果表明成盐后可将热稳定性提高至 280 $^\circ\text{C}$ 。

将化合物 30 在 Br_2/HCl 中氧化环化,可得到 4,

4'-二氨基-3,3'-二氧化呔咱(31)。该化合物在进一步被氧化的过程中,由于氧化呔咱的缺电子性质,晶体仅从黄色反应物料中以低收率获得。因此,相比较于双呔咱(34)的氧化,氧化呔咱(31)的类似氧化要困难得多。但是尽管如此,它的氧化产物 3,3'-二硝基-4,4'-二氧化呔咱(33),仍然被认为是具备高能量的结构之一,具有 $2.007 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的高密度 [44]。



Scheme 13 Synthesis of a series of difuzans and furoxans

3.3 四唑类含能化合物

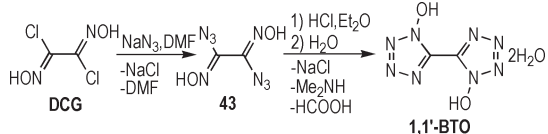
由于四唑环氮含量高、生成焓高和热稳定性良好,四唑类阴离子构成的含能离子盐成为多氮杂环类阴离子的重要组成部分 [45-46],其中最引人关注的是 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑(1,1'-BTO)的含能离子盐。通过研究发现 [47-51],二氯乙二肟是合成 1,1'-BTO 的主要原料,因此下面将从二氯乙二肟出发,对这类含能离子盐的合成方法进行探讨。

3.3.1 HATO 的合成

1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)具有高能、低感、低毒的特点,是四唑类含能离子盐中最具代表性的含能材料 [47]。它的晶体密度为 $1.879 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,能量水平与 CL-20 相当,热稳定性优于 RDX,在新一代炸药领域有望成为传统含能材料的替代品。

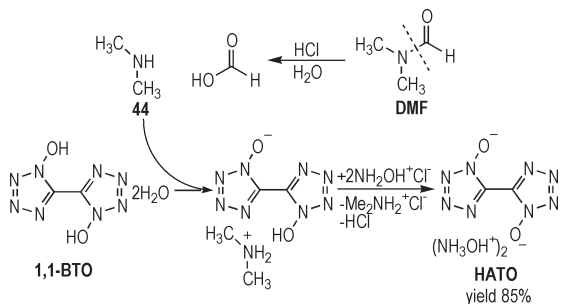
作为 HATO 的重要合成前体,1,1'-BTO 最早是由

Tselinskii 等^[48]于2001年通过二氯乙二肼经叠氮化和环化两步获得的。但是,此合成过程中需要分离干燥高感度的中间体二叠氨基乙二肼,即使是小规模的反应也很危险,所以该路线不适合大规模生产。到了2012年,Fischer 等^[49]简化了此合成方法。如 Scheme 14 所示,当二叠氨基乙二肼(43)在溶液中产生后,随即进行下一步环化,这样的一锅反应有效地避免了二叠氨基乙二肼的分离。



Scheme 14 Synthesis of 1,1'-BTO

在成功合成 1,1'-BTO 之后,Fischer 将二甲胺(由 DMF 裂解而成)与 1,1'-BTO 发生去质子化反应,以 74.6% 的产率首次得到了 HATO。为进一步提高产率,使用 *N*-甲基-2-吡咯烷酮(NMP)代替 DMF 进行氯-叠氮基交换,最终产率为 85%。

