

文章编号: 1006-9941(2010)04-0467-09

# 含能离子化合物的分子设计与性能研究进展

李娜, 柴春鹏, 甘志勇, 罗运军

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

**摘要:** 含能离子化合物包括含能离子液体和含能盐, 通过设计阴阳离子的化学结构, 使其具有较高生成热、较高密度、钝感、稳定、环境友好等优良性能, 从而满足武器装备对多功能含能材料的需求。综述了含能离子化合物的研究历史、分子设计及其性能, 并展望了含能离子化合物的研究发展趋势, 通过分子设计, 得到新型的含能离子化合物, 研究不同的阴阳离子对含能离子化合物性能的影响, 为含能离子化合物的研究和性能提供参考。

**关键词:** 有机化学; 含能离子化合物; 含能离子液体; 含能盐; 分子设计; 火炸药

**中图分类号:** TJ55; O626.2; O645.4

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.024

## 1 引言

含能材料是武器的重要能源, 追求高能量和低敏感是研究和发展的永恒主题。有了性能优异的含能材料, 才能设计出先进的武器装备<sup>[1-2]</sup>。目前, 迫切需要具有高能、钝感、稳定、无毒害等综合性能优良的含能材料, 而这些性能在某种程度上总是相互矛盾的, 稳定性好, 感度低的材料通常能量较低, 能量较高时, 化学物理稳定性又会变差。含能离子化合物不挥发, 在通常状态下稳定性良好, 密度较高, 把不同的阴阳离子进行有机的结合, 能有效地解决含能材料在多方面性能调解的排斥性, 制备出综合性能优良的含能离子化合物, 从而满足先进武器装备对含能材料的要求。

含能离子化合物包括含能离子液体和含能盐。离子液体<sup>[3]</sup>是一类由有机阳离子与无机阴离子或有机阴离子组成, 在水的沸点下呈液态的化合物。离子液体也属于盐, 是低熔点的有机盐, 已作为性能优良的溶剂应用于不同领域。作为一类有前途的含能材料, 通过分子设计, 在阴阳离子的化学结构中, 引入不同的含能基团和功能基团, 将能制备具有较好的稳定性和安

全性的含能离子化合物。它们在自然条件下不挥发, 避免了和固体材料共存时的处理问题。另外, 由于库仑静电相互作用, 离子化合物具有比分子化合物更高的密度, 这使它们无论在固相还是液相(离子对)中都具有更有序的结构, 能提高材料的力学性能<sup>[4]</sup>。含能离子化合物大都具有高含氮量的分子结构, 其能量来自于分子中含有大量 N—N 和 C—N 键, 具有较高的正生成焓, 而且密度和氧平衡也较高。含能离子化合物与传统的含能材料如 TNT, HMX 和 RDX 相比有很多优势, 它们有较小的蒸汽压, 大部分常温下呈液态、熔点低、热稳定性好, 具有较宽的液态范围(即在较宽的温度范围内都呈液体状态), 有较高的密度和生成热, 阴阳离子中引入含氮基团后, 降低了碳含量, 使其分解产物多为 N<sub>2</sub> 和 N<sub>2</sub>O<sub>4</sub>, 因而毒害性小, 对环境较友好<sup>[5]</sup>。通过分子设计和修饰, 对阳离子和阴离子进行功能化, 引入不同的取代基, 可以调节含能离子化合物的物理化学性质, 这将丰富含能化合物的品种。

含能离子化合物作为一类独特的高能材料在过去的几十年里得到了广泛的关注。本研究对含能离子化合物的研究历史、分子设计及其性能进行综述, 并展望含能离子化合物的研究趋势。

## 2 含能离子化合物的研究历史

1914 年, Walden 等<sup>[6]</sup>报道了第一种室温离子液体硝酸乙基铵, 其熔点为 12 °C, 但未引起人们的注意。实际上它已经符合含能离子液体的特征, 是一类熔点在

收稿日期: 2009-12-16; 修回日期: 2010-02-01

基金项目: 武器装备预研基金项目(9140A1205029Ba0138)

作者简介: 李娜(1984-), 女, 硕士研究生, 主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: agentln@163.com

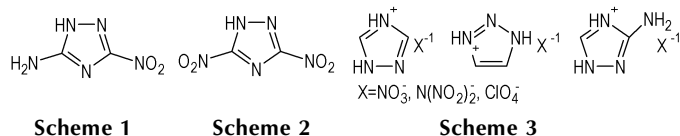
通讯联系人: 柴春鹏(1972-), 女, 副教授, 主要从事含能材料研究。e-mail: chaicp@bit.edu.cn; 罗运军(1964-), 男, 教授, 主要从事含能材料和固体推进剂研究。e-mail: yjluo@bit.edu.cn

水的沸点以下的含能离子化合物,即含能离子液体。

1956年,klapötke等<sup>[7]</sup>发表了关于含能离子液体的论文,讨论了一类爆炸性含氮盐(如胍叠氮化合物),它们被称为是一种粘性室温含能离子液体或低熔点含能盐,这是首次明确提到了含能离子化合物这一概念。

20世纪80年代,由于对低敏感性含能化合物的需求,使含硝基或胺基官能团三唑类含能化合物的研究成为热点,如:5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)(Scheme 1)和3,5-二硝基-1,2,4-三唑(DNT)(Scheme 2)<sup>[8]</sup>。对这些化合物的研究表明<sup>[9]</sup>:以吸电子基团取代芳香烃能使产品具有较高能量、较高密度、相对较低的感度和良好的耐热性。随着含能材料研究的不断深入,以及关于离子液体知识的丰富和发展,人们开始思考用含能离子液体代替当前使用的含能材料的添加剂或替代品的可能性。

