

文章编号:1006-9941(2021)06-0567-12

# 富氮稠环类氮氧化物的研究进展

刘 赛<sup>1</sup>,石 伟<sup>1</sup>,王 毅<sup>2</sup>,张庆华<sup>2</sup>

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

**摘 要:** 富氮稠环类氮氧化物由于其平面共轭的分子骨架结构和共价氮氧键官能团,通常具有密度高、爆轰性能优异及感度适中等优点,因此,这类化合物已逐渐成为含能材料领域的研究热点。本研究综述了近十年来合成的20种富氮稠环类氮氧化物的分子结构、合成方法及理化性能等,比较了富氮稠环分子氮氧化前后的主要理化性能参数,为其合成及性能研究提供一定的参考。

**关键词:** 氮氧化物;富氮稠环;含能材料

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标志码:** A

**DOI:**10.11943/CJEM2020228

## 1 引言

高能量密度和低感度新型含能化合物的制备一直是含能材料领域的研究热点和难点。其中,富氮稠环类氮氧化物是以富氮稠环为基本骨架,氮氧键进一步官能化的多氮类含能化合物<sup>[1]</sup>,其具有较高的氧平衡,良好的爆轰性能、机械感度和热稳定性,因此该类化合物越来越受到人们的关注<sup>[2]</sup>。富氮稠环类氮氧化物与同骨架未氮氧化的化合物相比,通常表现出更优的密度与爆轰性能,而稳定性有所降低的同时机械感度普遍偏高,但这类新型富氮稠环类氮氧化物的综合性能往往优于传统高能炸药<sup>[3]</sup>。综合而言,富氮稠环类氮氧化物在实现含能材料能量与安全平衡方面有一定优势,是发展新型低感高能含能材料的一个重要研究方向<sup>[4]</sup>。

为推动新型富氮稠环类氮氧化物在含能材料中的发展,本研究从不同富氮稠环骨架结构(如[5,6]-二元

稠环、其他二元稠环、多元稠环等)进行了分类,归纳了富氮稠环类氮氧化物的制备方法、理化性质、爆轰性能,侧重对氮氧化物以及氮氧化物前体的理化性能和爆轰性能进行了详细的比较,为该类含能化合物的研究和发展提供参考。

## 2 [5,6]-二元稠环类氮氧化物

### 2.1 呋咱并吡嗪类稠环氮氧化物

#### 2.1.1 4,7-二硝基-呋咱[3,4-d]吡嗪-1,5,6-三氮氧化物

2018年Vladimir A Ogurtsov等<sup>[5]</sup>以二肼氮氧化呋咱(FDO)为起始物构筑出呋咱并吡嗪为基本骨架的氮氧化物。合成步骤(Scheme 1):将二肼氮氧化呋咱在乙醚中与 $N_2O_4$ 反应,所得产物与二氧六环形成1:1的稳定络合物,得到氧化呋咱-3,4-二硝基酸(FDNA)二氧六环配合物。然后以浓硝酸与三氟乙酸体积比为1:2的混酸作为溶剂和氧化剂,FDNA为前驱体,在 $-20\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下反应10 min通过环化反应得到4,7-二硝基-呋咱[3,4-d]吡嗪-1,5,6-三氮氧化物(化合物1),经实验条件的筛选,使其产率(56%)最大化。

化合物1可作为一种高能量密度含能材料,其密度为 $1.98\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速高达 $9520\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,密度和爆速均接近CL-20的密度( $2.04\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )和爆速( $9706\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[4]</sup>。但由于其室温条件下难以稳定存在,在实际应用中有着较大的限制。

收稿日期:2020-08-19;修回日期:2020-10-10

网络出版日期:2020-12-16

基金项目:国家自然科学基金资助(22075259,21875288)

