

文章编号: 1006-9941(2006)06-0475-10

氮杂环含能化合物的研究进展

阳世清, 徐松林, 雷永鹏

(国防科技大学航天与材料工程学院, 湖南长沙 410073)

摘要: 综述了含有单个或多个氮原子的新型氮杂环含能化合物的合成与性能研究进展, 主要包括咪唑、三唑、三嗪、四唑、四嗪、笼形及全氮化合物等; 同时对此类含能材料存在的问题进行了评述, 并给出了可能的解决方案。

关键词: 有机化学; 氮杂环含能材料; 合成; 性能; 综述

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

新含能材料的合成主要是寻找那些有更高爆炸性能、更低感度和/或更好化学及热安定性的化合物^[1]。与传统含能材料相比, 新型氮杂环含能材料的能量主要来源于环结构中含有的更多高能 N—N 键、C—N 键和更大的环张力。目前国内外各研究机构均希望在这些化合物中寻找能量密度高、且安全性能优良的第四代含能材料——高能量密度物质 (HEDM)^[2-6]。

近年来, 出现了一系列含有一个、两个或多个氮原子的氮杂环和全氮含能化合物的合成及性能的研究报道, 其应用也几乎涉及到低特征信号推进剂、新型高能钝感炸药和低烟低残渣烟火药等含能材料领域^[7-11]。本文主要概述了该类含能化合物的最新研究进展。

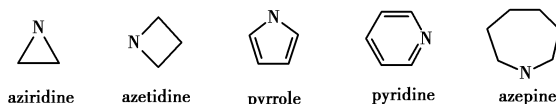
2 新型氮杂环含能化合物

新型氮杂环含能化合物是指主要以含碳和氮的杂环为骨架而氮含量相对较高的有机含能化合物, 除包含少量含一个或两个氮原子的氮杂环以外, 以含有三个或四个氮原子的五元杂环和六元杂环为主, 同时还包括含多个氮原子的高能量密度笼形化合物和全氮化合物^[3,4]。

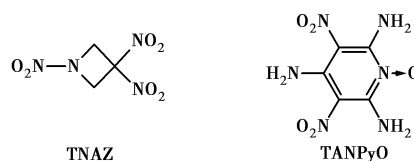
2.1 含一个氮原子的杂环

含一个氮原子的杂环主要有三元环氮杂环丙烷 (aziridine)、四元环氮杂环丁烷 (azetidene)、五元环吡咯 (pyrrole)、六元环吡啶 (pyridine) 及七元环氮杂环 (azepine) 等^[12], 如 Scheme 1 所示。但据公开的文献报道来看, 含一个氮原子的杂环含能化合物主要集中在四元环及六元环氮杂环上, 其典型代表为 1,3,3-三

硝基氮杂环丁烷 (TNAZ) 和 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (TANPyO) (Scheme 2)。



Scheme 1



Scheme 2

2.1.1 TNAZ

TNAZ 于 1983 年首次合成, 合成步骤达十步之多, 总产率只有 0.15%; 1992 年, 美国的 Archibald 等^[13]对其合成工艺进行了改进, 但总产率仍只有 10.7%; 1997 年, 美国 Los Alamos 国家实验室的 Coburn 等^[14]对其合成路线进行了改进, 合成步骤缩短为五步, 总产率达到 57%, 并最终合成放大得到了 450 kg 的 TNAZ 用于性能测试。

TNAZ 为白色针状晶体, 密度 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速接近于 HMX, 撞击感度为 HMX 的 50%; 热稳定性大于 $240 \text{ }^\circ\text{C}$, 熔点 $103 \sim 104 \text{ }^\circ\text{C}$, 且与金属 Al、Cu、玻璃和钢等材料的相容性好, 有望取代 TNT 作为熔注炸药的主要组分^[13]。美国航空海事研究实验室的 Duncan 等^[15]对 TNAZ 的性能进行了全面研究, 同时研制了代号为 ARX-4007 的熔注炸药, 其配方组成为 RDX/TNAZ 60/40, 爆速和爆压高达 $8660 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 33.0 GPa 。TNAZ 的缺点是其易挥发性和高的合成成本。

2.1.2 TANPyO

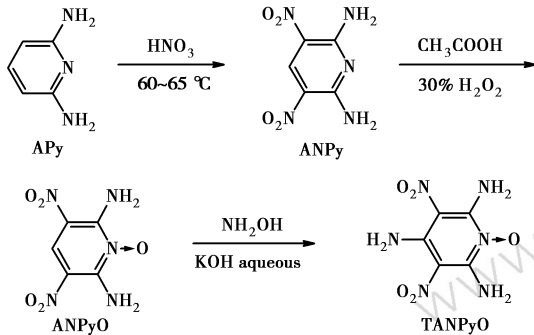
Hollins 等^[16]以 2,6-二氨基吡啶为原材料, 经三步反应合成了钝感高氮杂环含能材料 TANPyO, 合成路

收稿日期: 2006-06-02; 修回日期: 2006-07-03

基金项目: 国家自然科学基金—中国工程物理研究院联合基金(10376042)

作者简介: 阳世清(1962-), 男, 副研究员, 博士, 主要从事含能材料及烟火技术等研究。e-mail: ysqsn@sina.com

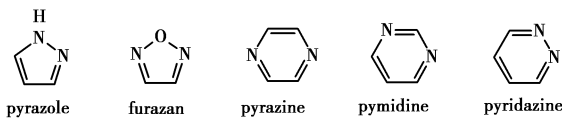
线如 Scheme 3 所示,总产率 39%。TANPyO 密度 $1.876 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点 $308 \text{ }^\circ\text{C}$;前驱体 ANPyO 密度 $1.878 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点 $340 \text{ }^\circ\text{C}$ [17]。



Scheme 3 Synthesis route of TANPyO

2.2 含两个氮原子的杂环

含两个氮原子的杂环主要有五元氮杂环吡唑 (pyrazole)、呋咱 (fuzan) 和六元氮杂环吡嗪 (pyrazine)、嘧啶 (pymidine) 及哒嗪 (pyridazine) 等 [12] (Scheme 4)。含两个氮原子的杂环含能化合物主要有吡唑、呋咱和吡嗪的单环和多环衍生物。



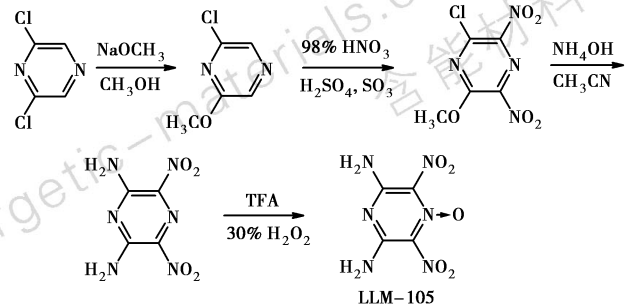
Scheme 4

2.2.1 单环氮杂环

1995年, Lawrence Livemore 实验室 [18] 首次合成出 LLM-105,并在 1996 年对其进行了 0.5 kg 的合成放大,但发现合成过程中存在一定的问题;1998年, Pagoria 等 [19] 对其合成步骤进行了改进,以工业品 2,6-二氯吡嗪为起始物,经四步反应一次性得到 LLM-105 400 g,总产率 48%,合成路线如 Scheme 5 所示。

