

文章编号: 1006-9941(2023)04-0374-37

基于呋咱结构的多环含能化合物合成研究进展

石峻豪^{1,2}, 张文全², 张庆华^{1,2}

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 高氮多环结构在协调含能化合物能量与安全性矛盾方面表现出极大潜力。呋咱环具有稳定性好、含氮量高、高正生成焓、易于达到氧平衡等特点, 是设计高氮多环类含能分子的重要结构单元。含有呋咱环的多环类含能化合物的设计合成已经成为含能材料领域关注重点之一, 得到广泛和深入研究。本文对基于呋咱环的稠环和联环含能化合物的分子结构、合成方法及理化性能等进行综述, 并对该类化合物的应用前景进行了评价, 为此类多环含能化合物的设计与合成提供一定的参考。

关键词: 呋咱; 多环结构; 含能化合物; 合成; 性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022187

0 引言

含能材料包括炸药、推进剂、发射药等, 是武器装备的能量载体, 是武器实现远程压制、精确打击以及高效毁伤的动力和威力能源, 对于国家安全具有重大的战略价值, 受到世界各军事强国的高度重视^[1-2]。现代战争不仅对武器装备的安全性提出了更高的要求, 同样对其毁伤效能也提出了更高的期望。这一需求背景驱使人们开发更多具有不同结构和性能的新型含能分子, 以满足不同应用需求。相较于传统含能材料, 唑类、嗞类等富氮杂环氮含量较高、易达到氧平衡, 产气量高, 分解产物主要是对环境无污染的氮气, 普遍具有高的正生成焓、良好稳定性等优点, 展现出极好的应用前景, 已经成为新型含能分子设计合成研究的重点^[3]。

呋咱作为重要的富氮杂环之一, 其结构紧凑, 所有原子共平面, 分子中含有高能 C=N 键和 N—O 键, 这

使得其能量密度高, 氧平衡好, 且具有较好的稳定性^[4]。早在 1968 年 Coburn^[5]通过呋咱合成了 3,4-二氨基呋咱(DAF), 由此开始, 呋咱类化合物的合成得到迅速发展^[6]。在此基础上, 3,4-二硝基呋咱(DNF), 3,4-二硝氨基呋咱(DNAF)等呋咱化合物相继问世, 它们都有优良的爆轰性能, 其中 DNF 理论爆速为 $9200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, DNAF 爆速达到 $9376 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[7-8]。如今基于呋咱单环的含能分子已经得到了大量的关注, 但受制于单环的限制, 其化学修饰位点少, 衍生化空间有限。为开发低感度高能量水平的含能分子, 多环骨架显得尤为重要。呋咱在高能量密度材料的研究中是理想的结构单元, 将呋咱作为多环骨架的重要结构单元, 即可利用呋咱高能、高生成焓、氧平衡好等优势, 还能进一步引入丰富的功能性基团, 通过与骨架的匹配, 可以实现对能量、感度以及稳定性的有效调控^[9-10]。因此探究开发含有呋咱环结构的多环含能化合物有着重要意义。

多环含能化合物主要表现为稠环和联环。基于呋咱的稠环含能化合物, 其构建集中在碳上 2 个位点, 通过加成、重排等方式成环得到稠环化合物, 此类结构中存在大的 π 电子共轭结构, 相较于单环化合物展现出更强的 π - π 相互作用, 这对化合物的机械感度和热稳定性有着正面影响^[11-12]。含有呋咱结构单元的联环化合物, 连接方式包括了碳碳连接、碳氮连接以及氮氮偶联等, 此类联环化合物衍生位点多, 含能基团

收稿日期: 2022-07-13; 修回日期: 2022-09-07

网络出版日期: 2022-12-28

基金项目: 国家自然科学基金资助(21975231, 22022512)

作者简介: 石峻豪(1998-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: sjunhao21@163.com

通信联系人: 张文全(1986-), 男, 副研究员, 主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: zhangwq-cn@caep.cn

张庆华(1979-), 男, 研究员, 主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: qinghuazhang@caep.cn

引用本文: 石峻豪, 张文全, 张庆华. 基于呋咱结构的多环含能化合物合成研究进展[J]. 含能材料, 2023, 31(4):374-410.

SHI Jun-hao, ZHANG Wen-quan, ZHANG Qing-hua. Synthetic Progress of Furazan based Polycyclic Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(4):374-410.

排列紧密,具备热稳定,高生成焓甚至高密度等潜力^[13-14]。本研究对基于呔咱的多环含能化合物的骨架构建和含能衍生化方法进行概述,重点介绍了呔咱稠环和联环骨架的构建思路以及目前报导的相关构环尝试,同时对化合物的理化性质和爆轰性能等进行对比、归纳,以探索结构与性能之间的内在关联,为新型含能化合物的研究和发展提供参考。

1 基于呔咱环的稠环类含能化合物

稠环化合物是结构中有2个或多个环,每两环之间共享2个原子和化学键,这使得其成为一种共轭甚至多环共面的体系。氮杂稠环含能化合物具有平面共轭结构以及多样化的化学修饰位点,大多表现出较好的热稳定性和化学稳定性,稠环结构中的离域 π 键有利于在晶体堆积中形成 π - π 相互作用,形成层状或近层状堆积,从而降低材料的机械感度。同时,氮杂稠环化合物拥有更多数量的N=N、N—N、N—O等化学键,使得其相对于单环、联环等杂环化合物,拥有更高的生成焓和爆轰性能。因此氮杂稠环是构建新型高能低感炸药分子的理想骨架结构^[15]。将呔咱单元结构引入稠环体系有助于提高稠环含能分子的能量水平,改善氧平衡,提高化合物密度。

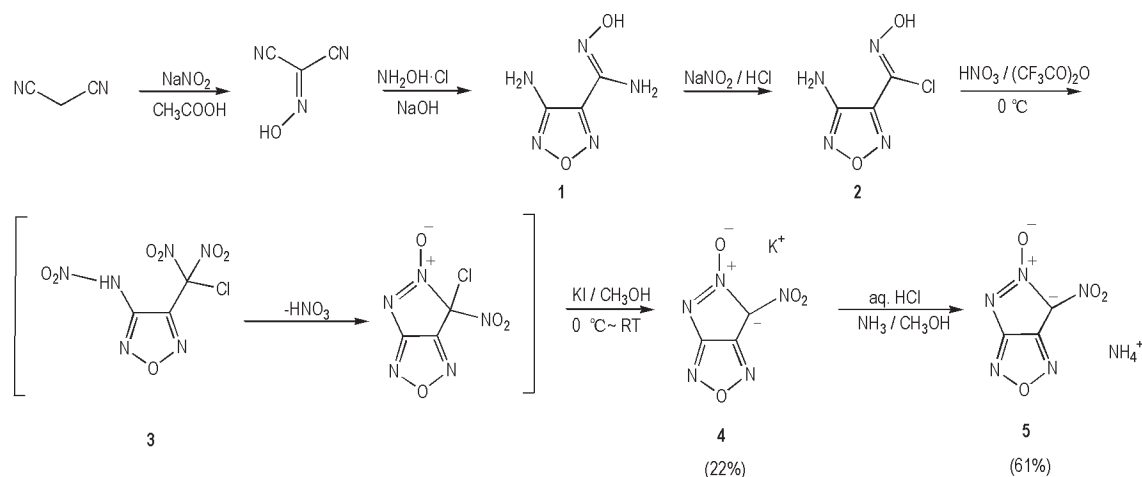
1.1 稠合双环含能化合物

在稠合双环中,除呔咱环外,另一环通常为唑类环和噁类环,2个环共用呔咱骨架中的2个碳原子。美国爱达荷大学Shreeve等^[16]报道了通过环化反应来合成稠环化合物,获得了呔咱并吡唑的稠环体系,并引入了硝基,从而增加了密度,改善氧平衡,有效提升了爆轰性能。铵盐6-硝基-吡唑并[3,4-*c*]呔咱5-氧化物(5)

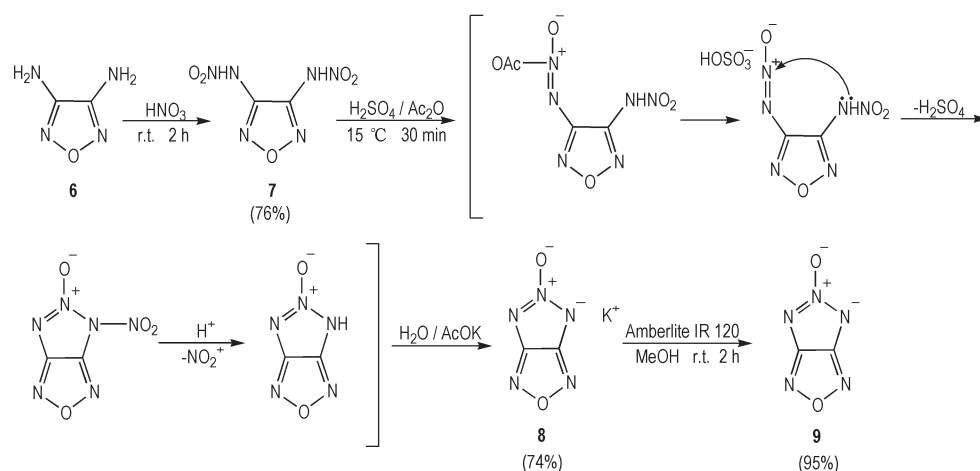
的合成由市售丙二腈出发,两步得到4-氨基-*N'*-羟基-1,2,5-噁二唑-3-羧酰胺(1),然后在盐酸溶液中得到相应的亚胺酰氯(2),随后在100%硝酸和三氟乙酸酐(TFAA)的混合物的作用下,形成硝氨基和硝基相邻的结构(3),此结构可能会脱去一分子HNO₃发生环化^[17],然后在KI的甲醇溶液中反应生成钾盐(4),经盐酸酸化后得到中性产物的粗品,最后在氨的甲醇溶液中可直接得到其铵盐(5)(Scheme 1)。

泽林斯基有机化学研究所Churakov等^[18]通过环化获得呔咱并三唑稠环骨架,如4*H*-[1,2,3]三唑并[4,5-*c*][1,2,5]噁二唑5-氧化物(TODO)(9),其合成路线如Scheme 2所示,由3,4-二氨基呔咱(DAF)(6)经过70% HNO₃硝化得到3,4-二硝氨基呔咱(DNAF)(7),随后在浓硫酸和乙酸酐的体系下,化合物7生成的氧重氮离子和相邻的硝氨基发生关环,得到1,2,3-三唑-2-氧化物结构单元,经醋酸钾中和后得到其钾盐(8),使用离子交换树脂(Amberlite IR 120)分离、纯化和酸化钾盐得到TODO。实验结果及理论计算表明,TODO有良好的爆轰性能,爆速9250 m·s⁻¹,爆压43.1 GPa,同时密度达到了1.934 g·cm⁻³。但三唑环上存在强酸性质子使其应用受限,而其含能盐或具有一定应用前景。

双(2-氟-2,2-二硝基乙基)缩甲醛(FFFO)是火箭推进剂中的重要配方,为具有良好的机械、老化和成型性能的商业含能增塑剂。中物院化工材料研究所马卿等^[19]使用稠环化合物呔咱并[3,4-*b*]吡嗪取代FFFO中的亚甲基,充分利用了稠合呔咱骨架的优势,使得设计的含能分子5,6-二(2-氟-2,2-二硝基乙氧基)呔咱并[3,4-*b*]吡嗪(12),密度和爆速相较于FFFO($\rho=1.6$ g·cm⁻³, $D=7500$ m·s⁻¹)得到有效提升^[20]。与三硝基甲基相



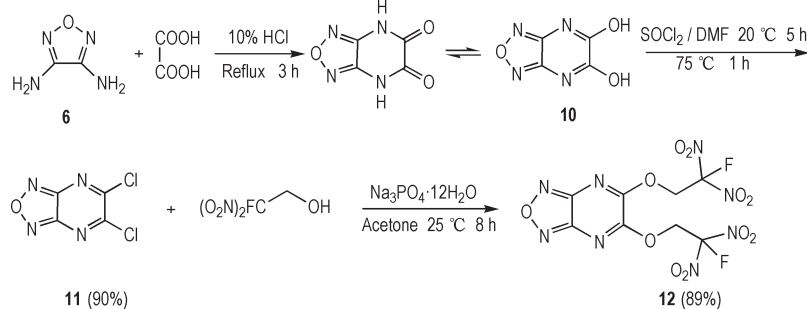
Scheme 1 Synthetic route of compound 5^[16]



Scheme 2 Synthetic route of TODO^[18]

比, 氟偕二硝基在提高热稳定性和降低机械感度中发挥着重要作用, 对热稳定性产生积极影响。合成路线以 DAF(6) 为原料, 其与草酸脱水缩合发生环化反应, H 转移得到 5,6-二羟基咪唑并[3,4-*b*]吡嗪(10)^[21], 随后将 10 与 SOCl₂ 混合加热反应得到 5,6-二氯咪唑并[3,4-*b*]吡嗪(11)。最后, 十二水磷酸钠作为催化

剂, 11 与 2-氟-2,2-二硝基乙醇发生亲核取代得到最终含能化合物 12 (Scheme 3)。化合物 12 的熔点为 117 °C, 分解温度超过 200 °C, 如表 1 所示, 计算爆速和爆压与 RDX 相当, 高于 TNT。撞击感度优于 RDX, 摩擦感度与 TNT 相当。这些结果说明引入咪唑并吡嗪后, FEFO 的性能得以改变, 表现出具有作为熔铸载



Scheme 3 Synthetic route of compound 12^[19]

表 1 化合物 4~26 的物理化学性质和能量特性

Table 1 Physicochemical and energetic properties of compounds 4~26

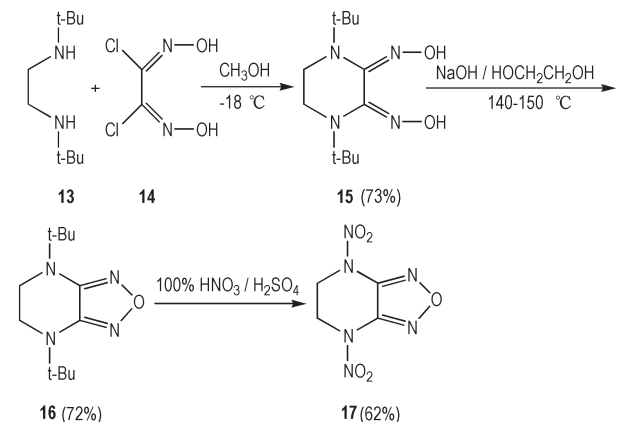
Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
4	2.03	7973 ^e	28.6 ^e	175	2	40	158.9	[16]
5	1.79	8777 ^e	33.6 ^e	179	3	60	285.9	[16]
9	1.93	9250 ^f	43.1 ^f	89	3.2	31	117.1	[18]
12	1.83 ^c	8512 ^g	32.4 ^g	226	17	252	-166.1	[19]
21	1.79	8396 ^e	29.4 ^e	186	>50	>360	417.8	[24]
22	1.84	8695 ^e	32.9 ^e	175	36	>360	368.7	[24]
26	1.85	9802 ^h	44.7 ^h	-	-	-	423.0	[27]

Note: ρ is experimental density, the 'c' means it was measured by single-crystal X-ray diffraction. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01), the 'f' means it was calculated by Shock and Detonation program (Version 4.5), the 'g' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.02), the 'h' means it was calculated by VLW method. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. TNT is 2, 4, 6-Trinitrotoluene. RDX is 1, 3, 5-Trinitro-1, 3, 5-triazacyclohexane. HMX is 1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane. '-' means no data in this literature.

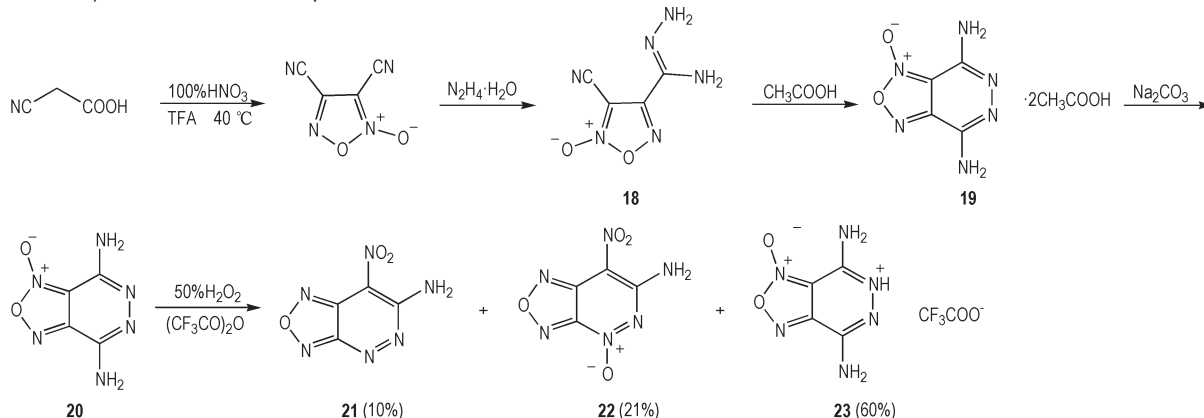
体的潜力。

1,4-二硝基呔唑并[3,4-*b*]哌嗪(DNFP)(**17**)最早在1985年由Willer等^[22]设计合成出来,其报道总收率仅为17%左右。西安近代化学研究所毕福强等^[23]对合成条件进行了改进,包括冷浴温度、硝解条件等,其合成步骤首先是以*N,N'*-二叔丁基乙二胺(**13**),二氯乙二肟(**14**)为原料,低温缩合反应得到1,4-二叔丁基哌嗪-2,3-二肟(**15**),然后以乙二醇为溶剂,与NaOH反应,加热反应半小时即可得到1,4-二叔丁基呔唑并[3,4-*b*]哌嗪(**16**),最后用100%硝酸和浓硫酸进行硝解得到最终产物DNFP(**17**)(Scheme 4)。该项研究的总收率在前人基础上有所提高,达到了32.6%。根据文献描述,DNFP性能较好,密度为 $1.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 超过了RDX,爆速和爆压与RDX相当^[23]。总的来说,该研究设计合成的DNFP展现出了呔唑在稠环体系中发挥的作用,为提高收率探索了一套独特的硝解反应条件。

Shreeve等^[24]研究了4,7-二氨基呔唑并[4,5-*c*]氧化呔唑(**20**)的氧化,尝试将氨基氧化为硝基提高其能量水平,然而在合成过程中,伴随复杂的氧化反应和呔唑环的重排,得到6-氨基-7-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*c*]呔嗪(**21**),其*N*-氧化衍生物(**22**)以及4,7-二氨基呔唑并[4,5-*c*]氧化呔唑三氟乙酸酯(**23**)。经过性能测试和计算,可知化合物**21**及其*N*-氧化衍生物**22**都具有良好的爆轰性能,化合物**21**爆速为 $8396 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,化合物**22**爆速则达到 $8695 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,同时有着极低的机械感度,二者撞击感度均大于 36 J ,摩擦感度均大于 360 N ,由此可见,呔唑并呔嗪骨架在高能低感含能材料的应用上具有潜力。



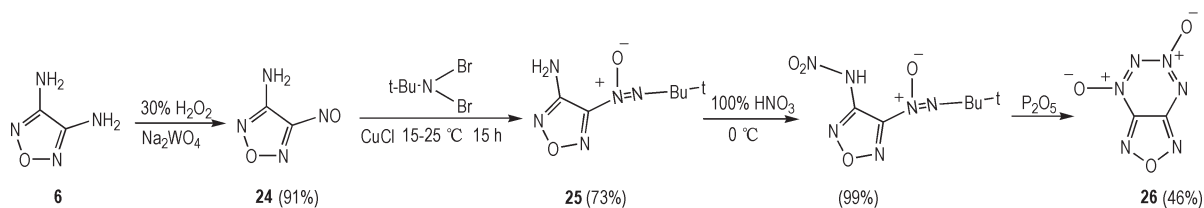
Scheme 4 Synthetic route of compound **17**^[23]



Scheme 5 Synthetic route of compounds **21** to **23**^[24]

[3,4-*c*]呔嗪(**21**)及其氮氧化物衍生物,其合成路线如Scheme 5所示。由氰基乙酸、硝酸和三氟乙酸环化生成二氰基氧化呔唑,随后经过水合肼处理使其转变为氨基肟化合物(**18**),最后经过醋酸处理,化合物**18**中氰基,与邻位C=N上氨基发生分子内环化得到二乙酸盐(**19**)^[25],而后碳酸钠中和,得到4,7-二氨基呔唑并[4,5-*c*]氧化呔唑(**20**)。当采用三氟乙酸/双氧水对其氧化,通过柱层析分别得到了6-氨基-7-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*c*]呔嗪(**21**),其*N*-氧化衍生物(**22**)以及4,7-二氨基呔唑并[4,5-*c*]氧化呔唑三氟乙酸酯(**23**)。经过性能测试和计算,可知化合物**21**及其*N*-氧化衍生物**22**都具有良好的爆轰性能,化合物**21**爆速为 $8396 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,化合物**22**爆速则达到 $8695 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,同时有着极低的机械感度,二者撞击感度均大于 36 J ,摩擦感度均大于 360 N ,由此可见,呔唑并呔嗪骨架在高能低感含能材料的应用上具有潜力。

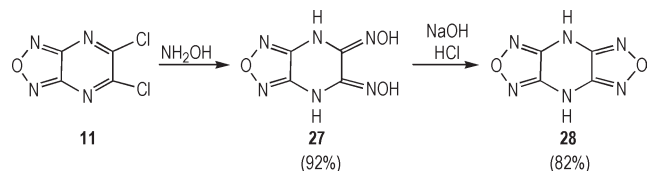
泽林斯基有机化学研究所Aleksandr^[26]在1995年首次合成了呔唑并[3,4-*e*]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物(FTDO)(**26**),FTDO是基于呔唑和氧化四嗪结构的稠环含能化合物,它将呔唑和四嗪结构联系在一起,研究表明这是一种极具应用价值的含能材料,其N、O含量较高,具有高氧平衡、高燃烧成气量,可作为火箭推进剂的氧化组分和燃气发生剂使用。FTDO的氮含量为52.47%其爆轰性能较优,有着 $9802 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的爆速和 44.78 GPa 的爆压。随后更多的研究工作致力于简化FTDO合成路线,提高产率。王伯周等^[27]以DAF(**6**)为原料,苯作为反应介质,经过氧化得到3-氨基-4-亚硝基呔唑(**24**),然后经过缩合反应生成3-氨基-4-(叔丁基氧化偶氮基)呔唑(**25**),经过100%HNO₃硝化,然后在P₂O₅作用下发生酯化反应,脱去偏磷酸脂基成环,最后脱去叔丁基获得FTDO(**26**),产率为30.89%(Scheme 6)。陶国宏等^[28]改变反应条件,在最后一步

Scheme 6 Synthetic route of FTDO^[27]

采用四氟硼硝进行硝化成环,产率得到提升,达到38%。

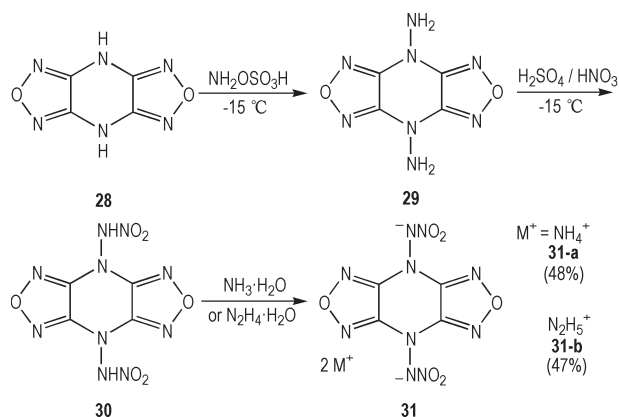
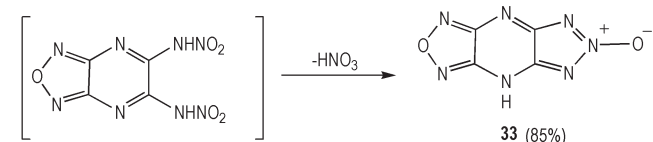
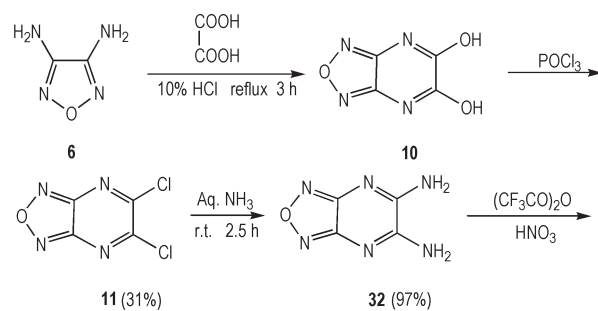
1.2 稠合三环含能化合物

相较于稠合双环,稠合三环不局限在呋咱环上的2个碳原子进行连接,组合方式更为丰富,存在的含能化合物种类也多于稠合双环。1996年,Starchenkov^[30]总结经验分两步合成得到4*H*,8*H*-双(1,2,5-噁二唑)[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(DFP)(**28**),通过5,6-二氯呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(**11**)的亲核取代得到二肼(**27**),将其脱水得到所需化合物(**28**)(Scheme 7)。此项工作是较早的合成基于呋咱的稠合三环结构,具有重要的借鉴意义。