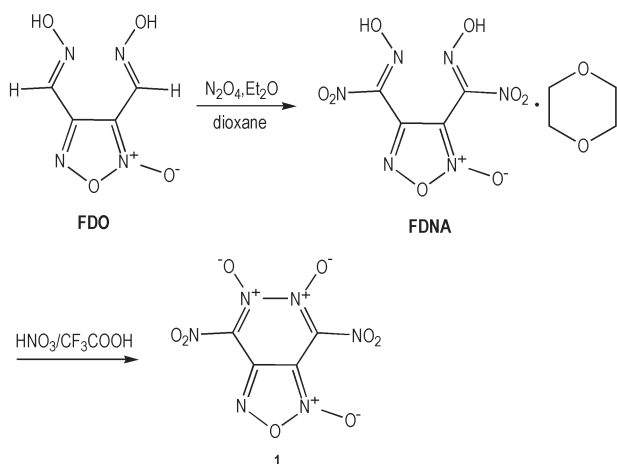
作者简介:刘赛(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail:201822000202@stu.swpu.edu.cn

通信联系人:石伟(1980-),男,教授,主要从事高效聚合反应体系构建的研究。e-mail:shiwei80@swpu.edu.cn

王毅(1988-),男,副研究员,主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail:ywang0521@caep.cn

引用本文:刘赛,石伟,王毅,等.富氮稠环类氮氧化物的研究进展[J].含能材料,2021,29(6):567-578.

LIU Sai, SHI Wei, WANG Yi, et al. Research Progress of Nitrogen-rich Fused-ring N-oxides[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(6):567-578.

Scheme 1 Synthetic route of compound 1<sup>[5]</sup>

### 2.1.2 6-氨基-7-硝基-咪唑[3,4-c]吡嗪及其氮氧化物衍生物

2017年汤永兴等<sup>[6]</sup>合成出咪唑并吡嗪为骨架结构的氮杂稠环类含能化合物,6-氨基-7-硝基-咪唑[3,4-c]吡嗪及其氮氧化物衍生物。合成路线(Scheme 2):首先将氰基乙酸与硝酸和三氟乙酸混合发生环化反应,合成出二氰基氧化咪唑。再将该化合物与水合肼发生加成反应,得到含有氨基脒和氰基的咪唑(化合物2-1)。然后加入醋酸进一步环化,形成咪唑并吡嗪结构的醋酸盐,以碳酸钠中和,得到它的中性化合物(化合物2-2)。最后在10℃下将三氟乙酸酐滴加在50%的双氧水和二氯甲烷的混合溶液中,在0℃下加入化合物

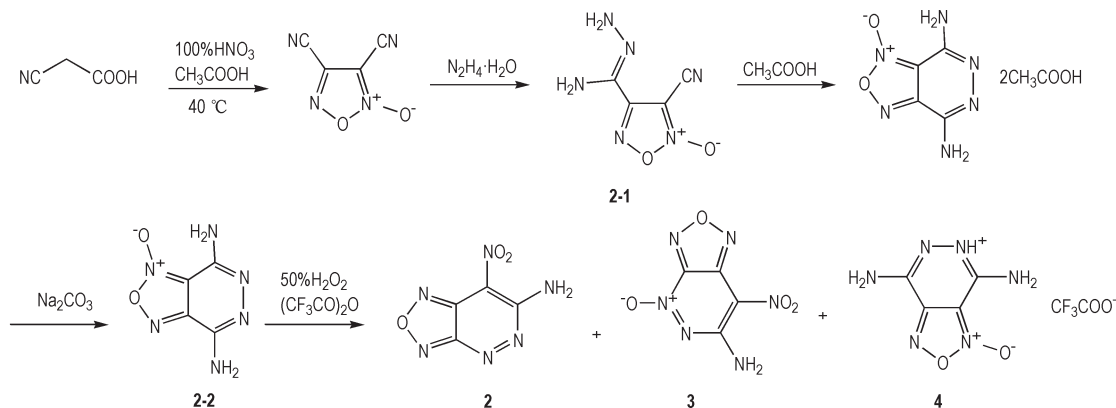
Scheme 2 Synthetic route of compounds 2 and 3<sup>[6]</sup>

表1 化合物2、3和TATB性能对比

Table 1 Physicochemical and energetic properties of compounds 2, 3 and TATB

| compound | $T_{\text{dec}} / ^\circ\text{C}$ | $\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | HOF / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | $p / \text{GPa}$ | IS / J | FS / N | ref. |
|----------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|--------|--------|------|
| 2        | 186                               | 1.79                                 | 417.8                                 | 8396                             | 29.4             | >50    | >360   | [6]  |
| 3        | 175                               | 1.84                                 | 368.7                                 | 8695                             | 32.9             | 36     | >360   | [6]  |
| TATB     | 360                               | 1.93                                 | -154.2                                | 8504                             | 31.7             | 50     | 353    | [6]  |

Note:  $T_{\text{dec}}$  is decomposition temperature.  $\rho$  is density. HOF is heat of formation.  $D$  is detonation velocity.  $p$  is detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. TATB is 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene.