LLM-105 为亮黄色的针状晶体,不溶于常用有机溶剂,但溶于 DMSO;密度 $1.913 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,生成热 $-12 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,DSC 热分解峰值 $342 \text{ }^\circ\text{C}$;性能介于 HMX 和

TATB 之间,能量比 TATB 高 15%,是 HMX 的 85%,50% 特性落高 (H_{50}) 为 117 cm,最大理论爆速 $8560 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [20]。

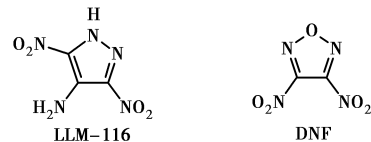


Scheme 5

LLM-116 是 Pagoria 等 [21] 在 1996 年合成的又一种钝感高氮杂环含能化合物 (Scheme 6)。在叔丁基甲醇钾盐的 DMSO 溶剂中,1,1,1-三甲基胍的碘化物 TMHI 与 3,5-二硝基吡唑反应得 LLM-116,产率 70%。LLM-116 密度达 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $178 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解, H_{50} 为 165 cm。

呋咱类化合物是一类比较特殊的氮杂环化合物。与其它氮杂环化合物相比,其五元环结构中除含有氮原子外,还有一个氧原子,因此呋咱类含能化合物在氧平衡方面有着其独特优势 [22]。

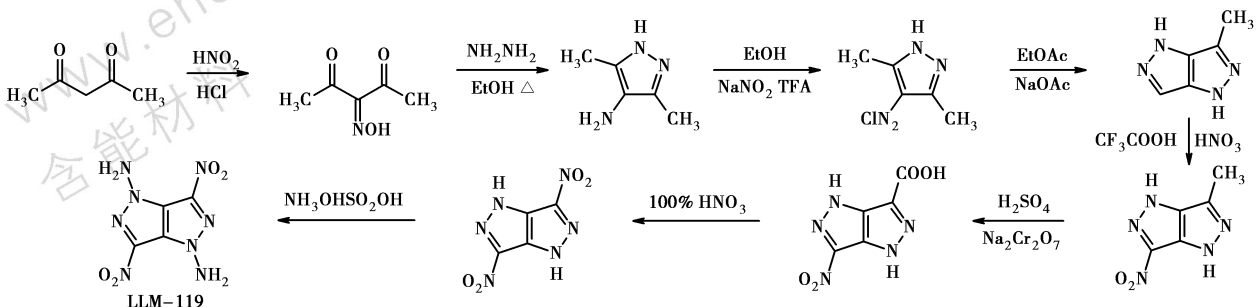
1994年, Nocikova 等 [23] 采用 93% H_2O_2 、 H_2SO_4 、 Na_2WO_4 混合氧化剂氧化二氨基呋咱得到二硝基呋咱 (DNF) (Scheme 6)。DNF 晶体密度为 $1.62 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,熔点 $15 \text{ }^\circ\text{C}$,沸点 $168 \text{ }^\circ\text{C}$ 。



Scheme 6

2.2.2 多环氮杂环

1993年, Vinogradov 等 [24] 以乙酰丙酮为起始物,经八步反应得到高氮杂环高能化合物 LLM-119,总产率 21%,合成路线如 Scheme 7 所示。

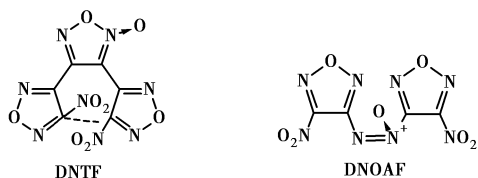


Scheme 7 Synthesis route of LLM-119

LLM-119 晶体密度为 $1.845 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, DSC 热分解峰温为 $253 \text{ }^\circ\text{C}$, 标准生成焓 $114 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 能量是 HMX 的 104%, H_{50} 为 24 cm , 对摩擦和静电钝感。

3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱 (DNTF) 是胡焕性等^[25]于 2002 年合成的能量密度超过 HMX 而接近 CL-20 的多环氮杂环呋咱类含能材料 (Scheme 8)。DNTF 为白色晶体, 标准生成焓 $644.3 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度 $1.937 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 $110 \text{ }^\circ\text{C}$, 爆发点 $308 \text{ }^\circ\text{C}$ (5s 延迟期); 撞击感度 94% (10kg 落锤, 25cm 落高), 摩擦感度 12% ($90 \text{ }^\circ\text{C}$), 威力为 168.4% TNT 当量, 理论爆速 $9250 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 实测爆速 $8930 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 理论爆热值为 $6054 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。

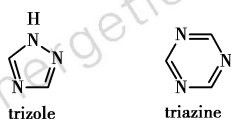
2002 年, 史彦山等^[26]报道了无氢、高氮含量的高能量密度化合物 3,3'-二硝基氧化偶氮呋咱 (DNOAF) 的合成 (Scheme 8), 由 95% 的 H_2SO_4 、30% 的 H_2O_2 和 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_8$ 氧化 3,3'-二氨基氧化偶氮呋咱得到。DNOAF 计算标准生成焓 $640 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 密度 $1.91 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 熔点 $100 \sim 112 \text{ }^\circ\text{C}$, $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右开始分解, 至 $190 \text{ }^\circ\text{C}$ 分解完毕, 其分解过程较为缓慢; H_{50} 为 7.04 cm (RDX 26 cm), 根据 Kamlet 方程计算爆速 $9390 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 40.5 GPa 。



Scheme 8

2.3 含三个氮原子的杂环

含三个氮原子的杂环主要有五元氮杂环三唑 (triazole) 和六元氮杂环三嗪 (triazine)^[121], 如 Scheme 9 所示。目前所研究的含三个氮原子的杂环含能化合物也主要集中在三唑和三嗪的衍生物上。

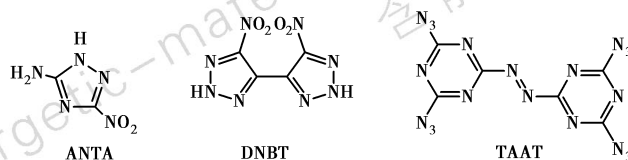


Scheme 9

2.3.1 单环氮杂环

1979 年, Pevzner 等^[27]以 3-乙酰基-1,2,4-三唑为起始物, 经 $\text{Ac}_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 硝化、水解脱乙酰基两步反应得到 ANTA (Scheme 10), 总产率 20%。1991 年, Lee 等^[28]改进了 ANTA 的合成方法, 以 3,5-二氨基-1,2,4-

三唑为起始物, 经 $\text{NaNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 硝化、水合肼氨基化两步反应得到 ANTA, 总产率提高到 50%。1994 年, Simpson 等^[29]对其合成工艺进行了进一步的改进, 并对其进行了合成放大。