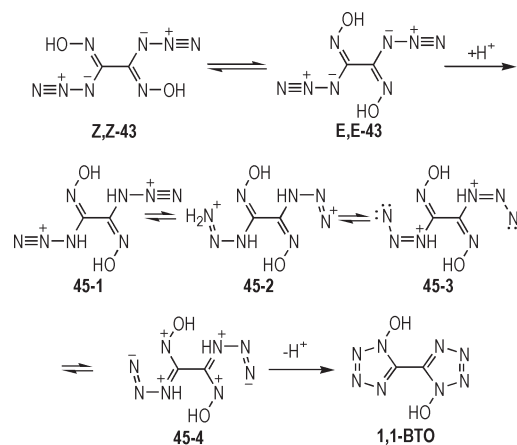


Scheme 15 Synthesis of HATO

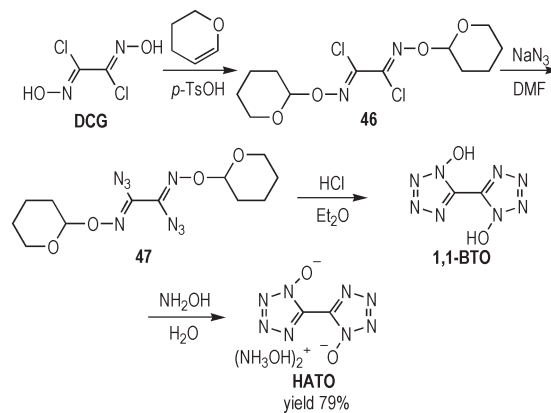
2013年,毕福强等^[50]探讨了二叠氨基乙二肼在酸催化下的环化机理。具体反应机理如 Scheme 16 所示,将化合物 43 溶于乙醚后,原分子间的氢键作用被溶剂化作用所取代,Z,Z 构型向 E,E 构型发生转化。在 HCl 作用下,叠氮基的 N α 原子发生质子化,生成中间体(45-1),经过一系列的分子内电子转移生成(45-4)。随后叠氮基的 N γ 原子上的孤对电子进攻肼基上的 N 原子,并伴随质子的离去,完成整个环化反应,生成 1,1'-BTO。

最近, Lee 等^[51]进一步改进了以爆炸性二叠氨基乙二肼为中间体的 HATO 合成法。如图所示,将 3,4-二氢-2H-吡喃作为保护基,在叠氮化之前引入到二氯乙二肼中形成(46),可避免产生敏感的二叠氨基乙二肼中间体。再通过将 HCl 气体鼓泡到醚悬浮液中,使(47)脱保护并环化形成 1,1'-BTO,而后与羟胺水

溶液反应得到 HATO,产率为 79%。此方法使反应的本质安全性得到提升,具有工业化应用前景。



Scheme 16 The cyclization mechanism of tetrazole

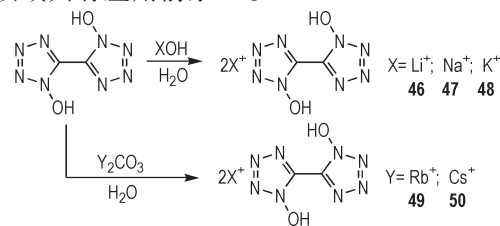


Scheme 17 Improved synthetic route of HATO

3.3.2 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑的其他含能盐

目前,1,1'-二羟基-5,5'-联四唑含能离子盐的合成方法主要有两种。

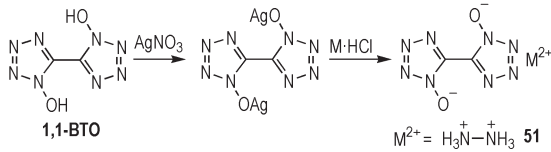
1,1'-BTO 与相应碱发生酸碱中和反应成盐,其中,1,1'-BTO 钾盐(48)受热分解过程迅速剧烈,在 DSC 的测试中放热峰尖锐,具有起爆药特征,在火工药剂领域具有应用前景^[49]。



Scheme 18 The ionic salts of 1,1'-BTO via neutralization reaction

1,1'-BTO 金属盐与相应阴离子盐的置换反应成盐,如 Scheme 19 所示,1,1'-二羟基-5,5'-联四唑联胺盐(51)的爆轰性能优于 RDX,与 HATO 相当,有望作