1988年,Drake<sup>[10]</sup>等详细地说明了把离子液体平台和含能材料相结合的方法,即将1,2,4-三唑,1,2,3-三唑,4-氨基-1,2,4-三唑阳离子搭配小型高能无机阴离子( $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$ 和 $[\text{ClO}_4]^-$ ),得到含能的离子液体(Scheme 3),表征了其结构,测试了部分含能离子化合物的性能。结果表明:三唑的硝酸盐熔点均较低,部分盐在室温下为液态,是一种性能稳定的含能离子化合物。

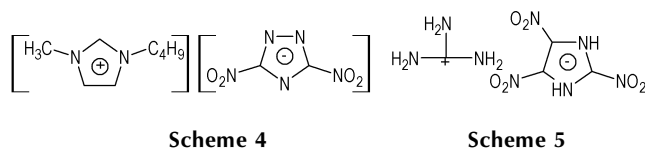


随着合成的含能离子化合物不断增多,人们将研究方向转移到对含能离子化合物的设计上。在20世纪90年代美国空军实验室(AFRL)<sup>[11]</sup>开始进行离子化合物的结构设计、合成,并在应用方面作了初步探索。AFRL选择了一些三唑类化合物作为阳离子,合成了一系列三唑类化合物的含能离子盐,如4-氨基-1,2,4-三唑高氯酸盐、4-氨基-1,2,4-三唑硝酸盐等,研究了用它们取代熔铸炸药中的TNT的可行性。

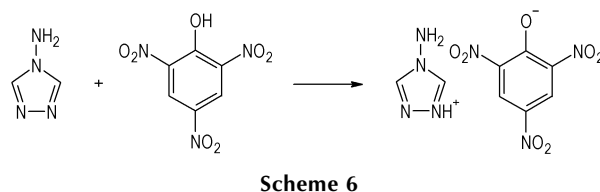
2000年以后,新型含能离子化合物层出不穷。由最开始的简单的阴离子( $[\text{NO}_3]^-$ ,  $[\text{N}(\text{NO}_2)_2]^-$ 和 $[\text{ClO}_4]^-$ )发展到以结构复杂的氮杂环为阴离子的化合物。2005年在Shreeve<sup>[12]</sup>和klapötke<sup>[13]</sup>等人平行的研究中,合成出了大量含能唑类盐,它们的阳离子一般为对称性比较低,体积比较大的氮杂环,熔点都低于或接

近于室温,密度均大于 $1.5 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,经过高斯计算它们的燃烧焓较高,在 $395.2 \sim 778.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 之间。同年Alan R. Katritzky<sup>[14]</sup>等人合成出一种1-丁基-3-甲基咪唑为阳离子[Bmim],3,5-二硝基-1,2,4-三唑为阴离子[DNT]的含能离子化合物(Scheme 4),熔点为 $35^\circ\text{C}$ ,熔点之所以较低,主要是因为阴离子为刚性杂环,并且取代基为吸电子的硝基,这样既形成了芳香族阴离子电荷离域,又增加了化合物的含能性,他们通过进一步扩大研究范围,发展此类型的阴离子和高密度的杂环阴离子,以期增加化合物的含能量。

中国农业大学的高海翔<sup>[15]</sup>在美国爱达荷大学Jean'ne M. Shreeve教授研究组开展了含能离子化合物的研究,2007年他们用2,4,5-三硝基咪唑阴离子和氨基胍阳离子结合得到含能离子化合物(Scheme 5),此盐稳定性好,有较高的氧平衡,密度为 $1.75 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,由于氨基胍阳离子的不对称结构,此盐的熔点为 $80.7^\circ\text{C}$ ,是含能离子液体,它的爆速为 $8197 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,爆压为 $28.2 \text{ GPa}$ ,是可用于火炸药的含能材料。

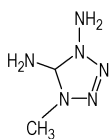


2007年,中国工程物理研究院的夏云霞等人<sup>[16]</sup>,以4-氨基-1,2,4-三唑与苦味酸为原料,合成了4-氨基-1,2,4-三唑苦味酸盐(4-ATPA)(Scheme 6)。4-ATPA不仅保持了苦味酸低感度的特点,还解决了苦味酸酸度较大的问题,同时保持了三唑类化合物的高含氮量<sup>[17-18]</sup>。4-ATPA熔点较高,耐热性好,密度较大,机械感度较低,安定性良好,合成路线简单,成本低廉,有望成为有实用价值的炸药。

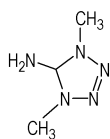


2008年,高海翔<sup>[19]</sup>等人又合成了一种新的含能盐,这种含能盐是以硝基胍基甲烷和二硝基胍基甲烷为阴离子,1,5-二氨基-4-甲基四唑(Scheme 7),1,4-二甲基-5-氨基四唑(Scheme 8),1,4,5-三甲基四唑(Scheme 9)为阳离子。这些含能盐的热焓比他们的硝酸盐及其衍生物还高,经理论计算,较高能量主要是

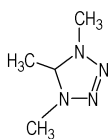
由于氰基的存在,氰基的生成热比 $-\text{NO}_2$ , $-\text{NF}_2$ 高得多,仅次于 $-\text{N}_3$ 基团。这一现象的发现,使他们找到了一种用含有大量氰基的阴离子来提高离子化合物含能量的途径,如离子化合物(Scheme 10,11),其燃烧焓分别为 $973.3$ , $625.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ <sup>[20]</sup>,由于其中阴离子存在的大量 $-\text{CN}$ ,他们的能量也大大提高。



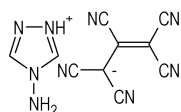
Scheme 7



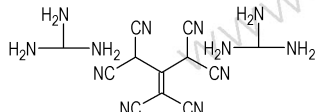
Scheme 8



Scheme 9



Scheme 10



Scheme 11

目前含能离子化合物的主要发展趋势倾向于两方面,一是从分子水平设计出一系列的含能离子液体材料,形成独特的离子液体无数可能的离子组合方式,从而得到最佳物理化学性能,研究不同阴阳离子对含能离子液体性能的影响,使其在能量性,高安全性和低污染等综合性能上实现良好的统一;二是利用离子液体可设计性的特点,设计不同的阴阳离子以达到含能离子液体做为推进剂、武器发射药等含能材料的要求。现在国外对含能离子化合物的研究大都是在进行分子设计、合成和表征方面,国内对于含能离子化合物的研究才刚刚起步。

