

文章编号: 1006-9941(2006)06-0457-06

## 高氮含能化合物的合成及反应性

黄明, 李洪珍, 李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 综述了四嗪、高氮呋咱和三(四)唑等三类高氮含能化合物(HNECs)的研究现状,叙述了它们的合成方法,介绍了几个典型HNECs的合成路线,提出了合成部分新的HNECs的研究思路。

**关键词:** 有机化学; 高氮含能化合物; 合成方法

**中图分类号:** O626; TJ55

**文献标识码:** A

### 1 引言

高氮含能化合物(HNECs)通常指分子中的氮含量超过50%的化合物,主要包括四嗪、高氮呋咱和三(四)唑等三类化合物。HNECs通常具有这些特点:一,它们不符合通常的炸药能量高感度亦高的规律,在含能材料领域独树一帜;二,分子中的高氮原子含量使整个分子具有高化学键能,化合物具有很高的正生成焓;三,能量输出主要依赖于分子中的高正生成焓,而不仅仅是象通常的脂肪族或芳族炸药那样来自于分子骨架上碳原子的氧化作用;四,通常具有高密度;五,分子中氮原子增加,碳、氢原子减少,利于改善化合物的氧平衡。

美国全国科学研究委员会根据国防部(DOD)的要求,在2004年底的含能材料方面的研究与发展所作的评估报告<sup>[1]</sup>中提出“在提高能量性能、提高安全性上取得重要进展是高氮含量杂环分子的合成。……目前,HNECs类的研究似乎有可能形成一些重要的中期应用。”该报告将高氮杂环分子与笼形硝胺、氟氮取代硝胺以及全氮化合物进行并列评估,并将高氮杂环分子列入中期发展目标。

目前,HNECs已成为各国含能材料研究工作者关注的重点,本文概述了HNECs的基本研究现状,归纳了它们的合成方法,并提出了合成部分新的HNECs的研究思路。

### 2 HNECs 的概况

“嗪”是对氮杂六元环的统称,目前还未见含氮量

更高的五、六嗪的报道。最早被用作含能材料的四嗪化合物是1992年合成出来的3,6-二氨基-均-四嗪-1,4-氧化物(LAX112)<sup>[2]</sup>。鉴于LAX112性能优良( $H_{50}/2.5$  kg,  $179$  cm;  $D_v/1.81$  g·cm<sup>-3</sup>,  $8.3$  km·s<sup>-1</sup>),洛斯·阿拉莫斯国家实验室的Michael A. Hiskey等人<sup>[3,4]</sup>对其进行了深入地研究,发现四嗪类化合物中含有亚胍基(—NHNH—)、偶氮(—N=N—)、氧化偶氮(—N=N[O]—)等基团,对提高化合物生成焓有重要作用。由此,他们合成了许多四嗪衍生物,其中一个重要的化合物是3,6-双-[3,5-二甲基吡唑]-均-四嗪(BT),以BT为前体,可以制得两种有潜力的化合物<sup>[4]</sup>: 3,6-二胍基-均-四嗪(DHT,  $H_{50}/2.5$  kg,  $110$  cm;  $D_v/1.7$  g·cm<sup>-3</sup>,  $7.8$  km·s<sup>-1</sup>)和3,3-偶氮双[6-氨基-均-四嗪](DAAT,  $H_{50}/2.5$  kg,  $70$  cm;  $D_v/1.78$  g·cm<sup>-3</sup>,  $7.8$  km·s<sup>-1</sup>)。同时,他们推断出可能存在两种新型的高氮含能化合物: 3,3-偶氮双[6-苯基-均-四嗪]和3,3-偶氮双[6-(4-氯苯)-均-四嗪]。

高氮呋咱是庞大呋咱家族中的小分枝,其相关研究主要是以俄罗斯科学院Zelinsky有机化学所的工作为代表,他们二十多年的研究结果表明<sup>[5-11]</sup>: 设计含C、H、O、N原子的含能化合物,(氧化)呋咱基团是一个非常有效的结构单元,它们不仅含氮量高,有正的标准生成焓和高密度,而且氧化呋咱可形成“潜硝基”的内侧环结构,属于分子内存在共振结构和/或分子间存在氢键而安定化了的化合物,是很有希望的含能材料。比如3,3-二氨基-4,4-偶氮呋咱(DAAzF) ( $H_{50}/2.5$  kg,  $>320$  cm, 临界直径,  $<3$  mm)既是IHE的候选物,亦可能在冲击片雷管中获得应用。