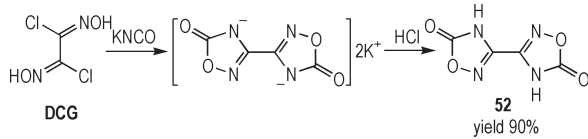
为新型高能钝感炸药组分投入实际使用^[52]。



Scheme 19 The energetic ionic salts of 1, 1'-BTO via metathesis reaction

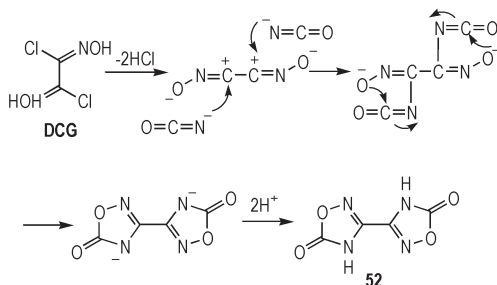
3.4 1,2,4-噁二唑酮类含能化合物

基于1,2,4-噁二唑结构的含能化合物是近年来逐渐发展起来的一类新型含能材料。其中,3,3'-双(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二酮(**52**)是由二氯乙二肟和异氰酸钾反应,以90%的高产率制得的^[53]。



Scheme 20 Synthesis of compound **52**

具体环化过程^[54]如图所示,肟基在弱碱条件下变为 $-C^+=N-O^-$,此时异氰酸根上的N进攻 C^+ 形成C-N键,而后肟基上的O再去进攻异氰酸根上的C原子,形成O-C键,C=N键上的电子向N原子转移,使得C=N键变为C-N键,从而形成1,2,4-噁二唑酮的五元环结构。



Scheme 21 The cyclization mechanism of 1,2,4-oxadiazole

此化合物虽具有较好的能量性能($D: 7742 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p: 24.5 \text{ GPa}$),但是热稳定性低($T_d=148 \text{ }^\circ\text{C}$)的缺点降低了其应用的可能性。为此,Teng等^[55]制备了一种由摩尔比为1:2的3,3'-双(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二酮和4-氨基-1,2,4-三唑组成的新型钝感高能共晶体,使热稳定性提高($T_p=244 \text{ }^\circ\text{C}$),有望成为TNT的重要替代物。

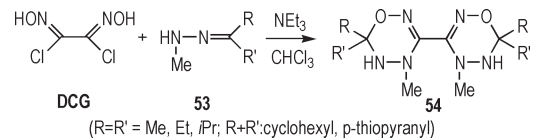
3.5 联(1,2,4,5-噁嗪)类化合物

通过N-甲基脒与二氯乙二肟的缩合环化反应,制备了一种双杂环化合物的结构四氢-3,3'-双(1,2,4,5-噁嗪)^[56]。

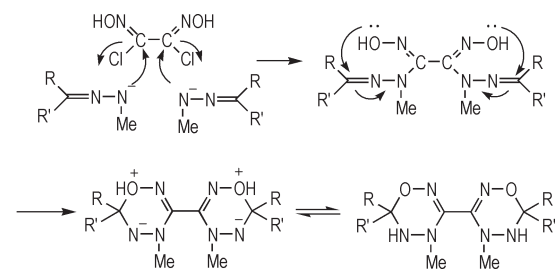
其环化机理如Scheme 22所示,N-甲基脒在碱性

条件下离去质子生成氮负离子,随后氮负离子进攻氯肟上的C,形成C-N键,同时C-Cl键断开,使得 Cl^- 离去。然后肟基上氧的孤对电子进攻N-甲基脒上的C,形成C-O键,再经过质子转移,即可形成1,2,4,5-噁嗪的环状结构。

此环化反应新颖性强,双(1,2,4,5-噁嗪)结构在含能材料合成领域中很少涉足。利用此反应原理,有望设计新型含能材料。



Scheme 22 Synthesis of compound **54**

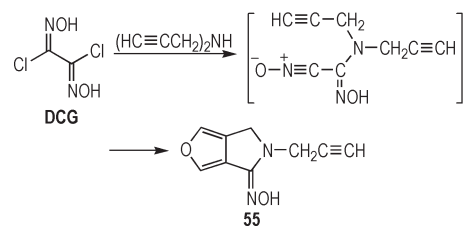


Scheme 23 The cyclization mechanism of 1,2,4,5-oxazine

3.6 吡咯并异噁唑类化合物

在二氯乙二肟与二丙炔基胺的反应中,氨基被烷基化后,形成的脒氧化物基团在三键上发生分子内1,3-偶极环加成反应,生成3-肟基-4-炔丙基-3,5-二氢吡咯并[3,4-c]异噁唑(**55**)^[57]。

