

文章编号:1006-9941(2020)07-0707-10

硼基含能化合物制备方法研究进展

王国栋^{1,2},刘玉存²,荆苏明²,刘国庆¹,韩瑞连¹

(1. 陆军工程大学石家庄校区, 河北 石家庄 050003; 2. 中北大学环境与安全工程学院, 山西 太原 030051)

摘要: 硼基含能化合物具备高热值特性, 将会成为含能材料领域重点研究方向。目前国内关于硼基含能化合物的研究还未广泛展开, 本文依据国外研究现状, 将已报道的硼基含能化合物初步归纳为富氮硼酸酯类、唑基硼酸盐类、硝基硼烷类、富氮硼嗪类、叠氮硼类等, 并分别从结构特点、合成路线及基本性能等方面对这5类含能硼化物进行了介绍, 最后对硼基含能化合物的发展趋势及在推进剂中的应用前景进行了分析与展望: 硼嗪类或硼氮杂环类化合物具有高张力键能释放特性, 有望成为含能材料领域新研究热点; 唑基硼酸盐类化合物合成方法相对便捷, 性能便于调控, 可考虑用其替代硼颗粒, 作为改善富燃料推进剂燃烧性能的一种新途径; 硼酸酯类含能化合物具备较高氧含量, 通过引入多硝基富氮含能基团, 进一步提高生成焓和氧平衡, 可探索用其替代高氯酸铵的可能性。

关键词: 硼基含能化合物; 含能材料; 硼酸盐; 硼酸酯; 富氮硼嗪

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2019284

1 引言

含硼富燃料推进剂具有高热值、高比冲优越性能, 已成为最理想的固冲发动机推进能源之一。研究表明, 高能含硼富燃料推进剂热值大约为 $30\sim 34 \text{ MJ}\cdot\text{kg}^{-1}$, 比冲是含铝富燃料推进剂的 1.6~1.8 倍, 是普通固体推进剂的 2.96 倍^[1], 硼已成为最有潜力的富燃料固体推进剂燃料。但在实际应用中, 含硼富燃料推进剂仍存在燃烧效率低下的问题, 主要原因是硼颗粒表面易生成低熔点高沸点的 B_2O_3 氧化层, 阻碍了硼粉的进一步燃烧, 使其能量难以充分发挥。针对此问题, 国内研究者做了大量工作, 但关注点大多仍集中在对硼颗粒的性能改造上, 如对硼颗粒进行表面包覆、团聚造粒、超分子细化等, 这些研究使含硼推进剂的燃烧性能得到一定改善, 但并未从根本解决问题。而用硼化物代替硼颗粒, 通过形成化合物的形式改变硼颗粒的燃烧反

应历程, 彻底阻止或破坏硼表面氧化层的形成, 被认为一种有效新途径。Sims^[2]等最早开展此方面的研究, 研究了 TiB_2 、 ZrB_2 、 MgB_2 等金属硼化物在富燃料推进剂中的应用, 认为这些硼化物作为硼的替代物有良好的应用前景。Hsia^[3]、Leibu^[4]、Dreizin^[5]等也分别对 Mg-B 、 Ti-B 、 Li-B 等硼化物进行了研究, 与纯硼颗粒相比, 这些金属硼化物都表现出较好的燃烧性能。国内郭洋^[6]对金属硼化物和包覆硼的燃烧性能进行了对比研究, 认为金属硼化物可显著提高含硼推进剂的能量释放效率。但由于这些金属硼化物制备技术一般难度较大, 致使应用成本高, 因此目前关于这方面研究报道较少。这种情况下, 开展具备更高应用价值的含能硼化物研究就显得更加重要。此外, 从含能材料分子设计角度来看, 硼原子具有较特殊的外层电子结构, 加之具备高热值的特点, 由之所形成的硼基含能化合物可提供更高的爆热和做功力, 也将成为含能材料领域重点研究方向。

目前国内关于硼基含能化合物的研究还未广泛展开, 大多只集中在对硼烷类化合物的研究上, 如王为强^[7]曾对离子型氢硼酸盐、碳硼烷及其衍生物、金属碳硼烷和硼烷类含能离子液体(盐)等硼氢化物进行过介绍, 单自兴^[8]也对多面体硼 $\text{B}_{12}\text{H}_{12}^{-2}$ 阴离子化合物进行过详细的综述, 这些硼烷化合物多作为含能离子液体

收稿日期: 2019-11-08; 修回日期: 2020-01-13

网络出版日期: 2020-04-08

基金项目: 基础前沿创新项目(科[2019]33)

作者简介: 王国栋(1980-), 男, 博士生, 副教授, 主要从事含能材料合成与应用研究。e-mail: shiran1981@163.com

通信联系人: 刘玉存(1961-), 男, 教授, 主要从事含能材料合成与应用研究。e-mail: lyc2ct@vip.sina.com

引用本文: 王国栋, 刘玉存, 荆苏明, 等. 硼基含能化合物制备方法研究进展[J]. 含能材料, 2020, 28(7):707-716.

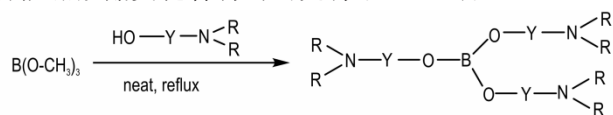
WANG Guo-dong, LIU Yu-cun, JING Su-ming, et al. Review on Preparation of Boron-based Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):707-716.

应用于液体火箭推进剂。因此,为了更好地促进硼基含能化合物研究,本文介绍了多种国内未见报道的含能硼化物,初步将这些化合物归纳为富氮硼酸酯类、唑基硼化盐类、硝基硼烷类、富氮硼啉类和叠氮硼类等5个类别,并分别从结构特点、合成路线及基本性能等角度对各类含能硼化物的研究现状进行了介绍,希望能为新型含能硼化物的设计与合成提供借鉴及启示。

2 富氮硼酸酯类化合物(Nitrogen-rich Boron Esters)

在民用领域,硼酸酯类化合物已经被广泛应用,可以作为表面活性剂、聚合物添加剂、汽油添加剂、灭菌剂、阻燃剂等使用,但作为一种含能材料,还鲜有报道。

1980年,Niedenzu等^[9-10]通过硼酸三甲酯与烷醇胺的酯交换反应,合成了具有一定含能特性的硼酸酯类化合物,基本合成路线如Scheme 1所示,这为后期含能硼酸酯类化合物的研究打下了基础。



- a: Y = $-(CH_2)_2-$; R = H
 b: Y = $-(CH_2)_2-$; R = CH₃
 c: Y = $-(CH_2)_3-$; R = H, CH₃

Scheme 1 Synthesis route of tris(aminoalkoxy)boranes^[9]

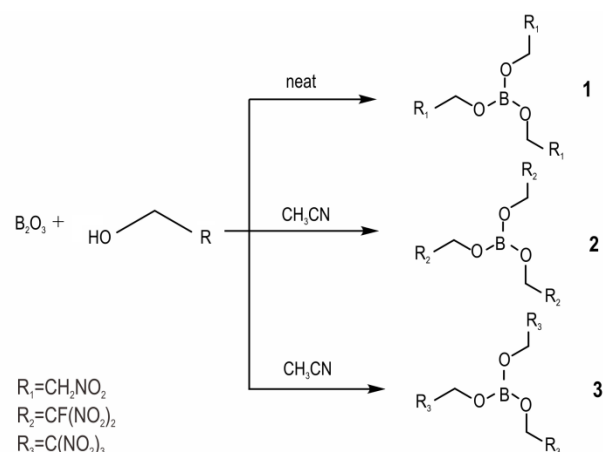
由于硼酸酯燃烧会产生绿色颜色火焰,2008年,Ernst等^[11]合成出了硼酸三(2-甲基氨基)乙酯、硼酸三(2-硝基乙酯)和三(1-硝基丙烷-2-基)硼酸酯等硼酯类化合物,可作为绿色发光剂应用于烟火技术。