Scheme 7 Synthetic route of compound **28**^[30]

4*H*,8*H*-双(1,2,5-噁二唑)[3,4-*b*:3',4'-*e*]吡嗪(DFP)(**28**)含有2个呋咱环和1个吡嗪环,是高度对称的平面型分子,包含许多C—N、N—O和C=N键,具有相对较高的氮氧含量。2018年,张庆华等^[31]对DFP结构中2个活性位点进行衍生化。采用胺化试剂NH₂OSO₃H对DFP进行氨基化,得到化合物**29**。如Scheme 8所示,由于*N*-氨基的高反应活性,N—N键在硝化过程中极易断裂。实验表明采用100% HNO₃和NO₂BF₄硝化均没有得到最终的硝氨产物**30**,而通过控制反应温度低于-15 °C,采用100%硝酸和浓硫酸体系有较好的产率。由于其在反应混合物中极其不稳定会迅速分解,采用了乙醚从反应混合物中萃取化合物**30**并用过量的氨水或水合肼处理,得到化合物**31-a**和**31-b**。测试结果表明,化合物**31-a**和**31-b**有着良好的爆轰性能,**31-a**爆速为8921 m·s⁻¹,而**31-b**的爆速达到了9378 m·s⁻¹,但它的撞击感度偏高,为1 J)。

Shreeve等^[32]设计合成了一种稠合三环含能化合物1,2,3-三唑并[4,5-*e*]呋咱并[3,4-*b*]吡嗪6-氧化物(**33**)(Scheme 9)。合成方法是以DAF(**6**)为原料,

Scheme 8 Synthetic route of compound **31**^[31]Scheme 9 Synthetic route of compound **33**^[32]

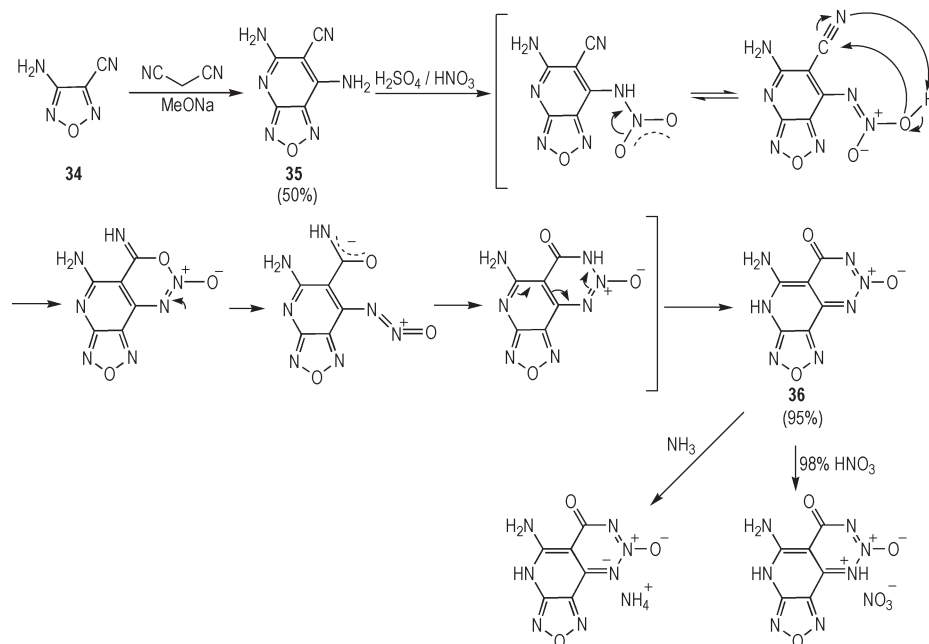
加入草酸发生缩合反应得到5,6-二羟基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(**10**),随后与三氯氧磷反应生成5,6-二氯呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(**11**)。氯原子活性高,易与亲核试剂反应,与氨水反应得到5,6-二氨基呋咱并[3,4-*b*]吡嗪(**32**),最后用三氟乙酸酐和硝酸处理,化合物**32**中2个氨基转换为硝氨基,在硝化混合物影响下,脱去一分子HNO₃环化,获得目标化合物**33**^[17]。研究结果表明合成的化合物**33**具有较高的氮含量,生成焓较高,为597 kJ·mol⁻¹,分解温度达到281 °C,爆速爆压皆优于TNT,分别是8532 m·s⁻¹和32.4 GPa,撞击感度32 J,产率达到85%,具有一定的研究价值。

陆明等^[33]发现2-氧代-1,2,3-三唑-4-酮在设计合成耐热分子中是一个极具潜力的结构单元,设计合成

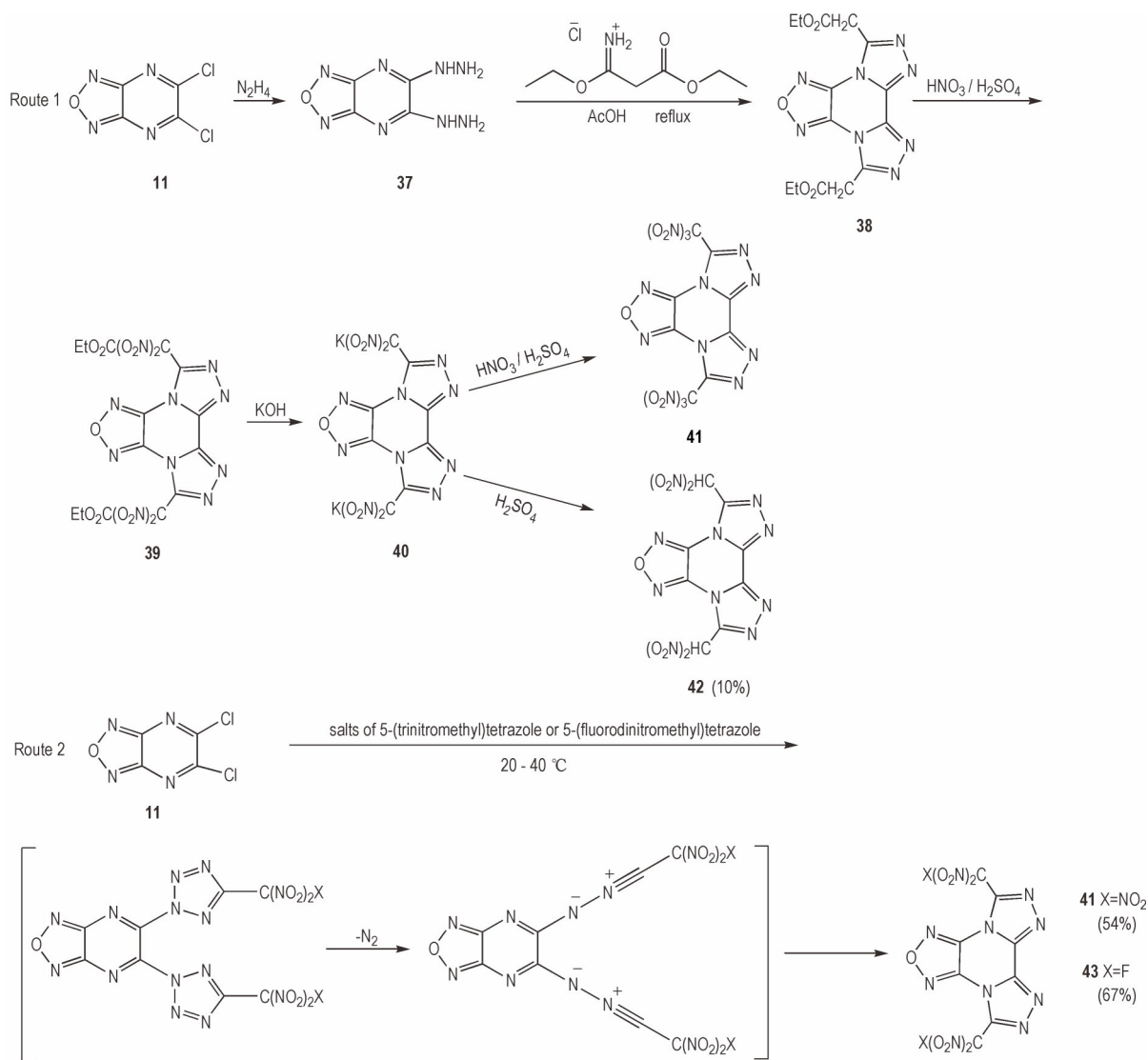
了5-氨基-6-氧代-4,6-二氢-[1,2,5]噁二唑[3',4':5,6]吡啶[4,3-d][1,2,3]三嗪8-氧化物(36),其分解温度达到329℃,合成分为两步,如Scheme 10所示。首先3-氨基-4-氰基呋喃(34)与丙二腈缩合得到5,7-二氨基呋喃并[3,4-b]吡啶-6-甲腈(35),随后在稠合双环的基础上进一步扩展共轭体系,在硝磺混酸作用下,化合物35的7号位氨基被硝化为硝氨基,5号位的氨基则不能被硝化,硝氨基互变异构体异硝氨基与邻位的氰基容易发生闭环反应,形成相对稳定的中间体,而后N—O键断裂,甲酰基旋转180°,其N⁻进攻N=N⁺=O中的N⁺,最后重排得到目标化合物(36)。实验结果表明其密度为1.86 g·cm⁻³,撞击感度超过40 J,摩擦感度超过360 N。同时,该化合物作为稠合的两性分子,可与酸或碱反应,如Scheme 10所示,在氨和硝酸作用下获得其铵盐和硝酸盐,具有更广泛的应用范围。

除稠合三环外,以呋喃为结构单元的稠合四环也有报导。Sheremetev等^[34]基于高密度的呋喃并吡嗪结构单元,设计了2个稠合四环多硝基含能化合物5,10-双(三硝基甲基)-呋喃[3,4-e]二([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪(41)和其氟化类似物即5,10-双(氟二硝基甲基)-呋喃[3,4-e]二([1,2,4]三唑并)[4,3-a:3',4'-c]吡嗪(43)。Scheme 11中给出化合物41和43的合成路线。5,6-二氯呋喃并[3,4-b]吡嗪(11)与胍发生取代反应,得到二胍基化合物37,在醋酸作用下,吡嗪环上N和胍基与3-乙氧基-3-亚氨基丙酸乙

酯盐酸盐发生环化反应,得到四环母体骨架,即化合物38,采用硝磺混酸体系在室温下硝化得到双(二硝基甲基)酯39,水解得到盐40,最后在室温下混酸处理得到最终产物41。这条合成路线最终的产率为27%,并且反应时间长达7 d,有待优化。张庆华等^[35]在此研究基础上对化合物40酸化后萃取,得到偕二硝基甲基产物42,总收率为10%。Sheremetev等^[34]利用5-单取代四唑基丙二酮和带有活性基团的杂环反应,形成2,5-二取代四唑,随后该四唑脱氮气重排转化为稠合的1,2,4-三唑结构,如Scheme 11中路线2所示,化合物11以乙腈为溶剂,加入5-(三硝基甲基)四唑盐或5-(氟二硝基甲基)四唑盐回流,通过分离纯化得到化合物41,但产率较低。同时使用离子液体作为溶剂,化合物11与四丁基铵5-(三硝基甲基)-2H四唑在40℃下反应,2 h即可直接得到产物41,并且产率达到54%。氟二硝基产物43在2.5 h产率可达67%。实验结果显示,化合物41的总氮氧百分比与HMX相当,摩擦感度为130 N,撞击感度好于HMX,为11 J。化合物43由于氟取代了一个硝基而更稳定,其撞击感度与TNT相当,为14 J,摩擦感度190 N,但化合物41的生成焓和爆速爆压分别为704 kJ·mol⁻¹,9010 m·s⁻¹和35 GPa,均远高于化合物43。偕二硝基甲基产物42感度测试结果不及TNT,爆轰性能良好。可见稠合四环骨架在含能分子设计上具有更加丰富的多样性。设计含呋喃环的稠合四环含能化合物,可能兼备良好的氧平衡、高正生成焓、可接受的热稳定性和感度等优



Scheme 10 Synthetic route of compound 36^[33]



Scheme 11 Synthetic route of compounds **41** to **43**^[34-35]

势,有作为高性能含能材料的潜力。

基于对呋咱类稠环含能化合物的合成研究分析可知,呋咱环能量密度高,氧平衡好的优势使得构建呋咱类稠环结构是研发高能低感含能化合物的有效手段之一。所综述的化合物,大多数具备良好的爆轰性能和感度,如化合物 **26** 的计算爆速达 $9802 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,化合物 **36** 的分解温度为 $326 \text{ }^\circ\text{C}$ 。但是稠环骨架的构建一直是合成难题,尤其是呋咱环仅局限于在环上 2 个碳原子进行构环,因此基于呋咱环的稠环类含能化合物较少,开发简单高效构建稠环骨架的方法显得尤为重要,需要进一步研究探索,突破瓶颈以获得更多优秀高能低感单质炸药。

2 基于呋咱环的联环类含能化合物

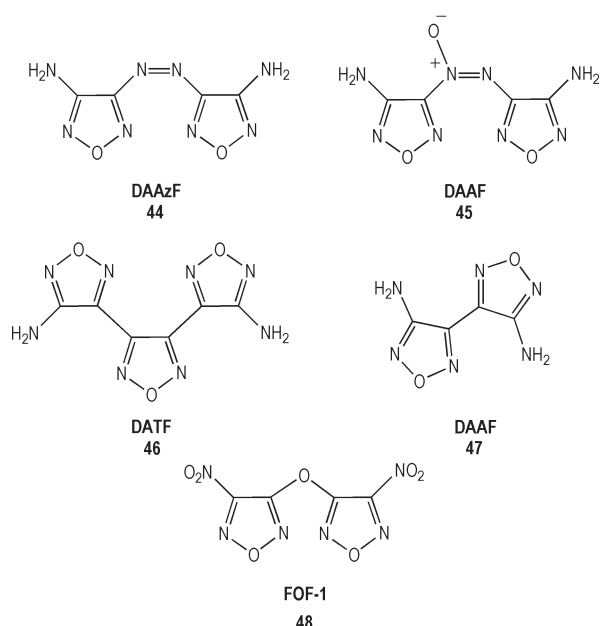
含呋咱环的联环化合物,相较于稠环化合物研究报导更多。例如 3, 3'-二氨基-4, 4'-偶氮呋咱 (DAAzF) (**44**) 由 N=N 键偶联 2 个呋咱环,用双氧水或者浓硫酸氧化可得到 DAAF (**45**)^[36]。联三呋咱 (DATF) (**46**) 通过呋咱环直接相连构建含能化合物,这使得分子的含氮量高、氧平衡好,作为高能炸药具有较大的潜力^[37]。还有由 2 个呋咱环直接相连的 DAAF (**47**)^[38]。此外,通过醚键连接 2 个呋咱环,分子的柔韧性和稳定性都得到提升,FOF-1 (**48**) 为此类联环化合物代表^[39]。如 Scheme 12 所示,所有的化合物常作为设计开发新型含能材料的基本骨架,此外还有

表2 化合物31~43的物理化学性质和能量特性

Table 2 Physicochemical and energetic properties of compounds 31-43

Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
31-a	1.75	8921 ^b	32.8 ^b	208	2	42	558.6	[31]
31-b	1.78	9378 ^b	36.0 ^b	189	1	24	882.8	[31]
33	1.85	8532 ⁱ	32.4 ⁱ	281	32	-	597.0	[32]
36	1.86	7853 ^j	24.5 ^j	329	>40	>360	494.1	[33]
41	-	9010 ^k	35.0 ^k	128	11	130	704.0	[34]
42	1.67	8030 ^b	25.6 ^b	211	10	160	-	[35]
43	-	8590 ^k	33.0 ^k	157	14	190	376.0	[34]

Note: ρ is experimental density. D is detonation velocity, the 'g' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.02), the 'i' means it was calculated by EXPLO5 (version 5.05), the 'j' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.05), the 'k' means it was calculated by literature. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. '-' means no data in this literature. TNT is 2,4,6-Trinitro-toluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.



Scheme 12 Different connection modes between polycyclic rings based on furazan

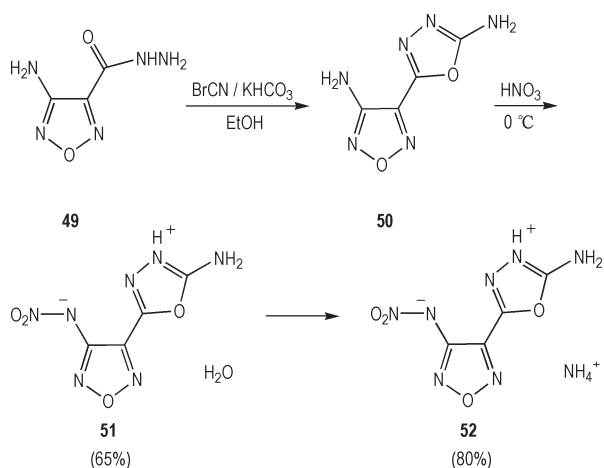
采用杂原子以及其他结构单元连接呋唑环的方式,在此将对杂环之间不同的连接方式进行分类,并详细综合叙述。

2.1 C—C键含能化合物

2个单环通过C—C直连是构建联环化合物的常见形式。呋唑与噁二唑由C—C单键连接有较多研究成果。噁二唑有4种异构体,分别是1,2,4-噁二唑、1,2,5-噁二唑即呋唑、1,3,4-噁二唑以及不稳定的1,2,3-噁二唑。呋唑与1,3,4-噁二唑形成联环化合物的研究也值得关注。化合物3-硝氨基-4-(5-氨基-1,3,4-噁二唑-2-基)呋唑(51)结构是呋唑环与

1,3,4-噁二唑通过C—C连接,由汤永兴等^[40]设计合成。实验路线比较简单,如Scheme 13所示,用溴化氰与4-氨基-3-碳酰肼-呋唑(49)反应得到3-氨基-4-(5-氨基-1,3,4-噁二唑-2-基)呋唑(50),通过100%硝酸硝化得到一水合物51,该结构以两性离子互变异构体的形式存在,并且由于与呋唑环相连接,1,3,4-噁二唑环上的氨基不活泼,无法将其进一步转变为硝氨基,以其铵盐52为代表探究了其含能盐的性能。由于硝氨基、呋唑和1,3,4-噁二唑在同一分子结构中,所有化合物均显示出良好的爆轰特性和中等的热稳定性,化合物50的密度为 $1.68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆轰性能表现为 $7493 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 的爆速和20.4 GPa的爆压,接近于TNT。51的机械感度与RDX相当,撞击感度15 J,摩擦感度120 N。胺盐52的稳定性良好,其分解温度为 $237 ^\circ\text{C}$,撞击感度25 J,摩擦感度240 N。可见它们作为性能良好和稳定性高的含能材料具有应用潜力。

1,2,4-噁二唑的能量略低于呋唑,但1,2,4-噁二唑环具有较高的热稳定性和较低的感受度^[41]。叶志文等^[41]将呋唑环由C—C连接1,2,4-噁二唑,并引入可以降低熔点的叠氮基,设计合成了3-硝基-4-(5-亚甲基叠氮-1,2,4-噁二唑-3-基)呋唑(55)。该结构由化合物1和2-氯乙酰氯反应生成3-氨基-4-(5-亚甲基叠氮-1,2,4-噁二唑-3-基)呋唑(53),通过叠氮化钠取代反应引入叠氮基,最后用双氧水和浓硫酸氧化获得产物55。而程广斌等^[42]将化合物1和乙酰胺在高温下反应得到3-氨基-4-(5-甲基-1,2,4-噁二唑-3-基)呋唑(56),使用缺电子三硝基乙醇将其转变为化合物

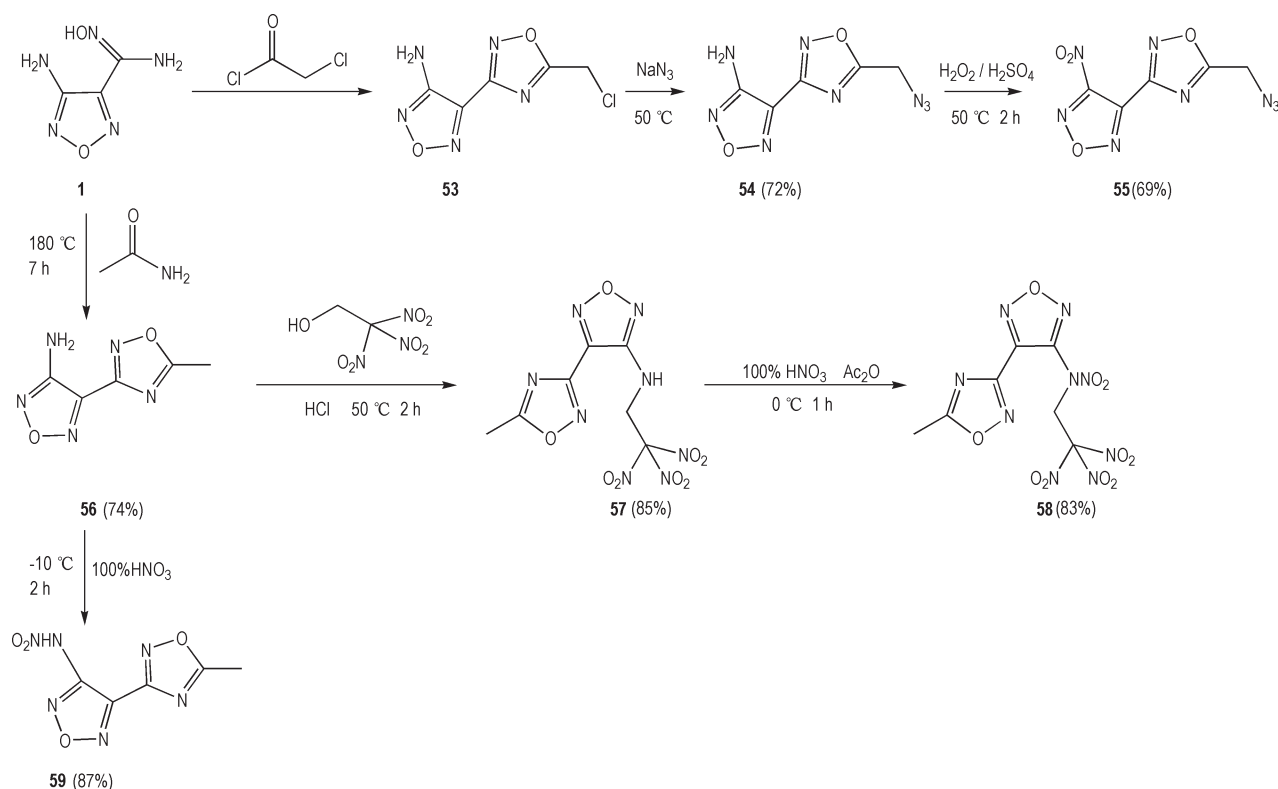


Scheme 13 Synthetic route of compounds 50 to 52^[40]

57, 用 100% 硝酸和乙酸酐处理后, 得到 *N*-硝化的三硝基乙氨基产物 58。此外将化合物 56 用 100% 硝酸处理获得硝氨基衍生物 59 (Scheme 14)。依据相关计算和表征结果, 由于叠氮基的存在, 化合物 54 和 55 的生成焓都比较高。化合物 54 的起始熔融温度为 83.2 °C, 爆轰性能良好, 爆速为 7471 m·s⁻¹, 爆压为 20.99 GPa, 是潜在的熔铸载体。硝氨基有助于提高含能分子的生成焓, 相较于化合物 57 生成焓 295.4 kJ·mol⁻¹, 化合物 58 则提升至 412.7 kJ·mol⁻¹, 同时计算爆轰性能得以提升, 二者爆速分别为 8118 m·s⁻¹ 和 8602 m·s⁻¹。化

合物 57 分解温度达到了 200 °C, 撞击感度超过 60 J, 摩擦感度大于 360 N, 可作为低感含能材料。化合物 59 拥有基于 1,2,4-噁二唑-咪唑体系的平面结构, 并且存在大量的氢键, 有利于获得高热稳定性和低感度。这些研究结果表明 1,2,4-噁二唑联咪唑作为新型不敏感含能材料具有潜力。