同高氮的嗪类含能材料一样,高氮的唑类含能材料研究起步也较晚,但由于这类化合物潜力巨大,最近二十年来,人们对它们的关注程度大大增加。例如1985

收稿日期: 2006-03-20; 修回日期: 2006-07-04

基金项目: 中国工程物理研究院科学技术基金资助(20050540)

作者简介: 黄明(1969-),男,副研究员,硕士,主要从事含能材料合成与性能研究工作,发表论文十余篇。e-mail: jy\_hm@163.com

年法国公布了3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)的合成改进和性能测试结果,引起国际上的轰动,进而引发了合成三、四唑类含能材料的热潮。Michael A. Hiskey 等人<sup>[3,4]</sup>即在2003年公布了两个重要的三、四唑类的HNECs: 5,5-二硝基-3,3-偶氮-1H-1,2,4-三唑(DNAT,  $H_{50}/2.5 \text{ kg}, 50 \text{ cm}$ ;  $D_v/1.67 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, 8.0 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ )和3,6-双[1H-1,2,3,4-四唑-5-亚氨基]-均-四唑(BTATz,  $H_{50}/2.5 \text{ kg}, 32 \text{ cm}$ ;  $D_v/1.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}, 7.6 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ )。

欧育湘,阳世清、陶永杰<sup>[12-15]</sup>等人在四唑、高氮咪唑等HNECs的合成研究上,也取得了一些进展。

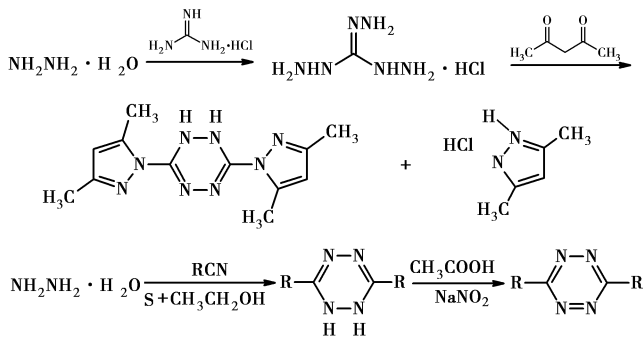
### 3 HNECs的合成方法

HNECs的合成通常是先合成四唑、咪唑及唑类的母体环,然后根据环上基团的反应特性进行转化或互联,以获得目标化合物。

#### 3.1 环的合成

##### 3.1.1 四唑环的合成

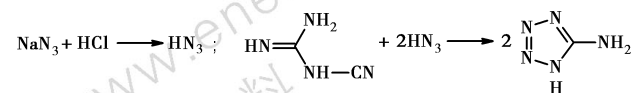
四唑环的合成主要是以水合肼为原料,与咪或腈反应制得<sup>[16,17,2-4]</sup>。



与腈的反应富有新意,其价值在于将腈和肼一步还原得到四唑母环,但原料有剧毒。

##### 3.1.2 (三)四唑环的合成

5-氨基四唑是合成四唑类化合物的一个主要前驱体<sup>[18]</sup>。可采用什脱列法以双氧胺为原料,与现制的氮氢酸反应制取,目前国内已有市售产品。

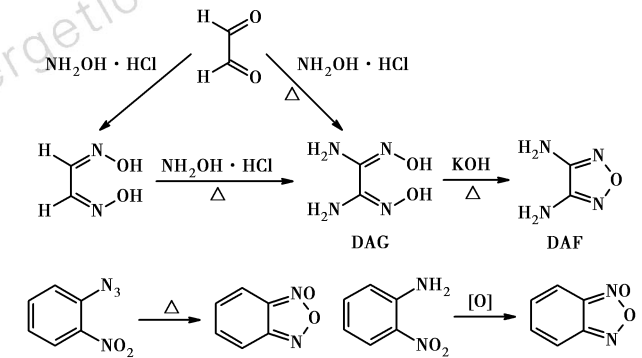


三唑环的合成方法较多: 1,2,3-三唑通常由炔与叠氮化物的环加成制备; 1,2,4-三唑由 *N,N*-二酰基肼与胺环化脱水反应制备; 酯与胺基胍缩合可生成各种3-氨基三唑化合物。以(三)四唑环为母体引入爆炸基团来合成单质炸药,合成途径主要为: 对三(四)唑母环的硝化、母环内氮原子的亲核取代反应、母环外氨基的氧化反应和