2013年,Klapötke等^[12]合成出了三(2-硝基乙基)硼酸酯(1)、三(2-氟-2,2-二硝基乙基)硼酸酯(2)和三(2,2,2-三硝基乙基)硼酸酯(3)三种硼酸酯类化合物,首次指出硼酸酯类化合物可作为含能材料使用,尤其是三(2,2,2-三硝基乙基)硼酸酯作为一种潜在含能氧化剂正在被广泛研究,其密度为 $1.885\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,撞击感度为15 J,摩擦感度为144 J。该系列化合物基本合成路线是将氧化硼和硝基乙醇在乙腈中反应,如Scheme 2所示。

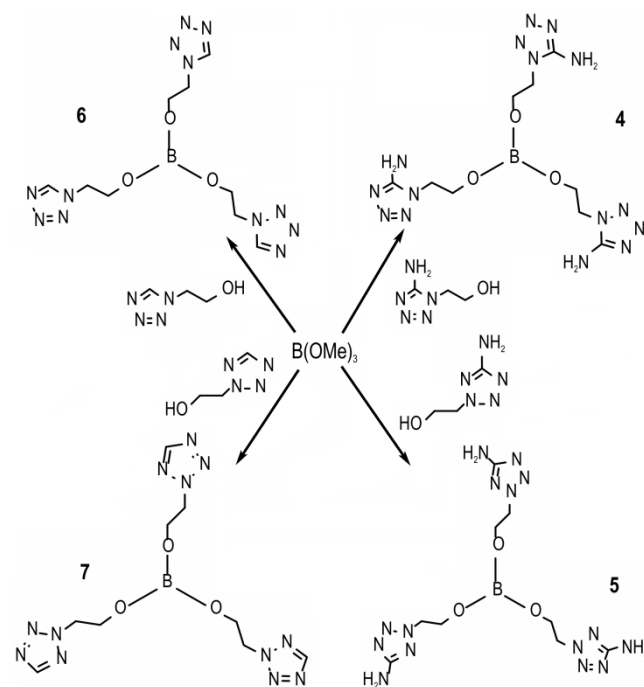
2014年,Klapötke^[13]将三唑和四唑引入硼酸酯,合成5种富氮硼酸酯,即三(1-乙基-5-氨基四唑)硼酸酯(4)、三(2-乙基-5-氨基四唑)硼酸酯(5)、三(1-乙基四唑)硼酸酯(6)、三(2-乙基四唑)硼酸酯(7)和三(2-(3-硝基-1,2,4-三唑)乙基)硼酸酯(8),基本合成思路是,以硼酸甲酯为初始反应物,通过与相应的醇发

生酯交换反应,从而生成相应化合物,具体路线如Scheme 3和Scheme 4所示。

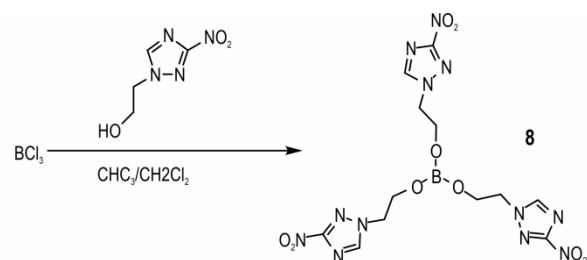
富氮硼酸酯类化合物含有B—O键,由三个氧原子围绕一个中心硼原子的排列,形成一个高密度含氧源,若再引入硝基类基团,较易达到正氧平衡,可作为



Scheme 2 Synthesis route of nitroethyl borate ester (1, 2, 3)^[12]



Scheme 3 Synthesis route of compounds 4, 5, 6, 7^[13]



Scheme 4 Synthesis route of compounds 8^[13]

含能氧化剂应用于推进剂。目前关于此类含能化合物的可参考文献较少,研究尚处于起步阶段,还需从含能基团构建策略、合成方法及其含能特性评价等方面进一步研究。

3 唑基硼化盐类(Poly(azole)borates)

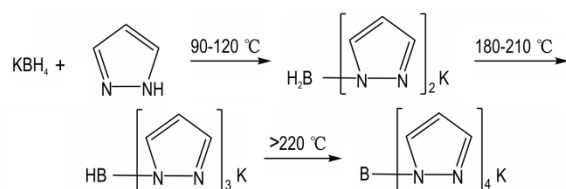
Zwicky^[14]在1957年就提出,可考虑使用硼基含能材料来解决推进剂比冲发展瓶颈的问题。1967年,Trofimenko^[15]报道了吡唑基硼化盐的合成方法,他提出运用相应的唑类化合物和碱金属硼氢化物在高温下反应,即可得到相应的吡唑基硼化盐,如Scheme 5所示,因此,Trofimenko通常被称为唑基硼化配合物之父。此后,越来越多的唑基硼化盐类配合物陆续被合成出来。

1993年,Janiak等^[16]首次合成出四唑基硼酸盐,即二氢双(四唑)硼酸钾盐配合物,熔点:172~178°C,产率:74%,进一步证实了碱金属硼氢化物和唑类化合物反应的可行性(Scheme 6)。

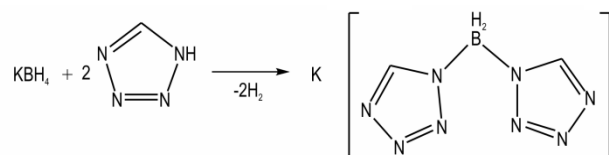
2005年,Pellei等^[17]根据此思路首次合成含硝基的唑基硼化盐离子,即二氢双(3-硝基-1,2,4-三唑)硼化盐离子($[H_2B(tzNO_2)_2]^-$)。其合成方法是,用硼氢化钾和3-硝基-1,2,4-三唑在N,N-二甲基乙酰胺(DMAC)溶剂中反应,先将混合物缓慢加热到110°C,然后冷却至室温,过滤,在丙酮/乙醚(1:3)中重结晶,得到 $K[H_2B(tzNO_2)_2]$,收率65%,熔点241~244°C(Scheme 7)。

2007年,Zhuo Zeng等^[18]采用了另外一种方法制备了1,2,4-三唑基硼化盐。他们通过 $Ag[HB(TZ)_3]$ 盐与唑类的碘化盐进行复分解反应,高收率合成了含氢三(1,2,4-三唑基)硼化有机盐(Scheme 8)。这类有机硼化盐一般熔点较低,常温下能形成热稳定的离子液体,可应用于离子液体推进剂。

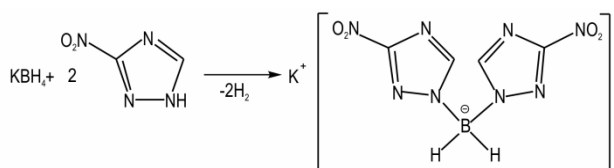
2013年,Haiges等^[19]以硼氢化钠和硝基唑类化合物为初始原料,在室温真空条件下,制备出了(3,5-二硝基-1,2,4-三唑)基硼化阴离子和(硝基四唑)基硼化盐离子(如Scheme 9所示),这类有机硼化离子的碱金属盐具有含能特性,但对冲击敏感。随后,他们通过选择合适的有机阳离子,如四甲基铵离子(NMe_4^+)、四苯基磷离子(PPh_4^+)和双(三苯基磷)铵离子($(Ph_3P)_2N^+$),合成出相应有机硼化盐(如Scheme 10所示)。这些化合物感度都较低,且含有较高的氮和氧含量,具备潜在爆炸特性,有望成为一种新型环境友好含能材料和高氧载体。