根据上述中间体中炔基与肟基的反应性,炔基酰肟可进行环加成构建异噁唑,所得到的化合物(**55**)中肟基可进一步硝化转化为偕二硝甲基($-C(\text{NO}_2)_2$)。基于此研究思路,有望设计合成新型含能材料,丰富含能材料新品种。



Scheme 24 Synthesis of compound **55**

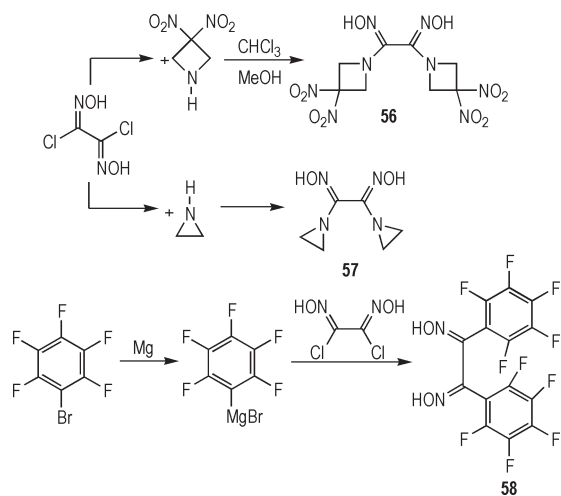
3.7 乙二肟取代衍生物

二氯乙二肟分子中的氯原子具有吸电子作用,因此碳原子的电荷密度偏低,很容易与富电子亲核试剂发生反应。

由于氮杂环中氮的亲核性,二氯乙二肟可与3,

3-二硝基氮杂环丁烷(DNAZ)或氮杂环丙烷,发生亲核加成反应,合成如 Scheme 25 所示的两种乙二肟取代衍生物(56)^[58]和(57)^[59];同样利用格氏试剂的亲核作用,也可以将全氟芳基引入到氯肟上得到化合物(58)^[60]。

如果能进一步对这些衍生物中的肟基进行环化,或者往取代基上引入含能基团,那么此合成方法将有可能在含能材料领域具有一定的研究价值。



Scheme 25 Synthesis of compounds 55, 56 and 57

4 结论与展望

(1)二氯乙二肟是一种高效工业杀菌剂,也是一种重要的含能材料中间体,其制备方法主要包括氯气法、NCS/DMF法以及NCS/DMF改进法三种。

(2)二氯乙二肟分子结构有酰氯肟结构单元,其反应活性与酰氯基(—COCl)相当,可构建呋咱、双四唑等氮杂环中间体,进一步可合成 HATO、DNFP 等性能优异的含能化合物。

(3)利用硝酸的氧化性,二氯乙二肟可进行氧化、环化反应获得二氯化肟含能中间体,此中间体反应活性强,可设计、合成多种新型含能材料。

(4)二氯乙二肟在碱性条件下可形成二腈氧化物,进一步与炔醇、丙炔基胺等进行 1,3-偶极环加成反应,可构建异噁唑、吡咯并异噁唑等氮杂环骨架,进一步含能衍生化即可合成性能优异的含能材料。

(5)二氯乙二肟制造成本偏高,需进一步开展工艺条件优化研究,大幅度降低二氯乙二肟制造成本。

(6)二氯乙二肟制造成本的进一步降低,可有效推动高能不敏感含能材料 HATO 工程化进程以及加快在其武器装备中的应用步伐。

(7)基于二氯乙二肟的反应活性,有望自主设计、合成性能优异的新型含能材料,满足武器装备的发展需求。也是决定着 HATO 等含能材料能否推广应用的关键。

参考文献:

- [1] 林莉. 二氯乙二肟[J]. 精细与专用化学品, 1999, 17: 21-22. LIN Li. Dichloroglyoxime [J]. *Fine and Specialty Chemicals*, 1999, 17: 21-22.
- [2] Galenko A V, Khlebnikov A F, Novikov M S, et al. Recent advances in isoxazole chemistry [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2015, 84(4): 335.
- [3] 霍欢, 王伯周, 王锡杰, 等. 呋咱含能化合物的合成及其衍生物反应研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 2(3): 15-22. HUO Huan, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Research progress in synthesis of furazan energetic compounds and reaction of their derivatives [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 2(3): 15-22.
- [4] LI Ya-nan, ZHANG Zhi-zhong, GE Zhong-xue, et al. Study of furoxan derivatives for energetic applications [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2013, 31(4): 520-524.
- [5] Gamekkanda J C, Sinha A S, Aakeroy C B. Cocrystals and salts of tetrazole-based energetic materials [J]. *Crystal Growth and Design*, 2020, 20(4): 2432-2439.
- [6] SUN Qi, SHEN Cheng, LI Xin, et al. Combination of four oxadiazole rings for the generation of energetic materials with high detonation performance, low sensitivity and excellent thermal stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5: 11063-11070.
- [7] 葛忠学, 毕福强. 高能不敏感含能材料—HATO [J]. 含能材料, 2014, 22(4): 434-435. GE Zhong-xue, BI Fu-qiang. High energetic and insensitive material—HATO [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4): 434-435.
- [8] 李敏霞, 伍波, 杨红伟, 等. N,N'-二(三硝基乙基)-5,6-二氨基呋咱并[3,4-b]吡嗪(DNFP)的合成与性能 [J]. 含能材料, 2015, 23(2): 130-134. LI Min-xia, WU Bo, YANG Hong-wei, et al. Synthesis and properties of 5,6-di(trinitroethyl-amino) furazao [3,4-b] pyrazine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(2): 130-134.
- [9] Sikder N, Sikder A K, Bulakh N R, et al. 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ), a melt-cast explosive: Synthesis, characterization and thermal behaviour [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113: 35-43.
- [10] Belov A S, Zelinskii G E, Varzatskii O A, et al. Molecular design of cage iron(II) and cobalt(II, III) complexes with a second fluorine-enriched superhydrophobic shell [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(8): 3773-3784.
- [11] Willer R L. Synthesis of 1,4-dinitrofurazano (3,4-b) piperazine: U.S. 4539405[P], 1985.
- [12] 张建功, 何琦文, 毛明珍, 等. 微通道反应器内合成二氯乙二肟的工艺研究 [J]. 化学试剂, 2018, 40(8): 797-800. ZHANG Jian-gong, HE Qi-wen, MAO Ming-zhen, et al. Synthesis of dichloroglyoxime in micro-channel reactor [J]. *Huaxue Shiji*, 2018, 40(8): 797-800.
- [13] Dash A K, Jaladanki C K, Maiti D K, et al. Tandem gem-di-