### 3 含能离子化合物的分子设计

以离子化合物为平台,把传统含能材料的优异性能与阴阳离子的分子设计相结合,对离子化合物进行模块化,然后从模块化设计的角度来合成目标化合物(即把具有个别性能的离子以最恰当的方式组合起来,以此来形成新型的特定性能的离子化合物)。离子化合物这一特性是含能分子化合物无法比拟的,将传统含能分子化合物离子化后,通过离子交换等方法,可以与不同的含能离子作用,得到数量众多的新型含能离子化合物,由于含能离子化合物的每个组成部分(阴离子和阳离子)可以独自进行调节,因此采用模块化处理的方法将能达到理想的效果。一种离子可以通过精密调节来控制其能量含量,同时第二种离子也可以通过精密调节来提供足够的氧,两种离子作用,从而得到最佳的物理化学性能,最后通过改性官能团,将含有

不同官能团的阴阳离子进行组合,得到预期的含能离子化合物材料。这种模块化的过程如图1所示<sup>[21]</sup>,将阴阳离子的结构按要求进行功能化后再组合在一起。

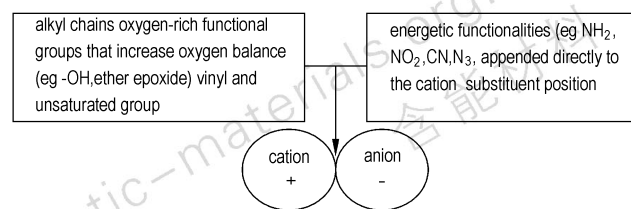


图1 含能离子化合物模块化

Fig. 1 Energetic ionic compounds modular

设计含能离子化合物的分子结构,首先要了解含能离子化合物所要求的化学结构与物理性能、热力学性质、及能量性质等之间的关系。这样才能找到传统的含能材料与离子化合物最佳的组合方式。新型的含能离子化合物的设计,主要通过研究每一种不同含能离子化合物的性质(熔点、密度、粘度、热稳定性等),分析含能离子中不同结构如何影响离子化合物整体性能。从而了解含能离子化合物所要求的化学性能、物理和热力学性质之间的关系。含能离子化合物所需要的特定性质在其模块化中都可以找到,根据模块化可以为含能离子化合物进行特定设计,而这种设计可以形象地称为“离子化合物工具栏”,根据“工具栏”里所提供的各种工具,进行有目的性的设计,达到含能离子化合物所需的某些特性。这种设计方式可以更加形象的理解为是一种设计程序,只要在“工具栏”里点击所需要的产物,程序就可以运行。而含能离子化合物这种设计的独特之处就在于可以有无数种离子组合方式,通过离子化合物“工具栏”的程序,经过无数不同的组合,理论上可以设计出综合性能最优的目标化合物。图2<sup>[21]</sup>显示出了这种方法,该图中提供的例子,是以控制离子化合物的热稳定性为主要目标的。

含能离子化合物所设计的大多数离子具有较大的有机基团,主要包括高氮含量的杂环离子,如三唑、四唑、三氮杂苯、四氮杂苯等。在这些氮杂环阳离子和阴离子中还可以进一步引入 $\text{N-N}$ 键和 $\text{C-N}$ 键,增加离子化合物的生成热和密度,同时降低碳氢含量,比碳环类似物更容易达到较好的氧平衡。已有研究表明,具有高氮含量和高正生成热的含能离子化合物盐对摩擦、静电和冲击表现出显著的低感度<sup>[22-23]</sup>,另外这些富氮离子化合物的爆炸分解产物主要是 $\text{N}_2$ ,少烟少雾,在新型高能钝感炸药、低特征信号推进剂、低烟低残渣火药领域具有广阔的应用前景。