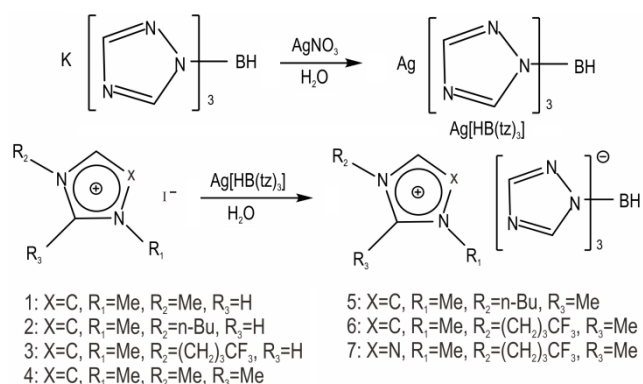
Scheme 5 Synthesis route of poly(1-pyrazolyl)borates^[15]



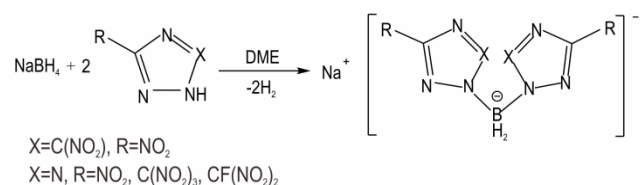
Scheme 6 Synthesis route of potassium bishydridobis(tetrazolyl)borate^[16]



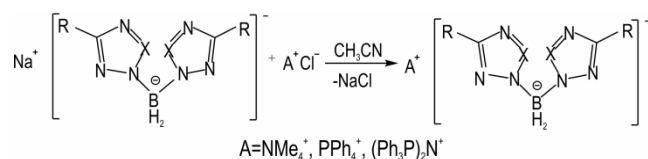
Scheme 7 Synthesis route of potassium salt of [dihydridobis(3-nitro-1,2,4-triazolyl)borate]^[17]



Scheme 8 Synthesis route of dihydrobis(1,2,4-triazolyl)borate organic salts^[18]

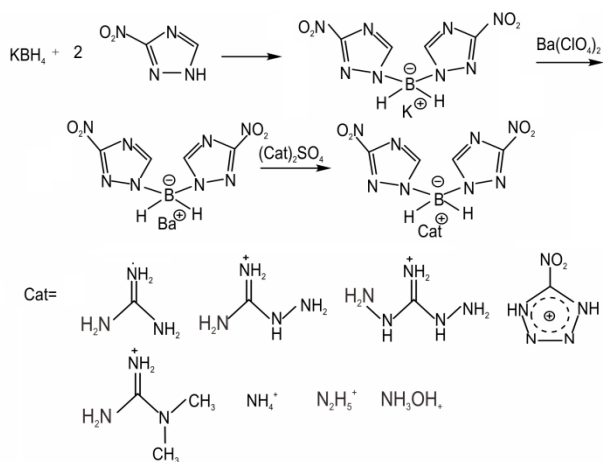


Scheme 9 Synthesis route of poly(3,5-dinitro-1,2,4-triazolyl)dihydroborate and poly(5-nitro-tetrazolyl)dihydroborate^[19]

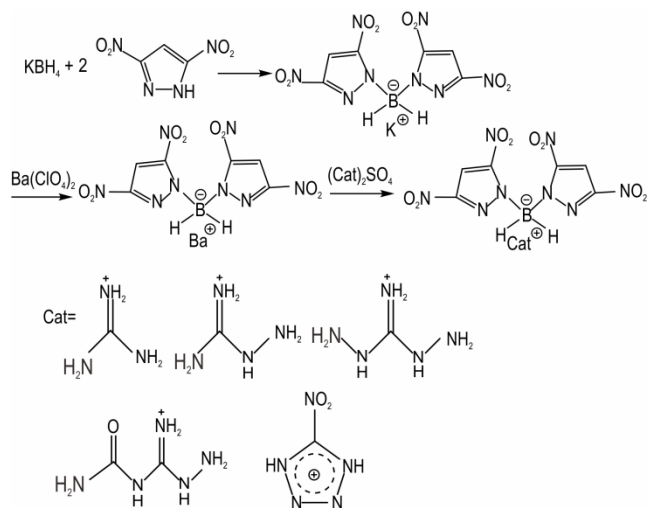


Scheme 10 Synthesis route of the NMe_4^+ , PPh_4^+ and $(Ph_3P)_2N^+$ salts of the bis(nitroazole) dihydroborates^[19]

可见,通过选择合适的阳离子,可以改善硼化离子盐的含能特性。根据此合成思路,2014年,Klapötke等^[20]选择合适的有机阳离子,也合成了一系列多硝基的唑基硼化离子盐。具体合成过程为,先用硼氢化钾分别与3-硝基1,2,4-三唑(Scheme 11)、2,5-二硝基吡唑(Scheme 12)和2,4-二硝基咪唑(Scheme 13)反应,生成相应的硼化离子盐,然后硼化离子盐与高氯酸钡进行复分解反应,生成钡盐,最后与富氮阳离子结合,得到富氮硼化离子盐。

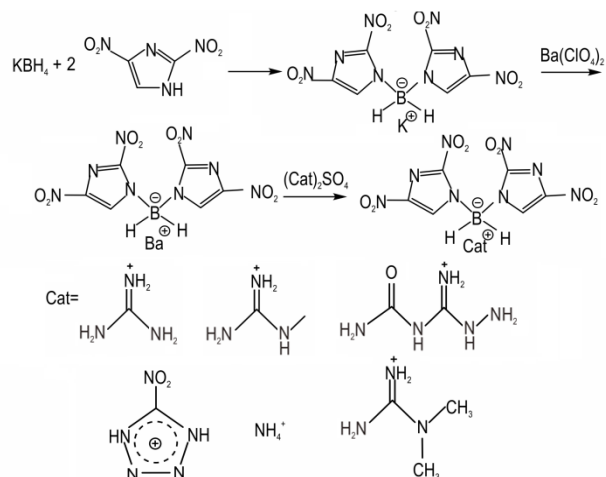


Scheme 11 Synthesis of dihydrobis(3-nitro-1,2,4-triazolyl) borate salts^[20]

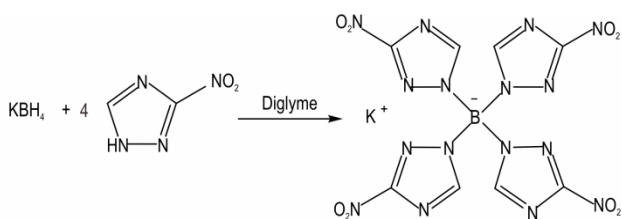


Scheme 12 Synthesis of dihydrobis(3,5-dinitropyrazolyl) borate salts^[20]