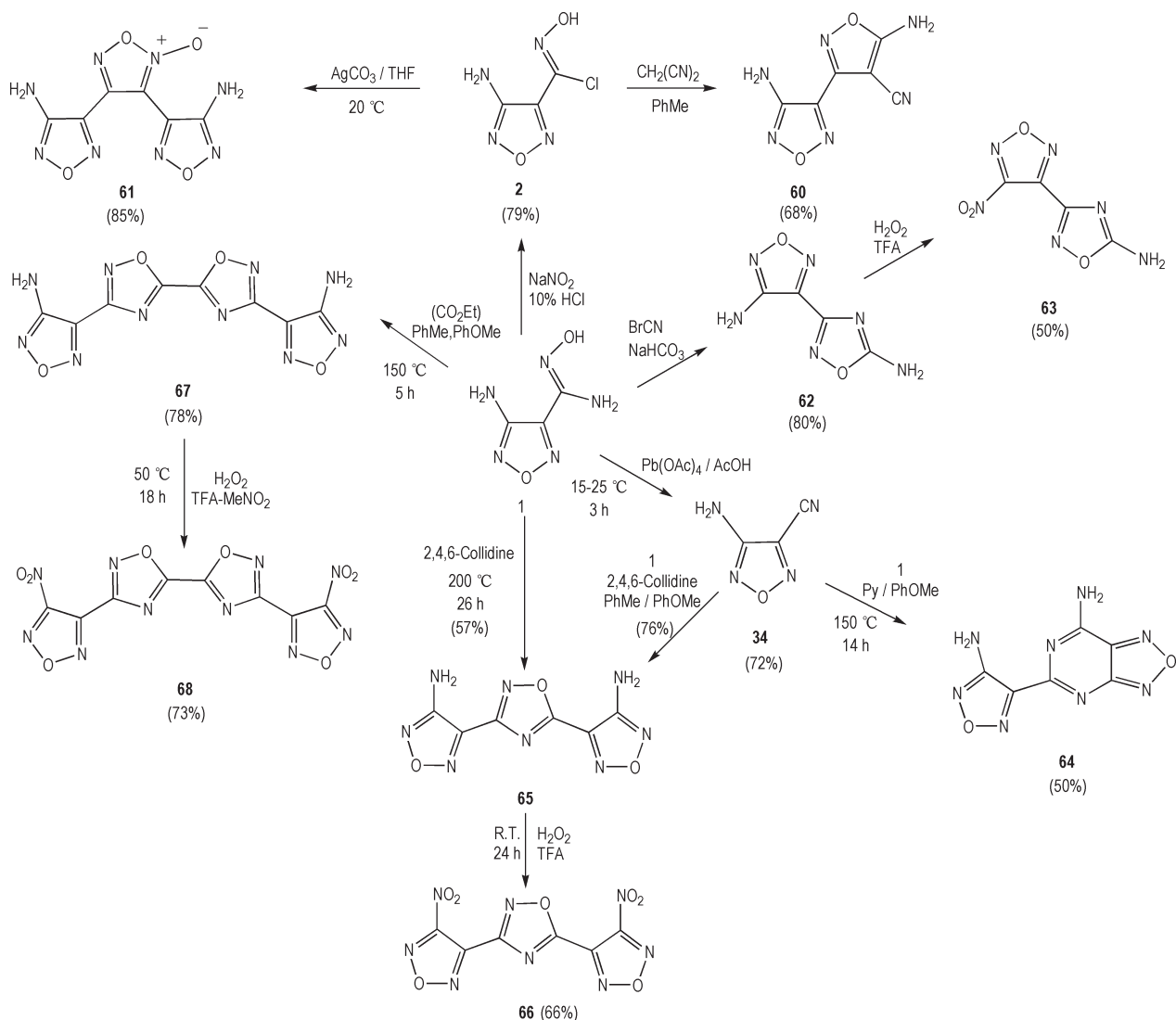
Pagoria 等^[43] 同样由化合物 1 作为起始原料设计合成了多个噁二唑联环化合物, 随后将氨基氧化成硝基, 提高相应产物的能量水平。化合物 1 在 10% HCl 的环境下经过 NaNO₂ 处理, 通过重氮化反应, 生成相应的氯脒结构化合物 2。该化合物也可作为一种含能中间体进行衍生化, 其与丙二腈在甲苯中加热回流数小时, 可关环生成化合物 60。将化合物 2 和 AgCO₃ 混合反应可得到化合物 61, 产率达 85% 以上。化合物 1 和 BrCN 反应生成环化产物 62, 继续用三氟乙酸和 70% H₂O₂ 溶液体系氧化氨基得到化合物 63, 但 1,2,4-噁二唑上的氨基比较稳定不易被氧化。以 Pb(OAc)₄ 为氧化剂, 可以把化合物 1 氧化为氨基氨基咪唑 34, 在吡啶的存在下和化合物 1 缩合生成咪唑联咪唑并咪唑结构的化合物 64, 反应过程伴随化合物 65 的生成。在 2,4,6-三甲基吡啶中化合物 1 和 34 在 150 °C 温度下反应生成 65, 产率为 76%。另外在 2,4,6-三甲基吡啶中,



Scheme 14 Synthetic route of compounds 54 to 59^[41-42]

用 PbO_2 作为催化剂,高温下化合物**1**可以直接反应生成获得**65**,随即用 H_2O_2 和三氟乙酸氧化氨基可得到硝基化合物**66**。化合物**1**和草酸乙二酯缩合可得到四联环**67**。**67**在热三氟乙酸和硝基甲烷混合液中具有足够的溶解度,可以被氧化为化合物**68**(Scheme 15)。该项研究围绕化合物**1**进行了一系列的衍生化反应,构建了丰富多样的含能有机骨架,对呋咱联环化合物研究具有重要的参考价值。在这些产物中,化合物**66**有着 $1.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的密度和 $687 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的生成焓,**68**的密度最高,为 $1.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,生成焓为 $891 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。另外可以看到1,2,4-噁二唑环固有的3,5-取代在成环后排列存在共面排列的可能,有助于实现更好的晶体堆积,并且C—C单键连接稳定性好。因此通过C—C单键连接噁二唑环设计高性能的含能分子是切实可行的思路。

在分子中组合几个相同或者不同的杂环,对平衡高能化合物性能和感度是有效的,因此多元联环化合物越来越得到关注^[44]。杨红伟等^[45]基于化合物**67**开展了相关衍生化研究。**67**与100%硝酸反应得到硝基化合物**69**。**67**与三硝基乙醇反应得到三硝基乙基衍生物**70**。随后用100%硝酸和乙酸酐处理,可进一步得到N-硝化的三硝基乙基氨基产物**71**,合成路线见Scheme 16。3种含能分子爆速均超过了 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,密度均超过 $1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。其中硝基化合物**69**撞击感度16 J,摩擦感度240 N,而N-硝化的三硝基乙基氨基产物**71**爆速达到了 $9550 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,同时其摩擦感度为120 N,均表现出优异的爆轰性能和安全性能。将化合物**57**与**70**对比,化合物**70**在密度和爆轰性能上得到有效提升,体现出多元联环化合物的优势。



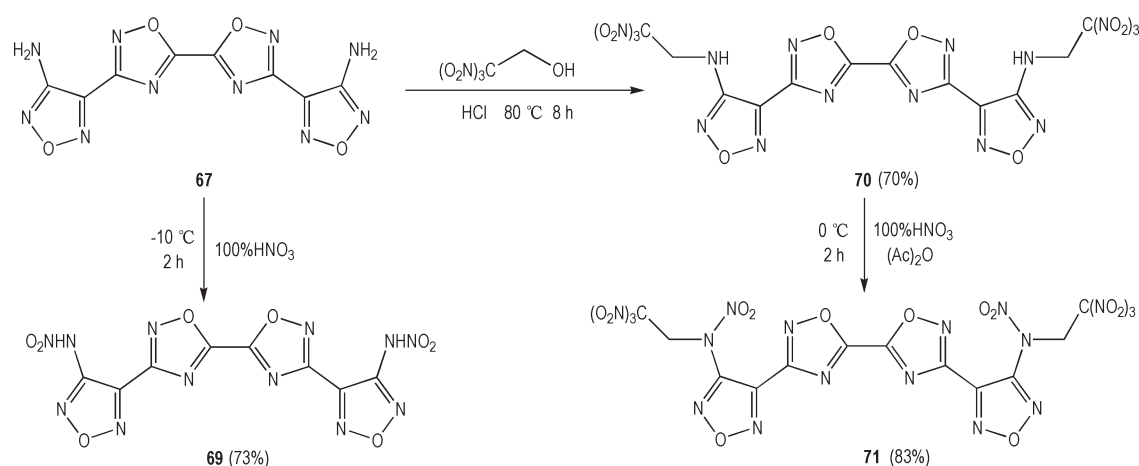
Scheme 15 Synthetic route of compounds **60** to **68**^[43]

表3 化合物50~68的物理化学性质和能量特性

Table 3 Physicochemical and energetic properties of compounds 50–68

Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
50	1.68	7493 ^e	20.4 ^e	246	40	360	185.3	[40]
51	1.77	8227 ^e	28.0 ^e	132	15	120	238.2	[40]
52	1.72	8381 ^e	27.9 ^e	237	25	240	342.2	[40]
54	1.66	7471 ^j	20.99 ^j	183	20	160	651.3	[41]
55	1.75	8290 ^j	28.58 ^j	158	20	360	705.2	[41]
57	1.71	8118 ^e	27.7 ^e	200	>60	>360	295.1	[42]
58	1.78	8602 ^e	32.8 ^e	172	-	-	412.7	[42]
59	1.65	7810 ^e	24.1 ^e	159	37.8	360	355.8	[42]
63	1.74	-	-	289	-	-	-	[43]
66	1.91	-	-	261	-	-	687	[43]
68	1.94	-	-	295	-	-	891	[43]

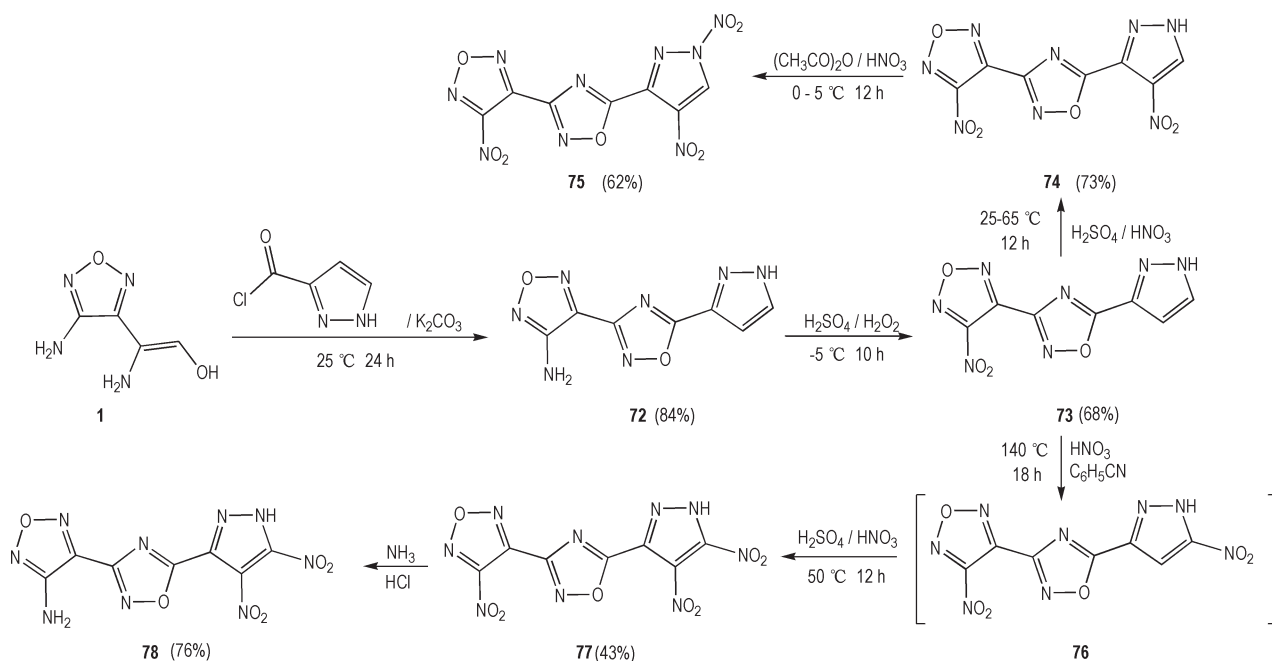
Note: ρ is experimental density. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01), the 'j' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.05). p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. '-' means no data in this literature. TNT is 2, 4, 6-Trinitrotoluene. RDX is 1, 3, 5-Trinitro-1, 3, 5-triazacyclohexane. HMX is 1, 3, 5, 7-Tetranitro-1, 3, 5, 7-tetraazacyclooctane.

Scheme 16 Synthetic route of compounds 69 to 71^[45]

程广斌等^[46]设计合成了含有咪唑环等3种不同杂环骨架的三联环化合物,通过提供更大的共轭体系,提升分子稳定性。如 Scheme 17 所示,化合物 1 在 K_2CO_3 的碱性条件下,与相应的酰氯环化并经过 30% H_2O_2 氧化,得到化合物 73。随后,通过 2 种不同的合成策略分别将 C-硝基和 N-硝基引入化合物 73 的吡唑环,得到 C-硝基和 N-硝基官能化产物 75 和完全 C-硝基官能化 77。在化合物 75 的合成中,首先与 98% H_2SO_4 和发烟硝酸反应生成中间体 74,然后用发烟硝酸/乙酸酐体系进行 N-硝化得到 75。而中间体 76 是通过化合物 73 的 N-硝化,随后在苯甲腈中热重排得到,最后通过硝磺混酸进行进一步的 C-硝化得到化合

物 77。最后化合物 77 和氨水发生亲核取代得到化合物 78。化合物 77 的爆速爆压分别为 $9094 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 36.67 GPa ,而其撞击感度和摩擦感度分别为 300 N 和 24 J,此外,其热分解温度为 $265 ^\circ\text{C}$,展现出了优秀的综合性能。另有化合物 74 的热分解温度达到了 $272 ^\circ\text{C}$,撞击感度和摩擦感度分别 35 J 和 $>360 \text{ N}$ 。因此,此类三联环化合物是有潜力的高能低感含能材料。

硝氨基可以增加密度,改善氧平衡,从而提高爆轰性能,有助于更好地发挥出咪唑环高能结构单元的作用。此外,三唑环同样是作为开发具有优异性能特征的高能量密度材料的富氮杂环,被人们广泛研究。基

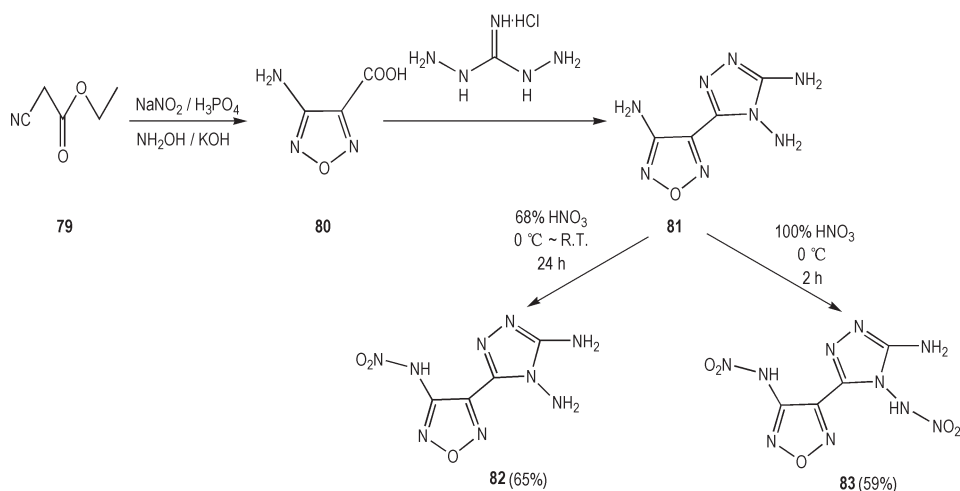


Scheme 17 Synthetic route of compounds **73** to **78**^[46]

于这些优势,陆明等^[47]设计了基于呔唑环和三唑环的C—C直连型含能分子。该分子合成路线简单,且具有高热稳定性和低机械感度。如Scheme 18所示,将氰基乙酸酯(**79**)和亚硝酸钠混合,低温反应完成后调节pH即可得到3-氨基-4-羧基呔唑(**80**)。将五氧化二磷加入磷酸加热作为预热溶液,将化合物**80**和二氨基胍单盐酸盐分别加入预热的溶液中,完全反应后,经过冷却、碱化、过滤即可得到3-氨基-4-(4,5-二氨基-1,2,4-三唑-3-基)-呔唑(**81**)。随后用浓HNO₃硝化得到单硝氨基官能化的化合物**82**。使用100% HNO₃硝化**81**则可得二硝氨基官能化的化合物**83**。化合物**83**与单硝氨基的**82**相比分解温度较低。尽管硝氨基通常被认为是机械刺激敏感的基团,但化合物**83**的撞击感

度和摩擦感度较好,撞击感度18 J,摩擦感度为220 N。另外硝氨基的存在增加了密度和氧平衡。**83**比**82**多1个硝氨基,使其具有更高的爆速、爆压。此项研究结果表明,呔唑联三唑型含能分子拥有良好的感度和爆轰性能,这为探索开发高能不敏感含能材料提供了思路。

Shreeve等^[48]同时将硝氨基和三硝基乙基引入呔唑联环化合物结构中,如Scheme 19所示,首先通过缩合环化反应合成3-氨基-4-(5-氨基-1,2,4-三唑-3-基)呔唑(**85**),随后与100%硝酸反应,以90%的产率获得硝氨基化合物**86**。化合物**85**经H₂O₂和H₂SO₄体系氧化可得到3-硝基-4-(5-硝基-1,2,4-三唑-3-基)呔唑(**87**)。在呔唑联三唑的体系中引入三硝



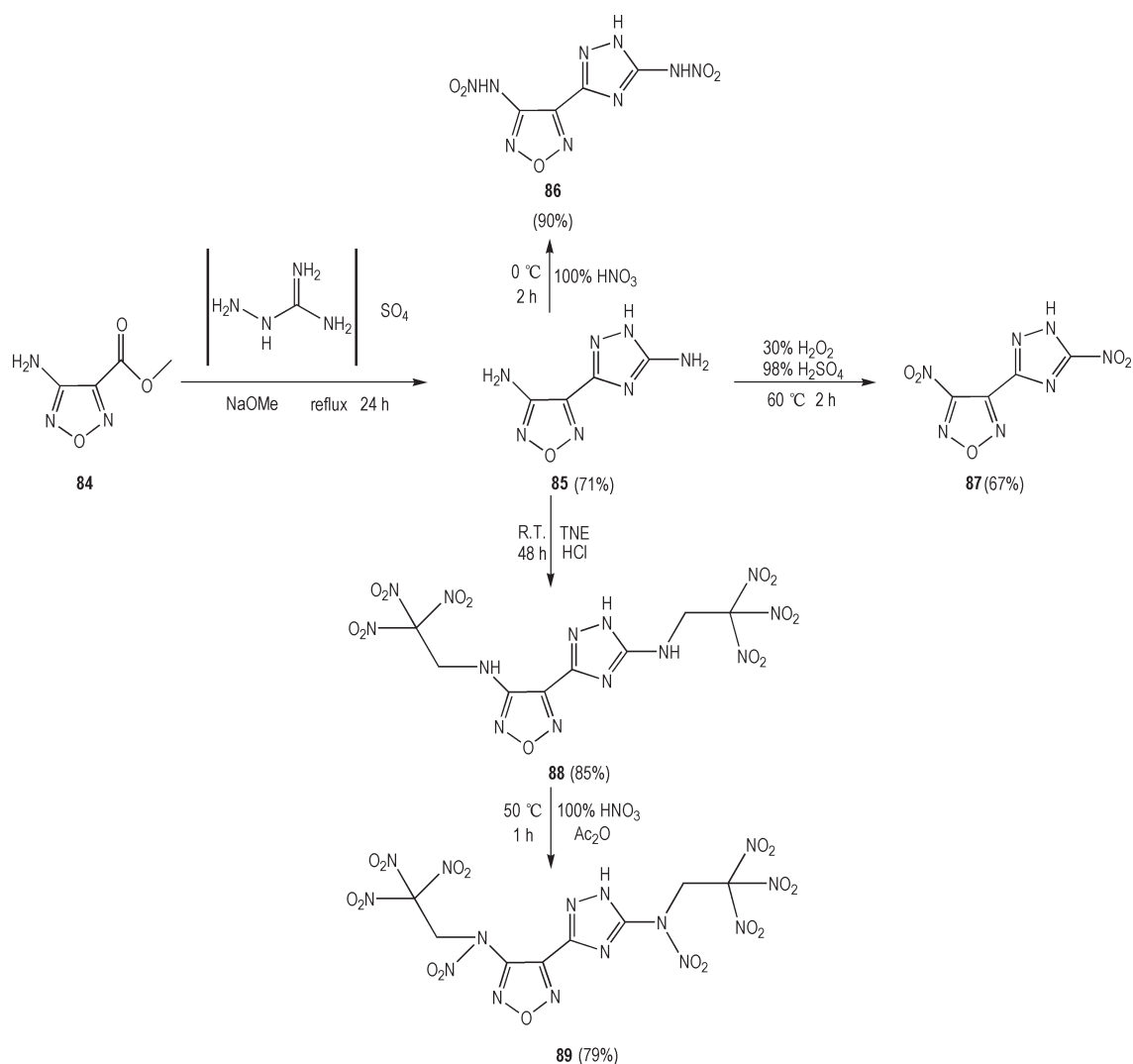
Scheme 18 Synthetic route of compounds **82** and **83**^[47]

表 4 化合物 69~83 的物理化学性质和能量特性

Table 4 Physicochemical and energetic properties of compounds 69–83

Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
69	1.92	9185 ^e	37.5 ^e	100	16	240	-	[45]
70	1.90	9062 ^e	37.2 ^e	187	-	-	-	[45]
71	1.93	9550 ^e	41.9 ^e	151	4.5	120	-	[45]
74	1.84	8665 ^e	32.4 ^e	272	35	>360	648.0	[46]
75	1.85	9067 ^e	36.3 ^e	172	18	200	773.0	[46]
77	1.87	9094 ^e	36.6 ^e	265	24	300	707.0	[46]
78	1.84	8609 ^e	32.2 ^e	215	28	320	636.0	[46]
82	1.77	8331 ^k	30.5 ^k	245	36	>360	738.9	[47]
83	1.80	8786 ^k	33.3 ^k	163	18	220	710.1	[47]

Note: ρ is experimental density. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01), the 'k' means it was calculated by literature. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. '-' means no data in this literature. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.