## TARGETED PROPERTIES

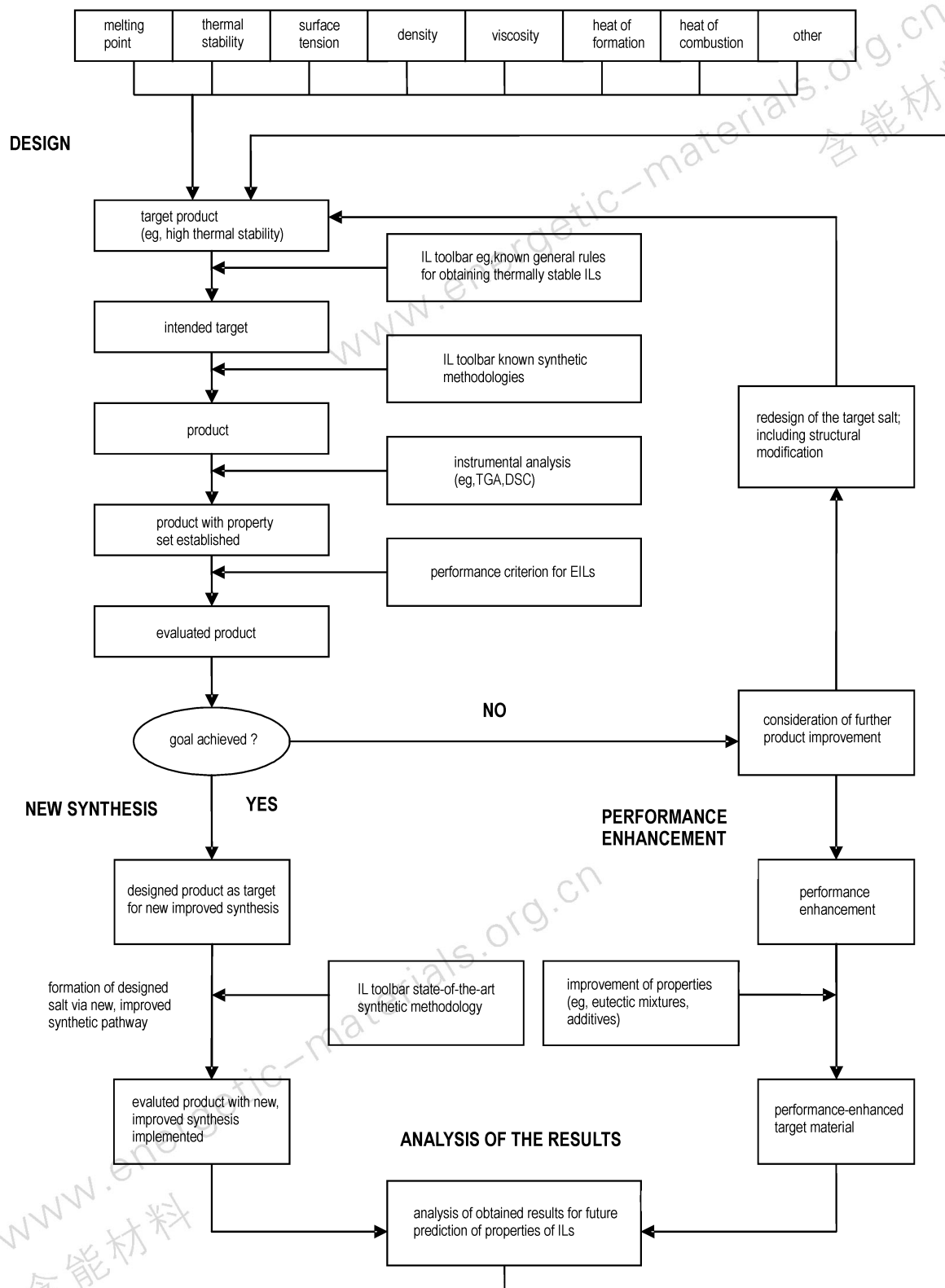


图 2 特定性能离子化合物的设计途径

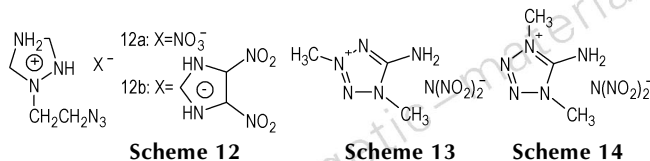
Fig. 2 Modular design approach for the development of EILs

### 3 含能离子化合物的性能

#### 3.1 熔点

熔点和分解温度决定了含能离子化合物的使用温度范围,其中熔点决定了其使用温度下限,是界定和研究含能离子化合物及其使用的一个重要参考指标。它是离子化合物内部阴阳离子微观结构及阴阳离子相互作用强弱的外在表现,是决定含能离子化合物实际应用进程的主要因素之一。

含能离子化合物的熔点主要受阴阳离子对称性高低、体积大小、电荷分散程度等因素的影响。阴阳离子不同,化合物的熔点也不同。比如,当阳离子相同时,硝酸根和5-二硝基咪唑为负离子时, Scheme 12 化合物的熔点比高氯酸根和5-硝基四唑为负离子的化合物高<sup>[24]</sup>。取代基也对熔点有影响, Scheme 13 所示化合物比 Scheme 12a 化合物的熔点低很多,在甲基取代物中阳离子与阴离子形成氢键的机会减小,因此熔点较低。离子为非对称的比对称的盐熔点要低,比如 Scheme 13 所示的非对称的离子化合物熔点为 58 °C,分解温度为 168 °C,而对称的离子化合物 (Scheme 14) 的熔点为 123 °C,分解温度为 161 °C<sup>[25]</sup>。对称的季铵盐的熔点较高,只有在少数情况下熔点低于 100 °C。分子结构中引入烷基咪唑,把二烷基咪唑阳离子与含能型唑类阴离子结合,往往能形成熔点很低的盐,熔点最低可达到 -82 °C。Alan R. Katritzky<sup>[14]</sup> 等人将 1-丁基-3-甲基咪唑阳离子 [Bmim] 和 3,5-二硝基-1,2,4-三唑阴离子 [DNT] 结合形成了一种含能离子液体 (Scheme 4), 所得到的这种含能离子化合物的熔点很低,仅为 35 °C,稳定性也好,分解温度在 273 °C 左右。



1-氨基-1,2,3-三唑和 3-甲基-1-氨基-1,2,3-三唑比较容易离子化,当它与硝基四唑形成 1-氨基-1,2,3-三唑硝基四唑盐 (Scheme 15) 和 3-甲基-1-氨基-1,2,3-三唑硝基四唑盐 (Scheme 16) 后熔点为 70 ~ 80 °C,其爆速爆压均高于 TNT (见表 1),由于此类盐的熔点较低,容易浇注,能量较 TNT 高,产物主要为 N<sub>2</sub>,环境友好,在常规武器中有一定的应用前景<sup>[26-27]</sup>。



Scheme 15

Scheme 16

表 1 三种含能材料性质比较

Table 1 Comparison of the performance of three kinds of energetic materials

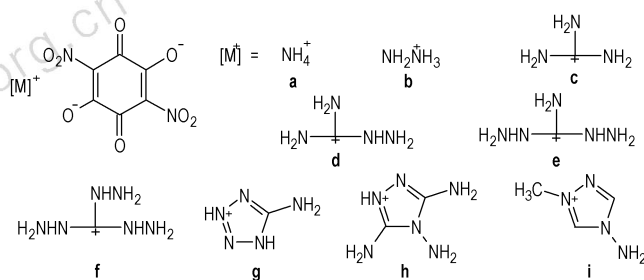
sampels	melting point /°C	density /g · cm <sup>-3</sup>	lattice energy /kJ · mol <sup>-1</sup>	detonation pressure /GPa	detonation velocity /k · ms
TNT <sup>1)</sup>	81	1.663	73.22	19.2	6.86
16	70-71	1.688	633	27.6	8.04
17	79-81	1.575	418.4	20.97	7.67

Note: 1) 2,4,6-trinitrotoluence.