2-2, 室温反应10 h, 移除溶剂并通过层析色谱分析提纯, 最终得到棕色固体产物(化合物2, 收率10%)以及呈红色固体状的氮氧化物(化合物3, 收率为21%)与化合物4(收率为60%)。

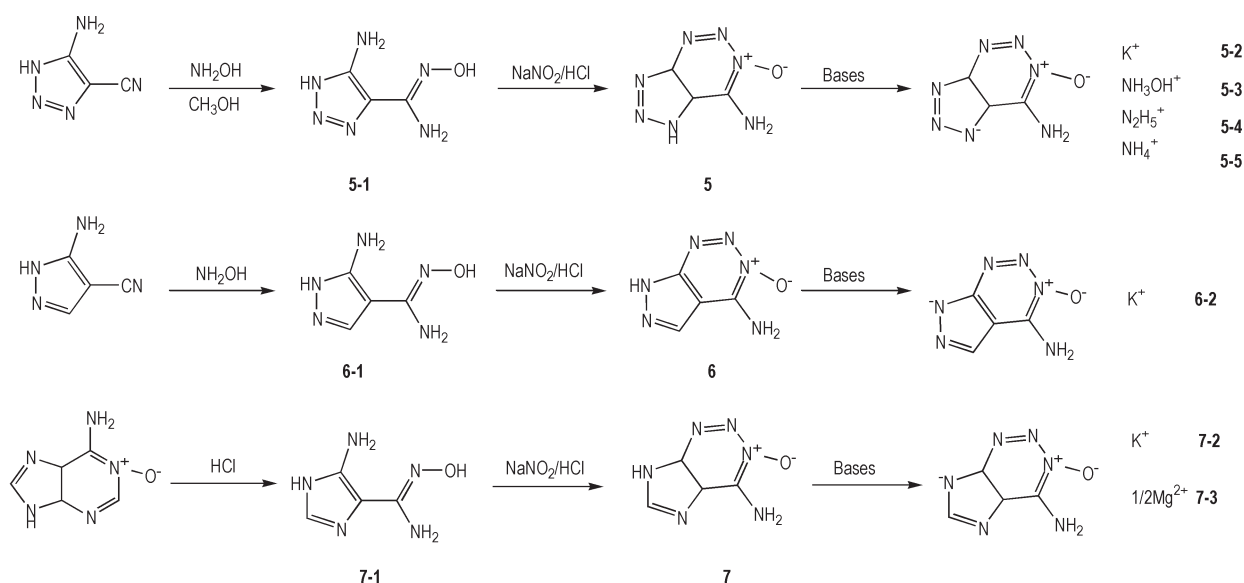
化合物2、3和TATA的性能对比见表1。从表1可知, 化合物3的实测密度、爆速、爆压分别为 $1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $8695 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $32.9 \text{ GPa}$ , 均优于化合物2( $\rho=1.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $D=8396 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=29.4 \text{ GPa}$ )。与传统含能材料TATB( $\rho=1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $D=8504 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=31.7 \text{ GPa}$ )相比化合物3的密度略低, 但爆轰性能更高。此外, 化合物3的分解温度为 $175^\circ\text{C}$ , 低于化合物2的 $186^\circ\text{C}$ , 同时化合物3的撞击感度为 $36 \text{ J}$ , 也明显低于化合物2( $>50 \text{ J}$ )。由此看出, 氮氧化对于分子的密度和爆轰性能起着一定的改善作用的同时会降低分子的稳定性。