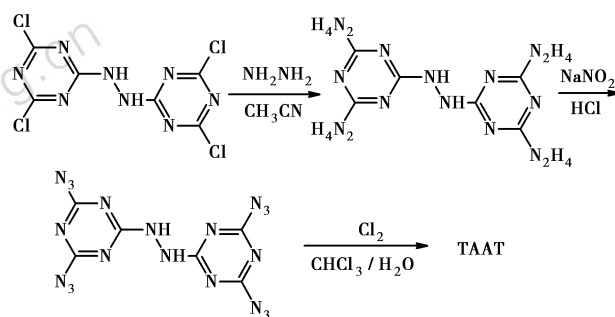
Scheme 10

ANTA 为白色晶体, 是一钝感含能材料, 密度 $1.819 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 标准生成焓为 $255.2 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 熔点 $238 \text{ }^\circ\text{C}$, 能量较 TATB 低 7%。

2.3.2 多环氮杂环

1992 年, Baryshnikov 等^[30]合成出了 DNBT (Scheme 10)。在甲醇溶剂中, 1,1,4,4-四硝基丁烷-2,3-二硝酸盐与叠氮化钠反应得到, 其熔点为 $155 \text{ }^\circ\text{C}$, 各项感度均较高。

2004 年, Huynh 等^[31]报道了 4,4',6,6'-四(叠氮基)-偶氮-1,3,5-三嗪 (TAAT) 的合成 (Scheme 10)。4,4',6,6'-四氯-H-H-偶氮-1,3,5-三嗪在乙腈中与水合肼反应得到 4,4',6,6'-四胍基-H-H-偶氮-1,3,5-三嗪, 接着在 NaNO_2/HCl 作用下发生叠氮化反应, 最后在 $\text{CHCl}_3/\text{H}_2\text{O}$ 混合溶剂中经氯气氧化、偶氮化得到 TAAT, 反应如 Scheme 11 所示。



Scheme 11

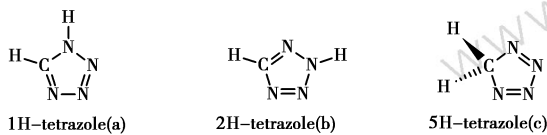
TAAT 密度为 $1.72 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 标准生成焓高达 $2171 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 无熔点, DSC 热分解峰温为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, H_{50} 为 6.2 cm , 摩擦感度 2.4 kg , 静电感度小于 0.36 J ^[32]。

2.4 含四个氮原子的杂环

五元氮杂环四唑 (tetrazole) 和六元氮杂环四嗪 (tetrazine) 都是含四个氮原子的杂环, 目前国内外研究报道较多的高氮含能化合物就是四唑和四嗪的衍生物^[33-36]。

2.4.1 四唑类衍生物

四唑环骨架为平面结构,具有芳香性,氮含量 80.0%,是除全氮化合物外氮含量最高的杂环化合物^[37]。理论上四唑母体有三种异构体,即 1H-四唑(a)、2H-四唑(b)和 5H-四唑(c)(Scheme 12)。其中 a 和 b 的存在已为实验所证实,且绝大部分四唑类含能化合物均为 a, c 因能量较高难以单独存在^[38]。目前研究较多的有 5-氨基-四唑(1H-四唑)的单四唑、联四唑及偶氮四唑衍生物。



BHT 密度为 $1.738 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 标准生成焓 $532 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[39]。2000 年,日本联氨公司研究开发了批产联四唑的工艺条件^[40],采用合成联四唑铵盐的方法来生产联四唑,把产率提高到 70% 以上(Scheme 13)。



1995 年,Highsmith 等^[41]在酸性条件下用二氰胺钠盐与叠氮化钠反应合成 BTA(Scheme 13),同时控制反应条件得到 BTA 球形微粒,使其具有高的比表面积,适用于气体发生剂配方。

Hiskey 等^[42,43]通过 BHT、BTA 分别与浓氨水、水合肼、氢氧化铯、氢氧化钡和硫酸铜在一定条件下反应,从而得到其相应的盐,应用于气体发生剂和少烟彩色火焰烟火的研究。

将偶氮基引入四唑分子结构中,既提高了化合物的氮含量又增加了其生成焓,而且偶氮四唑的非金属盐与其金属盐不同,感度降低且不吸湿;偶氮四唑非金属盐类含能材料是近年来国内外研究报道较多的一种新型含能材料^[44-46]。

1998 年,Hiskey 等^[36]通过碱性氧化法首先将 5-氨基四唑(5-AT)转化成偶氮四唑钠盐,然后在加热条件下分别与氯化铵、硝酸胍和三氨基胍硝酸盐发生离子交换反应,得到偶氮四唑铵盐(AZT)、偶氮四唑胍盐(GZT)和偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT)(Scheme 14)。表 1 列举了三种偶氮四唑非金属盐的性能。

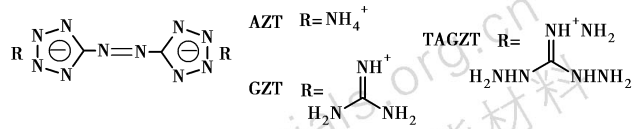


表 1 部分偶氮四唑盐的相关性能

Table 1 The explosive performance of some azotetrazolate compounds

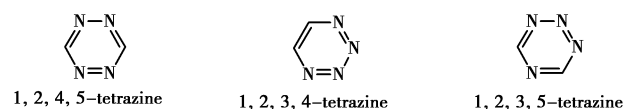
code	density / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	ΔH_f / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	T_p / $^{\circ}\text{C}$	impact sensitivity / cm	friction sensitivity / kg	Vacuum stability / $\text{mL} \cdot \text{g}^{-1} / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	CJ VOD / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	CJ pressure / GPa
AZT	1.530	440	220	21.4	4.4	0.54	7600	18.7
GZT	1.538	410	260	> 320	36 kg insensitive	0.25	7100	15.5
TAGZT	1.602	1074	212	25	8.4	0.21	9050	29.2

Note: impact sensitivity: type12, HMX = 25 cm; friction sensitivity: BAM; vacuum stability: for 48h at 100 $^{\circ}\text{C}$. ΔH_f is heat of formation, T_p is maximum peak temperature.