- chlorination and nitrile oxide generation from chlorochromene aldoximes: synthesis of a new class of room temperature fluxional 4-chromanone derivatives [J]. *ChemInform*, 2016, 1(3): 567-571.
- [14] Phillip L, Van der Peet P L, Connell T U, et al. A click chemistry approach to 5, 5'-disubstituted-3, 3'-bisoxazoles from dichloroglyoxime and alkynes: luminescent organometallic iridium and rhenium bisoxazole complexes[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2013, 78(14): 7298-7304.
- [15] Wingard L A, Guzman P E, Sabatini J J. A chlorine gas-free synthesis of dichloroglyoxime[J]. *Organic Process Research & Development*, 2016, 20(9): 1686-1688.
- [16] Wingard L A, Guzman P E, Johnson E C, et al. Synthesis of bis-isoxazole-bis-methylene dinitrate: A potential nitrate plasticizer and melt-castable energetic material [J]. *Chem Plus Chem*, 2017, 82(2): 195-198.
- [17] Wingard L A, Johnson E C, Guzman P E, et al. Synthesis of bis-isoxazoletetrakis (methyl nitrate): A potential nitrate plasticizer and highly explosive material [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017(13): 1765-1768.
- [18] Wingard L A, Sausa R C, Guzmán P E, et al. Synthesis of bis-isoxazole-bis-ethylene dinitrate and bis-isoxazole-tetra-ethylene tetranitrate: potential energetic plasticizers [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(5): 617-622.
- [19] JIANG Long-qiang, GAO Tao, LI Zhi, et al. Highly regioselective dipolar cycloadditions of nitrile oxides with α, β -acetylenic aldehydes[J]. *Tetrahedron Letters*, 2016, 57(6): 712-714.
- [20] Kesornpun C, Aree T, Mahidol C, et al. Water-assisted nitrile oxide cycloadditions: synthesis of isoxazoles and stereoselective syntheses of isoxazolines and 1, 2, 4-oxadiazoles [J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 128(12): 4065-4069.
- [21] Minuti L F, Memeo M G, Crespi S, et al. Fluorescent probes from stable aromatic nitrile oxides[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2016, 2016(4): 821-829.
- [22] Siadati S A. The effect of position replacement of functional groups on the stepwise character of 1, 3-dipolar reaction of a nitrile oxide and an alkene[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2016, 99(4): 273-280.
- [23] 吴敏杰, 毕福强, 张家荣, 等. 三种低熔点二异噁唑含能化合物的合成与表征[J]. 含能材料, 2019, 27(1): 47-52.
WU Min-jie, BI Fu-qiang, ZHANG Jia-rong, et al. Synthesis and characterization of three low melting point energetic compounds based on bisoxazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(1): 47-52.
- [24] Irgatinger H, Weber A. Twofold cycloaddition of [60] fullerene to a bifunctional nitrile oxide [J]. *Tetrahedron Letters*, 1996, 37(24): 4137-4140.
- [25] 张德雄, 张衍, 王琦. 呋唑系列高能量密度材料的发展[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(1): 32-36.
ZHANG De-xiong, ZHANG Yan, WANG Qi. Advances in high energy density matter of furazan series[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(1): 32-36.
- [26] 张叶高, 王伯周, 胡艳华, 等. N, N'-二硝基-N, N'-二(3-([1, 2, 3]-三唑并[4, 5-c]呋唑-4, 5-内盐-5-基)呋唑-4-基)二氨基甲烷的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2011, 34(6): 5-9.
ZHANG Ye-gao, WANG Bo-zhou, HU Yan-hua, et al. Synthesis and characterization of 5, 5'-[methanedinitramino-bis(1, 2, 5-oxadiazol-4, 3-diyl)]bis[1H-[1, 2, 3]triazolo[4, 5-c][1, 2, 5]oxadiazolium]-bis(innersalt)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(6): 5-9.