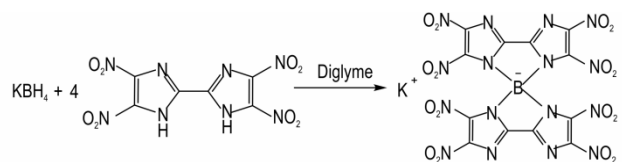
2017年,Klapötke等^[13]又根据此方法,在160℃条件下,成功合成了四配位硼化离子盐,即四(3-硝基-1,2,4-三唑)硼化离子盐(Scheme 14)和双(4,4,5,5-四硝基-2,2-联咪唑)硼化离子盐(Scheme 15),产率分别为80%和73%,撞击感度均大于40J,摩擦感度均大于360J。



Scheme 13 Synthesis of metal-free dihydrobis(2,4-dinitroimidazolyl)borate salts^[20]



Scheme 14 Synthesis of Potassium Tetrakis(3-nitro-1,2,4-triazolyl)borate^[13]



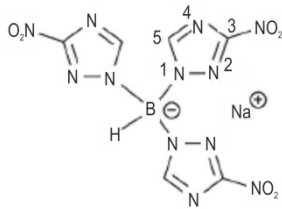
Scheme 15 Synthesis of Potassium Bis(4,4,5,5-tetranitro-2,2-bisimidazolyl)borate^[13]

以上大多都是双配位或者四配位硼化离子盐,2017年,Pellei等^[21]以3-硝基-1,2,4-三唑和NaBH₄为初始反应物在170℃条件下,合成了三配位硼化离子盐,即三(3-硝基-1,2,4-三唑)硼化钠盐(Scheme 16),产率为69%。

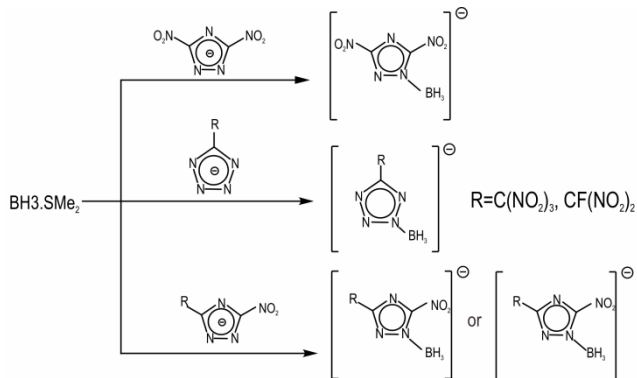
上述工作大都是针对二(硝基唑基)二氢硼化盐、三(硝基唑基)以氢硼化盐和四(硝基唑基)硼化盐,而单(硝基唑)三氢硼化盐则缺少相关研究。2017年,Belanger-Chabot等^[22]首次合成出了一系列单(硝基唑基)三氢硼化阴离子(Scheme 17)。

国内对硼化离子盐含能化合物也进行了研究,但大多都只局限在含能自燃离子液体方面的应用。2013年,李兴业等^[23]以氰基硼氢钠和四唑为原料,合成了一种新型的四唑氰基硼化盐(CTB)类含能离子液体,该液体具有显著的低黏度(<20 mPa·s)、高密度

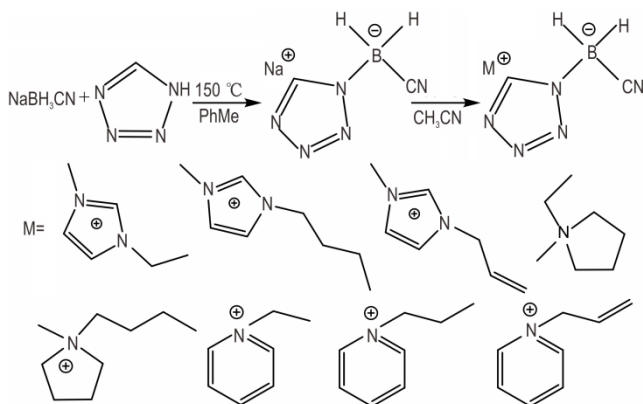
(大于 $1.1 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和短点火延迟时间特性 (最短为 1.4 ms , 与白色发烟硝酸接触)。



Scheme 16 Structure of Sodiumtris(3-nitro-1,2,4-triazolyl) borate^[21]



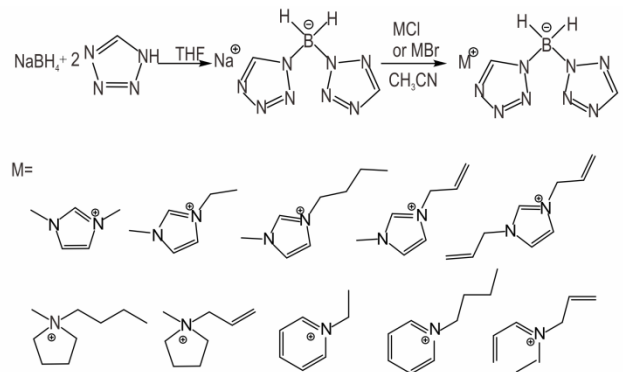
Scheme 17 Synthesis of the azolate anions with BH_3 ^[22]



Scheme 18 Synthesis of CTB-based ionic liquids^[23]

2017年,李兴业等^[24]以硼氢化钠和四唑为原料,通过硼氢化反应及离子交换反应合成了一类新型的双(四唑)硼化盐(BTB)类含能离子液体,并对其进行了全面表征,认为该类离子液体具备优越的含能特性(生成焓 $\geq 2.0 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$,密度 $\geq 1.2 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比冲 $\geq 261 \text{ s}$,密度冲量 $\geq 367 \text{ s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$),作为自燃离子液体短点火延迟时间($< 20 \text{ ms}$),是一种新型的潜在的含能阴离子。

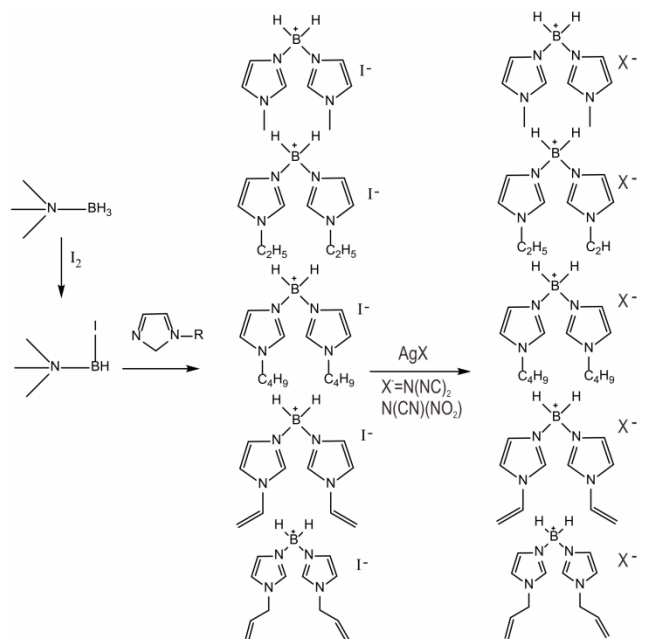
2015年费腾等^[25]以三甲胺硼烷络合物为反应底物,通过与5种不同烃基侧链的咪唑反应,再分别与 $\text{AgN}(\text{CN})_2$ 和 $\text{AgN}(\text{CN})(\text{NO}_2)$ 进行离子交换反应,合



Scheme 19 Synthesis of BTB-based ionic liquids^[24]

成了10种双(咪唑)硼烷类离子液体,分解温度均高于 $150 \text{ }^\circ\text{C}$,密度在 $1.04\sim 1.27 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,比冲在 $61.9\sim 202.1 \text{ s}$,可作为绿色燃料应用于双组元液体自燃推进剂。