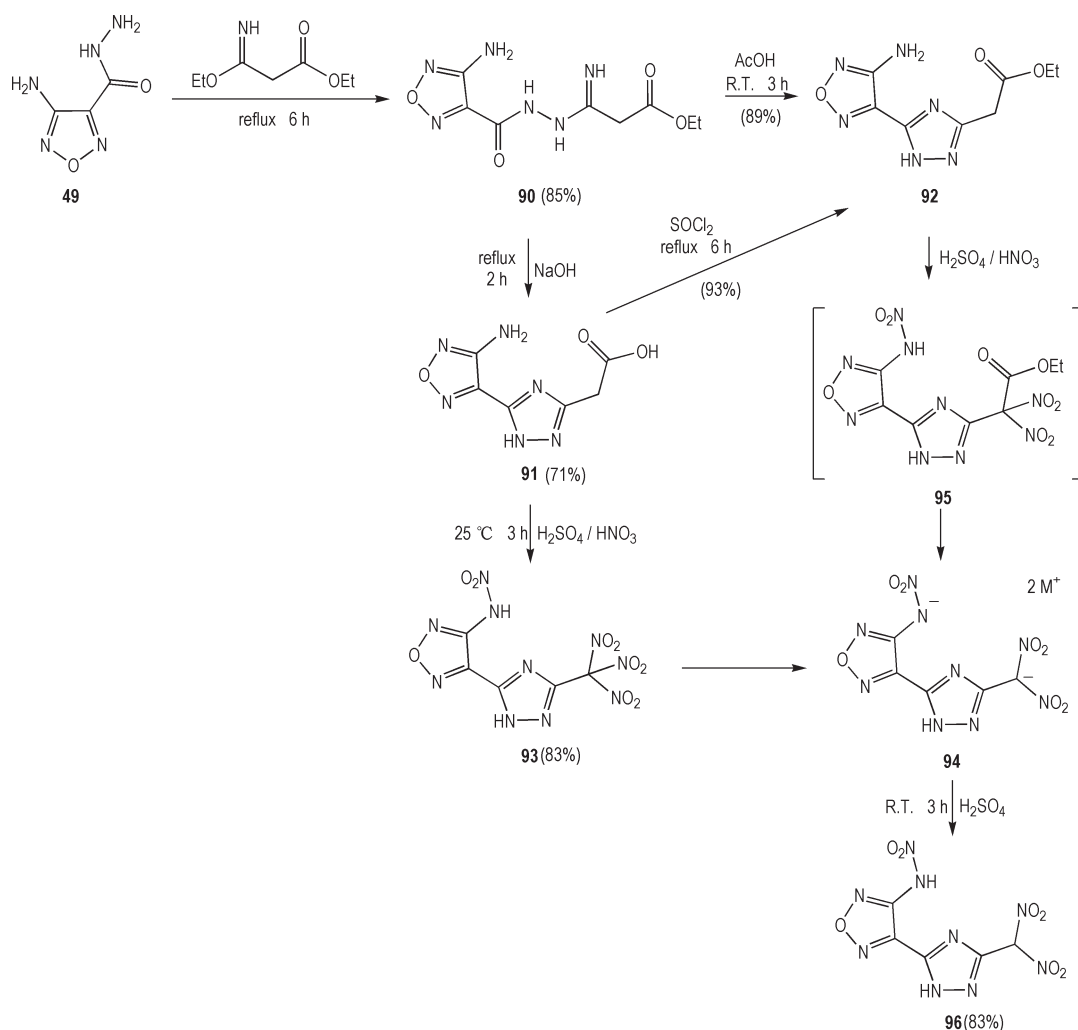
Scheme 19 Synthetic route of compounds 86 to 89^[48]

基乙基可进一步提高爆轰性能。化合物 **85** 和三硝基乙醇在室温下反应可得到 *N,N'*-双(三硝基乙基)-3,5'-二氨基-4-(1,2,4-三唑-3-基)呋咱(**88**)。使用 100% 硝酸和乙酸酐的混合物作为硝化试剂进行仲胺硝化反应,可得到 *N,N'*-双(三硝基乙基)-3,5'-二硝基-4-(1,2,4-三唑-3-基)呋咱(**89**)。由于分子中含有多个硝基,化合物 **89** 的分解温度低,仅为 91.82 °C,爆速达到 9355 m·s⁻¹,爆压为 40.1 GPa,展现出较好的爆轰性能。化合物 **87** 表现出相对较低的感度,其撞击感度 23 J,摩擦感度为 300 N。总的来说,含能化合物 **87**、**88** 和 **89** 都表现出高密度以及优异的爆轰特性。其中化合物 **87** 综合性能较优,有作为高能量密度炸药的潜力。

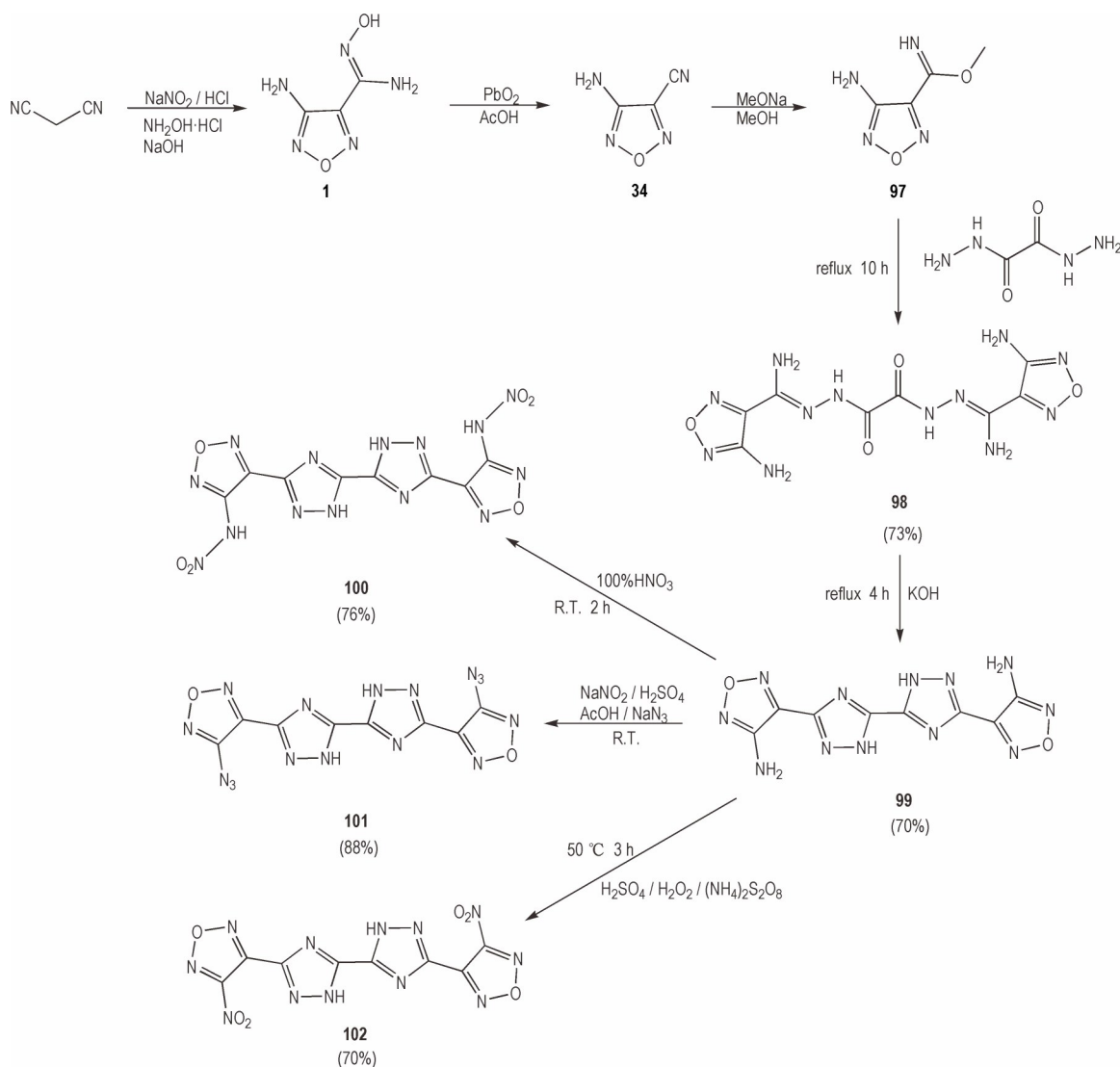
杨红伟等^[49]通过引入偕二硝基和三硝基甲基,设计合成了多硝基功能化的呋咱联三唑型含能材料。如 Scheme 20 所示,采用 3-碳酰肼-4-氨基呋咱(**49**)和 3-乙氧基-3-亚氨基丙酸酯反应生成化合物 **90**,并以此

为基础,构建呋咱联三唑骨架,其分别与 NaOH 溶液和冰醋酸反应,得到化合物 **91** 和 **92**,同时化合物 **92** 也可通过化合物 **91** 酯化获得。化合物 **91** 经过硝硫混酸作用得到硝氨基和三硝基甲基修饰的含能化合物 **93**,与碱反应得到含能盐 **94**。而化合物 **92** 在同等条件下得到不稳定中间体 **95**,随即经过碱处理同样得到其含能盐 **94**。最后经过酸化得到中性分子,即硝氨基和偕二硝基修饰的化合物 **96**。实验结果表明,由于硝氨基的引入,化合物 **93** 和 **96** 热稳定性不够好,但有优异的爆轰性能,其中化合物 **93** 爆速达到了 9278 m·s⁻¹,爆压为 39 GPa,撞击感度 4.4 J,摩擦感度 60 N,可作为备选分子进一步评估其起爆能力,考察其作为起爆药的潜力。

程广斌等^[50]对含呋咱环的四环体系进行了合成研究,所合成得到的含能化合物展现出较好的综合性能。合成路线为 Scheme 21,以丙二腈为原料,经三步得到中间体 3-碳酰肼-4-氨基呋咱(**97**),其与乙二酰肼加



Scheme 20 Synthetic route of compounds **93** and **96**^[49]



Scheme 21 Synthetic route of compounds **99** to **102**^[50]

热回流反应得到化合物 **98**, 随后与 KOH 脱水缩合构建三唑环得到四环体系化合物 **99**。最后经过硝化, 取代以及氧化反应得到化合物 **99** 的硝氨基 (**100**), 叠氮基 (**101**) 以及硝基 (**102**) 官能化产物。实验结果表明, 化合物 **100** 在 3 个官能化产物中密度最高达到了 $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速为 $9083 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 36.3 GPa , 有着良好的爆轰性能, 而在机械感度上也表现出低灵敏度, 撞击感度和摩擦感度分别为 15.5 J 和 240 N 。化合物 **101** 和化合物 **102** 爆轰性能和机械感度虽不及化合物 **100**, 但化合物 **101** 生成焓达到了 $1567.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 化合物 **102** 分解温度较高为 $298 \text{ }^\circ\text{C}$, 可见该四联环型含能分子具有作为高能低感炸药的潜力。

四唑环氮含量达 80%, 是能够稳定存在的高含氮量结构单元之一。引入四唑环有利于提升能量水平, 2008 年 Shreeve 等^[51]首次合成了 4-氨基-3-(5-四唑)

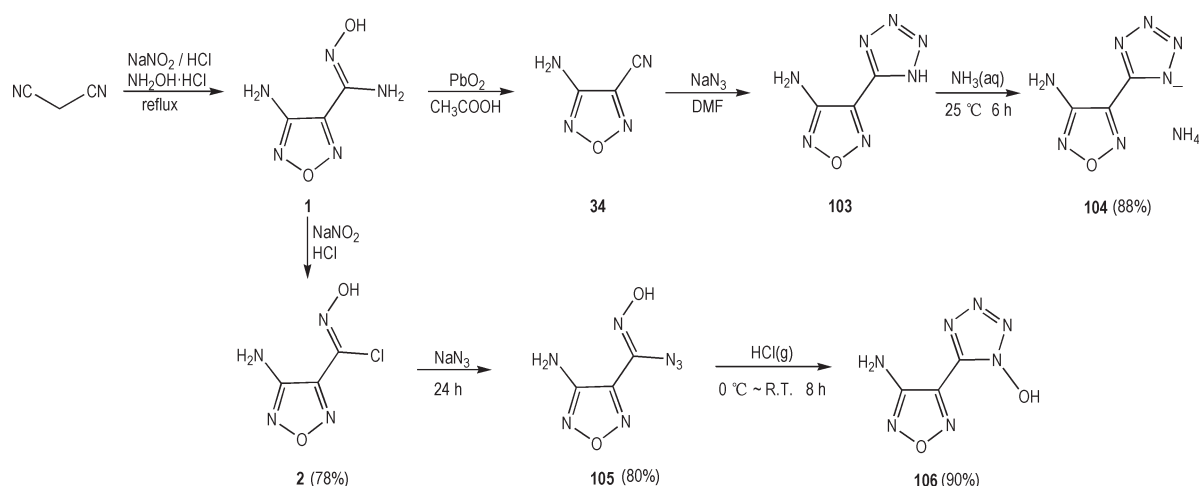
咪唑 (HAFT) (**103**), 其合成分为三步, 如 Scheme 22 所示, 由丙二腈、亚硝酸钠和盐酸羟胺反应得到氨肟化合物 **1**, 随后经过 PbO₂ 氧化, 与 NaN₃ 完成 [3+2] 环加成反应得到 HAFT, 并在此基础上合成含能盐, 其中其铵盐 (**104**) 分解温度达到 $289 \text{ }^\circ\text{C}$, 有着良好的爆轰性能, 其爆速为 $8075 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 22.9 GPa 。随后 2015 年, Shreeve 等^[52]在此基础上对 5-(4-氨基-咪唑-3-基)-1-羟基四唑 (**106**) 进行研究, 如 Scheme 22 所示, 将化合物 **1** 在酸性条件下和亚硝酸钠反应得到其氯肟化合物 **2**, 在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 下和 NaN₃ 反应得到化合物 **105**, 最后 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 下在乙醚中通入气态 HCl 反应得到目标化合物 **106**。该化合物综合性能良好, 计算爆速达到 $8601 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 30.0 GPa , 机械感度达到低感水平, 测试结果显示撞击感度为 37 J , 摩擦感度大于 360 N , 作为高能低感含能材料具备应用前景。

表5 化合物85~102的物理化学性质和能量特性

Table 5 Physicochemical and energetic properties of compounds 85–102

Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
85	1.59	6846 ^e	19.3 ^e	302	>40	>360	404.0	[48]
87	1.86	9152 ^e	37.1 ^e	191	23	300	499.9	[48]
88	1.90	9087 ^e	38.1 ^e	168	8	220	451.4	[48]
89	1.93	9355 ^e	40.1 ^e	91	3	120	649.0	[48]
93	1.89	9278 ^e	39.0 ^e	67	4.4	60	549.4	[49]
96	1.85	9005 ^e	36.3 ^e	91	8.7	100	537.4	[49]
100	1.94	9083 ^e	36.3 ^e	112	15.5	240	986.6	[50]
101	1.84	8642 ^e	30.4 ^e	179	22	240	1567.9	[50]
102	1.87	8784 ^e	33.1 ^e	298	17.4	360	948.3	[50]

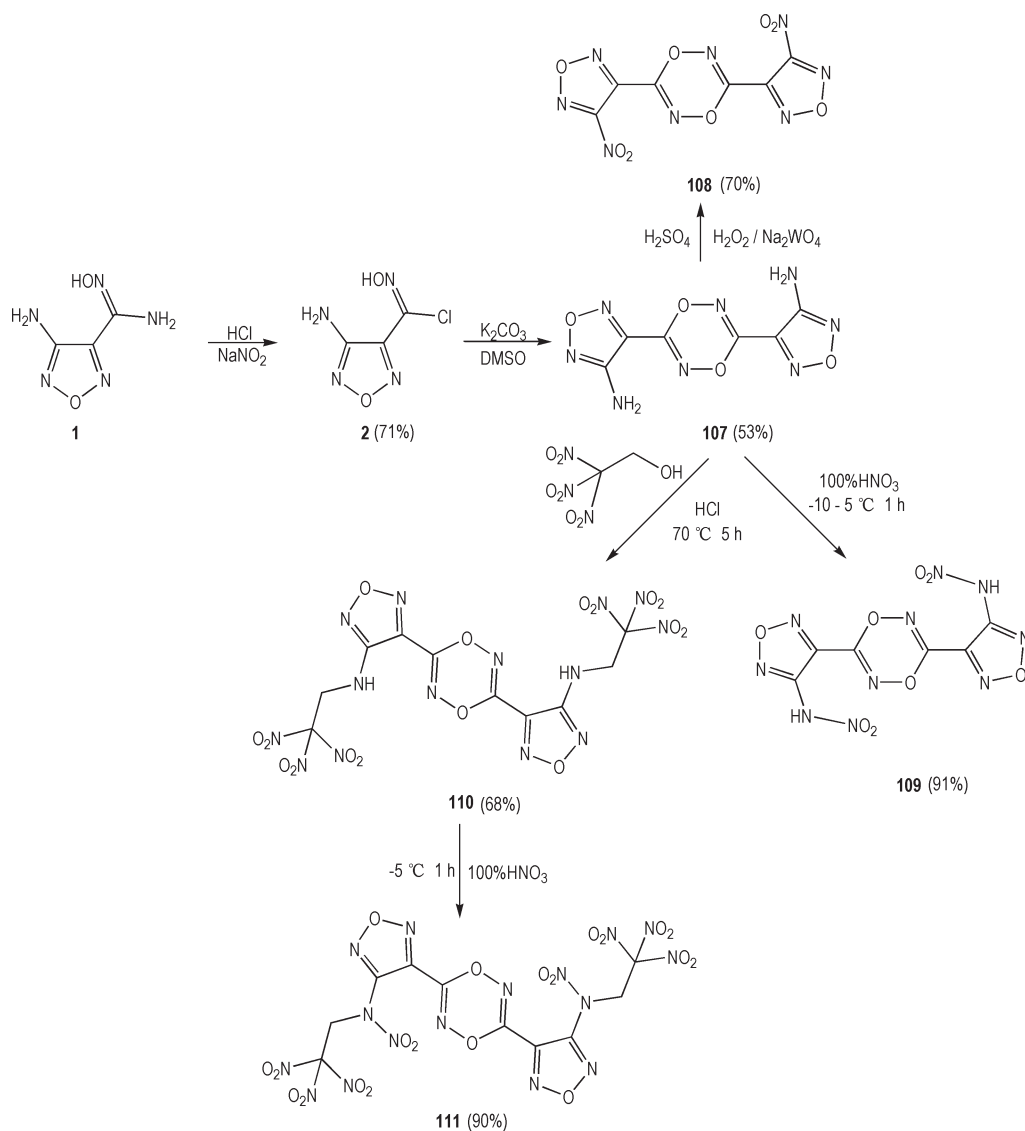
Note: ρ is experimental density. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01). p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.

Scheme 22 Synthetic route of compounds 104 and 106^[51-52]

1, 4, 2, 5-二噁二嗪环氧含量高达37.2%,生成焓为188.2 kJ·mol⁻¹,其作为含能化合物结构单元报道较少。2011年,Leonard等^[53]以氨基结构的化合物1为原料,在酸性条件下加入亚硝酸钠重氮化反应,得到其重氮结构化合物2,随后在碱性环境中去质子,二聚得到107,最后在硫酸中,90%过氧化氢和钨酸钠的强氧化条件下,将氨基氧化为硝基得到108(Scheme 23),其密度为1.87 g·cm⁻³,爆速为9040 m·s⁻¹,爆压为37.7 GPa。杨红伟等^[54]在此基础上对107进行衍生,分别采用100%硝酸和三硝基乙醇得到化合物109和化合物110,其中化合物110在100%硝酸作用下得到硝氨基官能化合物111。实验结果和计算结果表明,3种化合物都表现出良好的综合性能,密度均超过了1.9 g·cm⁻³,爆速均超过9000 m·s⁻¹,其中化合物111密度最高为

1.95 g·cm⁻³,生成焓为1194.2 kJ·mol⁻¹,爆速达到了9600 m·s⁻¹,爆压为42.8 GPa。研究表明1,4,2,5-二噁二嗪环具有较高的生成焓以及良好的氧平衡,是设计合成含能化合物较好的可选结构单元。

本节对C—C单键键合的呋喃类联环含能化合物的合成研究进行了综述,可知构建此类联环分子方法多样,普适性较好,产率高。此类化合物联环结构单元主要为1,2,4-噁二唑、1,3,4-噁二唑以及1,2,4-三唑等富氮杂环。通过增加环的个数以及引入含能官能团,可对含能化合物的密度,生成焓以及氧平衡等进行有效调控,从而表现出较好的能量水平。但在这些化合物中,因其C—C单键的连接方式,使杂环氮原子上可能存在活泼质子,或影响其应用,但通过衍生化可有效消除活泼氢,并对此类联环化合物的性能进行进一步



Scheme 23 Synthetic route of compounds **108** to **111** ^[53-54]

表 6 化合物 **104~111** 的物理化学性质和能量特性

Table 6 Physicochemical and energetic properties of compounds **104-111**

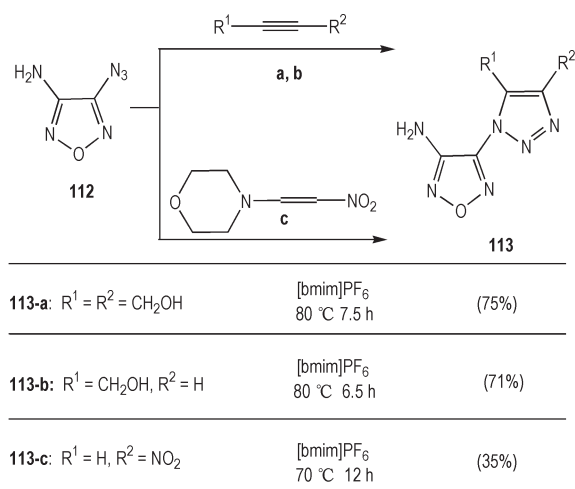
Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
104	1.62	8075 ^l	22.9 ^l	289	-	-	411.5	[51]
106	1.79	8601 ^e	30.0 ^e	-	37	>360	441.3	[52]
108	1.87	9040 ^m	37.7 ^m	-	2.2	116	-	[53]
109	1.93	9109 ^e	38.3 ^e	106	4.5	100	848.4	[54]
110	1.94	9156 ^e	38.9 ^e	203	16.3	240	719.7	[54]
111	1.95	9600 ^e	42.8 ^e	119	3.5	100	1194.2	[54]

Note: ρ is experimental density. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01), the 'l' means it was calculated by Chapman - Jouget thermodynamic detonation theory, the 'm' means it was calculated by Cheetah thermodynamic code. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. '-' means no data in this literature. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.

步的调控。

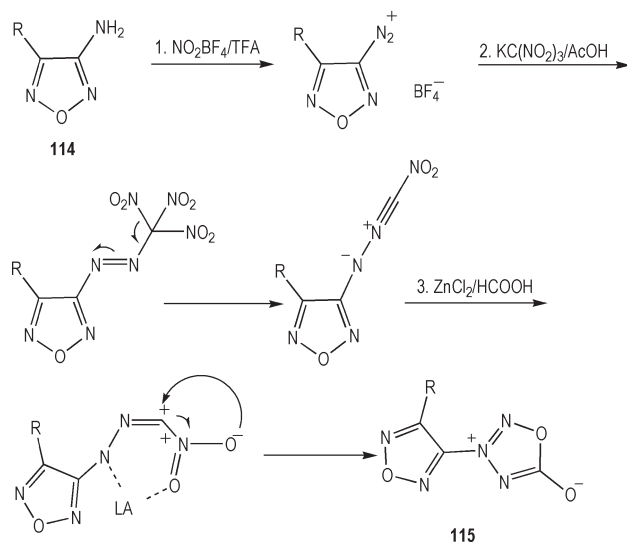
2.2 C—N键含能化合物

通常可由环加成反应构建C—N键直连的基于呔咱的杂环^[55]。Makhova等^[56]在2002年提出由离子液体参与合成呔咱联三唑化合物。如Scheme 24所示,亲偶极体丁炔二醇(a)、炔丙醇(b)和1-吗啉基-2-硝基乙烯(c)在离子液体[bmim][PF₆]促进作用下和3-氨基-4-叠氮基呔咱(112)发生反应,得到相应的C—N直连化合物(113a-c)。此外研究表明,离子液体成功地被用作反应介质,实现1,3-偶极环加成反应,与标准有机溶剂中的类似反应相比,其反应的速率和区域选择性得到明显提升。所得化合物113a-c,骨架包含呔咱环和1,2,3-三唑环结构,是构筑出色含能化合物的新型骨架。对其进行衍生化,或可获得性能良好的含能化合物,此类骨架值得进一步探索。



Scheme 24 Synthetic route of 1-aryl(hetaryl)-1,2,3-triazoles^[56]

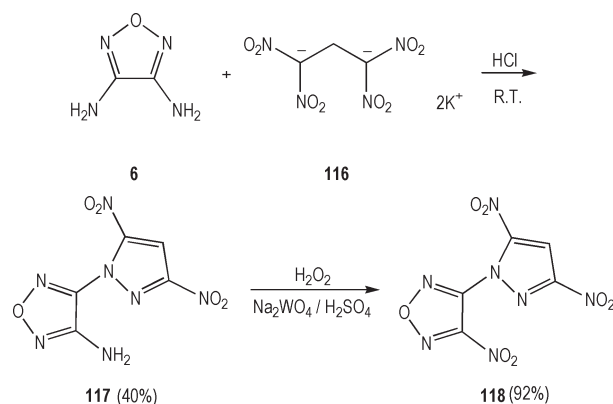
斯德酮(Sydnone)是一种具有介离子结构的五元杂环化合物,Fershtat等^[57]报道了一锅法制备由呔咱环C—N直连氮杂斯德酮,其构建策略涵盖胺的重氮化、偶氮偶联、消除、双重排,该方法具有良好的产率,具有官能团耐受性。其合成方法如Scheme 25所示,底物选用带有不同芳香族取代基的氨基呔咱和炔丙基氧基氨基呔咱(114),首先在酸性介质中用NaNO₂对底物重氮化,生成重氮四氟硼酸盐,然后与KC(NO₂)₃偶氮偶合,其生成的中间体相当不稳定,解离消除后得到腈亚胺结构,其与路易斯酸配位形成螯合物,最后经过重排和环化得到目标骨架(115)。该方法为氮氧杂环化合物合成提供了一种新方法,此类呔咱-氮杂斯德酮骨架可能在多环含能化合物的设计合成中具有潜力。



Scheme 25 Synthetic route of furazan-Azasydnone^[57]

与C—C直连相比,由C—N直连杂环被认为具有更高生成焓^[58-59]。杨军等^[60]构建了呔咱环C—N直连吡唑环化合物,并对其性能进行测试与分析。合成路线如Scheme 26所示,在酸性条件下1,1,3,3-四硝基丙烷-1,3-二化钾(116)互变异构,DAF(6)亲核进攻,经过消除、环化和脱水得到N-取代的3,4-二硝基吡唑(117),随后85% H₂O₂和Na₂WO₄进一步氧化氨基以提高爆轰性能得到化合物118。实验和计算结果表明化合物118具有良好爆轰性能,爆速为8592 m·s⁻¹,爆压为32.9 GPa,同时摩擦感度为240 N,为设计高能低感含能化合物提供思路。

显而易见的是,受闭环难度的影响,搭建由C—N单键键合形成基于呔咱的联环骨架显得尤为困难,因此含能化合物数量也较少。所综述的骨架构建方法(Scheme 24和Scheme 25)值得被进一步拓展与应用。另一方面也说明此类联环化合物的合成还有大量工作值得进一步研究。



Scheme 26 Synthetic route of compounds 117 and 118^[60]

表7 化合物117、118的物理化学性质和能量特性

Table 7 Physicochemical and energetic properties of compounds 117 and 118

Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
117	1.77 ^c	8071 ⁿ	28.6 ⁿ	245	13	252	424.7	[60]
118	1.81 ^c	8592 ⁿ	32.9 ⁿ	225	10	240	469.8	[60]

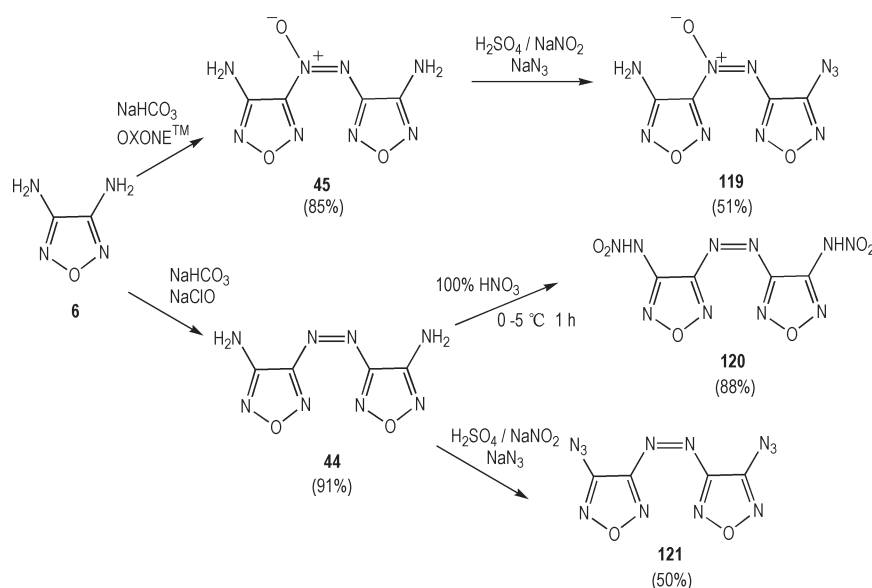
Note: ρ is experimental density, the 'c' means it was measured by single-crystal X-ray diffraction. D is detonation velocity, the 'n' means it was calculated by Kamlet-Jacobs formulations. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.