#### 3.2 密度

众所周知密度是衡量高能化合物的一个重要指标。含能离子化合物的密度与阴阳离子的分子结构有很大的关系,主要受离子的对称性和分子间作用力的影响,结构上微小的变化会引起密度的改变。

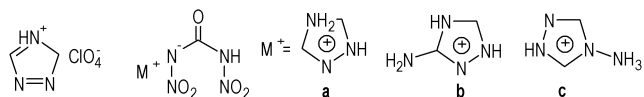
Brendan Twamley<sup>[28]</sup> 等人合成的含能盐 (结构式见 Scheme 17), 密度在 1.62 ~ 1.91 g · cm<sup>-3</sup> 之间,其中化合物 (Scheme 17c) 的密度较高为 1.91 g · cm<sup>-3</sup>, 由于阴离子的高度对称性和高含氧量使这些盐的氢键作用增强从而具有较高的密度。含能盐 (Scheme 18)<sup>[29]</sup> 的密度高达 1.96 g · cm<sup>-3</sup>, 做单晶的 X 衍射实验后发现高氯酸根离子和质子化的三唑环之间存在明显的氢键,因此才会有如此高的密度。



Scheme 17

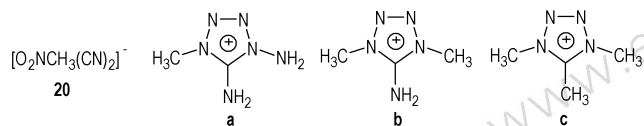
Ye<sup>[30]</sup> 等利用 1,3-二硝基尿素 (DNU) 中硝胺基的强酸性与富氮杂环化合物反应制备了几种含能盐 (Scheme 19), 都具有很高的密度,其中化合物 (Scheme 19a, 19c) 的密度都达到了 1.80 g · cm<sup>-3</sup> 以上。含能盐 (结构式见 Scheme 20, 21) 的密度在 1.31 ~ 1.64 g · cm<sup>-3</sup>, 表 2<sup>[31]</sup> 列出了他们的熔点、密度等性质。从表中可以看出阴离子相同时,阳离子对密度

的影响有如下顺序: 1,5-二氨基-4-甲基四唑 > 1,4-二甲基-5-氨基四唑 > 1,4,5-三甲基四唑 > 1,4-二甲基四唑 > 1,3-二甲基四唑, 因此含能盐 (Scheme 21a) 的密度最高 ( $1.64 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ), 含能盐 (Scheme 20f) 的密度最低 ( $1.31 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ )。

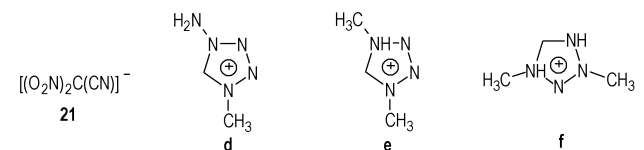


Scheme 18

Scheme 19



Scheme 20



Scheme 21

表 2 含能盐的性能

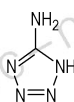
Table 2 Properties of Energetic Salts

Compd	$T_m^{1)}$ /°C	$T_d^{2)}$ /°C	$d_{\text{exptl}}^{3)}$ /g · cm <sup>-3</sup>	$\Delta H_{f, \text{lat}}^{4)}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_{f, m}^{5)}$ /kJ · mol <sup>-1</sup>	$\Delta H_f^{6)}$ /kJ · g <sup>-1</sup>
20a	72	176	1.48	479.9	550.3	2.44
20b	94	260	1.41	474.5	443.2	1.98
20c	50	240	1.38	472.4	404.6	1.81
20d	59	238	-	487.4	440.4	2.11
20e	61	237	1.39	481.8	307.3	1.48
20f	63	327	1.31	475.1	209.2	1.01
21a	116	182	1.64	482.1	388.2	1.58
21b	-	145	1.56	476.4	281.4	1.15
21c	89	215	1.49	471.3	245.8	1.01
21d	-54	221	-	484.2	283.7	1.36
21e	89	206	1.49	479.1	150.1	0.66
21f	79	267	1.47	477.9	46.5	0.20

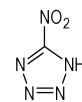
Note: 1)  $T_m$  is melting point; 2)  $T_d$  is thermal degradation temperature; 3)  $d_{\text{exptl}}$  is experimental density; 4)  $\Delta H_{f, \text{lat}}$  is calculated molar lattice energy; 5)  $\Delta H_{f, m}$  is calculated molar enthalpy of formation; 6)  $\Delta H_f$  is calculated enthalpy of formation in  $\text{kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ .

另外, 在含能离子化合物分子上引入含能基团如 $-\text{NO}_2$ ,  $-\text{CN}$ , 在富氮杂环上引入 $-\text{NO}_2$  和进行 N-氧化反应等可增加其离子化合物的密度和能量, 改善氧平衡<sup>[32]</sup>, 如 5-氨基四唑 (5-ATz) (Scheme 22) 与硝酸硫酸反应得到 5-硝基四唑 (HNTz) (Scheme 23) 后, HNTz 的密度达  $1.910 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 远远高于 5-ATz ( $1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ) 的密度<sup>[33]</sup>。这说明在富氮杂环上引

入硝基可以大大增加其密度, 弥补富氮环状化合物密度偏低的缺点。计算结果表明, HNTz 的爆速可达  $9103 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  以上<sup>[34]</sup>, 由于 HNTz 的密度较高, 很敏感, 不能直接做为含能材料用, 通常作为阴离子配体与贵金属盐结合制备起爆药或者与其他富氮化合物结合制备含能离子化合物。