唑基硼化盐类化合物的合成条件相对简捷,性能便于调控,可通过在B原子上引入不同唑类含能基团对性能进行优化,搭配不同含能阳离子,便可形成具备特殊性能的硼基含能离子盐。目前对此类化合物研究相对较多,但还不够充分,下一步可通过对已有含能官能团修饰并配合新型的阴阳离子,增加此类含能化合物的可设计性和多样性,尤其是四配位硼化离子盐,理论上四配位硼化离子盐具有更高能量密度和更好的含能特性,但其反应条件一般较高($180 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右),下一步可将合成条件优化作为此类化合物研究重点。



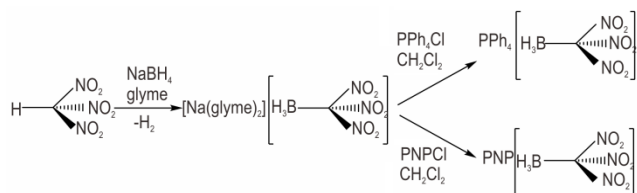
Scheme 20 Synthesis of bis(imidazole) dihydroboronium ionic liquids^[25]

4 硝基硼烷类 (Nitroboranes)

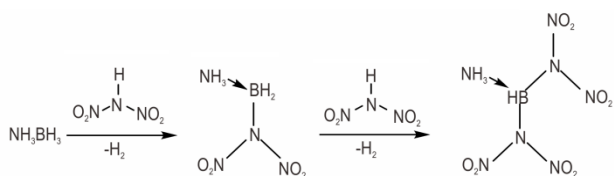
B—C 键具有较高结合键能(约 $372 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 在 B 原子上引入 C—NO₂ 基团或 N—NO₂ 基团理论上可行, 且形成的硼烷类化合物可以稳定存在, 目前对此类化合物的研究较少。2013 年, G Belanger-Chabot 等^[26] 成功将三硝基甲基引入硼原子, 首次合成室温下稳定存在的 $[\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$ 离子。其反应过程为, 通过 $[\text{BH}_4]^-$ 离子与硝仿 ($\text{HC}(\text{NO}_2)_3$) 在乙二醇二甲醚溶液中反应, 随着氢气的产生而生成 $[\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$, 如 Scheme 21 所示。

2015 年, G Belanger-Chabot 等^[27] 通过二硝胺与氨硼烷反应, 将二硝胺基引入到硼原子上, 制备出两种二硝酰氨硼烷, 反应路线如 Scheme 22 所示。并经理论计算表明, 单(二硝基氨基)硼烷氨是一种很有潜力的高能量密度材料候选物, 具有较高的比冲 (333 s)、爆速 ($8.5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$) 和爆压 (29.9 GPa), 其性能与季戊四醇四硝酸酯 (PETN, $D=8.5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.5 \text{ GPa}$) 相当, 优于 TNT ($D=7.1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=20.0 \text{ GPa}$)。

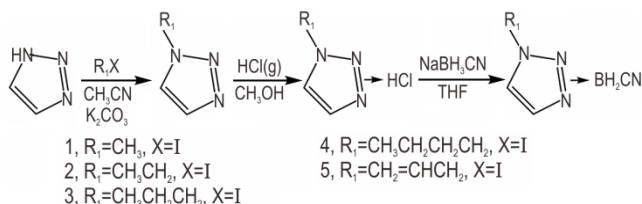
王晨斌等^[28] 选用含氮量较高的 1, 2, 3-三唑为底物, 以较高密度的氰硼烷为配体, 分别以 25.0%~43.7% 的不同收率合成了一系列自燃型氰基硼烷三唑复合物, 表征了其结构, 测试了密度、黏度、点火延迟时间等



Scheme 21 Synthesis of $[\text{BH}_3\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$ salts^[26]



Scheme 22 Reaction of ammonia-borane with dinitroamine in glyme or acetonitrile at room temperature^[27]



Scheme 23 Synthesis of N-alkyltriazole-cyanoborane^[28]

性能指标, 所得化合物密度为 $1.002\sim 1.086 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 最高热分解温度为 $233 \text{ }^\circ\text{C}$, 最高理论比冲为 201.7 s , 密度比冲则达到了 $357 \text{ s}\cdot\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

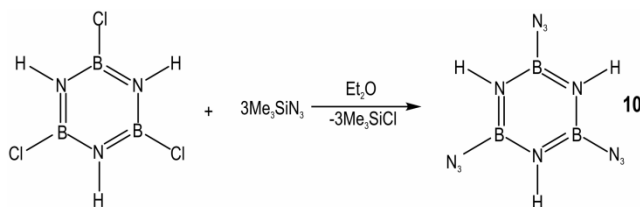
5 富氮硼嗪类 (Nitrogen-rich borazines)

硼嗪(环硼氮烷)与苯环结构相似, 具有一定芳香特性, 又称为“无机苯”, 由于硼氮键与碳碳键极性不同, 它体现出不同于苯的反应活性。自 1926 年 Stock 和 Pohland^[29] 首次合成分离出硼嗪以来, 有关硼嗪及其衍生物的研究一直受到广泛关注^[30-34]。

1963 年 Muszkat^[35] 等以 B-三氯硼嗪和叠氮化钠为反应底物, 通过复分解反应生成了 B-三叠氮硼嗪, 但所得 B-三叠氮硼嗪不够纯净, 约含 10% 氯杂质, 因其感度较高, 未能继续提纯。1967 年 Meller 和 Wechsberg^[36] 同样用 B-三氯硼嗪和叠氮化钠制备了 B-三叠氮-N-三甲基硼嗪。1999 年 Paine 等^[37] 用 Me_3SiN_3 代替叠氮化钠 (NaN_3), 与 B-三氯硼嗪类化合物反应, 获得纯度较高的 B-叠氮基甲基硼嗪 (9) 和 B-三叠氮硼嗪 (10) (Scheme 24, Scheme 25), 产率分别为 93% 和 97%, 熔点为 $72 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $152 \text{ }^\circ\text{C}$, 并对 B-三叠氮硼嗪 (10) 进行了感度测试, 其撞击感度 H_{50} 为 16.2 cm , 处于 HMX (22.9 cm) 和 PETN (14 cm) 之间。



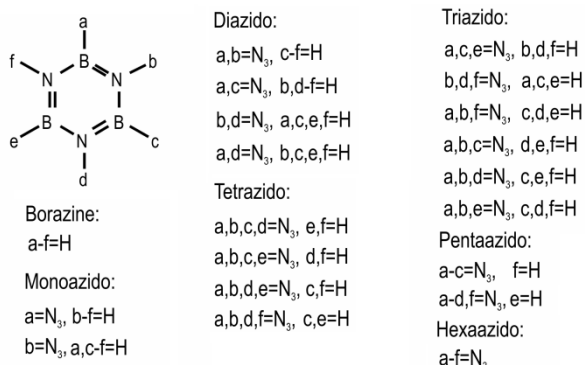
Scheme 24 Synthesis of 6-azido-1, 2, 3, 4, 5-pentamethylborazine (9)^[37]



Scheme 25 Synthesis of Triazidoborazine (10)^[37]

2014 年, Zamani 等^[38] 对含叠氮基的硼嗪衍生物进行了理论研究 (Scheme 26), 认为这些化合物大多数都具有良好的爆炸性能。更重要的是, B 原子上叠氮硼嗪比 N 原子的化合物具有更高的稳定性, 而且取代的二叠氮硼嗪和三叠氮硼嗪的晶体密度也大于 N 取代化合物的晶体密度。因此, 将硼引入含能化合物