- [27] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3, 4-双(4'-氨基呋唑基-3')氧化呋唑的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 54-56.
ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, HUANG Xin-ping, et al. Synthesis and properties of 3, 4-bis-(4'-aminofurazano-3') furoxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 54-56.
- [28] 梁琴琴, 王军, 黄奕刚. 新型呋唑(氧化呋唑)类炸药爆轰参数的理论计算[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 59-62.
LIANG Qin-qin, WANG Jun, HUANG Yi-gang. Theoretical calculation of the detonation parameters of new furazan (furoxan) explosives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 59-62.
- [29] Coburn MD. Picrylamino-substituted heterocycles. II. Furazans [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1968, 5(1): 83-87.
- [30] 王建龙, 欧育湘, 陈博仁, 等. N, N'-双(间氯苯基)-3, 4-二氨基呋唑的合成[J]. 含能材料, 2003, 10(4): 213-214.
WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, et al. Synthesis of N, N'-bis(3-chlorophenyl)-3, 4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2003, 10(4): 213-214.
- [31] 王乃兴, 陈博仁, 欧育湘. N, N', N''-三(2-硝基苯并二氧呋唑)-三聚氰胺的合成研究[J]. 兵工学报, 1993, 11(4): 91-93.
WANG Nai-xing, CHEN Bo-ren, OU Yu-xiang. A study on the synthesis of N, N', N''-tri(2-nitro-benzodifuroxanyl)-melamine [J]. *Acta Armam*, 1993, 11(4): 91-93.
- [32] ZHAI Lian-jie, FAN Xue-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Facial synthesis and crystal structure of 3, 4-bis(1H-tetrazolyl) furoxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(12): 1172-1175.
- [33] LIANG Li-xuan, WANG Kai, BIAN Cheng-ming, et al. 4-nitro-3-(5-tetrazole) furoxan and its salts: synthesis, characterization, and energetic properties [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(44): 14902-14910.
- [34] HE Chun-lin, Shreeve J M. Potassium 4, 5-bis(dinitromethyl) furoxanate: a green primary explosive with a positive oxygen balance[J]. *Angewandte Chemie*, 2016, 55(2): 772-775.
- [35] 毕福强, 王伯周, 王锡杰, 等. 1, 4-二硝基呋唑并[3, 4-b]哌嗪(DNFP)的合成[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 537-540.
BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Synthesis of 1, 4-dinitrofurazano [3, 4-b] piperazine (DNFP) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 537-540.
- [36] LI Wei, WANG Kang-cai, QI Xiu-juan, et al. Construction of a thermally stable and highly energetic metal-organic framework as lead-free primary explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(3): 1896-1902.
- [37] Tselinskii I V, Melnikova S F, Romanova T V, et al. 4H, 8H-Difurazano[3, 4-b: 3', 4'-e] pyrazine and some its derivatives[J]. *Russia Journal of Organic Chemistry*, 1997, 33(11): 1656-1665.
- [38] Korolev V L, Petukhova T V, Pivina T S, et al. Quantum chemical study of the structure and thermochemical properties of nitropiperazenes and nitrosopiperazines [J]. *Chemistry of Hetero-cyclic Compounds*, 2004, 40(12): 1568-1587.
- [39] Averkiev B B, Antipin M Y, Yudin I L, et al. X-ray structural study of three derivatives of dinitro-pyrazine[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2002, 606(1-3): 139-146.
- [40] Starchenkov I B, Andrianov V G, Mishnev A F. Chemistry of