Scheme 22



Scheme 23

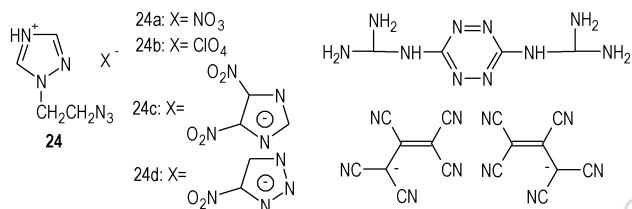
### 3.3 能量性能

标准摩尔生成焓是化合物的基本热力学性质, 是其能量高低的标志, 也是计算高能化合物爆轰性能的重要参数。与标准摩尔生成焓相比, 当高氯酸根作为阴离子时, 其生成焓和燃烧热均高于硝酸根为阴离子的含能盐。含能离子化合物 (Scheme 24) 中, 阳离子相同时生成焓由大到小的顺序是: 5-硝基-四唑 > 高氯酸根 > 4,5-二硝基-四唑 > 硝酸根<sup>[35]</sup>。将氰基引入含能离子液体中, 有利于提高它们的标准摩尔生成焓<sup>[36]</sup>, 如多氰基含能盐 (Scheme 25, 26) 的标准摩尔生成焓介于  $600.9 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  到  $1579.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  之间。

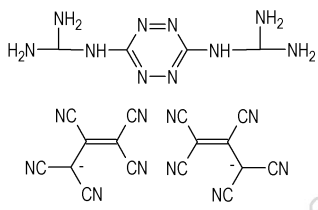
Brendan Twamley<sup>[28]</sup> 等人采用高斯软件, 计算得到合成的含能盐 (Scheme 17) 的爆轰压力介于  $17.5 \text{ GPa}$  与  $31.7 \text{ GPa}$ , 爆速介于  $7022 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  与  $8638 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 比 TNT ( $20.6 \text{ GPa}$ ,  $6850 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ) 好。密度最高的含能离子化合物 (Scheme 25) 的爆轰压力为  $31.7 \text{ GPa}$  左右, 爆轰速度在  $8638 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 仅次于 RDX ( $34.4 \text{ GPa}$ ,  $8750 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ), 它的撞击感度为  $14 \text{ J}$  接近于 TNT ( $15 \text{ J}$ ), 比 RDX ( $7.4 \text{ J}$ ) 要高。

三氨基胍盐具有较高的生成焓, 是一种非叠氮类的富氮型可燃性化合物, 三氨基胍阳离子形成一个大  $\pi$  键, 分子稳定性高, 分子结构中 N 含量高, C, H 的含量低, 容易达到氧平衡, 燃烧爆炸时放气量大, 产物主要为氮气、水、二氧化碳气体<sup>[37]</sup>。三氨基胍盐主要分为三氨基胍硝酸盐 (Scheme 27), 叠氮酸盐 (Scheme 28), 烷烃盐 (Scheme 29) 等, 它们的生成焓较高, 是很有前途的含能化合物。Niklas<sup>[38]</sup> 等人合成了三氨基胍二硝酰胺盐 (TAGDN) (Scheme 30), 密度为  $1.57 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 生成焓  $184 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 熔点  $85 \text{ }^\circ\text{C}$ , 摩擦与撞击感度高, 是典型的有机无氧炸药之一。2007 年 Gobel<sup>[39]</sup> 等人报道了三氨基胍三硝基甲烷盐 (TAGNF) (Scheme 31), 密度为  $1.689 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 生

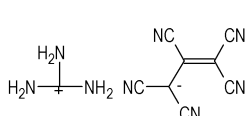
成焓  $247.04 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ , 熔点  $84 \text{ }^\circ\text{C}$ , 爆压  $33 \text{ GPa}$ , 爆速  $8982 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$  (高于 RDX  $8882 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )。之所以会有如此高的能量, 是因为当烷烃带有多个强吸电子基团时, 形成了活泼氢而显酸性, 与三氨基胍结合成高能量高稳定性的强氧化性的盐。



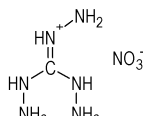
Scheme 24



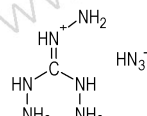
Scheme 25



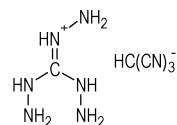
Scheme 26



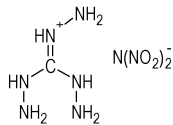
Scheme 27



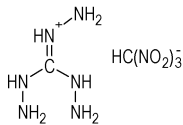
Scheme 28



Scheme 29



Scheme 30



Scheme 31

含能分子化合物通常感度较高、密度偏低、而且种类单一, 由于富氮杂环及环上不同取代基的存在又使这些分子常呈现一定的酸碱性, 从而影响含能离子化合物的应用。从含能离子化合物的性能中可以看出, 离子化合物的密度, 熔点, 含能性等性能都优于传统的含能分子化合物: (1) 较低的蒸气压, 在自然条件下不挥发, 避免和固体材料共存时的处理问题; (2) 由于阴阳离子的库仑静电相互作用, 使含能离子化合物具有较高的密度; (3) 比其它同原子的非离子类似物有更好的热稳定性; (4) 含能离子化合物的分解后的产物主要为  $\text{N}_2$ , 无毒无害, 对环境友好<sup>[40]</sup>; (5) 由于引入了含氮的阴离子或阳离子而导致其具有较高的生成热, 同时保留了富氮环的高张力, 低碳含量使它们更易实现氧平衡。含能离子种类较多, 容易修饰, 其作为高能材料在工业和军事方面有广泛的应用前景。

## 4 展望

含能离子化合物被发现已有一个世纪, 但开发含能离子化合物作为含能材料, 用于火炸药的研究刚开始。目前使用的许多分子含能物质, 大都可以生成离子化合物, 为含能离子化合物的分子设计和结构调整提供了可能。作为一种新型含能材料, 含能离子化