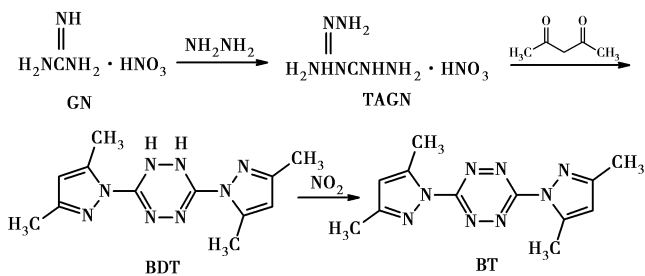
2.4.2 四嗪类衍生物

四嗪环中氮含量 68.3%,结构上符合 Hückel 规则,具有芳香性。其结构相当于苯环中的四个次甲基 $-\text{CH}=\text{}$ 被四个叔胺基 $-\text{N}=\text{}$ 取代而成的杂环化合物,叔胺基的引入使环的芳香性和碱性都增加。由于环上的 π 电子云向氮转移,碳原子的 π 电子云密度降低,加之诱导效应,进一步使环上的电子云密度降低。因此,四嗪环很难发生亲电取代反应,而较易发生亲核取代反应^[6]。

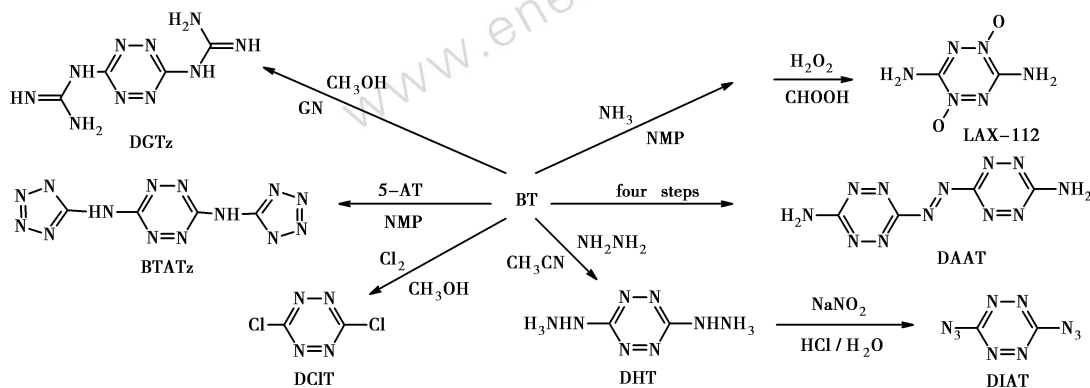
四嗪环一共有三种异构体: 1,2,3,5-四嗪、1,2,3,4-四嗪和 1,2,4,5-四嗪,结构如 Scheme 15 所示。有关 1,2,3,5-四嗪类化合物的研究报道很少^[47-48]; 1,2,3,4-四嗪化合物目前只有俄罗斯和美国作过少量的报道^[49,50],且主要是有关苯并 1,2,3,4-四嗪氧化物及其衍生物的合成及性能研究; 1,2,4,5-四嗪也即均四嗪(S-tetrazine),是近年来国内外研究报道较多的一种高氮含能材料^[3,6]。



3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-S-四嗪(BT)极易发生亲核取代反应,是目前绝大多数对称 S-四嗪类高氮含能材料合成的前驱体,其合成路线如 Scheme 16 所示^[33]。



Scheme 16



Scheme 17 Preparation of some tetrazine derivatives

表 2 部分四嗪类高氮含能化合物的理化性质

Table 2 The properties of some tetrazine compounds

code	molecular	M_w	nitrogen content/%	density / $g \cdot cm^{-3}$	$\Delta H_f / kJ \cdot mol^{-1}$	$T_{mp} / ^\circ C$	$T_p / ^\circ C$
LAX-112	$C_2H_4N_6O_2$	144.02	58.33	1.834	+164	-	266
DAAT	$C_4H_4N_{12}$	220.15	76.35	1.78	+862	254	320
BTATz	$C_4H_4N_{14}$	248.17	79.02	1.76	+883	264 ~ 266	310
DIAT	C_2N_{10}	164.03	85.37	-	> +2000	no	130
DHT	$C_2H_6N_8$	142.12	78.84	1.66	+535	-	150

Note: T_{mp} is temperature of melting point.

3,6-二胍基-S-四嗪 (DHT) 为深红色晶体, 可作为室内无烟烟火药的组成^[9]。早在 1966 年, Marcus 等^[55] 就通过 3,6-二氨基-S-四嗪与胍反应制得 DHT 及其相关衍生物, 但合成步骤过多, 且产率较低。2001 年, Hiskey 等^[9] 设计了 DHT 的新合成路线: 在乙腈溶剂中, 前驱体 BT 与水合胍发生亲核取代反应得到 DHT, 同时得到其高氯酸、硝酸及其二硝酰胺盐。2003 年, 岳守体等^[56] 对 DHT 的 10g 级合成进行了研究, 并探讨了其合成影响因素。

3,6-二氨基-S-四嗪-1,4-二氧化物 (LAX-112) 为亮红棕色晶体, 是不含硝基氧化基团的单环氮杂环含能化合物, 临界直径小于 6 mm, H_{50} 179 cm (2.5 kg 落锤), 爆轰能力强于 TATB^[33]。1993 年, Coburn 等^[57] 报道了 LAX-112 的 1g 级小量合成路线, 产率 65%。2005 年, 笔者^[3,58] 系统的探索了 LAX-112 的合成规

律, 采用无水蚁酸和 90% 双氧水混合氧化剂对 LAX-112 进行了 30 g 级的合成放大, 可直接得到粒度 1 μm 左右的簇状晶体, 产率最高达 60%, 同时对其在钝感炸药中的应用进行了研究。

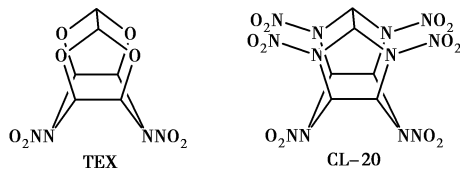
2000 年, David 等^[59] 报道了偶氮四嗪类高氮含能化合物 3,3'-偶氮 (6-氨基-S-四嗪) (DAAT) 的相关性研究。DAAT H_{50} 70 cm (HMX 32 cm), 对静电火化 (>0.36 J) 和摩擦 (BAM, >36 kg) 钝感。以 BT 为起始物, 通过亲核取代、氧化脱氢、氨基取代和脱 DMSO 基团四步反应得到 DAAT, 总产率 34%。2002 年, Kerth 等^[51] 也研究了 DAAT 的合成与热分解性质, 同时对其结构进行了详细表征, 并测试其感度和真空安定性。2004 年, 岳守体等^[56] 对 DAAT 的 10 g 级合成进行了研究, 并探讨了其合成影响因素, 认为氨基取代反应是整个合成中的关键步骤, 此步产率基本都维持在 35% ~ 40% 范围内。

2004 年, Hang 和 Hiskey 等^[31] 由 BT 为起始物, 经胍基取代、叠氮化两步反应得到 3,6-二叠氮基-S-四嗪 (DIAT)。DIAT 静电火化感度 < 0.36 J, 摩擦感度为 < 0.5 kg, 据推测其标准生成焓超过 2000 $kJ \cdot mol^{-1}$, 可能是已知氮杂环化合物中生成焓最高的一种。

2.5 含多个氮原子的笼形化合物

2.5.1 4,10-二硝基-2,6,8,12-四氧杂-4,10-二氮杂四环十二烷 (TEX)