偶联反应等。陈博仁等<sup>[19]</sup>已有叙述,此文不赘述。

##### 3.1.3 咪唑环的合成

芳香环上咪唑环的合成一般采用邻硝基叠氮苯的热解脱氮,较少采用邻硝基氨基苯的氧化反应<sup>[20]</sup>。对于链式结构的咪唑化合物,通常采用3,4-二氨基咪唑(DAF)为前体物来合成。



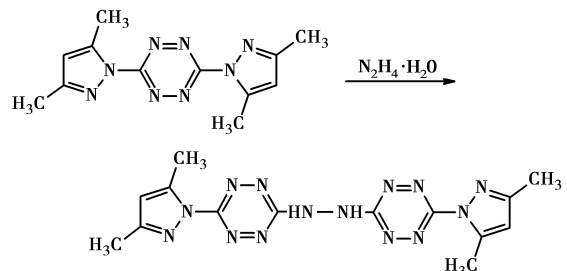
DAF的合成过程中均经历3,4-二氨基乙二肼(DAG)分子内脱水生成咪唑环的反应步骤<sup>[10]</sup>。自1968年Coburn首次合成出DAF以来,DAF的合成皆因所用试剂昂贵或所用原料危险(如KCN、氰气等)而无法推广,延迟了咪唑含能化合物的研究。直到1995年,美国新奥尔良大学Gunasekaran等人报道了一种以市售试剂合成DAG,进而合成DAF的方法。此法合成工艺简单,得率高,成本低。

#### 3.2 环的互联与转化

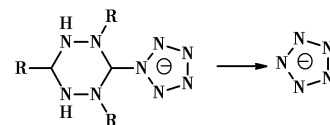
##### 3.2.1 自身的互联

###### 3.2.1.1 四唑环的互联

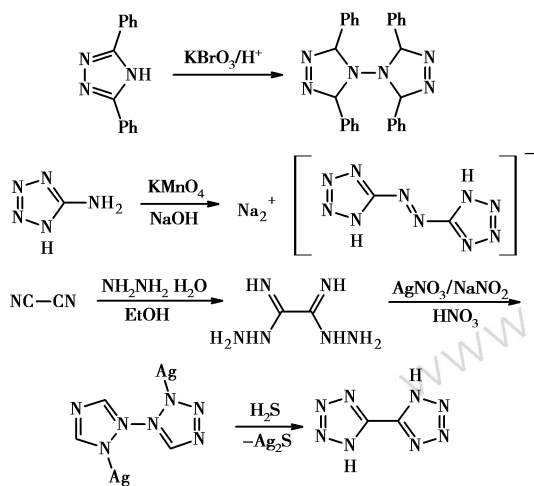
采用BT为原料,在水合肼中回流可将两个四唑环互联<sup>[16,17,21,22]</sup>。



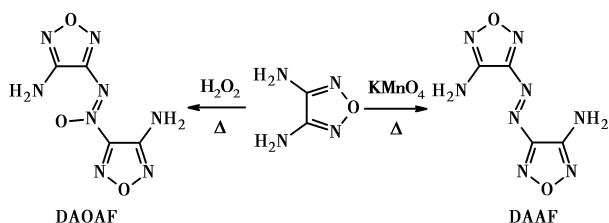
合成BTATz和DAAT均采用该反应。反应的创新在于选择性地切断四唑环外的C-N键,而让水合肼取代之。该方法在笼形硝胺CL-20的合成上亦有应用<sup>[23]</sup>。推而广之,对全氮的五唑环合成或许有启发。