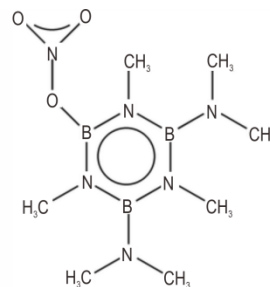
中不仅能提高含能材料的爆轰性能,也能增强含能材料的稳定性,这给我们设计新型稳定硼基含能材料提供了启示。



Scheme 26 azido-substituted borazines^[37]

除了上述的含能叠氮-硼嗪分子外,含能硝基硼嗪衍生物也备受关注。1960年,Brennan等^[39]尝试将硝酸酯基(—ONO₂)或亚硝酸酯基(—ONO)基团引入硼嗪分子,分别使用B-三氯硼嗪和硝酸银和亚硝酸银反应,但不能分离出稳定的产物。1971年,Hirata等^[40]对*N*-硝基硼嗪进行了研究,介绍了几种以硝酰氯和氯气为原料与硼嗪反应的方法。结果表明,在没有溶剂的情况下,硼嗪与硝酰氯发生剧烈反应,并发生分解,没有生成目标化合物。2013年,Rodriguez和Borek^[41]通过在乙腈中2,4-二甲基氨基-6-氯-1,3,5-三甲基硼嗪与硝酸银反应,首次合成了含氮氧基的硼嗪化合物(Scheme 27),即2,4-双(二甲氨基)-1,3,

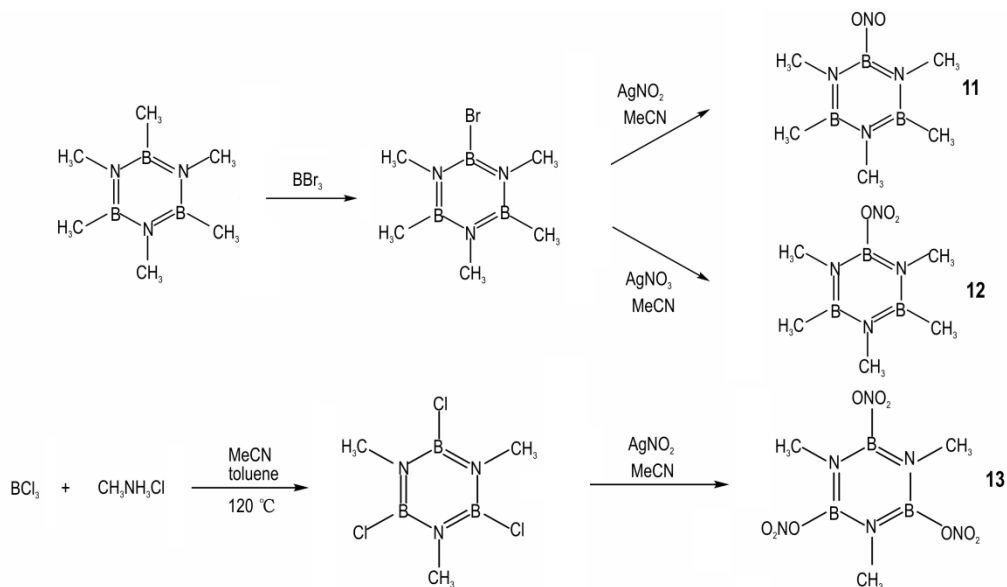
5-三甲基-6-硝酸酯基-硼嗪,并得到晶体结构。



Scheme 27 2, 4-Bis (dimethyl-amino)-1, 3, 5-trimethyl-6-(nitrooxy)borazine^[41]

2014年,Thomas M. Klapötke等^[42]以B-溴五甲基硼嗪和B-三氯-*N*-三甲基硼嗪为初始反应物,分别与亚硝酸银和硝酸银反应,合成了B-亚硝酸酯基五甲基硼嗪(**11**)、B-硝酸酯基五甲基硼嗪(**12**)和B-硝酸酯基-*N*-三甲基硼嗪(**13**)三种含能化合物,三者均具有较低的撞击感度(均大于40 J),摩擦感度分别为120 N(**11**)和80 N(**12**和**13**),分解温度分别为127 °C(**11**),117 °C(**12**)和154 °C(**13**)。

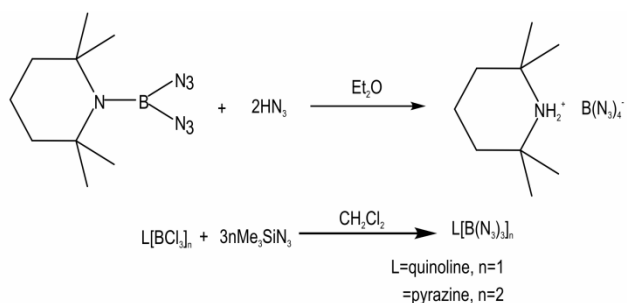
硼嗪类含能化合物是不同于芳烃类、唑类和嗪类的一种新型结构含能化合物,有重要的研究价值。硼嗪类化合物主要由B—N键组成,而B—N键与C—C键为等电子体,理论上它可以形成类似芳烃类含能化合物的多样性结构,但构效关系仍需进一步研究。如何提高此类化合物的安全性、稳定性以及降低制备成本,是未来需要重点关注的问题,也是此类含能材料能否广泛推广应用的關鍵。



Scheme 28 Synthesis of B-nitrosooxypentamethylborazine (**11**), B-nitroxypentamethylborazine (**12**) and B-trinitrooxy-*N*-trimethylborazine (**13**)^[42]

6 叠氮硼类化合物(Azide boron compounds)

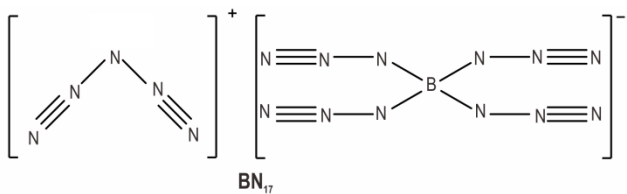
叠氮硼类化合物主要包括叠氮化硼 $B(N_3)_3$ 和 $B(N_3)_4^-$ 阴离子。 $B(N_3)_3$ 不稳定, 在室温下即能够自发分解成 N_2 和 BN 分子, 不仅是一种可能的高能量密度物质, 可作为制备氮化硼(BN)薄层的优良先导物。1954年, Wiberg 和 Michaud^[43] 首次合成了高能量分子 $B(N_3)_3$ 和 $B(N_3)_4^-$ 离子盐, 制备方法是通过对硼烷(borane)与叠氮酸(HN_3)在低温乙醚溶液中的反应。



Scheme 29 Synthesis of adducting quinoline and pyrazine to boron triazide^[50]

2004年 Haiges 等^[52] 将 $B(N_3)_4^-$ 与 N_5^+ 络合, 得到了高氮化合物 $N_5^+[B(N_3)_4]^-$, 即 BN_{17} , 其氮含量占分子总质量的百分比高达 95.7%。

由于叠氮硼化合物的强烈爆炸性以及制备过程产生 $B(N_3)_3$ 和叠氮酸(HN_3)都是剧毒爆炸物, 制备方法不够安全和便捷, 目前有关叠氮硼类含能化合物的实验报道较少, 大多处在理论研究阶段。



Scheme 30 Structure of BN_{17} ^[52]

7 结论与展望

(1) 硼基含能化合物的发展前景。从含能材料的研究现状来看, 传统的 $CHON$ 类含能材料已不容易再取得里程碑式突破, 越来越多的研究转向了新元素和新结构, 如在传统结构基础上引入 B 、 F 、 Si 等元素, 使含能材料分子组成及结构更加丰富。硼作为一种具有特殊电子结构的元素, 其原子半径小、电负性大、对氧和氮的有较高亲和力, 且具有高热值特性, 使得硼基