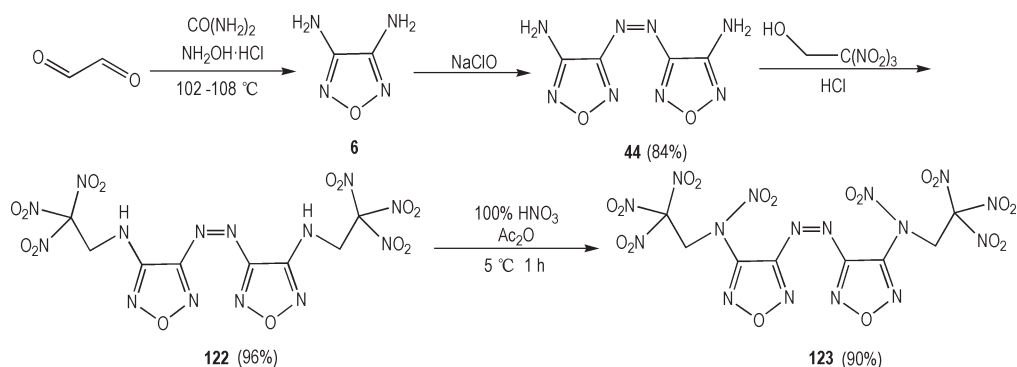
2.3 N=N桥联含能化合物

偶氮桥联呋唑是指2个或多个呋唑环通过偶氮桥联反应形成的偶氮化合物。偶氮呋唑化合物会因N=N桥联而提升其氮含量,有利于提高化合物生成焓和密度,偶氮基的共轭结构同时还会增加分子稳定性,芳香性增大,对化合物的热稳定性和感度有着积极的影响。因此将偶氮基与呋唑环相结合,获得高密度、高氮含量、氧平衡好、高生成焓的化合物成为可能。3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑(DAAzF)(44)作为呋唑类N=N桥联含能化合物,是经典的低感含能化合物,不断有研究改变生产条件以提高其产率^[61]。杨红伟等^[62]以DAF(6)为原料,合成了多种偶氮桥联二呋唑化合物,Scheme 27为合成路线。在NaHCO₃溶液中加入DAF,通过滴加次氯酸钠反应生成DAAzF。而DAF与过硫酸氢钾复合盐反应则得到的是3,3'-二氨基-4,4'-氧化偶氮呋唑(DAAF)(45)。45经重氮化和叠氮负离子取代反应可生成3-氨基-3'-叠氮基-4,

4'-氧化偶氮呋唑(AAAF)(119)。经类似反应可将DAAzF转化为3,3'-二叠氮基-4,4'-偶氮呋唑(DADAF)(121),而3,3'-二硝胺基-4,4'-偶氮呋唑(DNAAF)(120)则是采取100% HNO₃对DAAzF进行硝化反应得到。此研究中所有含能化合物的产率均为85%以上,DAAzF的产率最高,达到91%。DAAzF在高能量密度材料中有着广泛的应用。

程广斌等^[63]对三硝基乙基取代的偶氮氨基呋唑进行了研究。合成路线如Scheme 28所示,通过次氯酸钠氧化DAF(6)得到DAAzF(44),再与三硝基乙醇反应引入三硝基乙基,得到N-N'-双(2,2,2-三硝基乙基)-3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑(122),最后通过硝酸和酸酐硝化以90%产率得到产物123。值得注意的是化合物123氧平衡为0,爆轰性能计算结果表明,123爆速为9486 m·s⁻¹,爆压为40.8 GPa。化合物122的爆速达到8900 m·s⁻¹,爆压为35.4 GPa,爆轰性能与RDX相当,撞击感度7.4 J,摩擦感度111 N,表现

Scheme 27 Synthetic route of compounds 119 to 121^[62]



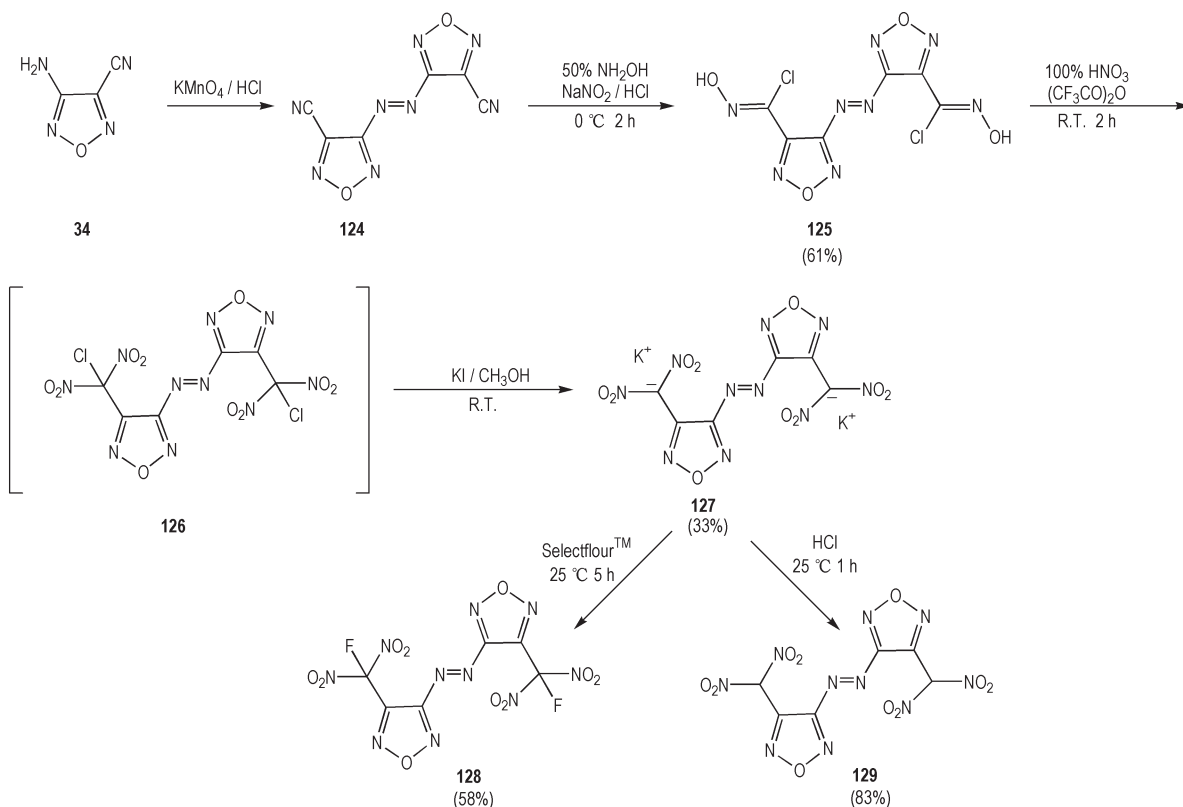
Scheme 28 Synthetic route of compounds **122** and **123**^[63]

好于化合物 **123**。此项工作为高性能含能材料提供了一种可靠的 N 功能化策略,为提高含能材料能量水平提供了思路。

引入偕二硝基甲基也是改善含能化合物能量水平的有效方法。Shreeve 等^[64-65]将偕二硝基甲基引入呔唑骨架,并通过偶氮桥联呔唑环,设计合成了 4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呔唑(**129**)。如 Scheme 29 所示,由 3-氨基-4-氰基呔唑(**34**)氧化生成偶氮化合物 **124**。于羟胺水溶液反应得到氨基肟,然后经重氮化、氯代,得到相应双氯肟偶氮呔唑(**125**)。由 100% 硝酸和三氟乙酸酐(CF₃CO)₂O 的体系硝化得到中间体 **126**。随后将其溶解在甲醇中并用 KI 处理得到产物 **4**,

4'-双钾(二硝基甲基)-3,3'-偶氮呔唑(**127**)。**127**与 1-氯甲基-4-氟-1,4-重氮化二环 2.2.2 辛烷双(四氟硼酸)盐反应,可得到氟二硝基化合物 **128**。化合物 **127**经过盐酸酸化则生成化合物 **129**。化合物 **127**的密度最高,达到了 2.039 g·cm⁻³,热分解温度为 229 °C。相比化合物 **127**,化合物 **128**、**129**的爆速、爆压都得到了提升,尤其是 **129**的爆速为 8936 m·s⁻¹,爆压为 34.6 GPa。由此可见偕二硝基是性能优异含能材料的有效结构单元。

中物院化工材料研究所屈延阳等^[66]通过简单有效的路线合成了多个偶氮呔唑化合物,该研究也证实了呔唑是高能量密度材料的重要组成部分。如 Scheme 30 和 Scheme 31 所示,以丙二腈为原料,合成



Scheme 29 Synthetic route of compounds **127** to **129**^[64-65]

表 8 化合物 122~129 的物理化学性质和能量特性

Table 8 Physicochemical and energetic properties of compounds 122 to 129

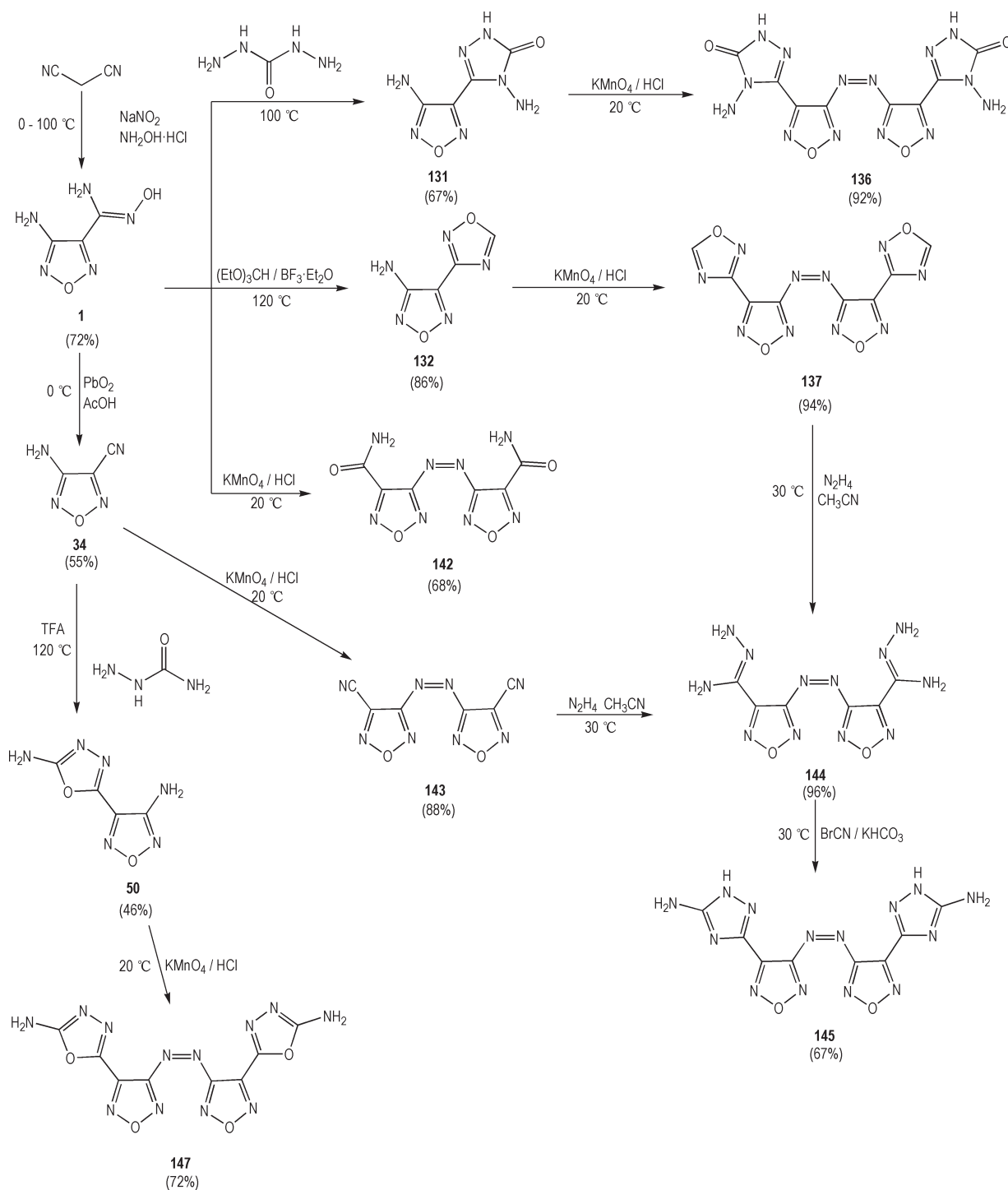
Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
122	1.82	8900 ⁿ	35.4 ⁿ	230	7.4	111	781.0	[63]
123	1.87	9486 ⁿ	40.8 ⁿ	159	3.5	70	1259.5	[63]
127	2.04	8138 ^e	30.1 ^e	229	2	20	110.1	[63]
128	1.87	8492 ^e	30.5 ^e	166	5	120	175.8	[65]
129	1.81	8936 ^e	34.6 ^e	140	2	40	526.2	[65]

Note: ρ is experimental density. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01), the 'n' means it was calculated by Kamlet-Jacobs formulations. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.

主要中间体 **1**, **34** 以及 **130**。首先中间体 **1** 与 1,3-二氨基脲、原甲酸三乙酯/三氟化硼乙醚、溴化氰、乙酸酐以及三氟乙酸酐在对应条件下反应,得到相应的咪唑环联氮氧杂环结构,其中化合物 **131**, **132**, **134** 和 **135** 在高锰酸钾作用下采用 20% HCl 可获得对应的偶氮化合物 **136** 和 **137** (Scheme 30) **140** 和 **141** (Scheme 31), 而化合物 **133** 则采用浓盐酸与高锰酸钾的条件 (Scheme 31)。此外偶氮化合物 **142** 由中间体 **1** 在稀盐酸环境中采用高锰酸钾氧化得到。中间体 3-氨基-4-氰基咪唑 (**34**) 同样可氧化氨基得到其偶氮化合物 (**143**), 随后与水合肼反应生成 3,3'-双(碳酰肼)-4,4'-偶氮-咪唑 (**144**), 其在碱性条件下与溴化氰反应构建三唑环形成咪唑三唑偶氮化合物 (**145**)。中间体 **34** 还可与氨基脲反应构建咪唑 1,3,4-噁二唑联环化合物 (**50**), 随即氧化得到偶氮化合物 (**147**) (Scheme 30)。中间体 **130** 则是分别与乙酸酐、亚硝酸钠和溴化氰反应得到相应的联环化合物 **148**, **103** 和 **85**, 如 Scheme 31 所示, 随后酸性高锰酸钾氧化氨基得到对应的偶氮化合物 **149**, **150** 和 **145**。所有偶氮化合物均展现出较高生成焓和分解温度, 其中化合物 **149** 分解温度最高达到了 350 °C。化合物 **139** 性能突出, 其分解温度为 317 °C, 生成焓达到 1038 kJ·mol⁻¹, 在密度方面则高达 2.12 g·cm⁻³, 同时爆速为 10114 m·s⁻¹, 爆压为 46.1 GPa, 机械感度良好。该项工作系统地合成了多个偶氮咪唑化合物, 对此类偶氮咪唑化合物的合成路线、性能评估以及应用价值有着参考意义。

硝氨基会使得化合物具有较好的爆轰性能, 但同时也使得化合物对外部机械刺激敏感度高, 限制了其实际应用。Shreeve 等^[67] 基于量子化学计算得出的咪唑功能化的 5-硝基亚氨基-1,2,4-三唑会在高爆轰性

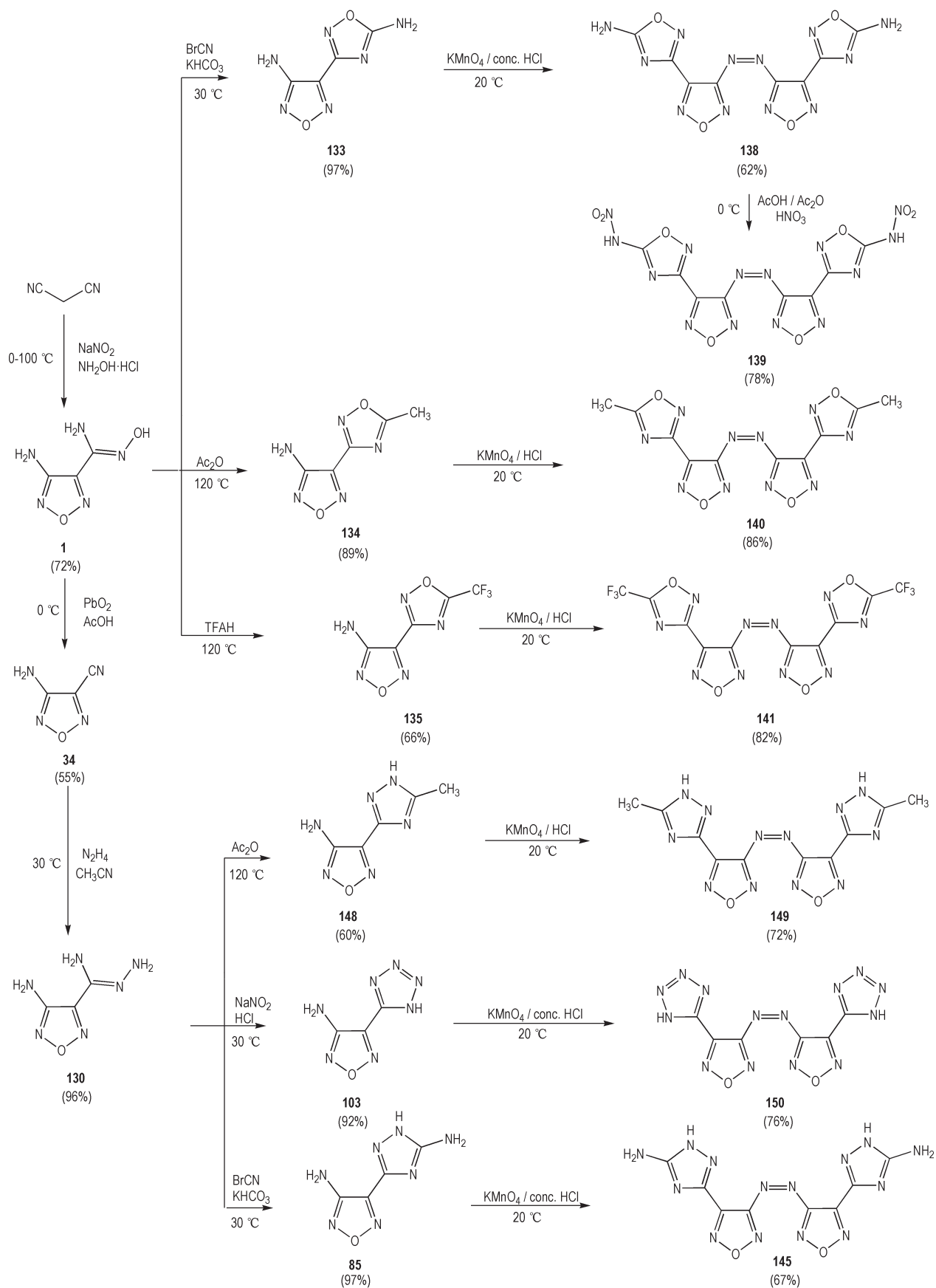
能和低灵敏度之间取得良好平衡这一结果, 对这一结构与硝氨基的结合进行合成与性能研究, 如 Scheme 32 所示。通常情况羰基化合物与氨基胍盐酸盐或羰基乙酰亚胺与溴化氰缩合生成 5-氨基-1,2,4-三唑, 随后通过 100% HNO₃ 硝化将氨基转化为硝氨基。而此研究采用 1-甲基-1-亚硝基-2-硝基胍与咪唑官能化的羧酸酰肼 (**49**) 缩合, 先后经 KOH 和 68% HNO₃ 处理以 82% 的产率得到 3-氨基-4-(5-硝基-1,2,4-三唑-3-基) 咪唑 (**151**)。偶氮衍生物 **152** 可通过化合物 **151** 在酸性高锰酸钾作用下的氧化偶联反应得到。此外, 先通过酸性高锰酸钾氧化得到相应的偶氮化合物二乙氧羰基偶氮咪唑 (**153**), 再与水合肼反应可得到二碳酰肼偶氮咪唑 (**154**), 最后参与 1-甲基-1-亚硝基-2-硝基胍缩合, 同样可得到偶氮衍生物 (**152**)。2 种合成路线产率相差不大。在路线 2 中采用 2-(4-氨基-咪唑-3-基) 乙酸甲酯 (**155**) 先进行氧化偶联反应得到偶氮化合物 **156**, 再与水合肼反应, 最后与 1-甲基-1-亚硝基-2-硝基胍缩合得到偶氮衍生物 **157**, 产率达到 82%。而先缩合得到化合物 **158**, 后氧化得到产物 **157** 的路线产率为 59%。氨基官能化的化合物 **151** 和 **158** 具有相对较高的分解温度, 化合物 **158** 密度较低为 1.695 g·cm⁻³。 **152** 的生成焓达到了 1274.4 kJ·mol⁻¹, 远远超过了 TNT、RDX 以及 HMX。所有化合物的撞击感度皆低于 TNT, 此外它们的摩擦感度均高于 250 N。化合物 **152** 的计算爆速、爆压与 RDX 相当, 但化合物中 **152** 和 **157** 的机械感度相较化合物 **151** 和 **158** 较差。充分利用咪唑和唑类结构的优势, 基于咪唑类官能化 5-硝基亚氨基-1,2,4-三唑的所有化合物均表现出低的撞击和摩擦感度。这些特征使得这一结构单元成为合成低感含能材料的潜在候选化合物。



Scheme 30 Synthetic route of azofurazan derivatives^[66]

程广斌等^[68]利用偶氮构建了呔咱和三唑的四环体系,并引入三硝基甲基。他们基于对化合物 **152** 和 **157** 的研究成果,设计将化合物 **152** 中的硝氨基替换为三硝基甲基进行合成和性能探究。如 Scheme 33 所示,由 3-碳酰肼-4-氨基呔咱(**49**)经过 3-乙氧基-3-亚氨基丙酸乙酯处理,以 85% 产率得到 3-(2-(4-氨基-1,2,5 噁二唑-3-羰基)肼基)-3-亚氮

基丙酸乙酯(**159**),随后在 AcOH 中缩合得到呔咱联三唑化合物(**160**)。经过酸性高锰酸钾氧化得到偶氮产物(**161**),随后经硝硫混酸硝化得到二硝基取代产物(**162**),采用 KOH 处理脱羧得到偕二硝基钾盐(**163**),最后室温下经硝硫混酸处理得到硝仿基取代的产物(**164**)。通过各项测试和表征,化合物 **164** 密度高于 TNT 和 RDX 达到 $1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。由于引入了三



Scheme 31 Synthetic route of azofurazan derivatives^[66]

表9 化合物136~150的物理化学性质和能量特性

Table 9 Physicochemical and energetic properties of compounds 136 to 150

Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[28]
136	1.68	7774 ^B	22.4 ^B	241	≥80	252	769.9	[66]
137	1.68	7685 ^B	22.7 ^B	259	12.5	≥360	832.9	[66]
138	1.85	8445 ^B	28.3 ^B	267	≥80	≥360	711.2	[66]
139	2.12	10114 ^B	46.1 ^B	317	6	80	1038	[66]
140	1.75	7781 ^B	22.6 ^B	271	≥80	80	696.5	[66]
141	1.94	6602 ^B	24.3 ^B	240	≥80	≥360	-488.6	[66]
142	1.57	-	-	-	≥80	120	-	[66]
143	1.62	7640 ^B	21.8 ^B	234	7.5	360	933.9	[66]
145	1.79	8458 ^B	26.2 ^B	309	40	≥360	920.8	[66]
147	1.83	8323 ^B	27.3 ^B	233	≥80	≥360	684.1	[66]
149	1.81	8482 ^B	26.4 ^B	350	40	80	864.3	[66]
150	1.69	8477 ^B	28.0 ^B	258	4.7	96	1224.3	[66]

Note: ρ is experimental density. D is detonation velocity, the 'g' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.02). p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. '-' means no data in this literature. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.