## 2.2 咪唑并三嗪类稠环氮氧化物

### 2.2.1 咪唑/吡唑/三唑并1,2,3-三嗪类稠环氮氧化物及其含能离子盐

2019年汤永兴等<sup>[7]</sup>以邻氨基氰基取代的唑类化合物为前体制备出一系列咪唑/吡唑/三唑并1,2,3-三嗪类稠环氮氧化物及其含能离子盐, 发现了它们的荧光性质, 并指出富氮稠环类化合物中相邻的氮氧键和硝基的组合有助于改善高爆轰性能和不敏感性之间的平衡。具体合成步骤包括(Scheme 3):(1)以邻氨基

氨基取代的咪唑、三唑等化合物为原料,经羟胺进行加成反应制备出含氨基胍结构的咪唑、吡唑;以咪唑并二噁的氨基氮氧化物为原料通过盐酸开环形成氨基胍的中间产物。(2)然后将氨基胍中间体溶于盐酸中,冰水浴下缓慢滴加亚硝酸钠溶液,室温下搅拌 2h,使之发生环化反应,收集沉淀、水洗、干燥得到对应的氮氧化合物 5~7。(3)含能离子盐 5-2~5-5 的合成步骤:氮氧化合物 5 的水相悬浊液分别加入两倍当量的氢氧化钾,羟胺水溶液,水合肼,氨水室温搅拌 1 h,空气中挥发,得到相应的含能离子盐。含能离子盐 6-2 的合成步骤:将化合物 6 的悬浊液加入一倍当量的 KOH,在 60 °C 下反应 1 h,所得溶液进行重结晶得纯净产物



Scheme 3 Synthetic route of compounds 5 to 7 and their energetic salts<sup>[7]</sup>

### 2.2.2 4-叠氮-5-硝基-7H-吡唑 [3, 4-d] [1, 2, 3] 三噁-2-氧化物

2019年邓沐聪等<sup>[8]</sup>以3-氨基-4-氰基-吡唑为原料合成出氨基吡唑联四唑中间体,在发烟硝酸和浓硫酸的条件下,发生环化反应合成出含能氮氧化合物 8。具体合成路线(Scheme 4):首先,将3-氨基-4-胍-吡唑,叠氮化钠和氯化锌分散在水相回流 12 h。其次,冷却室温后逐滴加入 HCl(2 M)得到沉淀,经过滤、水洗、干燥得到产物 3-氨基-吡唑联四唑(收率 87%)。最后,在 0 °C 下,将该物质逐步加入 98% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>和发烟 HNO<sub>3</sub>的混酸中,缓慢升温至 50 °C 后反应 4 h,加入到 20 g 冰中,得到固体产物,洗涤、干燥得到亮黄色产物化合物 8,收率 89%。

化合物 8 的晶体密度为 1.86 g·cm<sup>-3</sup>,分解温度为 160.3 °C,摩尔生成焓为 744.75 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速

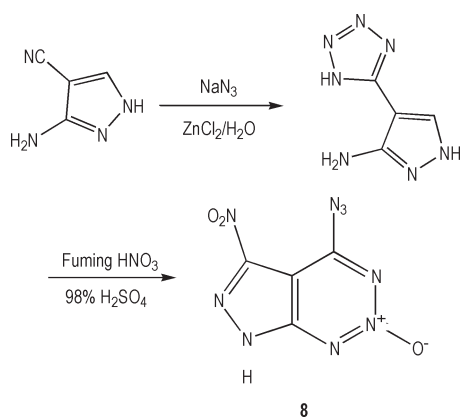
6-2。含能离子盐 7-2 和 7-3 合成步骤:将化合物 7 的悬浊液加入一倍当量的氢氧化钾或氢氧化锰,60 °C 下反应 1 h,过滤掉杂质后将滤液重结晶得到化合物 7-2 和 7-3。

其中化合物 5-4 胍盐的分解温度为 160 °C,实测密度和 RDX 相同,为 1.80 g·cm<sup>-3</sup>,摩尔生成焓为 625.0 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速达到 9385 m·s<sup>-1</sup>,爆压为 33.6 GPa,在爆轰性上媲美 RDX 的 8795 m·s<sup>-1</sup>和 34.9 GPa。撞击感度为 25 J,摩擦感度大于 360 N,比 RDX(IS=7.5 J, FS=120 N)的机械感度更低。这一系列化合物机械感度普遍低于传统高能炸药 RDX。其中,氮氧化合物 5~7 具备荧光特性,为多功能含能材料的构筑提供了新思路。