含能化合物愈来愈成为重要的研究方向。美国在 2014 年提出的“颠覆性含能材料”概念中, 除金属氢、全氮化合物等含能材料外, 也将具有高张力键能释放特性的硼基含能材料列入重点发展方向, 如硼嗪类或其他硼氮杂环类化合物, 关于此类化合物的研究尚未形成主流, 如何进一步提高此类化合物的安全性、稳定性以及降低合成成本, 将是未来需要解决的关键问题。

(2) 硼基含能化合物在推进剂中的应用。目前关于含能硼化合物的基础和应用研究还相当有限, 许多含能硼化合物的重要参数尚未测定, 理化性质也未进行广泛考察, 它们在推进剂中的点火、燃烧等特性更有待进一步研究。不过, 结合含能硼化合物高热值的基本特性, 大致有两个方向可进行探索研究。一是部分或者全部取代硼颗粒用来解决目前含硼推进剂燃烧困难问题。本文所列举的 5 类含能硼化合物中, 以唑基硼化盐类化合物的合成条件最为便捷, 针对该类化合物的研究也较多, 可将此类化合物含能特性优化和推进剂配方组份的研究作为下一步研究重点, 如通过科学选择氮杂环含能基团与硼原子结合, 用来提高此类化合物的密度和生成焓, 配合羟胺、铵根或胍等高氢含量的阳离子, 可形成适用于推进剂的高生成焓、高含氧量的含能硼化盐。二是作为一种高能氧化剂替代高氯酸铵, 如硼酸酯类含能化合物。硼酸酯类含能化合物结构与高氯酸根离子有一定的相似性, 都是多个氧原子围绕一个中心原子的排列方式, 形成一个高密度含氧源。通过引入多硝基富氮唑类基团, 可进一步提高分子生成焓和氧含量, 再结合硼具有较高的燃烧热和体积热值的优点, 用此类化合物作为替代高氯酸铵的候选物, 将是一种新的研究思路。

参考文献:

- [1] 庞维强, 樊学忠, 赵凤起. 含硼富燃料固体火箭推进剂技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2016: 1.
PANG Wei-qiang, FAN Xue-zhong, ZHAO Feng-qi. Boron-based fuel rich solid rocket propellant technology[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2016
- [2] Sim J R, Lee B Y S, Gonzales J. Solid boron propellants for air-augmented propulsion [R]. Naval Weapons Center TP 4438, 1968.
- [3] Hsia H T S. Air-augmented combustion of boron and boron-metal alloys[R]. AFRPL-TR-71-80, 1971.
- [4] Leibu I, Rozenband V, Gany A. The boron/titanium composite particle: a novel approach for ignition enhancement[R]. AIAA 95-2988, 1995.
- [5] Schoenitz M, Dreizin E L, Shtessel E. Constant volume explosions of aerosols of metallic mechanical alloys and powder blends[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 2003, 19(3):

- 405-412.
- [6] 郭洋. 硼化合物和包覆硼的制备、燃烧性能及应用研究[D]. 长沙:国防科学技术大学, 2014.
GUO Yang. Study on preparation, combustion property and application of borides and coated boron [D]. Changsha: National University of Defense Technology, 2014.
- [7] 王为强, 薛云娜, 杨建明, 等. 高燃速推进剂用硼化物的研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 132-136.
WANG Wei-qiang, XUE Yun-na, YANG Jian-ming, et al. A review of boron hydrides used in high burning rate propellant [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(1): 132-136.
- [8] 单自兴, 绳利丽, 杨荣杰. 二十面体多硼氢 $B_{12}H_{12}^{-2}$ 阴离子化合物及其在火炸药中的应用研究进展[J]. 火炸药学报, 2017, 40(3): 1-16.
SHAN Zi-xing, SHENG Li-li, YANG Rong-jie. Research progress of icosahedral polyhydroborate $B_{12}H_{12}^{-2}$ anion compounds and their application in propellants and explosives [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(3): 1-16.
- [9] Edwards K D, Pearson G H, Niedenzu K. Tris(ω -aminoalkoxy) boranes [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1992, 194(1): 81-84.
- [10] Duggal R, Mehrotra R C. Organic derivatives of boron. Part I. Reactions of alkanolamines with ethyl borate [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 1980, 43: 179-183.
- [11] Ernst V. Perchlorate and halogen-free high energy dense oxidizers [M]. Germany: Ludwig Maximilian University Munich, 2008: 60-101.
- [12] Klapötke T M, Krumm B, Moll R. Polynitroethyl- and fluorodinitroethyl substituted boron esters [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2013, 19(36): 12113-12123.
- [13] Klapötke T M, Rusan M, Sproll V. Synthesis and investigation of energetic boron compounds for pyrotechnics [J]. *Zeitschrift für Anorganische Chemie*, 2014, 640(10): 1892-1899.
- [14] Zwicky F. Propellants for tomorrow's rockets [J]. *Astronautics*, 1957, 2: 45-49.
- [15] Trofimenko S. Boron-pyrazole chemistry II. Poly(1-pyrazolyl) borates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(13): 3170-3177.
- [16] Janiak C, Esser L. The bishydridobis(tetrazol-1-yl) borate anion, $[H_2B(CHN_4)_2]^-$: Synthesis and structure of the first tetrazolylborate [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1993, 48(3): 394-396.
- [17] Pellei M, Benetollo F, Lobbia G G, et al. The first nitro-substituted heteroscorpionate ligand [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(4): 846-848.
- [18] Zhuo Zeng, Twamley B, Shreeve M. Structure and properties of substituted imidazolium, triazolium, and tetrazolium poly(1, 2, 4-triazolyl) borate salts [J]. *Organometallics*, 2007, 26(7): 1782-1787.
- [19] Haiges R, Jones C B, Christie K O. Energetic bis(3, 5-dinitro-1H-1, 2, 4-triazolyl) dihydro- and dichloroborates and bis(5-nitro-2H-tetrazolyl)-, bis(5-(trinitromethyl)-2H-tetrazolyl)-, and bis(5-(fluorodinitromethyl)-2H-tetrazolyl) dihydroborate [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(9): 5551-5558.
- [20] Glück J, Klapötke T M, Rusan M, et al. Green colorants based on energetic azole borates [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(48): 15947-15960.
- [21] Pellei M, Santini C, Marinelli M. The hydridotris(3-nitro-1, 2, 4-triazol-1-yl) borate, a new nitrosubstituted electron withdrawing polydentate "scorpionate"-type ligand and related copper and silver phosphane complexes [J]. *Polyhedron*, 2017, 125: 86-92.
- [22] Belanger-Chabot G, Haiges R, Christie K O. Synthesis and characterization of nitro-, trinitromethyl-, and fluorodinitromethyl-substituted triazolyl- and tetrazolyltrihydridoborate anions [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(53): 13087-13099.
- [23] Xingye Li, Hongyu Huo, Haibo Li. Cyanotetrazolylborohydride (CTB) anion-based ionic liquids with low viscosity and high energy capacity as ultrafast-igniting hypergolic fuels [J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(59): 8300-8303.
- [24] Xingye Li, Chenbin Wang, Haibo Li, et al. Bishydrobis(tetrazol-1-yl) borate (BTB) based energetic ionic liquids with high-density and energy capacity as hypergolic fuels [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(30): 15525-15528.
- [25] 费腾, 蔡会武, 李志敏, 等. 双(咪唑)硼烷类自燃离子液体的合成、表征及性质 [J]. 含能材料, 2015, 23(10): 952-958.
FEI Teng, CAI Hui-wu, LI Zhi-min, et al. Synthesis, characterization and properties of bis(imidazole) dihydroboronium hypergolic ionic liquids [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(10): 952-958.
- [26] Belanger-Chabot G, Rahm M, Haiges R, et al. $[BH_3C(NO_2)_3]^-$: The first room-temperature stable (trinitromethyl) borate [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2013, 52(42): 11002-11006.
- [27] Belanger-Chabot G, Rahm M, Haiges R. Ammonia-(dinitramido) boranes: high-energy-density materials [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(40): 11730-11734.
- [28] 王晨斌, 李兴业, 陈甫雪. 自燃型三唑基硼烷复合物推进剂燃料的合成与性能 [J]. 含能材料, 2018, 26(11): 931-936.
WANG Chen-bin, LI Xing-ye, CHEN Fu-xue. Synthesis and properties of N-alkyltriazole-cyanoborane propellant fuels [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 931-936.
- [29] Stock A, Pohland E. Borwasser stoffe, IX: $B_3N_3H_6$ [J]. *Ber Dtsch Chem Ges*, 1926, 59(9): 2215-2223.
- [30] Niedenzu K, Serwatowska J. Studies on 1-trimethylsilyl-2, 4, 6-triethylborazine and related species [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1992, 47(5): 713-717.
- [31] Bai J, Niedenzu K, Serwatowska J. Preparation and characterization of polyborazines [J]. *Inorganic Chemistry*, 1992, 31(2): 228-233.
- [32] Komorowski L, maringgele W, Meller A. Boron-nitrogen compounds. Part 125. pyrazole complexes of three-coordinated boranes [J]. *Inorganic Chemistry*, 1990, 29(19): 3845-3849.
- [33] Bai J, Niedenzu K. Boron-nitrogen compounds. 126. N-triazolylboranes [J]. *Inorganic Chemistry*, 1990, 29(23): 4693-4696.
- [34] Niedenzu K, Dawson J W. Boron-nitrogen compounds: Heterocyclic σ -bonded systems containing boron and nitrogen [M]. Berlin-Heidelberg: Springer-Verlag, 1965: 80-93.
- [35] Muszkat K A, Hill L, Kirson B. Preparation and properties of B-trifluoro-, B-triiodo- and B-triazidoborazines [J]. *Israel Journal of Chemistry*, 1963, 1(1): 27-31.