- furazano [3, 4-b] pyrazine. 1. Synthesis and thermodynamic appraisal of 4, 8-dihydrodifurazano [3, 4-b, e] pyrazine and its derivatives [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1997, 33(2): 216–228.
- [41] Matsubara R, Ando A, Hasebe H, et al. Synthesis and synthetic application of chloro- and bromo-furoxans [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2020, 85(9): 5959–5972.
- [42] Troitskaya-Markova N A, Vlasova O G, Godo-vikova T I, et al. Bis[1, 2, 5] oxadiazolo[3, 4-c:3', 4'-e] pyridazine 4, 5-dioxide as a synthetic equivalent of 4, 4'-dinitroso-3, 3'-bifurazan [J]. *Mendeleev Communications*, 2017, 27(5): 448–450.
- [43] Fischer D, Klapötke T M, Reymann M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(21): 6401–6411.
- [44] ZHANG Jun-lin, ZHOU Jing, BI Fu-qiang, et al. Energetic materials based on poly furazan and furoxan structures [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(9): 2375–2394.
- [45] 黄海丰, 周智明. 基于有机阴离子的含能离子盐研究进展[J]. *火炸药学报*, 2012, 35(3): 1–10.
HUANG Hai-feng, ZHOU Zhi-ming. Progress of study on organic anion based energetic salts [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(3): 1–10.
- [46] HUANG Hai-feng, ZHOU Zhi-min, liang Li-xuan, et al. Nitrogen-rich energetic monoanionic salts of 3, 4-bis(1H-5-tetrazolyl) furoxan [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2012, 7(4): 707–714.
- [47] Klapötke, T. M. TKX-50: A Highly promising secondary explosive [J]. *Materials Research and Applications*, 2021.
- [48] Tselinskii I V, Mel'nikova S F, Romanova T V. Synthesis and reactivity of carbohydroximoyl azides: I. Aliphatic and aromatic carbohydro-ximoyl azides and 5-substituted 1-hydroxy-tetrazoles based thereon [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37(3): 430–436.
- [49] 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.
- [50] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑的合成及理论研究 [J]. *火炸药学报*, 2013, 36(4): 22–25.
BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Synthesis and theoretical study 1, 1'-dihydroxy-5, 5'-bitetrazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(4): 22–25.
- [51] Lee W H, Kwon K. Safe synthesis of TKX-50 using an insensitive intermediate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(11): 1353–1353.
- [52] 张至斌. 1, 1'-二羟基-5, 5'-联四唑类含能化合物研究 [D]. 北京理工大学, 2016.
ZHANG Zhi-bin. The study of energetic compounds based on 1H, 1'H-5, 5'-bitetrazole-1, 1'-diol [D]. Beijing Institute of Technology, 2016.
- [53] Narula, Acharan S. Encyclopedia of reagents for organic synthesis II isocyanic acid [J]. 2001.
- [54] Hussein A Q. Heterocycles from nitrile oxides. 3. 1, 2, 4-Oxadiazol-5 (4H)-ones [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1987, 32(1): 127–128.
- [55] TENG Fei, DU Yao, Pang Si-ping. Synthesis, crystal structure, and thermal behavior of a novel insensitive energetic co-crystal composed of 3, 3'-bis(1, 2, 4-oxadiazole)-5, 5'-dione and 4-amino-1, 2, 4-triazole [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2018, 644(10): 466–471.
- [56] El-Abadelah M M, Awwadi F F, Zreid M S, et al. Bis-heterocycles. part II. tetrahydro-3, 3'-bi-(1, 2, 4, 5-oxatriazines) [J]. *Heterocycles*, 2019, 98(2): 205–214.
- [57] Ereemeev A V, Andrianov G G, Piskunova I P. Formation of a substituted pyrrolo[3, 4-c] isoxazole in the reaction of dichloroglyoxime with dipropargylamine [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1979, 15(7): 814–814.
- [58] Hiskey M A, Johnson M C, Chavez D E. Preparation of 1-substituted-3, 3-dinitroazeti-dines [J]. *Journal of energetic materials*, 1999, 17(2–3): 233–252.
- [59] Ereemeev A V, Piskunova I P, Andrianov V G, et al. Cheminform abstract: Synthesis and study of aziridino dioximes [J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1982, 13(40).
- [60] Zelinskii G E, Pavlov A A, Belov A S, et al. A new series of cobalt and iron clathrochelates with perfluorinated ribbed substituents [J]. *ACS Omega*, 2017, 2(10): 6852–6862.

Research Progress on the Synthesis of Dichloroglyoxime and Its Energetic Derivatives

WANG Luo-luo¹, ZHAI Lian-jie^{1,2}, YANG Xiao-zhe¹, HUO Huan¹, CHANG Hai¹, LIU Ning^{1,2}

(1. Modern Chemistry Research Institution, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: Dichloroglyoxime is an efficient industrial bactericide and an important starting material for construction of nitrogen heterocyclic framework, which can be utilized as a pivotal precursor for a variety of high nitrogen energetic materials with excellent performances. Three synthetic methods of dichloroglyoxime, such as chlorine method, NCS/DMF method and NCS/DMF improved method, were introduced, and their advantages and disadvantages were also discussed. Based on the reaction characteristics of dichloroglyoxime, the methods of constructing N-heterocyclic frameworks, such as isoxazole, furoxan, furoxan, bistetrazole and oxadiazolone, were systematically described. Additionally, the physicochemical properties and detonation performances of typical energetic materials were also discussed. Using dichloroglyoxime as starting materials, it is expected to design and synthesize some new energetic materials with excellent performances, and comprehensively promote the innovation ability of energetic materials.

Key words: dichloroglyoxime; preparation method; energetic material; synthesis; energetic properties

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021057

(责编: 高毅)