### 3.2.1.2 三(四)唑环的互联

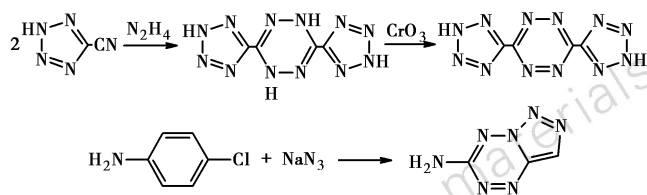


### 3.2.1.3 呋唑环的互联



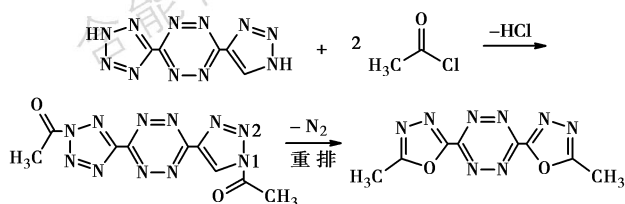
唑环与呋唑环的互联一般采用氧化偶联反应,使用单电子氧化剂(如:KMnO<sub>4</sub>)得到偶氮互联结构,使用双电子氧化剂(如:H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)得到氧化偶氮互联结构。对于呋唑环的环状互联,最常用 Pb(OAc)<sub>4</sub> 作氧化剂<sup>[10,13]</sup>。

### 3.2.2 四嗪和四唑的互联



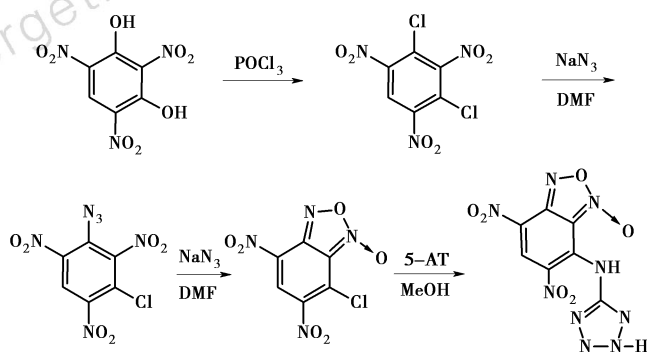
5-腈基四唑在水合肼中回流是实现四嗪和四唑互联的有效方法<sup>[24]</sup>。利用 NaN<sub>3</sub> 与 3-氨基-5-氯四嗪反应富有一定的新意,但由于叠氮基取代和成四唑环是一对竞争反应,该法还需要进一步研究。

### 3.2.3 四嗪和呋唑的互联

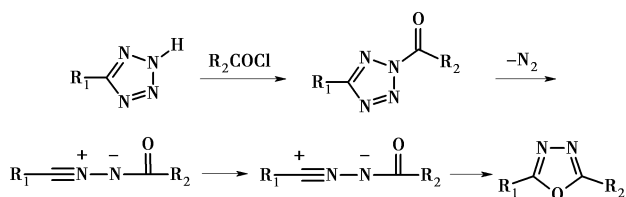


与乙酰氯反应后的环重排反应是该合成的价值所在。四唑杂环系统是一稳定的芳香环,但由于相邻羰基的吸电效应,从而促使 1,2 位 N-N 键断裂,脱去一分子 N<sub>2</sub> 后,与 O 相连得到联异呋唑环结构。这一现象在 DAF 与氯乙酰氯反应时也曾观察到<sup>[10]</sup>。