9111 m·s<sup>-1</sup>,爆压 35.1 GPa,撞击感度为 4 J,摩擦感度为 60 N,起爆性能良好,极限起爆药量为 60 mg,实际起爆量在 90 mg 至 100 mg 之间。化合物 8 合成步骤简短,原料成本低,是一种具有工业生产潜力的绿色起爆药,有望替代二硝基叠氮酚(DDNP)类传统起爆药成为新一代起爆药。

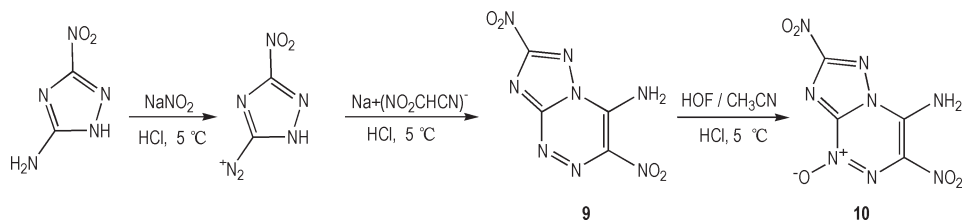
### 2.2.3 4-氨基-3, 7-二硝基-[1, 2, 4] 三唑 [5, 1-c] [1, 2, 4] 三噁-1-氧化物

在 2016 年 Davin G. Piercey 等<sup>[9]</sup>以 ANTA 为原料两步合成出三唑并三噁骨架的高能量密度含能材料(化合物 9),并将化合物 9 用氟氧酸(HOF)成功氧化为化合物 10。氟氧酸是一种非常强的氧化剂,虽然在 1971 年就已经合成出了 HOF 分子,但由于它非常不稳定,因此将它应用于有机反应几乎不可能。但是,将 HOF 与乙腈分子配位后得到的 HOF—CH<sub>3</sub>CN 配合物



**Scheme 4** Synthetic route of compound **8**<sup>[8]</sup>

则相对稳定,能够在 0 °C 下稳定存在数小时,由于其氧原子结合电负性更高的氟原子,因而表现出了极强的亲电性,使得 HOF—CH<sub>3</sub>CN 配合物成为一个潜在的



**Scheme 5** Synthetic route of compounds **9** and **10**<sup>[9]</sup>

化合物 **9**、**10** 和 RDX 的性能对比见表 2。从表 2 可知,化合物 **9** 晶体密度为 1.86 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为 8700 m·s<sup>-1</sup>,爆压为 32 GPa,而氮氧化后的化合物 **10** 密度为 1.904 g·cm<sup>-3</sup>,爆速、爆压分别为 8970 m·s<sup>-1</sup> 和 35.4 GPa,均得到提升。不过,化合物 **10** 的撞击感度(10.3 J)和摩擦感度(120 N)均低于化合物 **9**(29 J 和 >360 N),且化合物 **10** 的分解温度仅为 138 °C,明显低于化合物 **9**(232 °C)。总体而言,化合物 **9** 和 **10** 爆轰性能上接近或超过 RDX( $D=8795$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=34.9$  GPa),且机械感度较低,两者均可替代 RDX 作为潜在的高能单质炸药。