合物的研究在国外已迅速发展。美国、德国和俄罗斯的研究者从分子水平设计出了很多含能离子化合物, 通过很多可能的离子组合方式, 得到最佳物理化学性能, 他们的研究为系统、简捷的制备符合特殊能量性能的含能离子化合物提供了方法<sup>[41-42]</sup>。国内对含能离子化合物方面的研究还较少, 需要大力开拓这一研究方向。

从国内外研究来看, 用含能组分改性的离子化合物热稳定好, 不挥发; 富氮的离子化合物, 具有很强的溶解能力, 密度高, 同一系列推进剂组分相容性良好; 离子化合物的强极性可用于推进剂的燃速调节及弹道调节技术。另外通过对已有含能化合物官能团修饰并配合新型的阴阳离子增加含能化合物的可设计性和多样性, 设计出的离子化合物能量密度高、生成焓大、无毒、成本低、安全性好, 可能会取代 TNT 作为熔铸炸药的连续相。这些成果都为含能离子化合物未来的发展奠定了基础。

相信将来含能离子化合物必定在含能材料领域得到越来越广的应用。含能离子化合物的研究, 将拓展适合于高能低敏感发射药、新型含能材料、高能材料、炸药和推进剂等的方面研究领域。

本课题组正在对以烷基咪唑为阳离子, 5-硝基-1,2,4-三唑为阴离子的含能离子化合物进行研究, 已经完成了合成、结构表征和初步的性能测试。结果显示, 这种含能离子化合物的密度为  $2.00 \text{ g/mL}$  左右, 摩擦感度为  $0\%$ , 撞击感度  $H_{50} > 80 \text{ cm}$ 。另外还设计了几种新型的含能离子化合物并正在对它们的密度、生成焓等重要性能进行计算, 以期找到性能优良的含能离子化合物。

## 参考文献:

- [1] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9-11.  
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Research and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(4): 9-11.
- [2] 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.
- [3] Forsyth S A, Pringle J M, MacFarlane D R. Ionic liquids-an overview[J]. *Aust Chem*, 2004, 57: 113-119.
- [4] 王少华, 王祥荣. 离子液体及其应用[J]. 印染助剂, 2007, 24(5): 1-5.  
WANG Shao-hua, WANG Xiang-rong. Ionic liquids and their

- applications[J]. *Textile auxiliaries*, 2007, 24(5): 1–5.
- [5] Sivabalan R, Talawar M B, Senthilkumar N, et al. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants[J]. *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 2004, 78: 78–792.
- [6] Welton T. Room-temperature ionic liquids solvents for synthesis and catalysis[J]. *Chemical Review*, 1999, 99(8): 2071–2083.
- [7] Hammerl A, Holl G, Klapötke T M, et al. N, N'-Diorganylsubstituted Hydrazinium Azides[Z]. *Anorg Allg Chem*, 2002, 628: 322–325.
- [8] Lee K Y, Ott D G, Stinecipher M. Use of solvent extraction in the production of the ammonium salt of 3, 5-dinitro-1, 2, 4-triazole[J]. *Ind Eng Chem Process Des Dev*, 1981, 20: 358–360.
- [9] Singh G, Felix S P. Studies of energetic compounds, part 29: effect of NTO and its salts on the combustion and condensed phase thermolysis of composite solid propellants, HTPB-AP[J]. *Combustion and Flame*, 2003, 132: 422–432.
- [10] Drake G W, Hawkins T W, Brand A H. Energetic, low-melting salts of simple heterocycles[J]. *Propellants, Explos, Pyrotech*, 2003, 28: 174.
- [11] Drake G W, Hawkins T W, Tollison K, et al. New ionic liquids; AFRL/PRSP, Air Force Research Laboratory, Edwards Air Force Base[M], CA, 2003.
- [12] Xue H, Twamley B, Shreeve J M. Energetic salts of substituted 1, 2, 4-triazolium and tetrazolium 3, 5-dinitro-1, 2, 4-triazolates[J]. *Mater Chem*, 2005, 15: 3459–3465.
- [13] Hammerl A, Hiskey M A, Klapötke T M, et al. Azidoformamidine and guanidinium 5, 5'-azotetrazolate salts[J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 3784–3793.
- [14] Alan R, Katritzky S S, Kostyantyn K, et al. 1-Butyl-3-methylimidazolium 3, 5-dinitro-1, 2, 4-triazolate: a novel ionic liquid containing a rigid, planar energetic anion[J]. *Chem Mater*, 2005, 17: 91–198.
- [15] GAO Hai-xiang, YE Cheng-feng, Xiao Ji-chang, et al. 2, 4, 5-Trinitroimidazole-based energetic salts[J]. *Chem Eur J*, 2007, 13: 3853–3860.
- [16] 夏云霞, 王平, 董海山. 4-氨基 1, 2, 4 三唑苦味酸盐的合成与性能[J]. *精细化工*, 2008, 25(5): 446–448.  
XIA Yun-xia, WANG Ping, DONG Hai-shan. Synthesis and properties of 4-amino-1, 2, 4-triazole picrate[J]. *Fine Chemicals*, 2008, 25(5): 446–448.
- [17] Deborah D Z, Jerry A B, Mark S G. Electronic structure studies of tetrazolium based ionic liquids[J]. *J Phys Chem*, 2006, B110: 11110–11119.
- [18] Licht H H, Ritter H. New energetic materials from triazoles and tetrazines[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1994, 12(4): 22–35.
- [19] GAO Hai-xiang, ZHOU Zeng, Brendan T, et al. Polycyanonion-based energetic salts[J]. *Chem Eur J*, 2008, 14: 1282–1290.
- [20] Anjum N, Bellon-Fontaine M N, Herry J M, et al. A novel process to develop modified polymeric surfaces for the analysis of bacterial adhesion: surface properties and adhesion test[J]. *Journal of Applied Polymer Science*, 2008, 109: 1746–1756.
- [21] Smiglak M, Metlen R, Rogers R D. The second evolution of ionic liquids: from solvents and separations to advanced materials energetic examples from the ionic liquid cookbook[J]. *Acc Chem Res*, 2007, 40: 1182–1192.
- [22] Rajendra P S, Rajenda D V, Dayal T M, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3584–3601.
- [23] Steinhäuser G, Klapötke T M. “Green” pyrotechnics: a chemists challenge[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2008, 47: 3330–3347.
- [24] Xue H, Shreeve J M. Energetic ionic liquids from azido derivatives of 1, 2, 4-triazole[J]. *Adv Mater*, 2005, 17: 2142–2146.
- [25] Klapötke T M, Penger A, Rusan M, et al. Energetic salts of low-symmetry methylated 5-aminotetrazoles[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2009, 880–896.
- [26] XUE Hong, Arritt S W, Twamley B, et al. Energetic salts from N-aminoazoles[J]. *Inorg Chem*, 2004, 43: 7972–7977.
- [27] Drake G, Kaplan G, Hall L, et al. A new family of energetic ionic liquids 1-amino-3-alkyl-1, 2, 3-triazolium nitrates[J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2007, 37(1): 15–22.
- [28] HUANG Yan-gen, GAO Hai-xiang, Twamley B, et al. Highly dense nitranilates-containing nitrogen-rich cations[J]. *Chem. Eur. J*, 2009, 15: 917–923.
- [29] Drake G, Hawkins T, Brand A, et al. Energetic, low-melting salts of simple heterocycles[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28: 174–180.
- [30] Ye C F, Gao H X, Shreeve J M. Dense energetic salts of N, N'-dinitrourea(DNU)[J]. *New J Chem*, 2008, 32: 317–322.
- [31] WANG Rui-hu, GAO Hai-xiang, YE Cheng-feng, et al. Heterocyclic-based nitrodicyanomethanide and dinitrodicyanomethanide salts; A Family of New Energetic Ionic Liquids[J]. *Inorg Chem*, 2007, 46: 932–938.
- [32] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187–204.
- [33] Miyata Y, Baba K, Date, S, et al. Performance evaluation of gas generating agents based on 5-amino-terazole/oxidizer mixtures by using closed vessel test[J]. *Science and Technology of Energetic Materials*, 2004, 65(5): 167–172.
- [34] Koldobskii G I, Soldatenko D S, Gerasimova E S, et al. Synthesis, structure, and properties of 5-Nitrotetrazole[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 1997, 33: 1771–1783.
- [35] Singh R P, Verma R D, Meshri D T, et al. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2006, 45: 3584–3601.
- [36] GAO Hai-xiang, ZENG Zhuo, Twamley B, et al. Polycyanonion-based energetic salts[J]. *Chem Eur J*, 2008, 14: 1282–1290.
- [37] 敖国军, 刘振华, 张同来, 等. 三氨基胍系列含能化合物的研究进展[J]. *含能材料*. 2008, 16(4): 450–457.  
AO Guo-jun, LIU Zhen-hua, ZHANG Tong-lai, et al. Progress in triamino guanidine energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hangneng Cailiao)*, 2008, 16(4): 450–457.
- [38] Wingborg N, Nikolaj L V. Triaminoguanidine dinitramide, TAGDN: synthesis and characterization[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(6): 314–318.
- [39] Michael G, Thomas M. Potassium-, ammonium-, hydrazinium-, guanidinium-, aminoguanidinium-, diaminoguanidinium-, triaminoguanidinium- and melaminiumnitroformate-synthesis, characterization and energetic properties[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2007, 633(7): 1006–1017.
- [40] Ogihara W, Yoshizawa M, Ohno H. Novel ionic liquids com-