### 3.2.4 四唑和呋唑的互联<sup>[25]</sup>



### 3.2.5 环之间的相互转化

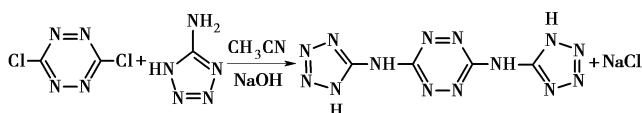


这个反应即是四唑环向联异呋唑环的结构转化,利用该反应,李战雄<sup>[10]</sup>合成了一个新化合物 5,5-二(叠氮甲基)-3,3-联异呋唑。

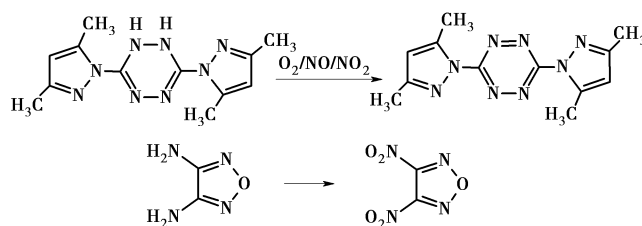
### 3.3 环上的反应性

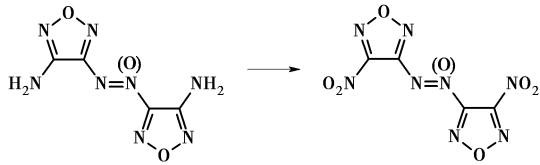
#### 3.3.1 取代反应

四嗪、呋唑和三(四)唑环均是稳定的芳香环系统,环上氮、氧原子的电负性较高,易发生亲核取代反应<sup>[26]</sup>。

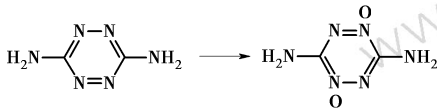


#### 3.3.2 氧化反应

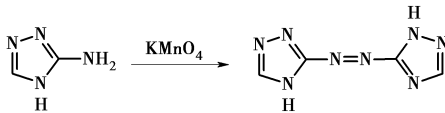




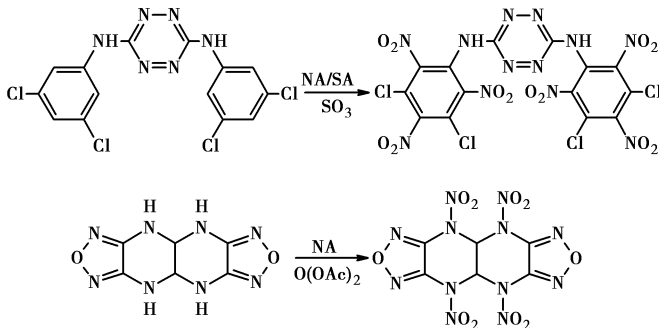
杂环上 N 原子的配位氧化对于提高化合物密度、改善氧平衡十分有价值。常见的四嗪环上的配位氧化是 LAX112 的合成。这种方法亦可在 LLM-105 的合成上见到<sup>[27]</sup>。



### 3.3.3 (氧化)偶氮反应<sup>[28-29]</sup>

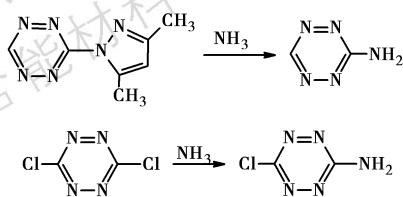


### 3.3.4 硝化反应

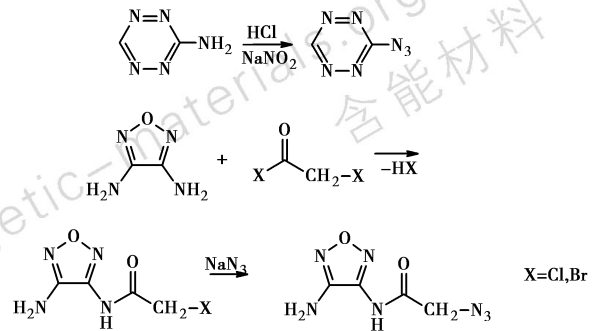


HNECs 的硝化反应很多。选择合适的硝化条件是这类反应的关键,对于 C—H 的硝化,可以采用硝化能力强且酸度函数高的硝化剂(如硝硫混酸),为提高硝化能力,还可以加入  $\text{SO}_3$  或  $\text{P}_2\text{O}_5$  等;对于 N—H 的硝化,由于胺的碱性,一般采用硝酸/醋酐硝化剂,尤其对于稳定性较差的化合物,往往只采用这种硝化剂。