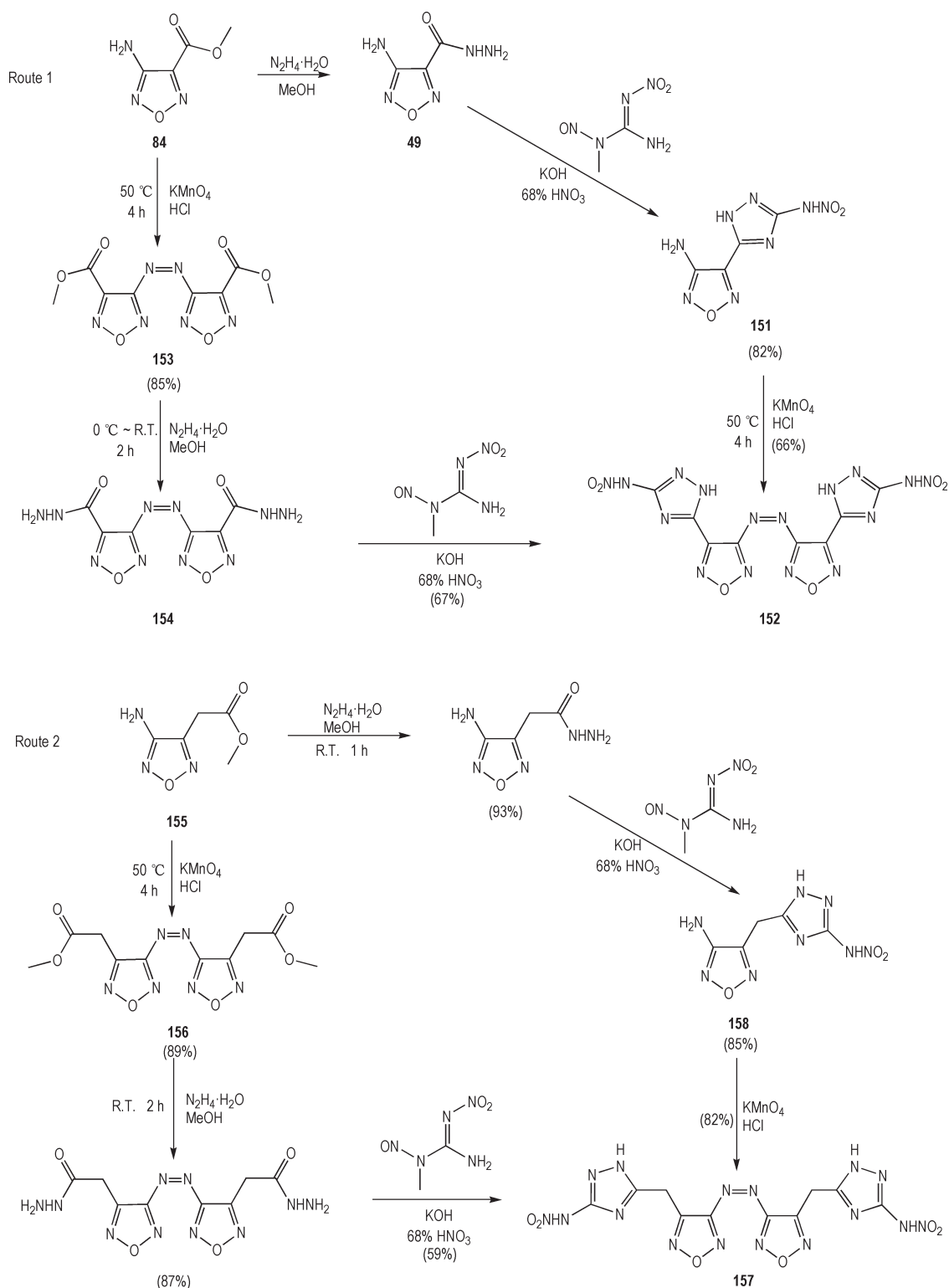
硝基甲基,爆速为 $9354 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 高于高能炸药 HMX ($9144 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), 生成焓高达 $1253.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 并兼顾较好的机械感度(撞击感度 4.9 J , 摩擦感度 160 N)。由此可见, 在偶氮呔咱联三唑的多环体系中引入硝仿基团, 可在保持可接受的感度前提下, 进一步提升化合物的爆轰性能。

如前所述, 偕二硝甲基是改善能量水平的有效结构单元, 在呔咱环的存在下, 引入偕二硝基甲基, 可使化合物表现出优异的氧平衡, 有利于提高化合物密度, 从而提高爆轰性能。但通常硝基数量越多, 含能分子感度越高。因此可将硝基分散在 2 个或更多个几乎平面的环上, 通过电子离域降低感度。汤永兴等^[69] 成功合成了化合物 170, Scheme 34 给出了相应的合成路线。4-氨基-1,2,5-噁二唑-3-羧甲酰肼(165)在三氟化硼乙醚存在下和 3-乙氧基-3-亚氨基丙酸乙酯盐酸盐反应得到化合物 166, 通过酸性高锰酸钾氧化得到偶氮化合物 167, 通过加入硝磺混酸硝化得到二硝基取代产物 168, 用氨的甲醇溶液脱羧得到铵盐 169, 最后酸化获得产物 170。虽然化合物 170 密度和爆轰性能都超过了 TNT, 但因其结构的高度扭曲而使得机械感度较高。相关化合物的实验及计算性能见表 10。

含硝氨基呔咱结构的分子中, 存在的环结构越多, 生成焓就越高^[70-71]。张庆华等^[72] 设计合成了包含 3 个偶氮基和 4 个呔咱环的偶氮化合物(172), 合成路线如

Scheme 35 所示。以 DAF(6)为原料, 首先合成 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呔咱(DAAF)(45), 随后经溴酸钾氧化得到包含 4 个呔咱结构单元的偶氮化合物 171, 最后经 100% HNO_3 硝化, 得到硝氮化合物 172。化合物 172 生成焓高达 $1623.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 与 DAAF(45) 生成焓 $443 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 3,3'-二硝氨基-4,4'-氧化偶氮呔咱生成焓 $772 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 相比^[71,73], 体现出多环结构以及偶氮键对生成焓的提高起到了关键作用。同时, 172 还拥有极好的爆轰性能, 爆速达到了 $9541 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。

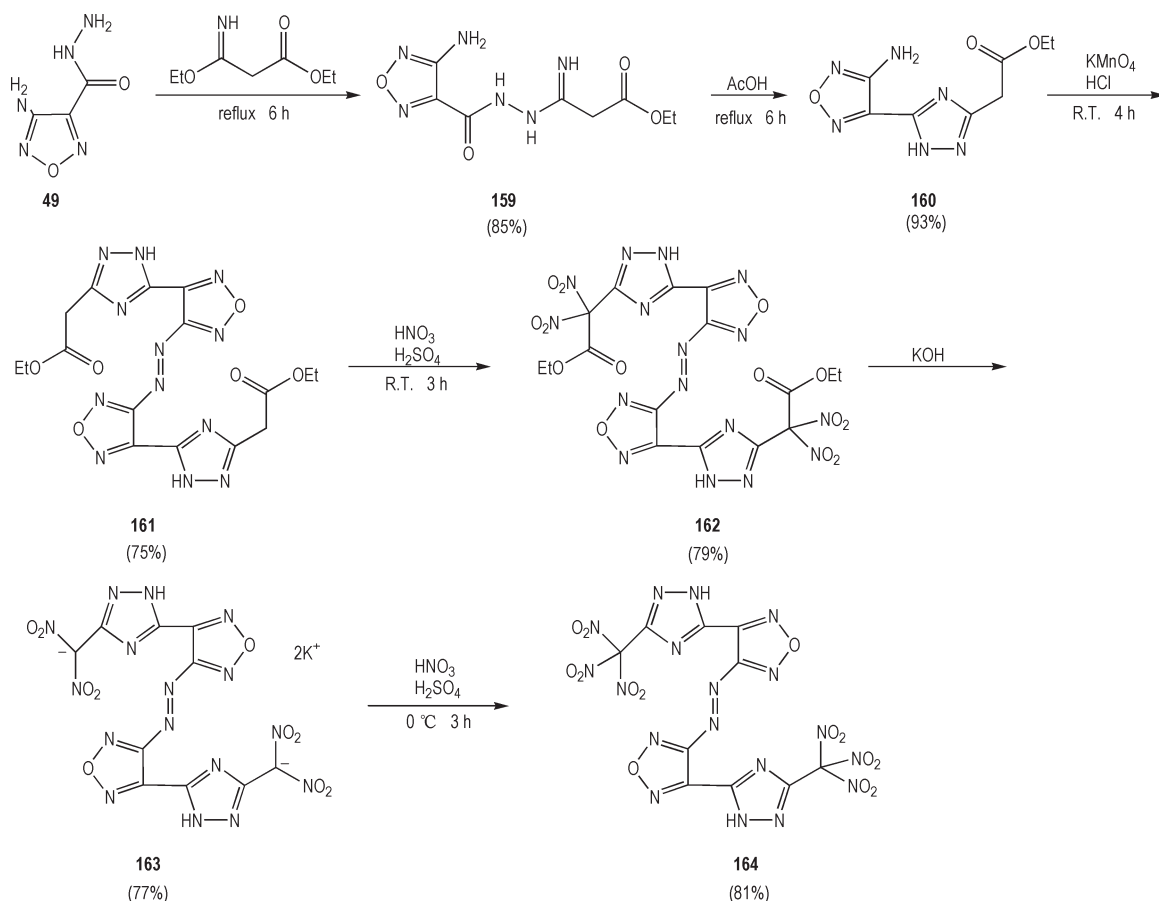
泽林斯基有机化学研究所 Batog 等^[74] 将 DAAzF(44) 在甲醇中加入二溴异氰酸酯(DBI), 得到环状化合物(173), 证实了链状呔咱可以通过氧化氨基形成氮氮偶联结构, 可进一步构建成环状化合物。Chavez 等^[75] 使用三氯异氰尿酸(TCICA)对 DATF(46) 进行氧化, 室温下即可得到产物 174。经过结构表征鉴定, 其为具有对称结构的环状化合物。而后采用相同的条件对化合物 46 的氧化呔咱衍生物 61 进行氧化, 成功构筑环状化合物 175 或者 176, 合成路线如 Scheme 36 所示。晶体结构表明环状化合物 174, 一侧的 3 个呔咱环的中心环与外环平面外旋转近 90° , 在 -173°C 下晶体密度为 $1.865 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。此外, 实验结果表明化合物 174 撞击感度为 3.7 J , 摩擦感度为 245 N , 其机械感度优于 PETN 的 2.7 J 和 110 N , 生成焓达到了 $1464 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 体现出基于呔咱的环状含能化合物在含能分子构筑上的潜力。



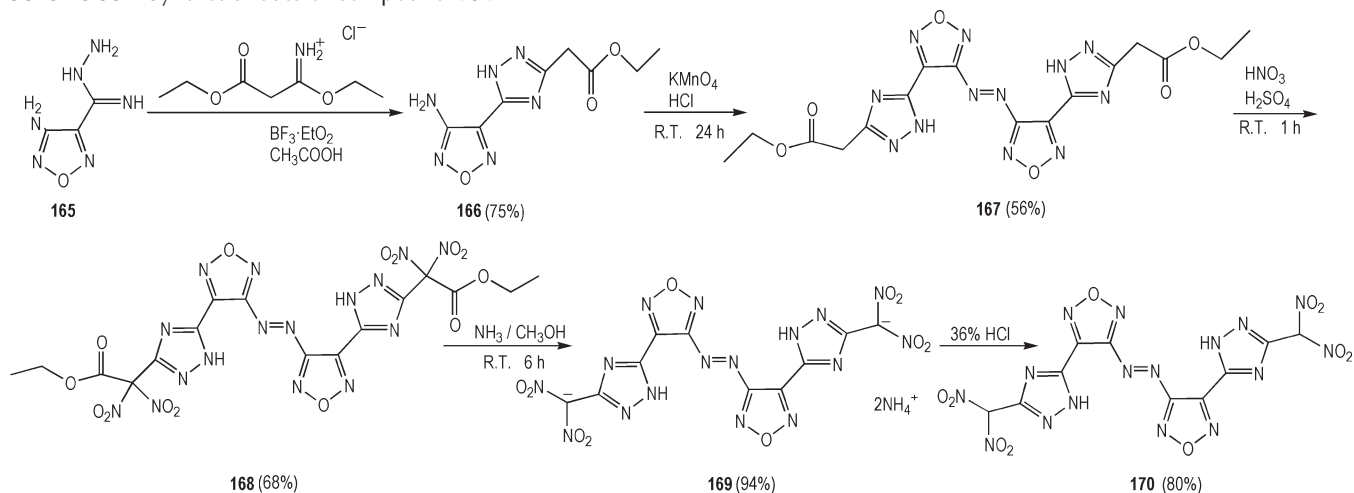
Scheme 32 Synthetic route of compounds 151 to 158^[67]

本节对呋咱类 N=N 桥联含能化合物进行了综述, 此类化合物通过偶氮的形成, 提升了生成焓和爆轰性能, 如化合物 **172** 生成焓高达 $1623.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 爆速达到了 $9541 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。同时偶氮的形成对分子稳定性和密度也有正面影响, 如化合物 **139** 密度达 $2.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,

分解温度为 $317 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在合成路线中, 引入官能团和形成偶氮结构的步骤可灵活改变, 这也使得这一类化合物在合成上有更多选择。将呋咱环与偶氮基以及含能官能团进行匹配组合, 是获得高能低感含能化合物的有效方式。



Scheme 33 Synthetic route of compound 164^[68]



Scheme 34 Synthetic route of compound 170^[69]

2.4 杂原子桥联及其他联环含能化合物

通过杂原子连接 2 个呋咱环,以氮、氧原子为主。其中氧原子连接结构称为呋咱醚。由于醚键的引入这类分子柔韧性得到显著提升。氮氧含量、密度以及生成焓也随之增加。已报导的代表性化合物有 FOF-1(48), FOF-2(177), FOF-5(178), FOF-6(179)等,是构建许多性能优异的含能分子的基础骨架。如 Scheme 37 所示,王伯周等^[76]对 FOF-2 的合成进行了研究,以丙二腈

为原料合成 3-氨基-4-酰肼基呋咱(1),随后与过氧化铅室温下反应生成 3-氨基-4-氰基呋咱(34),在低温下先后加入双氧水和浓硫酸进行氧化,得到 3-氰基-4-硝基呋咱(180),最后在水中加入无水碳酸钠反应得到 FOF-2。王伯周课题组^[77]以 FOF-2 为原料用 N₂O₅ 硝化合成了 3,3-双(氟二硝基甲基)双呋咱基醚(FOF-13)(185)。如 Scheme 37 所示,FOF-2 和羟胺混合搅拌,随后经过盐酸处理后得到氯羟氨基甲基取代的

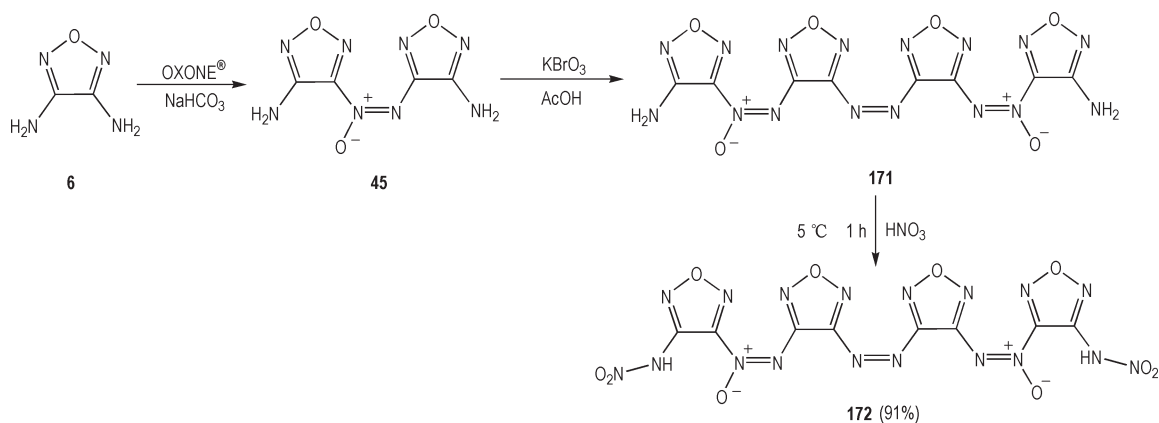
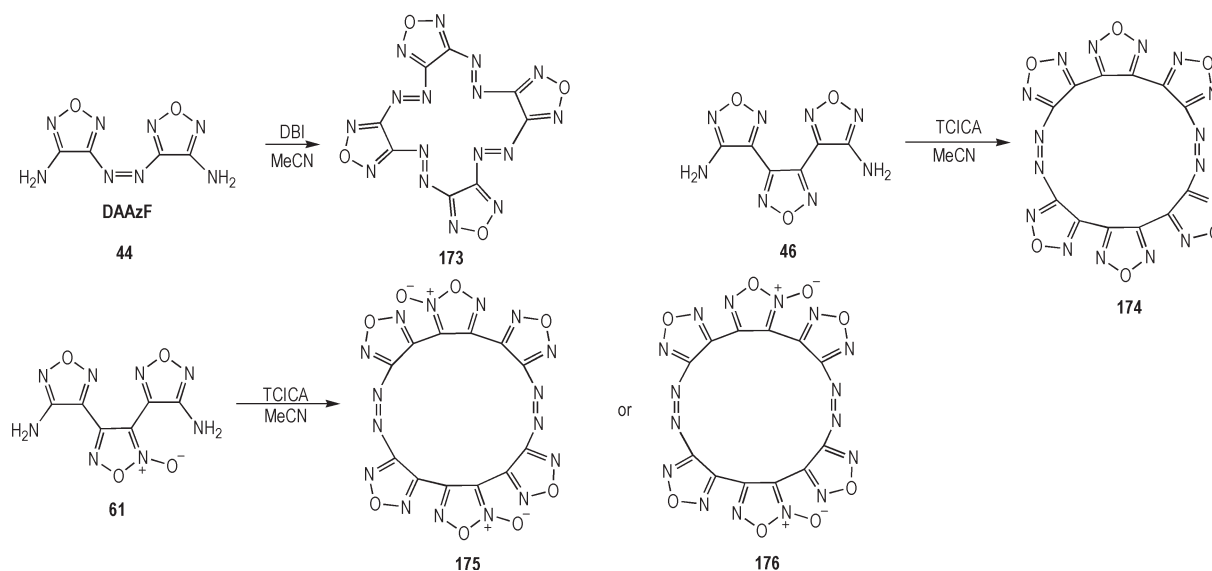
Scheme 35 Synthetic route of compound 172^[72]Scheme 36 Synthetic route of compounds 173 to 176^[74-75]

表 10 化合物 151~174 的物理化学性质和能量特性

Table 10 Physicochemical and energetic properties of compounds 151-174

Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
151	1.74	8332 ^e	27.7 ^e	196	35	360	467.52	[67]
152	1.87	8973 ^e	34.9 ^e	174	28	280	1274.4	[67]
157	1.70	8125 ^e	26.0 ^e	196	31	300	1206.2	[67]
158	1.70	8079 ^e	24.9 ^e	197	>40	>360	449.0	[67]
164	1.90	9354 ^e	39.2 ^e	144	4.9	160	1253.2	[68]
169	1.63	7938 ^e	24.7 ^e	165	18	240	511.7	[69]
170	1.76	8363 ^e	29.2 ^e	120	5	80	904.9	[69]
172	1.88	9541 ^b	40.5 ^b	120	2	10	1623.4	[72]
174	1.82	8000 ^m	25.0 ^m	271	3.7	245	1464	[75]

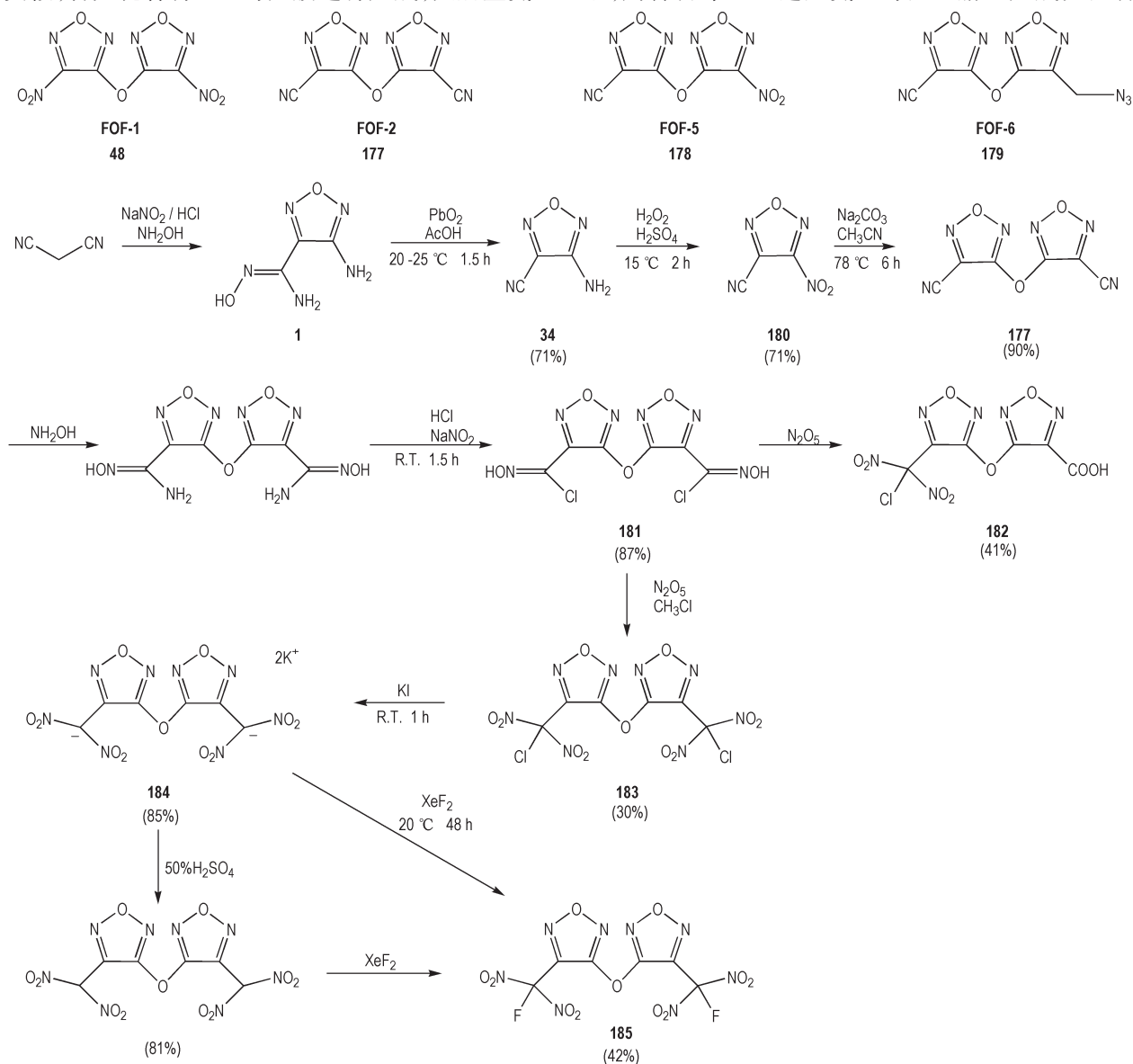
Note: ρ is experimental density. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01), the 'g' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.02), the 'm' means it was calculated by Cheetah thermodynamic code. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.