- posed of only azole ions[J]. *Chemistry Letters*, 2004, 33(8): 1022-1023.
- [41] 雷永鹏,徐松林,阳世清. 高氮含能化合物应用研究新进展[J]. 化学推进剂与高分子材料. 2007, 5(3): 1-6.  
LEI Yong-peng, XU Song-lin, YANG Shi-qing. Application of high-nitrogen energetic compounds research[J]. *Chemical Propellants and Polymeric Materials*, 2007, 5(3): 1-6.
- [42] Sivabalan R, Talawar M, Senthilkumar N, et al. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energymaterials potential additives for rocket propellants[J]. *Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(3): 781-792.

## Review on Molecular Design and Performance of Energetic Ionic Compounds

LI Na, CHAI Chun-peng, GAN Zhi-yong, LUO Yun-jun

(School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Energetic ionic compounds are a unique class of novel energetic materials, including energetic salts and energetic ionic liquids. Energetic ionic compound is one of the effective way to develop new high-energy, low-sensitive and non-toxic materials. To meet the requirement of multifunctional energetic materials for weapons and equipments, the chemical structure of cation and anion of energetic ionic compounds can be introduced by the molecular design. This approach makes energetic salts contain the various excellent functions, such as high-heat, high-density, insensitive, stable, environmentally friendly and so on. This article summarizes the research background, performance and molecular design of the energetic ionic compounds, and looks forward to the research trend of energetic ionic compounds. Energetic ionic compounds will be applied increasingly in the fields of explosive, propellant, etc.

**Key words:** organic chemistry; energetic ionic compounds; energetic ionic liquids; energetic salts; molecular design; explosive

**CLC number:** TJ55; O626.2; O645.4

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.04.024



## 《绿色·高能·钝感弹药专辑》征稿

随着人们环保意识的增强,“绿色”理念已在全球范围内受到重视,高能、低感及绿色环保成为武器弹药发展的新趋势。为此,《含能材料》将于2010年第6期(12月)组织出版《绿色·高能·钝感弹药专辑》,内容涉及新型高能、低感及零(低)污染的新型含能材料的合成、配方、性能测试与表征及相关技术的研究与应用,绿色弹药的发展、洁净硝化等。

欢迎科研工作者来稿,来稿时请注明《绿色·高能·钝感弹药专辑》。