### 3.3.5 胺化反应

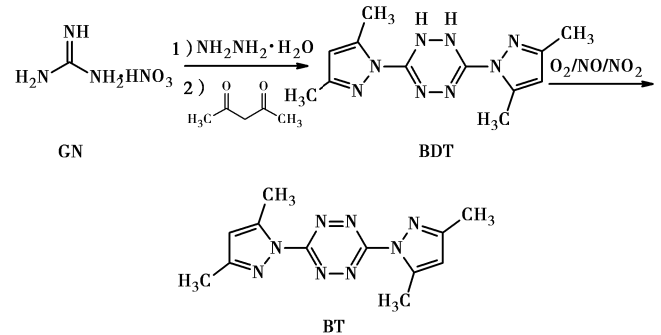


### 3.3.6 叠氮化反应<sup>[30]</sup>

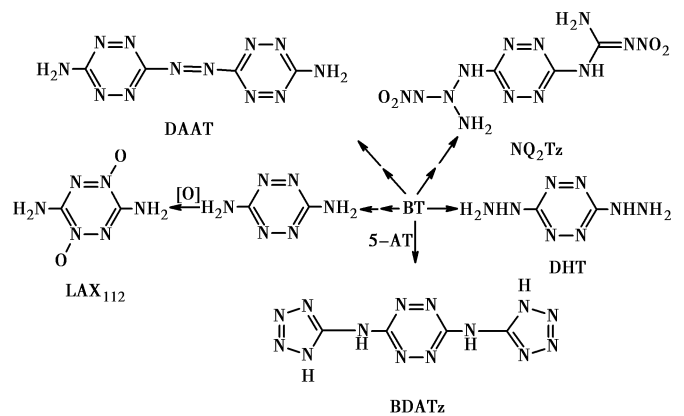


## 3.4 典型 HNECs 的合成

### 3.4.1 四嗪化合物的合成

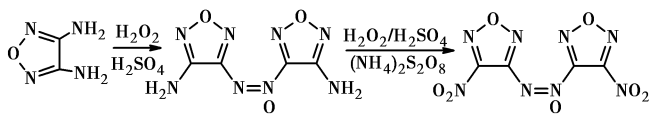


利用咪与水合肼、乙酰丙酮反应制得四嗪的母体 BDT,再氧化 BDT,可得到合成四嗪化合物的一个重要前体物 BT。反应中要注意的是由于乙酰丙酮易挥发且易聚合,因此应控制好乙酰丙酮的加料速度和反应温度。利用 BT 可以进一步合成 LAX112、DAAT、BTATz、DHT、NQ<sub>2</sub>Tz 等化合物<sup>[4,16,17,31,32]</sup>。

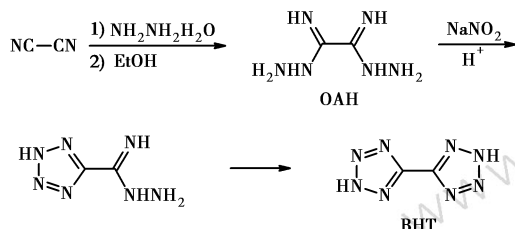


### 3.4.2 高氮咪咱的合成

利用 DAF 可以合成两个有潜在应用前景的化合物 DAAF 和 DNAF<sup>[33]</sup>。



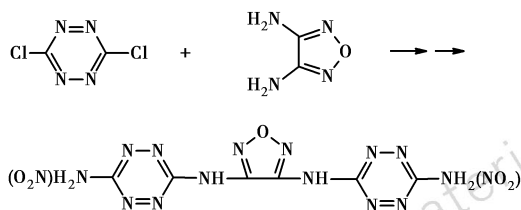
### 3.4.3 四唑化合物的合成



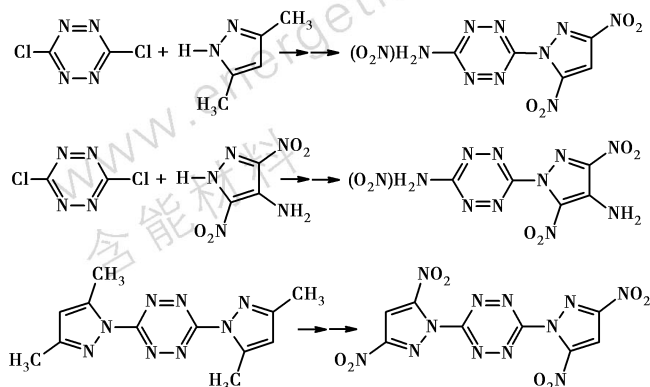
5,5'-1 氢-联四唑 (BHT) 早期是采用先合成 BHT 的银、钠等金属盐,再脱金属离子得到,得率不超过 30%<sup>[34]</sup>。2000 年,日本联氨公司提出一种新合成路线<sup>[35,36]</sup>,即,先制得中间体均二肼基乙二亚胺(OAH),再合成目标物,收率可提高到 80% 以上,适合于批量生产。

## 4 结论与展望

HNECs 具有正生成焓高、氧平衡好等特点,在高能炸药和推进剂领域,有潜在应用前景。从目前情况看,HNECs 的合成正处于方兴未艾的发展阶段。本文综述了 HNECs 的概况,重点介绍了它们的合成方法。在合成新型的 HNECs 材料中,作者认为,可以从非对称的分子设计角度,考虑合成一些异环互联的新型分子,如四嗪环与呋唑环的互联:



或四嗪环与吡唑环的互联。



再向前展望,HNECs 进一步发展就是全氮化合物,自从  $N_5^+$  合成成功以后, $N_4$ 、 $N_8$  以及  $N_5^-$  阴离子的合成成为炸药合成界的热点,国内庞思平等人在这方面已开展研究。

### 参考文献:

- [1] National Research Council: Committee on advanced energetic materials and manufacturing technologies. *Advanced Energetic Materials* [M]. The National Academies Press, 2004.
- [2] Michael A Hiskey, David E Chavez, Darren L Naud. Insensitive high-nitrogen compounds [R]. LA-UR-01-1493.
- [3] Darren L Naud, Michael A Hiskey. The synthesis and explosion properties of 5,5'-dinitro-3,3'-azobis-1H-1,2,4-triazole [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2003, 21(1): 57-62
- [4] Michael A Hiskey, David E Chavez. Preparation of 3,3'-azobis(6-amino-s-tetrazine) [P]. US6342589, 2002.
- [5] Lobbecke S, Pfeil A, Krause H. Thermal analysis of different nitrofurans [A]. Int. Annu. Conf. ICT [C], Karlsruhe, Germany, 1999, 30st: 116
- [6] 黄明,李洪珍. 呋唑类含能材料合成进展. 全国含能材料应用与发展研讨会,厦门,2004,Nov.: 73-78.  
HUANG Ming, LI Hong-zhen. Synthesis development of furazan energetic materials. Proceeding of 2004' National Symposium on Development and Application of Energetic Materials. Xiamen, China, 2004, Nov.: 73-78.
- [7] Gunasekaran A. A convenient synthesis of diaminoglyoxime and diaminofurazan-useful precursors for the synthesis of high density energetic materials [J]. *J. Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 1405-1407.
- [8] 王乃兴. 高氮高密度芳香族含能材料及含能添加剂的合成研究 [D]. 北京理工大学, 1993.  
WANG Lai-xin. Study on high-nitrogen high-density aromatic energetic materials and additives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1993.
- [9] 李加荣. 呋唑系列含能材料的研究进展 [J]. 火炸药学报, 1998, (3): 56-60.  
LI Jia-rong. Research development of furazan energetic material [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 1998, (3): 56-60.
- [10] 李战雄. 呋唑和氧化呋唑系含能化合物合成、结构及性能研究 [D]. 北京理工大学, 2001.  
Li Zhan-xiong. Research the Synthesis, Structure, and Properties of the Furazan and Froxano Energetic derivatives [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2001.
- [11] Hiskey M, Chavez D, et al. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics [A]. Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar [C], July 16~21, USA: Colorado, 2000: 3-14.
- [12] 阳世清. 国外四嗪四唑类高氮含能材料研究进展 [J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231-235.  
YANG Shi-qin. Progress in high nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231-235.
- [13] 李洪珍,黄明. 3,3'-二氨基-4,4'-偶氮呋唑及氧化偶氮呋唑研究进