## 2.3 唑并四嗪类二元稠环氮氧化物

### 2.3.1 7-硝基-4-氧-4,8-二氢-[1,2,4]三唑[5,1-d][1,2,3,5]四嗪-2-氧化物及其含能离子盐

2014 年 Chengming Bian 等<sup>[10]</sup>以 3-硝基-1-(2H-四

氧原子转移试剂和氧化剂,能够实现多种类型的氧转移和氧化反应。HOF—CH<sub>3</sub>CN 的具体制备步骤:用体积比 10:1 的乙腈和水的混合液在 -5 °C 的干冰浴中,通入 10% 的氟气(其他气体为氮气)1.5 h,制备出浓度 0.25 M 至 0.35 M 的 HOF 溶液。主要合成步骤(Scheme 5):首先将 3-氨基-5-硝基-三唑加入亚硝酸钠和盐酸在 5 °C 下进行重氮化反应,该过程中沉淀出特殊的两性离子中间体,随后加入硝基乙腈钠盐与之进行缩合,继续环化反应得到化合物 **9**。制备出的 HOF/乙腈用于化合物 **9** 的氧化,在 0 °C 下将化合物 **9** 逐步加入浓度为 0.25~0.35 M 的 HOF/乙腈的混合溶液中,常温下反应 2 h 得到黄色固体沉淀,将滤饼用叔丁基甲基醚洗涤并干燥,最后用三甲基氯硅烷处理后,过滤得到产物,化合物 **10** 收率为 80%。

唑)-5-氨基-1,2,4-三唑(HANTT)为前体,在发烟硝酸和发烟硫酸的氧化体系下发生环化反应,成功制备出三唑并四嗪类氮氧化物的含能离子盐 **11**。具体合成路线(Scheme 6):(1)在 20 °C 以下,将 HANTT 缓慢加入发烟硫酸和发烟硝酸的混酸体系中,搅拌 10 min 后,升温至室温反应 2 h,随后用冰猝灭反应。(2)用乙酸乙酯萃取并用盐水洗涤有机相,无水硫酸钠干燥,除掉溶剂、真空浓缩、干燥得到化合物 **11**(产率为 81%)。(3)将 AgNO<sub>3</sub> 溶液滴加至化合物 **11** 中进行搅拌,1 h 后沉淀产生过滤得到它的银盐化合物 **12**。(4)在化合物 **12** 中加入盐酸羟胺溶液中,80 °C 下加热搅拌 4 h。趁热过滤,除掉部分溶剂,在水中重结晶得到产物,化合物 **13** 经三步反应后总收率为 64%。

具有代表性的化合物 **13** 羟胺盐实测密度为 1.97 g·cm<sup>-3</sup>,

表 2 化合物 **9**、**10** 和 RDX 性能对比

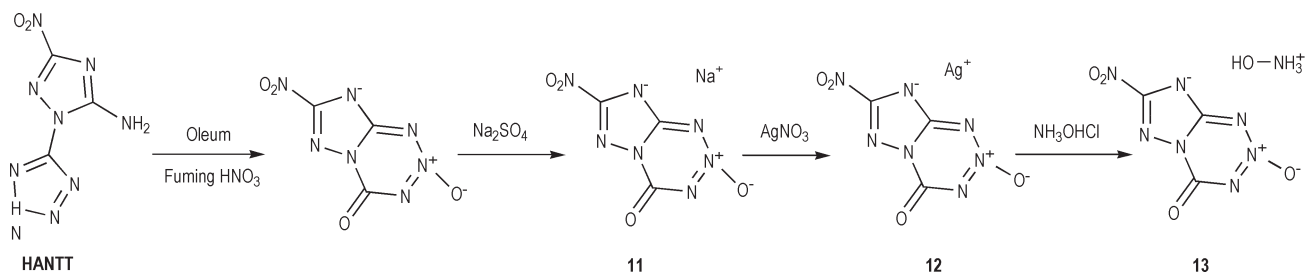
**Table 2** Physicochemical and energetic properties of compounds **9**, **10** and RDX

| compound  | $T_{\text{dec}} / ^\circ\text{C}$ | $\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | HOF / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | $D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | $p / \text{GPa}$ | IS / J | FS / N | Ref. |
|-----------|-----------------------------------|--------------------------------------|---------------------------------------|----------------------------------|------------------|--------|--------|------|
| <b>9</b>  | 232                               | 1.86                                 | 387                                   | 8700                             | 32               | 29     | >360   | [9]  |
| <b>10</b> | 138                               | 1.904                                | 378                                   | 8970                             | 35.4             | 10.3   | 258    | [9]  |
| RDX       | 210                               | 1.80                                 | 70.7                                  | 8795                             | 34.9             | 7.5    | 120    | [4]  |

Note:  $T_{\text{dec}}$  is decomposition temperature.  $\rho$  is density. HOF is heat of formation.  $D$  is detonation velocity.  $p$  is detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. RDX is 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine.