TEX 属于多环氮杂环多硝胺化合物,但环结构中还含有 4 个氧原子 (Scheme 18)。1979 年,陈福波教授率先合成出高性能炸药 TEX。1990 年,美国的 Ramakrishan 等^[60]也报道了 TEX 的合成,由甲酰胺和乙二醛为起始物,在弱碱性条件下成环,进一步经浓硝酸/硫酸混酸氧化得到。TEX 密度 $1.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $8665 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 37 GPa;标准条件下撞击感度为 44%,摩擦感度为 8%,均好于 HMX 和 RDX,热稳定性大于 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 。从长远看,TEX 在浇铸和压装炸药中具有潜在的应用价值。



Scheme 18

2006 年,徐容等^[61]对 TEX 的合成条件进行了详细研究。由甲酰胺和乙二醛为起始物,经两步反应获得了纯度为 99.5% 的 TEX,总收率 34.8%。

2.5.2 六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20)

六硝基六氮杂异伍兹烷 (HNIW),又称为 CL-20,也属于多环氮杂环多硝胺化合物,是具有笼形结构的高能量密度物质的典型代表 (Scheme 18)。研究表明^[62]:与 HMX 相比,CL-20 的晶体密度高 7% ($2.04 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$),爆速高 3%,爆压高 7%,能量输出高 14%,标准生成焓是 HMX 的 4.2 倍。由 CL-20 与粘结剂组成的炸药或推进剂配方能显著提高武器的比冲、燃烧速度和起爆能,有望成为推进剂及高能炸药配方的首选材料。

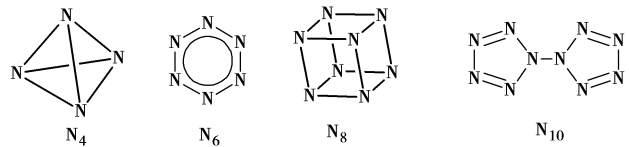
单质 CL-20 较 HMX 敏感,但经 GAP 包覆后的 CL-20 的撞击感度、摩擦感度和静电火花感度与 LX-14 相似,其感度与炸药的粒径还有一定关系;CL-20 爆发点低于 HMX,高于 RDX 及 PETN。CL-20 在加热下会发生相转变,加热温度超过 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解放热,在 $228 \text{ }^\circ\text{C}$ 时分解加速, $243 \text{ }^\circ\text{C}$ 发生自燃,其热稳定性远低于 HMX^[62]。

CL-20 现有的合成工艺分四步^[63]:苯胺与乙二醛缩合为 CL-20 的基本母体六苄基六氮杂异伍兹烷 (HBIW);HBIW 进一步氢解,得到五种氢解产物,也即硝解底物;氢解产物直接硝化得到高纯度的 HNIW (包括 γ -CL-20 和 α -CL-20);最后一步即 CL-20 的晶型转变,由 γ 或 α 晶型转变为稳定的 ε 晶型,因为 ε -CL-20 才具有最高的能量和密度水平。

3 全氮化合物

N—N 单键相对较弱 (键能 $160 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),很容易分解成结合较强的 N=N 双键和 N≡N 三键 (键能分别为 418 和 $954 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),并放出大量的热。如果能够得到只含单、双键的全氮化合物,那么它完全分解为 N_2 时放出的能量将非常可观,至少是目前已知的威力最强的炸药的五倍以上^[64,65]。

至 1998 年为止,人们已知的稳定全氮化合物只有两种:1772 年由 Rutherford 等从空气中分离出的氮气和 Curtius 等在 1890 年发现的叠氮阴离子 (N_3^-)。虽然理论化学家发现一些特定形态的聚氮分子如 N_4 、 N_6 和 N_8 乃至 N_{60} 等在理论上具有稳定存在的可能^[66],但是仍未发现适当的合成方法 (Scheme 19)。



Scheme 19

直到 1999 年,美国化学家 Christe 等^[67-68]才由 $\text{N}_2\text{F}^+ \text{AsF}_6^-$ 和 HN_3 在无水 HF 中、 $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 下成功合成了具有强烈爆炸性的白色固体 $\text{N}_5^+ \text{AsF}_6^-$,室温下不能稳定存在,但在 $-78 \text{ }^\circ\text{C}$ 下可储存数周;2002 年,意大利科学家 Cacace^[69]成功检测到寿命超过 $1 \mu\text{s}$ 的亚稳态 N_4 分子,同年,Dixon 等^[70]发现了 N_5^- 的存在。我国的固体表面物理化学国家重点实验室与厦门大学合作^[71],获得了 N_4 、 N_{14} 各偶数氮原子簇和 N_{21} 离子的质谱。

N_3^- 、 N_5^+ 和 N_5^- 等全氮离子的共同获得,使得人们试图获取更高能量密度的全氮化合物如 $\text{N}_3^- \cdot \text{N}_5^+$ (N_8)、 $\text{N}_5^+ \cdot \text{N}_5^-$ (N_{10}) 的梦想有了新的希望。Lawrence Livermore 实验室^[72]正在进行 N_{60} 的相关研究,他们试图通过可能获得的 N_{10} 在一定的压力和能量下结合成与富碳烯 C_{60} 有着类似结构的富氮烯 N_{60} 。计算表明,1 摩尔的 N_{60} 全部分解为 N_2 ,可释放出 10042 kJ 的能量。

1985 年 McMahan 等^[73]预测在超高压和高温下氮原子能以共价键三维的连接起来,而成为网状的新物质,即聚合氮。2004 年,德国科学家 Eremets 等^[74]成功地将这一假设变成现实,他们采用激光加热手段分别在 200 GPa、80 K 的低温高压和 110 GPa、2000 K 的高温高压下制得了亚稳态的立方聚合氮 (cg-N),并通过拉曼散射和 X 射线观察到每个氮原子都通过共

价键与相邻的三个氮相连,如图1所示。

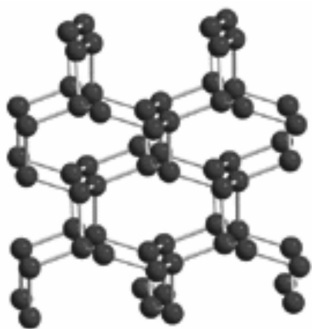


图1 立方聚合氮的网状结构

Fig. 1 Net structure of cubic poly-mitrogen

这种聚合氮在室温下 42 GPa 的条件下能稳定存在,但是在常压下无法长时间稳定存在,可能需要首先加入其它元素来使聚合氮稳定。

4 结论与展望

高能量、高稳定性和环境友好等特点,属于一类新型的高能量密度材料,必将成为含能材料领域的一个重要研究方向。由上综述可知,与传统的含能材料相比,部分新型氮杂环和全氮含能材料有着更优良的理化性能或爆炸性能,目前的研究较好的反映了其应用前景,但同时也存在着一些问题值得探讨和解决。

4.1 综合性能的局限性

新型氮杂环含能材料依然无法克服传统 CHNO 类炸药中能量与感度及稳定性的本质矛盾。CL-20 能量密度高,氧平衡也较好,但感度、爆发点和热安定性都无法让人接受,DNOAF 和 TAAT 也存在类似的问题。