- 展[J]. 含能材料, 2005, 13(3): 192-195.
- LI Hong-zhen, HUANG Ming. Progress in diaminoazofurazan and diaminoazoxyfurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 192-195.
- [14] 李战雄. 氧化呋咱衍生物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 77-79.
- LI Zhan-xiong. Review on the synthesis of furaxan derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 77-79.
- [15] 潘劭. 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪的合成与表征研究. 全国含能材料应用与发展研讨会. 厦门, 2004, Nov.: 58-59.
- PAN Jie. Synthesis and Characterization of 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine. Proceeding of 2004' National Symposium on Development and Application of Energetic Materials. Xiamen, China, 2004, Nov.: 58-59.
- [16] Chavez D, Hiskey M. 1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials [J]. *J of Energetic Materials*, 1999, 17(4): 357-377.
- [17] Hiskey M, Chavez D. Propellant containing 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine or salts[P]. US6458227, 2002.
- [18] Hiskey M, Naud D L. Improved synthetic routes to polynitro heterocycles[J]. *J of Energetic Materials*, 1999, 17(4): 379-391.
- [19] 陈博仁. 新的炸药系列-1,2,4-三唑化合物[J]. 火炸药, 1990, (3): 26-31.
- CHEN Bo-ren. New explosives-1,2,4-triazole compounds[J]. *Explosives and Propellants*, 1990, (3): 26-31.
- [20] 周红萍. 氨基硝基苯并氧化呋咱的合成及性能研究[D]. 中物院化工材料研究所, 2003.
- ZHOU Hong-ping. Research the Synthesis and Properties of aminonitrobenzofuroxan[D]. Mianyang: Institute of Chemical and Engineering Materials, CAEP, 2003.
- [21] Hiskey M, Goldman N, Stine J. High-nitrogen energetic materials derived from azotetrazolate[J]. *J of Energetic Materials*, 1998, 16(2): 119-127.
- [22] Jochen Kerth, Stefan Löbbecke. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT- a new promising nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 111-118.
- [23] 庞思平. 相转移催化硝化四乙酰基二苄基六氮杂伍兹烷[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 222-223.
- PANG Si-ping. Nitration of tetraacetyl-dibenzylhexaazaisowutzitane with phase transfer catalysts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 222-223.
- [24] Stefan Löbbecke, Achim Pfeil, Kause H H. Thermoanalytical screening of nitrogen-rich substances[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24: 168-175.
- [25] Sinditskii V P, Fogelzang A E. Effect of molecular structure on combustion of polynitrogen energetic materials [J]. *Prog Astronaut Aeronaut*, 2000, 185: 99-128.
- [26] Sheremeteev A B, Kulagina V O. High energetic materials from diamino-furazan[A]. Proc. 22th International Pyrotechnics Seminar[C], July 15-19, USA: Colorado, 1996: 377-388.
- [27] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D. Synthesis scale-up and experimental testing of LLM-105 (2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide)[A]. Presented at the Insensitive Muaitions and Energetic Materials Technology Synposim[C], San Diego, CA, 1998.
- [28] Shunji H, Masaharu K. Process for the preparation of a 5,5'-bi-1H-tetrazole salt[P]. EP1016662, 2000.
- [29] Shigeru T, Masami T. Preparation of 5,5'-bistetrazole [P]. JP281662, 2000.
- [30] Hyoda shunji, Kita Masaharu. Process for the preparation of 5,5'-bi-1H-tetrazole diammonium salts using hydrazine ydrate and dicyan as starting materials[P]. US20010029301.
- [31] Marcus H J, West Covina. Tetrazine compounds[P]. US3244702, 1966.
- [32] Michael A. Hiskey. Novel high-nitrogen materials based on nitroguanyl-substituted Tetra Zines[J]. *Organic letters*, 2004, 6(17): 2889-2891.
- [33] 史彦山, 李战雄, 欧育湘. 3,3'-二硝基氧化偶氮呋咱的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2002, 25(2): 14-15.
- SHI Yan-shan, LI Zhan-xiong, OU Yu-xiang. Synthesis and properties of 3,3'-dinitroxazafurazan[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2002, 25(2): 14-15.
- [34] Hyoda shunji, Kita Masaharu. Two step method for manufacture of 5,5'-2bi-(1H-tetrazole) diammonium salt as in flating composition for vehicle[P]. EP1035118, 2000.
- [35] Hyoda shunji, KitaMasaharu. Process for the preparation of 5,5'-2bi-1H-tetrazole diammonium salts using hydrazine hydrate and dicyan as starting materials[P]. US20010029301.
- [36] Hyoda shunji, KitaMasaharu. Process for the preparation of highly pure 5,5'-bi-1H-tetrazole diammonium salts[P]. US20020058820.

## Review on Synthesis of High-nitrogen Energetic Compounds

HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** High-nitrogen energetic compounds (HNECs) including tetrazines, high-nitrogen furazans and triazoles (or tetrazoles) have characteristics as higher positive heat of formation, better oxygen balance, higher density, and lower sensitivity. The usual synthesis methods of HNECs, and the synthesis route for typical HNECs, including BT, DAAzF and BHT are reviewed. And then some ideas to synthesize new HNECs from non-symmetrical molecular design direction are suggested, i. e. interlinkage between the tetrazine and the farazan, the tetrazine, the pyrazole.

**Key words:** organic chemistry; high-nitrogen energetic compounds; synthesis methods