化合物 **181**, 加入 N_2O_5 反应得到的产物为 **182** 和 **183**, 产率分别在 41.6% 和 30%, 而若采用 100% HNO_3 或硝磺混酸进行硝化, 没有产生偕二硝基结构, 因此该研究对氯肟用 N_2O_5 进行硝化合成氯代偕二硝基。在室温下用 KI 处理生成钾盐 **184**, 随后经 XeF_2 氟化, 得到最终产物 **185**。先对钾盐 **184** 进行酸化后, 再进行氟代也可获得 FOF-13。计算结果表明 FOF-13 撞击感度为 14 J, 密度为 $1.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速为 $8497 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 熔点为 $43.5 \text{ }^\circ\text{C}$, 或许可作为固体推进剂, 含能增塑剂的备选化合物。

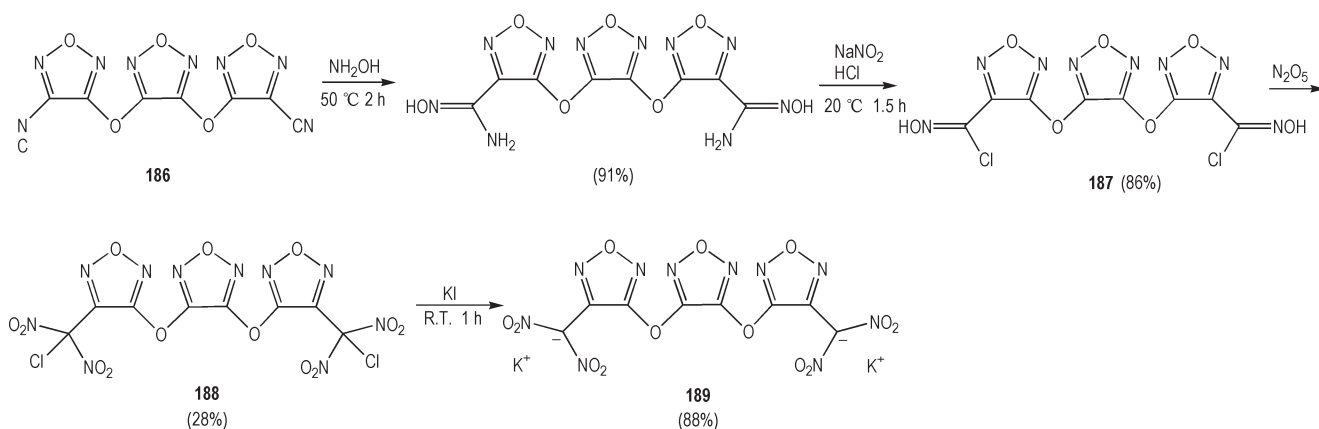
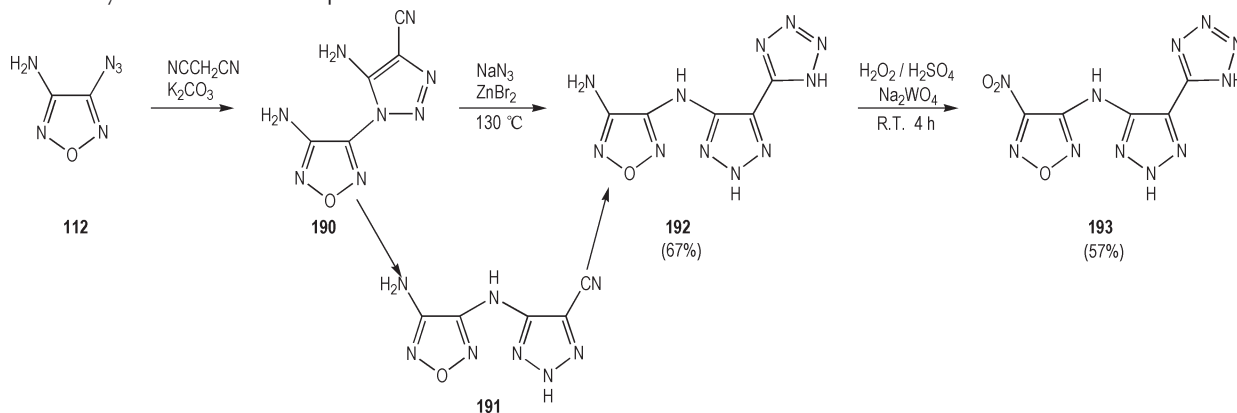
采用同样的合成方法, 王伯周等^[78]对 3, 4-双(3-氰呋咱-4-氧)呋咱(**186**)进行处理, 得到由氧原子连接的三联环化合物 3, 4-双(3-二硝基甲基呋咱-4-氧基)呋咱(**189**)。与 Scheme 38 中化合物 **184** 的合成步骤类似, 首先化合物 **186** 与羟胺进行加成, 随后重氮

化得到 **187**, 经过硝化得到偕二硝基甲基取代化合物 **188**, 最后在甲醇中与 KI 反应得到钾盐 **189**。在 269 K 下其晶体计算密度为 $2.09 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 具有 $8431 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的爆速和 33.4 GPa 的爆压, 在 $221.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 剧烈分解, 说明钾盐 **189** 具有较好的爆轰性能, 机械感度测试结果显示钾盐非常敏感, 撞击感度为 1 J, 摩擦感度为 1 N。叠氮化铅爆速为 $5876 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 且具有毒性, 与之相比, 该化合物有可能作为一种新的起爆药, 成为叠氮化铅的替代品。

形成由 N 原子连接的呋咱联环化合物通常是对呋咱环上 3, 4 号位的含氮官能团进行处理, 通常是叠氮基或氨基。此类结构因亚氨基的存在对形成分子内和分子间氢键有促进作用, 有利于形成紧密堆积提高分子密度, 感度也会有所改善^[79]。如 Scheme 39 所示, 周智明等^[80]通过叠氮基与丙二腈环加成反应引入



Scheme 37 Compounds of furazanyl ether and synthetic route of FOF-13^[76-77]

Scheme 38 Synthetic route of compound **189**^[78]Scheme 39 Synthetic route of compound **193**^[80]

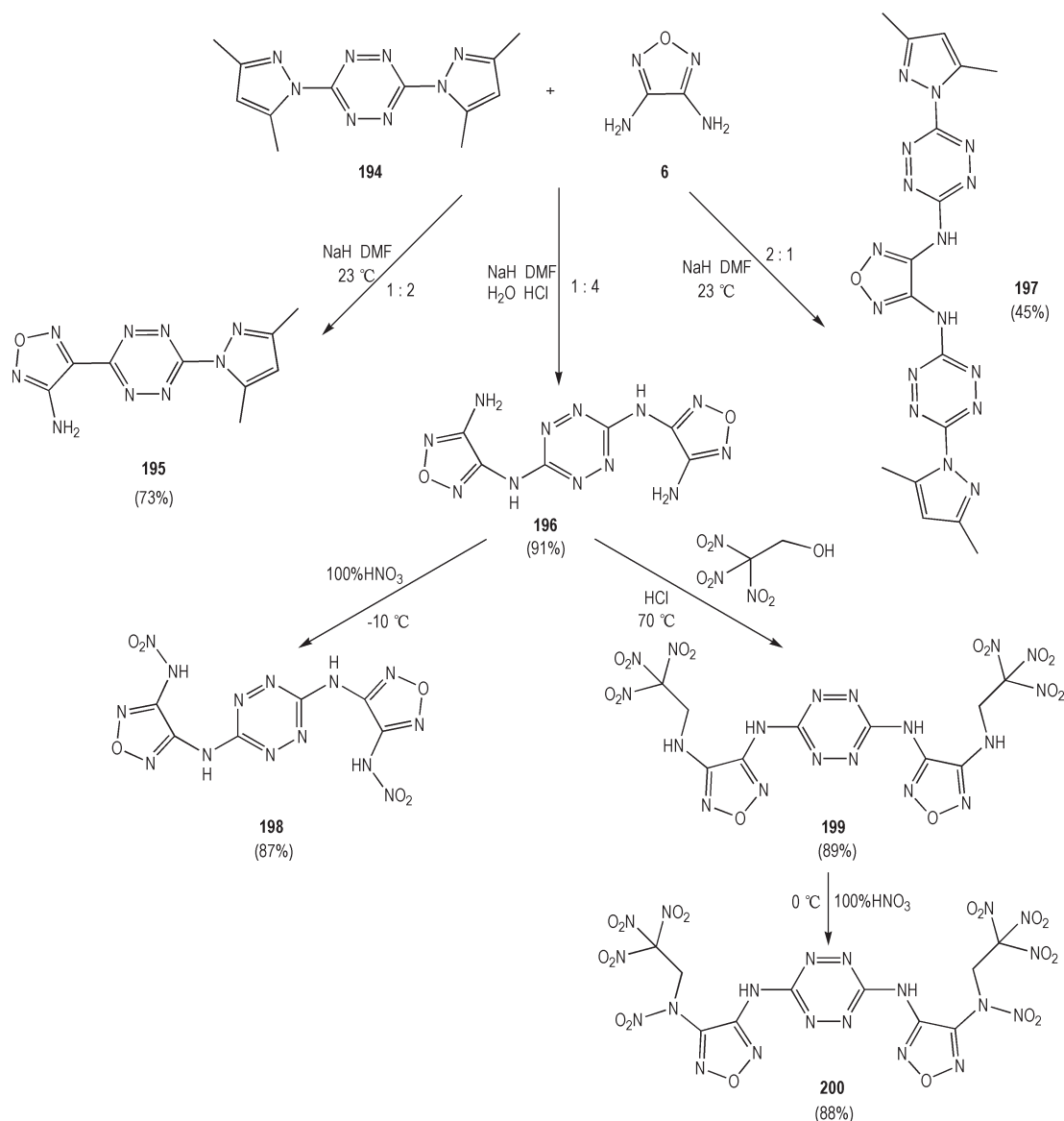
三唑环, 经过 Dimroth 重排得到由 N 原子连接的结构。具体合成路线是由 3-氨基-4-叠氮基呋唑在碳酸钾的水溶液中和丙二腈的环加成得到 5-氨基-1-(4-氨基-1,2,5-噁二唑-3-基)-1H-1,2,3-三唑-4-腈 (**190**)。在高温下化合物 **190** 发生 Dimroth 重排会形成中间体 **191**, 然后氰基与 NaN_3 发生环加成反应形成四唑环, 冷却后经过酸化可形成由 N 连接的含四唑环的多环产物 **192**。最后将氨基氧化为硝基, 得到产物 **193**。晶体结构分析表明该分子大致为平面结构, 最大的扭转角为 8.85° 。其密度为 $1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 感度测试优于 RDX, 爆轰性能好于 TATB, 说明了含能分子 **193** 在含能材料中具有一定应用潜力。

2009 年, Chavez 等^[81]发现 3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪 (**194**) 与 DAF (**6**) 能够在氢化钠作用下发生取代反应, 如 Scheme 40 所示, 根据化合物 **194** 和 DAF 的配比不同, 分别以 1:2、1:4 以及 2:1 得到亚氨基桥联化合物 **195**, **196** 和 **197**。Shreeve 等^[82]对化合物 **196** 分别采用 100% 硝酸和三硝基乙醇进行衍生, 得到硝氨基官能化产物 **198** 和三硝基乙基官能化产物 **199**, 对化合物 **199** 用 100% 硝酸进一步硝氨化得到化合物 **200**。根据实验结果, 化合物 **200** 密度达

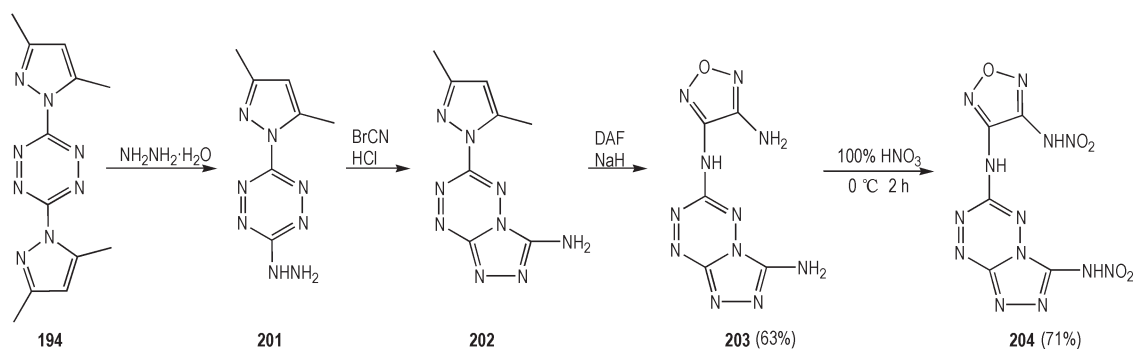
到了 $1.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 同时具有优异的爆轰性能, 其爆速为 $9548 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压达到了 42.1 GPa, 并且撞击感度为 10 J, 摩擦感度 240 N, 拥有良好的机械稳定性。此研究表明桥联双呋唑是有效的含能骨架, 为爆轰性能优异稳定性良好的含能化合物的设计提供思路。

叶志文等^[83]将四嗪并三唑的稠环体系和呋唑环通过 N 原子相连接, 形成 N-(6-(4-硝氨基-1,2,5-噁二唑-3-基)-1,2,4-三唑[4,3-*b*]-1,2,4,5-四嗪-3-基)硝基酰胺 (**204**) (Scheme 41)。由 3,6-双(3,5-二甲基吡唑-1-基)-1,2,4,5-四嗪 (**194**) 和水合肼反应, 以 93% 的产率得到 3-(3,5-二甲基吡唑-1-基)-6-胍基-1,2,4,5-四嗪 (**201**)。再与溴化氰反应关环得到四嗪并三唑的稠环结构 (**202**)。稠环结构 **202** 与 DAF (**6**) 很容易发生取代, 形成由 N 连接的呋唑环和四嗪并三唑稠环的化合物 **203**, 随即与 100% HNO_3 反应得到硝氨化合物 **204**。单晶结构表明化合物 **203** 所有原子几乎共面, 呈现出轻微扭曲的面对面堆积。在 253 K 时计算密度为 $1.642 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。化合物 **204** 密度为 $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 生成焓为 $846.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算爆速和爆压显著优于 TNT, 机械感度优于 RDX 和 HMX。

徐抗震等^[84]将多硝基取代的苯环骨架对 DAF (**6**)



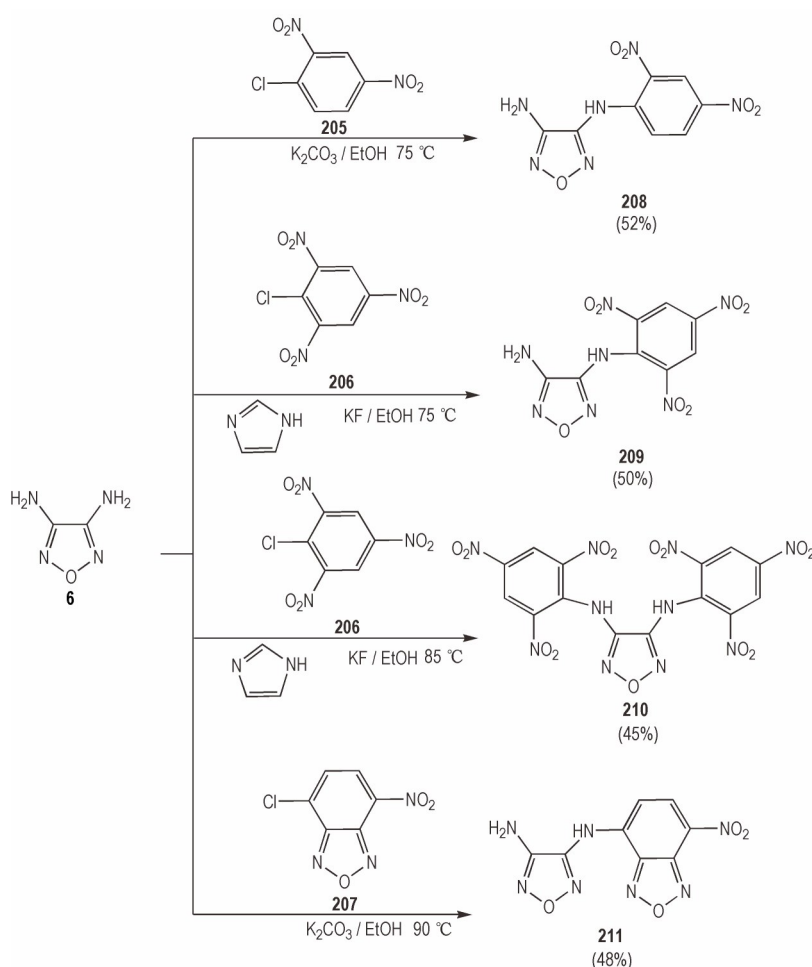
Scheme 40 Synthetic route of compounds 196 to 200^[81-82]



Scheme 41 Synthetic route of compound 204^[83]

上氨基进行取代,获得4个性能良好的含能化合物。合成路线如 Scheme 42 所示,以 DAF 作为亲核试剂,分别进攻 1-氯 2,4-二硝基苯(205),1-氯-2,4,6-三硝基苯(206)以及 4-氯-7-硝基-2,1,3-苯并噁二唑(207),在乙醇中加热回流得到相应产物 208、209、210

以及 211。实验及理论计算结果表明,化合物 210 为 4 个化合物中综合性能较好的,其分解温度为 262 °C,密度为 1.86 g·cm⁻³,爆速达到 7878 m·s⁻¹,同时撞击感度大于 23 J。此外,化合物 211 分解温度达到了 252 °C,密度为 1.825 g·cm⁻³,该项研究表明,将呋咱整合到多硝基苯骨



Scheme 42 Synthetic route of compounds **208** to **211**^[84]

表 11 化合物 **185~211** 的物理化学性质和能量特性

Table 11 Physicochemical and energetic properties of compounds **185–211**

Comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
185	1.91	8497 ^o	—	120	14	64	—	[77]
189	2.09 ^c	8431 ⁱ	33.4 ⁱ	222	2	≤ 1	-8.4	[78]
193	1.80	8501 ⁱ	31.2 ⁱ	236	25	128	824.0	[80]
198	1.85	9087 ^e	36.2 ^e	149	16	160	1104	[81]
199	1.86	9042 ^e	37.0 ^e	204	21	360	1280	[82]
200	1.92	9548 ^e	42.1 ^e	144	10	240	1492	[82]
204	1.87	8041 ^e	25.1 ^e	125	10	150	846.9	[83]
208	1.65 ^c	6719 ^p	19.2 ^p	<200	7.9	—	—	[84]
209	1.76 ^c	7467 ^p	24.8 ^p	205	17.6	—	—	[84]
210	1.86	7878 ^p	28.4 ^p	262	>23.5	—	—	[84]
211	1.82 ^d	6959 ^p	21.8 ^p	252	4.5	—	—	[84]

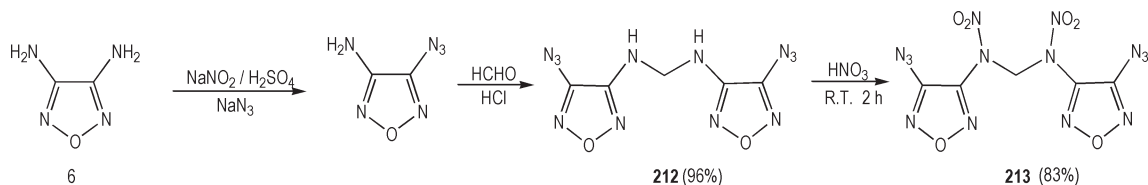
Note: ρ is experimental density, the 'c' means it was measured by single-crystal X-ray diffraction, the 'd' means it was the theoretically predicted crystal density. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01), the 'i' means it was calculated by EXPLO5 (version 5.05), the 'o' means it was investigated by GJB772A-97 702.1, the 'p' means it was calculated by the modified nitrogen equivalent (MNE) equations. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. '—' means no data in this literature. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetraazacyclooctane.

架中形成亚氨基桥联化合物是一种合成具有良好热稳定性和低感度的含能化合物的有效方法。

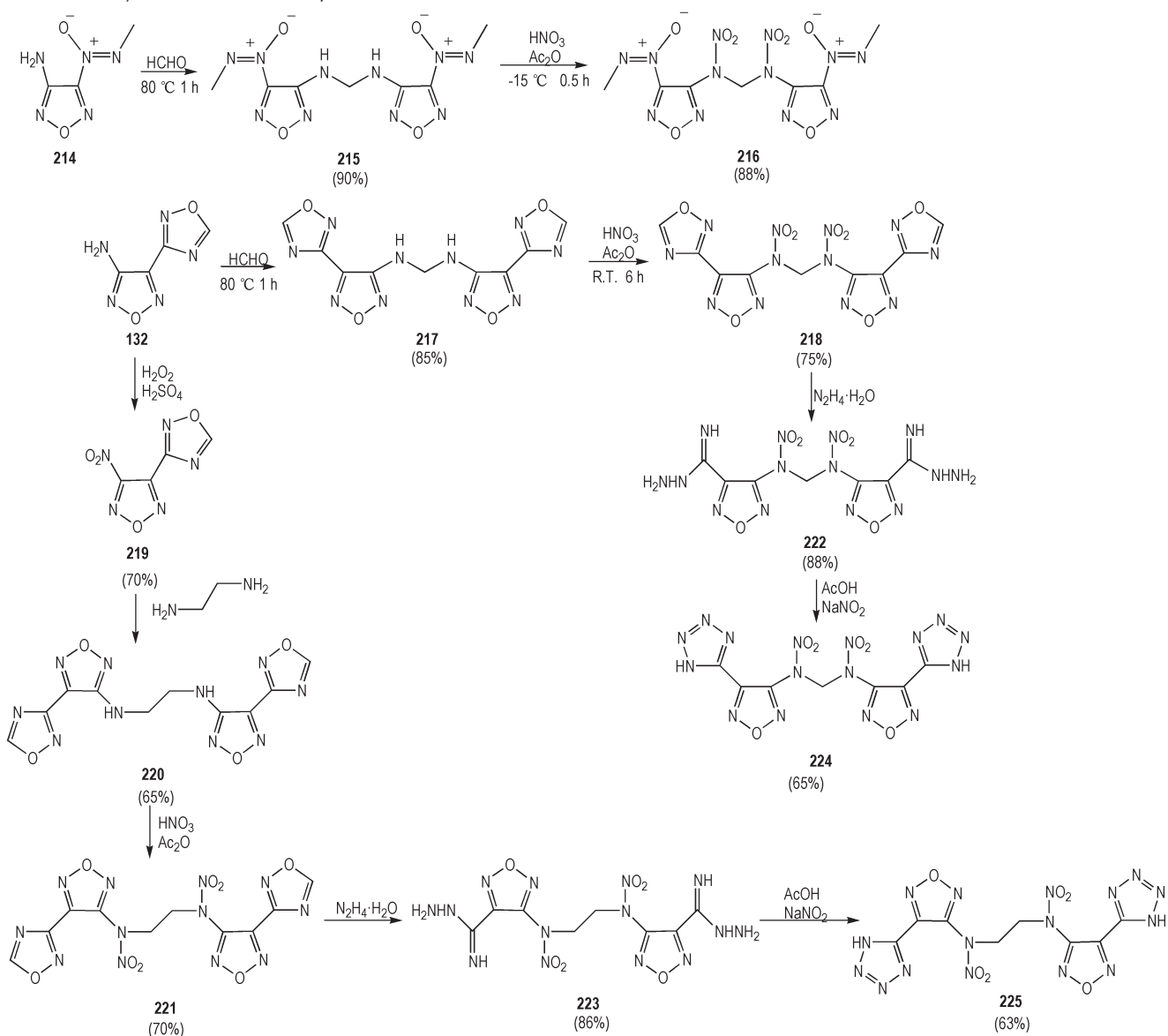
除了杂原子桥联,通过烷基桥联呔咱环设计新型含能化合物也是一种有效途径。陆明等^[85]设计 *N*-烷基桥联呔咱环,并引入叠氮基与硝基,该化合物具有氧平衡为零的特点,其合成路线为 Scheme 43,以 DAF(6)为原料,在亚硝酸钠和硫酸的混合物中用 NaN_3 处理得到叠氮基化合物,随后在弱酸性条件下,与甲醛水溶液回流沉淀析出桥联化合物(212),最后经发烟硝酸处理将其转化为硝

基官能化产物(213)。理论计算结果显示,得益于叠氮基的引入,化合物 212 和 213 生成焓分别达到了 $963.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $1045.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,同时化合物 213 还有良好的爆轰性能,其爆速为 $9018 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 34.5 GPa,该化合物或在起爆药应用上有着潜力。

张嘉恒等^[86-87]在 *N*-烷基桥联呔咱环基础上,引入 1,2,4 噁二唑和四唑环,进一步丰富此类联环化合物的种类,为设计具有不同感度的新型含能材料提供了更多的选择。如 Scheme 44 所示,使用甲基偶氮氨基基



Scheme 43 Synthetic route of compounds 212 and 213^[85]



Scheme 44 Synthetic route of compounds 224 and 225^[87]

取代的呋咱胺(**214**)作为前体,与甲醛水溶液反应得到亚甲基链(**215**)。最后通过硝化得到 *N,N'*-二硝基-*N,N'*-双[3-(甲基-*NNO*-偶氮氧基)呋咱-4-基]亚二甲胺(**216**)。另一种取代的呋咱胺前体 4-(1,2,4-噁二唑-3-基)呋咱-3-氨基(**132**)用 37% 的甲醛水溶液处理以引入亚甲基得到中间产物 **217**。最后采用与 **216** 相同的硝化条件得到 *N,N'*-亚甲基双(*N*-(4-(1,2,4-噁二唑-3-基)-1,2,5-噁二唑-3-基)硝氨)(**218**)。而在高温下用 30% H_2O_2 和浓硫酸的混合物氧化 **132** 得到 3-硝基-4-(1,2,4-噁二唑-3-基)呋咱(**219**),然后

与乙二胺反应得到 **220**。同样地,**220** 经过硝化得到化合物 **221**。但是 1,2,4-噁二唑环与水合肼反应容易开环,得到高含氮胍基(亚氨基)甲基取代的呋咱化合物 **222** 和 **223**。最后低温条件下经重氮化关环,可得四唑取代的呋咱联环 **224** 和 **225**。通过烷基桥联,四唑取代的化合物 **224** 和 **225** 具有良好的爆轰性能,化合物 **224** 爆速为 $8874\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压达到 33.86 GPa,化合物 **225** 爆速 $8589\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 30.51 GPa,机械感度表现良好,分别为 **224**(11 J, 96 N),**225**(17 J, 144N)。表 12 给出了有关化合物的实验及计算性能结果。

表 12 化合物 **212~225** 的物理化学性质和能量特性

Table 12 Physicochemical and energetic properties of compounds **212~225**

Comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
TNT	1.65	6881	19.5	295	15	240	-67	[19]
RDX	1.80	8795	34.9	210	7.4	120	92.6	[19]
HMX	1.90	9193	37.8	275	7.4	120	74.8	[29]
212	1.64 ^c	7885 ^e	23.2 ^e	178	4	50	963.4	[85]
213	1.78 ^c	9018 ^e	34.5 ^e	151	2	10	1045.3	[85]
218	1.77	8182 ^e	27.7 ^e	149	27	240	586.2	[87]
221	1.75	8185 ^e	27.9 ^e	175	31	240	785.8	[87]
222	1.64	8126 ^e	25.3 ^e	138	>40	>360	810.7	[87]
223	1.60	7914 ^e	23.3 ^e	145	>40	>360	797.6	[87]
224	1.82	8874 ^e	33.9 ^e	149	11	96	1249.4	[87]
225	1.77	8589 ^e	30.5 ^e	163	17	144	1239.8	[87]

Note: ρ is experimental density, the 'c' means it was measured by single-crystal X-ray diffraction. D is detonation velocity, the 'e' means it was calculated by EXPLO5 (version 6.01). p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. '-' means no data in this literature. TNT is 2,4,6-Trinitrotoluene. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HMX is 1,3,5,7-Tetranitro-1,3,5,7-tetraazacyclooctane.