- [36] Meller A, Wechsberg M. 1, 3, 5-Trimethyl- und 1, 3, 5-tri[methyl(d₃)] borazinderivate [J]. *Monatsh Chem*, 1967, 98: 513-532.
- [37] Paine R T, Koestle W, Borek T T. Synthesis, characterization, and explosive properties of the nitrogen-rich borazine [H₃N₃B₃(N₃)₃] [J]. *Inorganic Chemistry*, 1999, 38(16): 3738-3743.
- [38] Zamani M, Keshavarz M H, Iran J. Thermochemical and detonation performance of boron-nitride analogues of organic azides and benzotrifuroxan as novel high energetic nitrogen-rich precursors [J]. *Chem Soc*, 2015, 12(6): 1077-1087.
- [39] Brennan G L, Dahl G H, Schaeffer R. Studies of boron-nitrogen compounds. II. preparation and reactions of B-Trichloroborazole 1 [J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82(24): 6248-6250.
- [40] Hirata T. Study on synthesis of N-nitroborazine compounds. II. borazine derivatives [M]. Technical Memorandum, Picatinny, 1971: 153-168.
- [41] Rodriguez M A, Borek T T. 2,4-Bis(dimethyl-amino)-1,3,5-trimethyl-6-(nitrooxy)borazine [J]. *Acta Crystallogr Sect E*, 2013, 69(5): 634.
- [42] Klapötke T M, Rusan M. The synthesis and characterization of nitrooxy- and nitrosooxyborazine compounds [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2014, 69(11-12): 1241-1247.
- [43] Wiberg E, Michaud H. Zur Kenntnis eines bortriazids B(N₃)₃ [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 1954, 9(7): 497-499.
- [44] Paetzold P. Beiträge zur Chemie der Bor-Azide. I. Zur Kenntnis von dichlorborazid [J]. *Z. Anorg Allg Chem*, 1963, 326(1-2): 47-52.
- [45] Paetzold P, Hansen H J. Borazide und Borimide [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 1967, 79(12): 583.
- [46] Paetzold P. On the chemistry of boron azides VIII. Thermal decomposition of diorganylboron azides [J]. *Journal of Organometallic Chemistry*, 1967, 7(1): 51-60.
- [47] Paetzold P. Iminoboranes [J]. *Advances in Inorganic Chemistry*, 1987, 31: 123-170.
- [48] Mulinax R L, Okin G S, Coombe R D. Gas phase synthesis, structure, and dissociation of boron triazide [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1995, 99(17): 6294-6302.
- [49] 刘峰毅. 无机叠氮化合物的实验和理论研究 [D]. 北京: 北京化工大学, 2005.
- LIU Feng-yi. Experiment and theoretical study on high energy density materials [D]. Beijing: Beijing University of Chemical Technology, 2005.
- [50] Fraenk W, Habereeder T, Klapötke T M, et al. High energetic tetraazidoborate anion and boron triazide adducts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(6): 1334-1340.
- [51] Mennekes T, Paetzold P. Diazidoborane [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 1995, 621(7): 1175-1177.
- [52] Haiges R, Schneider S, Schroer T, et al. High-energy-density material: Synthesis and characterization of N₅⁺[PN₃]₆⁻, N₅⁺[B(N₃)₄]⁻, N₅⁺[HF₂]⁻·nHF, N₅⁺[BF₄]⁻, N₅⁺[PF₆]⁻, and N₅⁺[SO₃F]⁻ [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2004, 116(37): 5027-5032.

Review on Preparation of Boron-based Energetic Compounds

WANG Guo-dong^{1,2}, LIU Yu-cun², JING Su-ming², LIU Guo-qing¹, HAN Rui-lian¹

(1. Shijiazhuang Campus, Army Engineering University of PLA, Shijiazhuang 050003, China; 2. School of environment and safety engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: Because of the high calorific value, boron-based energetic compounds will become the research focus in the field of energetic materials. At present, the research on boron-based energetic compounds has not been widely carried out in China. In this paper, according to the research status abroad, the reported boron-based energetic compounds were preliminarily classified into five categories, i.e. nitrogen-rich boron esters, poly(azole) borates, nitroboranes, nitrogen-rich borazines and azide boron compounds. The structural characteristics, synthesis routes and basic properties of these five energetic borides were introduced respectively. Finally, the development trend of boron-based energetic compounds and their application prospect in propellants were analyzed and prospected: Due to the high tension bond energy, borazines or boron nitrogen heterocyclic compounds are expected to become the new research hotspot in the field of energetic materials. The synthesis method of poly(azole) borates is relatively convenient and the performance is easy to control, so it can be considered as a new way to improve the combustion performance of fuel-rich propellants by replacing boron particles. As the boron ester energetic compounds have high oxygen content, the heats of formation and oxygen balance can be further improved by introducing polynitro rich nitrogen groups, thus the possibility of replacement of ammonium perchlorate with them can be explored.

Key words: boron-based compounds; energetic materials; borates; borate ester; nitrogen-rich borazines

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019284

(责编: 王艳秀)