分解温度为 197 °C, 摩尔生成焓为 218.6 kJ·mol<sup>-1</sup>, 撞击感度大于 40 J, 摩擦感度为 324 N, 爆速为 9069 m·s<sup>-1</sup>,

爆压 39.5 GPa, 爆轰性能和密度高于 RDX, 且机械感度较低, 是一种优良性能的低感高能量密度材料。



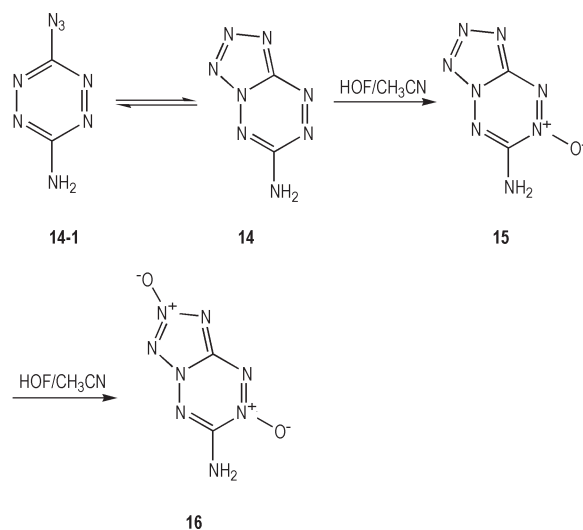
Scheme 6 Synthetic route of compounds 11 to 13<sup>[10]</sup>

### 2.3.2 6-氨基四唑[1,5-b][1,2,4,5]四嗪-2,5-二氧化物

2015年 Hao Wei<sup>[11]</sup>发现 6-叠氮-1,2,4,5-四嗪-3-氨基在特定溶剂中可部分环化为四唑并四嗪的高氮骨架结构, 并对该骨架结构进行氧化得到高密度富氮稠环化合物 15。化合物 15 的晶体密度为 1.87 g·cm<sup>-3</sup>, 分解温度为 185 °C, 摩尔生成焓为 631.4 kJ·mol<sup>-1</sup>, 爆速为 9326 m·s<sup>-1</sup>, 爆压为 36.4 GPa, 撞击和摩擦感度分别为 10 J 和 160 N, 密度和爆轰性能优于 RDX ( $\rho=1.80$  g·cm<sup>-3</sup>,  $D=8795$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=34.9$  GPa)。

2017年, Dacid E. Chavez<sup>[12]</sup>以 HOF/乙腈的氧化体系, 将化合物 14 成功氧化为化合物 16。他们发现对于 HOF 量的控制也可决定分子结构, 以一倍当量 HOF 进行氧化时生成化合物 15, 但两倍当量 HOF 进行氧化生成化合物 16, 过量的 HOF 不能再将该化合物进一步的氮氧化。合成步骤(Scheme 7): 将氨基四唑并四嗪在 0 °C 下与 HOF 反应 1 h, 升至室温搅拌过夜并浓缩, 再加入叔丁基甲基醚过滤洗涤, 空气中干燥得到化合物 16(收率为 70%)。

化合物 15、16 和 RDX 的性能对比见表 3。从表 3 可知, 化合物 16 的密度、爆速、爆压分别为 1.932 g·cm<sup>-3</sup>,



Scheme 7 Synthetic route of compounds 15 and 16<sup>[11-12]</sup>

9600 m·s<sup>-1</sup> 和 41.3 GPa, 均优于化合物 15 (1.87 g·cm<sup>-3</sup>, 9326 m·s<sup>-1</sup> 和 36.4 GPa)。不过, 化合物 16 的分解温度 (150 °C) 和机械感度 (IS=6 J, FS=109 N) 要比化合物 15 ( $T_{dec}=185$  °C, IS=10 J, FS=160 N) 差, 这清晰表明氮氧键的引入可以有效提高氮杂稠环的能量水平, 同时也会在一定程度上降低其热稳定性和机械感度。