本节对以氮、氧原子以及烷基桥联的呋咱类含能化合物进行综述,氧原子和烷基桥联增加分子柔韧性和分子增塑性,部分化合物在新型高能增塑剂上或有应用潜力^[88]。但烷基桥联在一定程度上降低了分子的氮含量,对爆轰性能有所影响。以氮原子桥联的化合物更有利于形成分子内与分子间氢键,更强的分子内和分子间相互作用,使得堆积更紧密,对化合物密度和稳定性起到积极影响。发展杂原子、烷基或其他桥联类化合物有助于获得更具特性的呋咱类含能化合物。

3 结论与展望

本文对基于呋咱环的多环含能化合物的研究进展进行了系统性梳理,对稠合、直连、桥联等不同含能分子骨架构建方式进行了分类探讨,对含能化合物的设计思路、合成路线、爆轰性能进行归纳与比较。根据已

有研究成果分析,可得出以下结论:

(1) 基于呋咱的氮杂稠环化合物具有良好的综合性能,例如化合物 **12** 和 **33**,但相比之下其稠环化合物数量和种类少于联环化合物,稠环的构建依靠对呋咱环上 2 个活性位点修饰引入其他基团,构建方式方法较为单一。

(2) 通过取代、氮氮偶联等手段,形成较大杂联环的大分子结构会扩大分子共轭体系,可获得较好的稳定性,尤其是热稳定性,在研制耐热含能分子方面具有较大的潜力。同时,氮氮偶联是有效提升化合物生成焓的方式,引入多硝基的致爆基团如三硝基甲基、偕二硝基以及氟二硝基是提高爆轰性能的有效途径,例如化合物 **123** 和 **172**。

(3) 通过亚氨基(—NH—)和醚键(—O—)桥联呋咱的化合物,分子柔韧性好,氮氧含量以及密度得到提升,其中因亚氨基的存在,可形成分子内氢键和分子间氢键,对分子感度有所改善。

基于前文的阐述,可以看到呋咱环在含能分子的设计合成中有较为广泛的应用。但总体看来合成步骤较长,骨架构建比较困难。1. 需要探索尝试更多的合成路线,发展简单高效的合成方法。例如以亚氨基、烷基(—CH₂—)等桥联化合物合成路线繁琐,值得进一步研究以丰富此类化合物种类;2. 呋咱环作为一种高能结构单元在含能分子设计上有很大的潜力,需要基于该结构单元开发更多的稠环或联环母体分子骨架,丰富基于呋咱环的多环含能分子种类;3. 在联环化合物中,以C—C直连居多,C—N直连较少,需要发展简单高效的C—N直连分子骨架构建方法。且不同的连接方式对分子热稳定性、能量水平、感度等性能可能存在不同的影响,有待深入研究;4. 呋咱类稠环含能化合物,大多在呋咱环基础上闭环构建稠环骨架,若以其他杂环为基础闭环形成呋咱环构建稠环骨架或可成为设计合成呋咱类稠环含能分子有效方法。此外,稠环与联环相结合的分子结构有可能结合两者的优势,具有较大的潜力,但相关设计合成的研究较少,随着研究深入,或成为今后基于呋咱环的多环含能化合物的发展方向之一。

总之,呋咱作为重要的富氮杂环之一,其结构紧凑,所有原子共平面,分子中含有C=N键和N—O键,能量密度高,氧平衡好,且具有较好的稳定性,是设计新型高能量密度化合物的理想结构单元。目前许多基于呋咱结构单元的多环化合物表现出优秀的综合性能,若有更多普适性骨架构筑方法,引入含能官能团,势必会涌现出大量性能优异的含能化合物。开发基于呋咱多环结构的新型含能分子有重要的理论研究价值和应用潜力。

参考文献:

- [1] 田均均,张庆华,李金山. 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [2] ZHANG J, ZHOU J, BI F, et al. Energetic materials based on poly furazan and furoxan structures[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(9): 2375-2394.
- [3] O'SULLIVAN O T, ZDILLA M J. Properties and promise of catenated nitrogen systems as high-energy-density materials [J]. *Chemical Reviews*, 2020, 120(12): 5682-5744.
- [4] HUANG H, LI Y, YANG J, et al. Materials with good energetic properties resulting from the smart combination of nitramino and dinitromethyl group with furazan [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(15): 7697-7704.
- [5] COBURN M D, JACKSON T E. Picrylamino-substituted heterocycles. II. furazans [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1968, 5(1): 83-87.
- [6] 李云路,薛梅,王建龙,等. 多硝基呋咱类含能化合物的合成研究进展[J]. 有机化学, 2016, 36(7): 1528-1538.
LI Yun-lu, XUE Mei, WANG Jian-long, et al. Advances in the synthesis of poly-nitro furazans[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(7): 1528-1538.
- [7] NOVIKOVA T Y S, MELNIKOVA T Y M, KHARITONOVA O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans[J]. *Mendeleev Communications*, 1994, 4(4): 138-140.
- [8] 葛忠学,王锡杰,姜俊,等. 3,4-二硝基呋咱的合成[J]. 合成化学, 2008(3): 260-263.
GE Zhong-xue, WANG Xi-jie, JIANG Jun, et al. Synthesis of 3,4-dinitrofurazan[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2008(3): 260-263.
- [9] DOU H, CHEN P, HU L, et al. [1,2,4]Triazolo[1,5-d][1,2,4]oxadiazole ring system - a novel building block for creating energetic compounds [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 444: 136708.
- [10] TANG Y, ZHANG J, Mitchell L A, et al. Taming of 3,4-di(nitramino)furazan[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 15984-15987.
- [11] YU Q, YANG H, JU X, et al. 1D energetic metal-organic framework: Sodium 6-nitro-5-oxidopyrazolo[3,4-c][1,2,5]oxadiazol-4-ide with good thermal stability [J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2(17): 4673-4677.
- [12] 张寿忠,冯晓晶,朱天兵,等. 新型含能材料呋咱类化合物的研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(2): 1-5.
ZHANG Shou-zhong, FENG Xiao-jing, ZHU Tian-bin, et al. Research progress in novel energetic materials—furazan-based compounds[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2013, 11(2): 1-5.
- [13] CHEN P, QIU L, YIN P, et al. Unraveling the reactivity of the azo bridge in 3,3'-(5-dinitromethyl-1,2,4-oxadiazolyl)-4,4'-azofurazanate in the synthesis of energetic compounds [J]. *Chemical Communications*, 2022, 58(17): 2874-2877.
- [14] YU Q, YANG H, Imler G H, et al. Derivatives of 3,6-bis(3-aminofurazan-4-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine: Excellent energetic properties with lower sensitivities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31522-31531.
- [15] GAO H, ZHANG Q, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(8): 4193-4216.
- [16] TANG Y, HE C, SHREEVE J M. A furazan-fused pyrazole N-oxide via unusual cyclization [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(9): 4314-4319.
- [17] STARCHENKOV I B, ANDRIANOV V G, MISHNEV A F. Chemistry of furazano[3,4-b]pyrazine. 1,2,3-Triazolo[4,5-e]furazano[3,4-b]pyrazine 6-oxides [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1997, 11(33): 1355-1359.
- [18] VORONIN A A, FEDYANIN I V, CHURAKOV A M, et al. 4H-[1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oxadiazole 5-oxide and its salts: Promising multipurpose energetic materials [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(9): 9401-9407.
- [19] MA Q, LU Z, LIAO L, et al. 5,6-Di(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy) furazano [3,4-b] pyrazine: A high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties

- [J]. *Rsc Advances*, 2017, 7(62): 38844–38852.
- [20] UTKIN A V, MOCHALOVA V M, TORUNOV S I. Determination of detonation parameters of liquid high explosives[J]. *Russian Journal of Physical Chemistry B*, 2011, 5(3): 72–77.
- [21] GASCO A, RUA G, MENZIANI E, et al. Studies in the chemistry of 1, 2, 5-oxadiazole. I. Synthesis of some furazanopyrazines from 3, 4-diamino-1, 2, 5-oxadiazole[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1969, 6: 769–770.
- [22] WILLER R L, MOORE D W. Synthesis and chemistry of some furazano- and furoxano[3, 4-b] piperazines[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1985, 50(25): 5123–5127.
- [23] 毕福强, 王伯周, 王锡杰, 等. 1, 4-二硝基呋咱并[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.
- [24] TANG Y, HE C, 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.
- [25] KHISAMUTDINOV G K, MRATKHYZINA T A, GABDULLIN R M, et al. Synthesis of 4, 7-diaminopyridazino [4, 5-c] furoxan[J]. *Russ. Chem. Bull*, 1995, 44(8): 1499–1500.
- [26] CHURAKOV A M, LOFFE S L, TARTAKOVSKY V A. Synthesis of [1, 2, 5] Oxadiazolo [3, 4-e] [1, 2, 3, 4] tetrazine 4, 6-Di-N-oxide[J]. *Mendeleev Communications*, 1995, 5(6), 227–228.
- [27] 李祥志, 王伯周, 李辉, 等. 呋咱并[3, 4-e]-4, 6-二氧化-1, 2, 3, 4-四嗪新法合成与表征[J]. 有机化学, 2012, 32(10): 1975–1980.
Li Xiang-zhi, WANG Bo-zhou, LI Hui, et al. Novel Synthetic Route and Characterization of [1, 2, 5]oxadiazolo- [3, 4-e][1, 2, 3, 4]tetrazine 4, 6-Di-N-oxide (FTDO)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(10): 1975–1980.
- [28] 董琳琳, 张光全, 池钰, 等. 呋咱并[3, 4-e]-1, 2, 3, 4-四嗪-1, 3-二氧化物(FTDO)的合成[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 690–692.
DONG Lin-lin, ZHANG Guang-quan, CHI Yu, et al. Synthesis of Furazano[3, 4-e]-1, 2, 3, 4-tetrazine-1, 3-dioxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 690–692.
- [29] TANG Y, HUANG W, IMLER G H, et al. Enforced planar fox-7-like molecules: A strategy for thermally stable and insensitive π -conjugated energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7153–7160.
- [30] Starchenkov I B, Andrianov V G. 4H, 8H-bis(1, 2, 5-oxadiazolo) [3, 4-b: 3', 4'-e] pyrazine [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1996(5): 618.
- [31] LI W, TIAN J, QI X, et al. Synthesis of 4, 8-dinitraminodifurazano[3, 4-b, e]pyrazine derived nitrogen-rich salts as potential energetic materials [J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3 (2) : 849–854.
- [32] THOTTEMPUDI V, YIN P, ZHANG J, ET AL. 1, 2, 3-Triazolo [4, 5-e]furazano[3, 4, -b]pyrazine 6-oxide - a fused heterocycle with a roving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(2): 542–548.
- [33] DING L, WANG P, LIN Q, et al. Synthesis, characterization and properties of amphoteric heat-resistant explosive materials: Fused [1, 2, 5]oxadiazolo [3', 4': 5, 6]pyrido[4, 3-d][1, 2, 3]triazines[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134293.
- [34] SHEREMETEV A B, KOROLEV V L, POTEKIN A A, et al. Oxygen-rich 1, 2, 4-triazolo[3, 4-d]-1, 2, 4-triazolo[3, 4-f]furazano[3, 4-b]pyrazines as energetic materials[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2016, 5(11): 1388–1397.
- [35] 邓沐聪, 张庆华, 王康才, 等. 5, 10-双(偕二硝基甲基)-呋咱并[3, 4-e]双([1, 2, 4]三唑并)[4, 3-a: 3', 4'-c]吡嗪及其含能离子化合物的合成与性能[J]. 含能材料, 2018, 26(2): 144–149.
DENG Mo-cong, ZHANG Qing-hua, WANG Kang-cai, et al. Synthesis and Properties of 5, 10-Bis (dinitromethyl)-furazano [3, 4-e]bis([1, 2, 4]triazolo)[4, 3-a: 3', 4'-c]pyrazine and Its Energetic Ion Compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(2): 144–149.
- [36] 周群, 王伯周, 张叶高, 等. 3, 3'-二氨基-4, 4'-偶氮呋咱合成工艺的改进及性能[J]. 火炸药学报, 2013, 36(2): 16–19.
ZHOU Qun, WANG Bo-zhou, ZHANG Ye-gao, et al. Improvement on Synthesis Process and Properties of 3, 3'-Diamino-4, 4'-azofurazan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(2): 16–19.
- [37] 贾思媛, 张海昊, 王伯周, 等. 3, 4-双(3'-氨基呋咱-4'-基)呋咱的合成与表征[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 289–293.
JIA Si-yuan, ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and Characterization of 3, 4-Bis-(3'-aminofurazal-4'-yl)-furazan (BATF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(3): 289–293.
- [38] ALEXANDER K Z, MARK L T, RICHARD D G. Synthesis and Structure of Dinitroazofurazan [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1998, 35(1): 151–155.
- [39] 王锡杰, 廉鹏, 葛忠学, 等. 3, 3'-二硝基双呋咱醚(FOF-1)合成、晶体结构及理论研究[J]. 化学学报, 2010, 68(6): 557–563.
WANG Xi-jie, LIAN Peng, GE Zhong-xue, et al. Synthesis, Crystal Structure and Theoretical Research of 3, 3'-Dinitrodifurazanyl ether (FOF-1)[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(6): 557–563.
- [40] TANG Y, HE C, MITCHELL L A, et al. Energetic compounds consisting of 1, 2, 5-and 1, 3, 4-oxadiazole rings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(46): 23143–23148.
- [41] YANG R, LIU Y, DONG Z, et al. 3-R-4-(5-Methyleneazide-1, 2, 4-Oxadiazol-3-Yl) furazan and its Ionic Salts as Low-Sensitivity and High-Detonation Energetic Materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(25): 11380–11389.
- [42] YU Q, CHENG G, JU X, et al. Compounds based on 3-amino-4-(5-methyl-1, 2, 4-oxadiazol-3-yl) furazan as insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(3): 1202–1211.
- [43] PAGORIA P F, ZHANG M, ZUCKERMAN N B, et al. Synthesis and Characterization of Multicyclic Oxadiazoles and 1-Hydroxytetrazoles as Energetic Materials[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53(6–7): 760–778.
- [44] 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 International Edition*, 2015, 54(32): 9499–9503.
- [45] WANG B, XIONG H, CHENG G, et al. Incorporating energetic moieties into four oxadiazole ring systems for the generation

- of high-performance energetic materials [J]. *ChemPlusChem*, 2018, 83(5): 439-447.
- [46] YAN T, YANG C, MA J, et al. Intramolecular integration of multiple heterocyclic skeletons for energetic materials with enhanced energy & safety [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 428: 131400.
- [47] LIU Y, XU Y, SUN Q, et al. Energetic furazan-triazoles with high thermal stability and low sensitivity: Facile synthesis, crystal structures and energetic properties [J]. *CrystEngComm*, 2019, 21(40): 6093-6099.
- [48] XU Z, CHENG G, YANG H, et al. Synthesis and characterization of 4-(1,2,4-triazole-5-yl)furazan derivatives as high-performance insensitive energetic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(41): 10488-10497.
- [49] MA J, TANG J, YANG H, et al. Polynitro-functionalized triazolylfurazanate triaminoguanidine: Novel green primary explosive with insensitive nature [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(29): 26053-26059.
- [50] MA J, YANG H, TANG J, et al. A novel energetic framework combining the advantages of furazan and triazole: A design for high-performance insensitive explosives [J]. *Dalton Transactions*, 2020, 49(15): 4675-4679.
- [51] WANG R, GUO Y, ZENG Z, et al. Furazan-functionalized tetrazolate-based salts: A new family of insensitive energetic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(11): 2625-2634.
- [52] ZHANG J, MITCHELL L A, PARRISH D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10532-10535.
- [53] PHILIP L, COLIN P, DAVID C, et al. 3,6-Bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,4,2,5-dioxadiazene (BNDD): A powerful sensitive explosive [J]. *Synlett*, 2011, 2011(14): 2097-2099.
- [54] YU Q, CHENG G, JU X, et al. An interesting 1,4,2,5-dioxadiazine-furazan system: Structural modification by incorporating versatile functionalities [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(41): 14301-14309.
- [55] ROZHKO V Y, BATOG L V, SHEVTSOVA E K, et al. Synthesis and dimroth rearrangement of 3-amino-4-(5-amino-1h-1,2,3-triazol-1-yl)-1,2,5-oxadiazoles [J]. *Mendeleev Communications*, 2004, 14(2): 76-77.
- [56] ILYA V S, LYUDMILA V B, NINA N M. Synthesis of 1-aryl (hetaryl)-1,2,3-triazoles with the use of ionic liquids [J]. *Mendeleev Communications*, 2002, 12(3): 83-84.
- [57] ZHILIN E S, BYSTROV D M, ANANYEV I V, et al. Straightforward access to the nitric oxide donor azasynnone scaffold by cascade reactions of amines [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25(63): 14284-14289.
- [58] LI C, ZHANG M, CHEN Q, et al. Three-dimensional metal-organic framework as super heat-resistant explosive: Potassium 4-(5-amino-3-nitro-1H-1,2,4-triazol-1-yl)-3,5-dinitropyrazole [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(7): 1490-1493.
- [59] FU W, ZHAO B, ZHANG M, et al. 3,4-Dinitro-1-(1H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-amine (HANTP) and its salts: Primary and secondary explosives [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 5044-5054.
- [60] HUANG H, SHI Y, LI H, et al. A one-step approach to n-(hetero)aryl-3,5-dinitropyrazoles from (hetero)aryl amines [J]. *Organic Letters*, 2020, 22(15): 5866-5869.
- [61] 刘如沁, 索志荣, 何乃珍, 等. 偶氮桥联二呋唑: 合成及其分子结构-熔点的构效关系 [J]. *化学进展*, 2017, 29(5): 476-490. LIU Ru-qin, SUO Zhi-rong, HE Nai-zhen, et al. Azo-bridged coupling bisfurazan: Synthesis and its structure-function relationship between molecular structure and melting point [J]. *Progress in Chemistry*, 2017, 29(5): 476-490.
- [62] 高莉, 杨红伟, 汤永兴, 等. 偶氮及氧化偶氮呋唑化合物的合成与表征 [J]. *火炸药学报*, 2013, 36(1): 47-51. GAO Li, YANG Hong-wei, TANG Yong-xing, et al. Synthesis and characterization of azofurazan and azoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2013, 36(1): 47-51.
- [63] YU Q, WANG Z, WU B, et al. A study of N-trinitroethyl-substituted aminofurazans: High detonation performance energetic compounds with good oxygen balance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(15): 8156-8164.
- [64] TANG Y, HE C, MITCHELL L A, et al. Potassium 4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate: A highly energetic 3d metal-organic framework as a promising primary explosive [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(18): 5565-5567.
- [65] TANG Y, GAO H, IMLER G H, et al. Energetic dinitromethyl group functionalized azofurazan and its azofurazanates [J]. *Rsc Advances*, 2016, 6(94): 91477-91482.
- [66] QU Y, ZENG Q, WANG J, et al. Furazans with azo linkages: Stable CHNO energetic materials with high densities, highly energetic performance, and low impact and friction sensitivities [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(35): 12527-12532.
- [67] XU Z, CHENG G, YANG H, et al. A facile and versatile synthesis of energetic furazan-functionalized 5-nitroimino-1,2,4-triazoles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5877-5881.
- [68] MA J, ZHANG G, GU H, et al. Polynitro-1,2,4-triazole-functionalized azo-furazans as high-performance and insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(21): 8370-8375.
- [69] TANG Y, HE C, IMLER G H, et al. Energetic furazan-triazole hybrid with dinitromethyl and nitramino groups: Decreasing sensitivity via the formation of a planar anion [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(22): 7677-7684.
- [70] TANG Y, ZHANG J, MITCHELL L A, et al. Taming of 3,4-di(nitramino)furazan [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 15984-15987.
- [71] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, REYMANN M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(21): 6401-6411.
- [72] LIU Y, ZHANG J, WANG K, et al. Bis(4-nitraminofurazan-3-azoxy) azofurazan and derivatives: 1,2,5-oxadiazole structures and high-performance energetic materials [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128(38): 11720-11723.
- [73] 李洪珍, 黄明, 黄奕刚, 等. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑及其氧化偶氮呋唑的研究进展 [J]. *含能材料*, 2005(03): 192-195. LI Hong-zhen, HUANG Ming, HUANG Yi-gang, et al. Prog-

- ress in diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005 (03): 192-195.
- [74] BATOG L V, ROZHKOV V Y, KONSTANTINOVA L S, et al. Oxidative macrocyclocondensation of 3, 4-diaminofurazan and 4, 4'-diamino-3, 3'-azofurazan with dibromoisocyanurate. Crystal structures of hexa- and octadiazenofurazan macrocycles[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1996, 45(5): 1189-1193.
- [75] CHAVEZ D, PARRISH D, LEONARD P. The synthesis and characterization of a new furazan heterocyclic system[J]. *Synlett*, 2012, 23(14): 2126-2128.
- [76] FAN Y, WANG B, LAI W, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3, 3'-dicyanodifurazanyl ether (FOF-2) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(4): 614-620.
- [77] ZHAI L, WANG B, XU K, et al. A new synthetic route for 3, 3'-bis(fluorodinitromethyl)difurazanyl ether (FOF-13) and its energetic properties[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(1): 92-102.
- [78] ZHAI L, FAN X, WANG B, et al. A green high-initiation-power primary explosive: Synthesis, 3D structure and energetic properties of dipotassium 3, 4-bis(3-dinitromethylfurazan-4-oxy) furazan[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(71): 57833-57841.
- [79] 李柯佳, 汤永兴, 黄伟. 亚胺基桥连的平面型富氮含能化合物的合成与性能[J]. 含能材料, 2021, 29(8): 721-725.
LI Ke-jia, TANG Yong-xing, HUANG Wei. Synthesis and properties of imine-bridged planar nitrogen-rich energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8): 721-725.
- [80] BIAN C, WANG K, LIANG L, et al. Nitrogen-rich energetic salts of bis-heterocycle-substituted 1, 2, 3-triazole (HTANFT) [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014 (35): 6022-6030.
- [81] CHAVEZ D, PARRISH D. New heterocycles from tetrazines and oxadiazoles[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2009, 46(1): 88-90.
- [82] YU Q, YANG H, IMLER G H, et al. Derivatives of 3, 6-bis(3-aminofurazan-4-ylamino)-1, 2, 4, 5-tetrazine: Excellent energetic properties with lower sensitivities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31522-31531.
- [83] ZHU W, YE Z, DONG Z. Nitramino-furazan-functionalized fused high-nitrogen backbones as energetic materials with high detonation performance and good molecular stabilities [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(41): 16300-16304.
- [84] FENG Z, ZHANG Y, LI J, et al. Aromatic nucleophilic substitution via chlorinated nitrated benzene derivatives: Four energetic ring-substituted furazans[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(7): 821-829.
- [85] LANG Q, WANG Q, LIN Q, et al. C₅H₂N₁₄O₆: Achieving azido-based materials with zero oxygen balance and good energetic performance[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(44): 20542-20546.
- [86] ZHANG J, DHARAVATH S, MITCHELL L A, et al. Bridged bisnitramide-substituted furazan-based energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(43): 16961-16967.
- [87] ZHANG J, PAN G, HUANG H, et al. The enhanced properties of energetic materials through ring replacement strategy [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2020, 1202: 127358.
- [88] 范艳洁, 王伯周, 来蔚鹏, 等. 3, 3'-二氰基二咪唑基醚(FOF-2)的合成、表征及量子化学研究[J]. 有机化学, 2009, 29(4): 614-620.
FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, et al. Synthesis, Synthesis, Characterization and Quantum Chemistry Study on 3, 3'-Dicyanodifurazanyl Ether (FOF-2) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(4): 614-620.

Synthetic Progress of Furazan based Polycyclic Energetic Compounds

SHI Jun-hao^{1,2}, ZHANG Wen-quan², ZHANG Qing-hua^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Polycyclic structures with high nitrogen content exhibit great potential in balancing the contradiction between energy and safety of energetic compounds. As an important structural unit for the design of high nitrogen content polycyclic energetic molecules, furazan has the characteristics of good stability, high nitrogen content, high positive enthalpy of formation and good oxygen balance tendency. The design and synthesis of polycyclic energetic compounds containing furazan unit have become a focus that has been studied extensively and deeply in the research field of energetic materials. This review article summarized and evaluated the molecular structures, synthetic methods, physicochemical properties of furazan based polycyclic energetic compounds. Meanwhile, the potential applications of these compounds in high energy and low sensitivity explosives, heat-resistant explosives and primary explosives were also prospected, providing a reference for the design and synthesis of new polycyclic energetic compounds.

Key words: furazan; polycyclic structures; energetic compounds; synthesis; performance

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022187

Grant support: National Natural Science Foundation of China (21975231, 22022512)

(责编: 王馨逸)