四嗪类高氮含能材料大多不含硝基,感度较低,标准生成焓高,热稳定也较好;但其密度普遍偏低,除少数化合物的高氯酸盐密度较高外,其余密度均在 $1.90 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以下($1.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右);大多数四嗪分子结构中不含氧导致其氧平衡不理想。

四唑类含能材料氮含量很高(部分超过 80%),标准生成焓也极高(超过 $1000 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),热稳定也较好,同时产气量大(多为氮气);但其密度极低,基本在 $1.60 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 左右,同时部分感度高,氧平衡也不理想。

呋咱类含能材料综合性能较好,生成焓高、热稳定性好、分子中存在活性氧;但当分子中连上硝基或配位氧以后,其密度和爆轰能力虽提高,但感度急剧上升,3,3'-二硝基氧化偶氮呋咱(DNOAF)就是典型代表。

全氮含能材料优异的理论性能参数令含能材料工

作者感到兴奋,甚至看到了一种新型高能量密度材料诞生的希望。但在实际研发中,肯定会遇到一些问题,如 N_3N_5 还未成功合成出,实际安全性能如何也不得而知;同时,室温下的稳定与否也加深了其在含能材料领域应用的未知性。

4.2 合成路线及工业化生产的局限性

部分化合物的合成步骤多(DAAT 合成路线多达七步),原子利用率低,提纯难度大,且部分原材料毒性较高(氰类)、危险性大(90% 双氧水),导致其制备仍停留在实验室阶段,很难实现大批量工业化生产;全氮化合物目前只能在低温或其它极端条件下稳定存在,实际应用中存在困难;即使是已经在推进剂和炸药中展现良好应用前景的 CL-20,LLM-105 和 LAX-112 等,过高的成本也可能会限制其在含能材料领域的广泛应用。

4.3 可能的解决方案

为发挥氮杂环含能化合物在含能材料领域的最大应用潜力,必须对已有化合物的合成路线进行优化改进,从而缩短合成周期,并实现工业化生产;或采用新的合成技术(电合成或生物合成法等),设计出新的“绿色”合成工艺路线。

2005,在美国国防部的批准下,美海军武器研究中心和密歇根州立大学的 Frost 研究小组成立了一个采用生物合成法合成含能材料的项目,目前已由木糖和葡萄糖为起始物,分别合成出了高性能增塑剂丁三醇三硝酸盐(BTTN)和高性能耐热炸药 TATB 的前驱体 1,2,4-丁三醇(BT)^[75]和间苯三酚^[76];同时他们正在研究硝化反应的生物合成机理,试图采用生物合成法直接得到 TATB、特屈儿、三氨基胍盐以及四嗪、四唑等性能优良的氮杂环含能材料^[77]。而含能材料的生物合成研究在我国还未见公开报道,应尽快开展相关的基础性研究。

同时,应在分子设计软件 Hyper chem、Matlab 和对已有化合物分子结构与性能参数相关性总结的辅助下,以氮杂环笼形或稠环为基本设计单元,但应当减少分子结构中导致感度升高的硝基数量,同时增加分子中环内氮、氧原子和配位氧,以提高其密度并改善氧平衡,从而从理论上设计出更多的稳定性好和能量高等综合性能可能良好的 HEDM。

参考文献:

- [1] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004(增刊): 1-11.
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (supple-*

- ment), 2004: 1-11.
- [2] G S Lee, P F Pagoria, R D Schmidt, et al. Synthesis of Amino-and Nitro-Substituted Heterocycles as Insensitive Energetic Materials[A]. 2001 Insensitive Munitions and Energetic materials Technology Symposium[C], Bordeaux, France, October 8-11, 2001.
- [3] 徐松林. 高氮含能化合物的合成放大及其炸药性能研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2005.
- XU Song-lin. Synthesis, Scale-up of High Nitrogen Energetic Compounds and Study on The Performance of High Nitrogen-based Explosive [D]. Changsha: National university of defense technology, 2005.
- [4] Ross W M, Simon P P, Robert P C, et al. Studies of novel heterocyclic insensitive high explosive. Compounds; pyridines, pyrimidines, pyrazines and their bicyclic. analogues [J]. *Propellant, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(2): 81-92.
- [5] Ronald A, David B, Thomas B, et al. Advanced Energetic Materials [LD]. <http://books.nap.edu/catalog/10918.html>, 2004.
- [6] Hiskey M, Chavez D. Insensitive High-Nitrogen Compounds [R]. NTIS No: DE-2001-776133, 2001.
- [7] Pagoria P, Gregory L, Alexander M, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(18): 187-204.
- [8]. Ali N, Son S F, Hiskey M, et al. Novel high nitrogen propellant use in solid fuel micro-propulsion [J]. *J Propulsion and Power*, 2004, 20(1): 120-126.
- [9] Hiskey M, Chavez D. Low-Smoke Pyrotechnic Compositions [P]. US6312537, 2001.
- [10] Khandhadia S, Burns P. Thermally stable nonazide automotive airbag propellants [P]. US6306232, 2001.
- [11] Chavez, David E, Hiskey M. High-nitrogen pyrotechnic compositions [J]. *Journal of Pyrotechnics*, 1998, 7: 11-14.
- [12] 刑其毅, 徐瑞秋, 周政, 等. 基础有机化学[M]. 北京: 高等教育出版社, 1980.
- XING Qi-yi, XU Rui-qi, ZHOU Zhen, et al. The Basic Organic Chemistry[M]. Beijing: Higher Education Press, 1980.
- [13] Archibald G, Gilardi R, Baum K, et al. Synthesis and X-ray crystal structure of 1,3,3-trinitroazetidide [J]. *J Org Chem*, 1990, 55(9): 2920-2924.
- [14] Coburn M, Hiskey M, Archibald G, et al. Synthesis and properties of TNAZ [J]. *Waste Manage*, 1997, 17(2): 143-146.
- [15] Duncan S, Watt, Matthew D. Evaluation of 1,3,3-Trinitroazetidide (TNAZ)—A High Performance Melt-Castable Explosive [R]. DS-TO-TR-1000, 2000.
- [16] Hollins R, Merwin L, Nissan R, et al. Aminonitropyridines and their N-oxides [J]. *J Heterocycl Chem*, 1996, 33: 895-904.
- [17] Hollins R, Merwin L, Nissan R, et al. Aminonitroheterocyclic-N-oxides—a new class of insensitive energetic materials [A]. Material Research Society Symposium Proceedings[C], Pittsburgh, 1996: 31-36.
- [18] Pagoria P, Mitchell A, Schmidt R, et al. Characterization of 2,6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) As An Insensitive High Explosive Material[A]. The 33rd ICT on Energetic Materials Synthesis, Production and Application[C], Karlsruhe, Germany, 2002.
- [19] Pagoria P, Alexander R, Mitchell A, et al. Synthesis, scale-up and characterization of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [A]. Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium[C], San Diego, CA, 1998.
- [20] Tran T. D, Pagoria P, Hoffman D. M., et al. Small-scale and Performance Characterization New Plastic Bonded Explosives Containing LLM-105 [A]. 12th International Detonation Symposium [C], San Diego, CA, August 11-16, 2002, UCRL-JC-144963.
- [21] Pagoria P, Mitchell A, Schmidt R, et al. Vicarious Amination of Nitroarenes with. Trimethylhydra-zinium Iodide[A]. The 211st American Chemical Society National Meeting[C], New Orleans, LA, 1996
- [22] 黄明, 李洪珍, 董海山, 等. 呋喃类含能材料合成进展[J]. 含能材料(增刊), 2004: 73-78.
- HUANG Ming, LI Hong-zhen, DONG Hai-shan, et al. Development of furazan energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (supplement)*, 2004: 73-78.
- [23] Novikova T, Melnikova T, Kharitonova O, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans [J]. *Mendeleev Commun*, 1994, 4(4): 138-140.
- [24] Vinogradov V, Dalingier I, Shevelev S. N-Amination of pyrazoles: a general approach [J]. *Mendeleev Commun*, 1993, 3(3): 111-111.
- [25] 胡焕性, 张志忠, 赵凤起, 等. 高能量密度材料 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃性能及其应用研究[J]. 兵工学报, 2004, 25(2): 255-258.
- HU Huan-xing, ZHANG Zhi-zhong, ZHAO Feng-qi, et al. A study on the properties and application of high energy density material DNTF [J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(2): 255-258.
- [26] 史彦山, 李战雄, 欧育湘, 等. 3,3'-二硝基氧化偶氮呋喃的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 14-16.
- SHI Yan-shan, LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang, et al. Synthesis and properties of 3,3'-dinitroazafurazan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 25(2): 14-16.
- [27] Pevzner M, Kulibabina T, Povarova N, et al. Nitration of 5-amino-1, 2, 4-triazole and 5-acetamido-1, 2, 4-triazole with acetyl nitrate and nitronium salts [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1979, 8: 1132-1135.
- [28] Lee K, Storm C, Hiskey M, et al. An. Improved synthesis of 5-amino-3-nitro-1H-1, 2, 4-triazole. (ANTA), a useful intermediate for the preparation of insensitive. high explosives [J]. *J Energetic Mater*, 1991, 9(5): 425-428.
- [29] Simpson R, Pagoria P, Mitchell A, et al. Synthesis, properties and performance of the high explosive ANTA [J]. *Propell Explos Pyrotech*, 1994, 19(4): 174-179.
- [30] Baryshnikov A, Erashko V, Zubanova N, et al. Gem-dinitro compounds in organic synthesis. 4. Use of the condensation product of glyoxal and dinitromethane in the synthesis of nitro-1, 2, 3-triazoles [J]. *Russian chemical Bulletin*, 1992, 41(9): 1657-1664.
- [31] Hyunh M, Hiskey M, Ernest L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo- and azo-1, 3, 5-triazine [J]. *J Angew. Chem Int Ed*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [32] Huynh, Hang V, Hiskey M, et al. Synthesis, characterization, and energetic properties of diazido heteroaromatic high-nitrogen C—N compound [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(36): 12537-12543.
- [33] Chavez D, Hiskey M. 1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials

- [J]. *J Energetic Mater*, 1999, 17(4): 357-377.
- [34] H. J. Marcus, West Covina. The Reaction of Hydrazine with 3,6-Diamino-s-tetrazine[P]. US 3244702, 1966.
- [35] Chavez D, Hiskey M, Darrenl N. New high-nitrogen materials based on nitroguanyl-tetrazines [J]. *Propell Explos Pyrotech*, 2005, 30(6): 412-417.
- [36] Hiskey M, Goldman N and Stine J. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate[J]. *J Energetic Mater*, 1998, 16(2-3): 119-127.
- [37] Hammer A, Hiskey M, Holl G et al. Azidoformamidinium and guanidinium 5,5'-azotetrazolate Salts[J]. *J Chemistry of Materials*, 2005, 17(14): 3784-3793.
- [38] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论[M]. 北京: 科学出版社, 2000.
- XIAO He-ming, CHEN Zhao-xu. The Modern Theory of Tetrazole Chemistry[M]. Beijing: Scientific Press, 2000.
- [39] Hyoda S, Masaharu K. Method for preparing 5,5'-bi-1H-tetrazole salt [P]. EP1035118, 2000.
- [40] Hyoda S, Masaharu K. Process for the preparation of 5,5'-bi-1H-tetrazolediammonium salts using hydrazine hydrate and dicyan as starting materials [P]. US20010029301. 2001.
- [41] Highsmith T, Hajik R. Methods for synthesizing and processing bis-(1(2)H-tetrazol-5-yl)-amine [P]. US5468866, 1995.
- [42] Hiskey M, Chavez D, Darrenl N. Low-smoke pyrotechnic compositions [P]. US6214139, 2001.
- [43] Naud D, Hiskey M. Preparation of bis-(1(2)H-tetrazol-5-yl)-amine monohydrate [P]. US20030060634, 2003.
- [44] Hammerl A, Thomas M, Klapotke, et al. $[N_2H_5]_2^+[N_4C-N=N-CN_4]^{2-}$: A new high-nitrogen high-energetic material [J]. *J Inorg Chem*, 2001, 40(14): 3570-3575.
- [45] Sivabalan R, Talawar M, Senthilkumar N, et al. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants [J]. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(3): 781-792.
- [46] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑三氨基胍盐的合成 [J]. *合成化学*, 2005, 13(5): 486-488.
- XU Song-lin, YANG Shi-qing. Synthesis of bis-(triaminoguanidinium)-5,5'-azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2005, 13(5): 486-488.
- [47] Baker Limited. New Tetrazine Derivatives [P]. IE831913, 1983.
- [48] Edward L, Norfolk, Malcolm F. Tetrazine derivatives [P]. US 5260291, 1993.
- [49] Frumkin A, Churakov A, Strelenko. Benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides: synthesis and NMR study [J]. *Eur J Org Chem*, 2002, 14: 2342-2349.
- [50] Smirnov O, Churakov A. Nucleophilic substitution in benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2002, 51(10): 1849-1856.
- [51] Jochen K, Löbbecke S. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis (6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine) DAAT—A new promising nitrogen-rich compound[J]. *Propell Explos Pyrotech*, 2002, 27(3): 111-118.
- [52] Löbbecke S, Achim. P, Horst H. Thermoanalytical screening of nitrogen-rich substances [J]. *Propell Explos Pyrotech*, 1999, 24(3): 168-175.
- [53] Löbbecke S, Stefan, Schuppler. Synthesis, characterization and thermal behaviour of guanidinium-5-aminotetrazolate (GA)—A New Nitrogen-Rich Compound [A]. The 29th Proceedings of the NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications[C], NATAS, 2001: 679-684.
- [54] Löbbecke S, Schuppler H, Schweikert W. Thermal analysis of the extremely Nitrogen-rich solids BTT and DAAT [J]. *J thermal analysis and calorimetry*, 2003, 72(2): 453-463.
- [55] H J Marcus, West Covina. Tetrazine compounds [P]. US3244702, 1966.
- [56] 岳守体. 高氮含能化合物的合成及其应用相关性研究[D]. 长沙: 国防科技大学, 2003.
- YUE Shou-ti. Synthesis of High Nitrogen Energetic Compounds and Study on Relative Complication [D]. Changsha: National university of defense technology, 2003.
- [57] Coburn M, Hiskey M, Lee K. Oxidations of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine and 3,6-bis(S,S-dimethylsulfilimino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *J Heterocyclic Chem*, 1993, 30(6): 1593-1595.
- [58] 阳世清, 徐松林. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四唑-1,4-二氧化物的合成与表征[J]. *含能材料*, 2005, 13(6): 362-364.
- YANG Shi-qing, XU Song-lin. Synthesis and characterization of 3,6-diamino-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2005, 13(6): 362-364.
- [59] David E, Chavez D, Hiskey M. 3,3'-Azobis(6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material [J]. *J Angew Chem Int Ed*, 2000, 39(10): 1791-1793.
- [60] Ramakrishnan V T, Vedachalam M, Boyer J H. 4,10-Dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatracyclo[5.5.0.0. sup. 5,9 0. sup. 3,11]-dodecane [J]. *Heterocycles*, 1989, 31(3): 479-481.
- [61] 徐容, 周小清, 曾贵玉, 等. TEX 的合成研究[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(2): 26-28.
- XU Rong, ZHOU Xiao-qing, ZENG Gui-yu. Study on the synthesis of TEX [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(2): 26-28.
- [62] 曾贵玉, 聂福德, 刘晓东, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的研究进展[J]. *含能材料*, 2000, 8(3): 130-134.
- ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, LIU Xiao-dong, et al. The developments of hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2000, 8(3): 130-134.
- [63] 欧育湘, 刘进全, 王艳飞, 等. 制备六硝基六氮杂异伍兹烷的硝解工艺近期进展[J]. *江苏化工*, 2005, 33(2): 13-17.
- OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, WANG Yan-fei, et al. Recent development of nitrolysis technology for preparation of hexanitrohexaazaisowurtzitan [J]. *Jiangsu Chemical Industry*, 2005, 33(2): 13-17.
- [64] Talawar M, Sivabalan R, Asthana S, et al. Novel ultrahigh-energy materials [J]. *Combust. Explos. Shock Waves*, 2005, 41(3): 264-277.
- [65] Cheng Liping, Li Se, Li Qianshu. Polynitrogen clusters containing five-membered rings [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2004, 97(5): 933-943.
- [66] Bartlett R. Structure and stability of polynitrogen molecules and their

- spectroscopic characteristics quantum theory project [D]. Florida: University of Florida, 2001.
- [67] Christe K, Wilson W, Sheehy J, et al. N_5^+ : A novel homoleptic polynitrogen ion as a high energy density material [J]. *Angew Chem Int Ed*, 1999, 38(13-14): 2004-2009.
- [68] Dagani R, Christe K. An aromatic ring of five nitrogen [J]. *Angew Chem News*, 2002, 80(33): 8-13.
- [69] Cacace F, Petris G, Troiani A. Experimental detection of tetranitrogen [J]. *Science*, 2002, 29(5554): 480-481.
- [70] Dixon D, Feller D, Christe K, et al. Enthalpies of formation of gas-phase N_3^- , N_3^+ , N_5^+ , and N_5^- from ab initio [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126(3): 834-843.
- [71] 黄荣彬, 刘朝阳, 黄丰, 等. 氮原子簇离子的质谱发现[J]. 化学通报, 1995, 61(3): 39-42.
HUANG Rong-bing, LIU Zhao-yang, HUANG Feng, et al. The MS discovery of nitrogen cluster ions [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 1995, 61(3): 39-42.
- [72] Lawrence Livermore National Laboratory, <http://www-cms.llnl.gov/s-t-disc/ener-mats.html>, 2004.
- [73] McMahan A, Lesar R. Pressure dissociation of solid nitrogen under 1 Mbar [J]. *Phys Rev Lett*, 1985, 54(17): 1929-1932.
- [74] Eremets M, Gavriluk A. Single-bonded cubic form of nitrogen [J]. *Nature Materials*, 2004, 3(8): 558-563.
- [75] Frost J W. Synthesis of 1,2,4-butanetriol enantiomers from carbohydrates by recombinant microorganisms[P]. WO 2005068642, 2005.
- [76] Jihane Achkar, Mo Xian, Huimin Zhao, et al. Biosynthesis of phloroglucinol[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127(15): 5332-5333.
- [77] Gilman V, Cushman M, Wood T, et al. Biosynthesis of Nitramines [A]. AIChE 2006 Annual Meeting[C], USA: San Francisco, 2006.

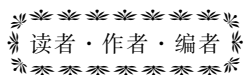
Development on Nitrogen Heterocyclic Energetic Compounds

YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng

(College of Aeronautic and Material Engineering, National University of Defense Technology, Changsha 410073, China)

Abstract: This review concentrates on development of the synthesis and performance research on new nitrogen heterocycles energetic compounds, such as furazan, trizole, trizine, tetrazole, tetrazine, polycyclic cage and all-nitrogen compounds etc. The disadvantages of these materials are described and the possible solutions for these problems are also provided.

Key words: organic chemistry; nitrogen heterocycles energetic materials; synthesis; performance; review



第二届国际民用爆破器材学术研讨会召开

由中国民用爆破器材学会、南京理工大学、国防科学技术工业民用爆破器材研究所主办的第二届国际民用爆破器材学术研讨会于2006年10月在南京召开。本次会议得到了国内外科院所及企业界的高度重视,来自美国、捷克、日本、巴基斯坦、俄罗斯、波兰、德国等国,以及国内南理工、北理工、中国工程物理研究院等院校、科研院所及民爆企业的百余名专家、学者、企业决策者参加了会议。会议收到论文近百篇。多家企业进行场外展板宣传。

会议以基本理论、工业炸药、工业雷管和爆破材料、安全工程为主题,涉及民用炸药基础理论、生产制造、工艺技术、分析检测、性能应用及安全等内容。我国知名炸药专家吕春绪教授做了"国内外民用炸药发展现状分析"的报告,综述了国内外在民用炸药领域和爆破器材领域的发展,指出:近年来国内民用炸药在种类、技术、理论与应用方面发展迅速,民用炸药品种达数十种,年产量达240万吨,其中乳化炸药和铵油炸药的比例不断上升;无TNT粉体炸药成为民用炸药发展的一个主要方向,性能稳定、分子结构适宜的乳化剂开发,新分析和测试技术均成为民用炸药发展的重要内容。日本Ogawa教授、捷克Zeman教授等20余位学者也分别在大会上作了报告。

这次会议反映了当前国内外民用炸药及爆破器材的发展现状和趋势,新技术和新材料的研究与应用是民用炸药发展的一个显著特点,如传统民用炸药中引入碳纳米管、纳米Al粉、超细粉体等新材料、民用炸药的绿色合成化学方法、硝化新技术的应用等。会议起到了交流、沟通、共享的目的。

(中国工程物理研究院化工材料研究所 曾贵玉供稿)