表 3 化合物 15、16 和 RDX 性能对比

Table 3 Physicochemical and energetic properties of compounds 15, 16 and RDX

| compound | $T_{dec} / ^\circ\text{C}$ | $\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | HOF / kJ·mol <sup>-1</sup> | $D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | $p / \text{GPa}$ | IS / J | FS / N | Ref. |
|----------|----------------------------|--------------------------------------|----------------------------|----------------------------------|------------------|--------|--------|------|
| 15       | 185                        | 1.87                                 | 631.4                      | 9326                             | 36.4             | 10     | 160    | [11] |
| 16       | 150                        | 1.932                                | 576                        | 9600                             | 41.3             | 6      | 109    | [12] |
| RDX      | 210                        | 1.80                                 | 70.7                       | 8795                             | 34.9             | 7.5    | 120    | [4]  |

Note:  $T_{dec}$  is decomposition temperature.  $\rho$  is density. HOF is heat of formation.  $D$  is detonation velocity.  $p$  is detonation pressure. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. RDX is 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine.

### 2.3.3 3,6-二氨基-[1,2,4]三唑[4,3-b][1,2,4,5]四嗪-7-氧化物 (BATZTZ) 及其衍生物

2019年 Lu Hu<sup>[13]</sup>指出了芳环上的氮氧键和氨基

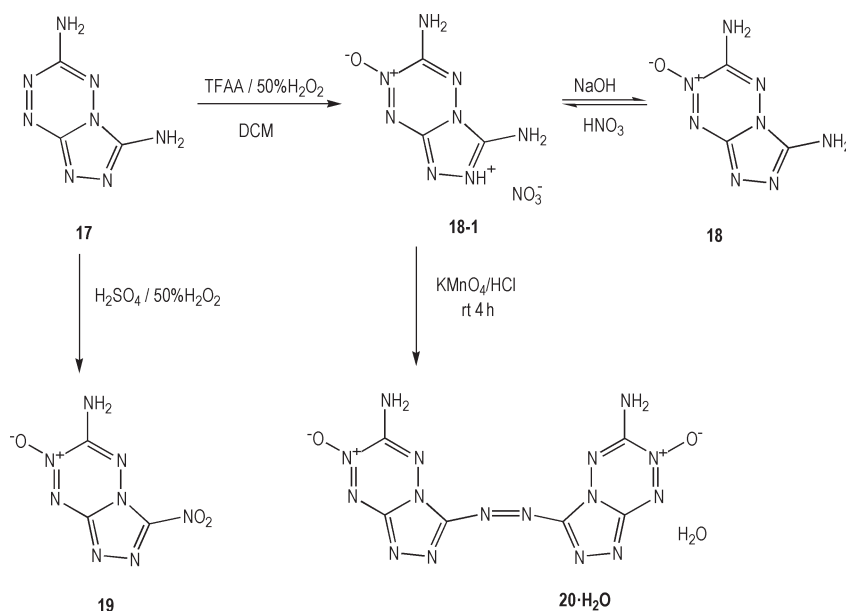
的组合, 对构建低感高能含能材料是一个不错的选择。以不同的氧化条件对三唑并四嗪类二元稠环化合物进行了氧化, 发现 HOF 虽然具有较好的氧化性能,

但氮氧化物的产率较低,副产物较多。TFAA/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的体系中产率会有所提高,产物却较难分离。H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>的氧化体系中产率仍然非常低,但可以得到较为纯净的产物。

具体合成路线(Scheme 8):3,6-二氨基三唑并四嗪化合物用50%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>作为氧化剂,分离提纯后得到化合物6-氨基-3-硝基-[1,2,4]三唑[4,3-b][1,2,4,5]四嗪-7-氧化物**19**。化合物**18**和**18-1**的合成方法:化合物**17**以三氟乙酸酐和50%的H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>做氧化剂得到化合物**18-1**和化合物**18**,其中NO<sub>3</sub><sup>-</sup>来自于化合物**18**的氧化分解,且反应时间的延长会促使化合物**18**更多的转化为化合物**18-1**。化合物**20**的合成方法:化合物

**18-1**在酸性条件下加入高锰酸钾回流4 h得到化合物3,3'-(二氮烯-1,2-二基)二(6-氨基-[1,2,4]三唑[4,3-b][1,2,4,5]四嗪-7-氧化物)**20**·H<sub>2</sub>O。

化合物**18**是一种高能量密度材料,密度达到1.82 g·cm<sup>-3</sup>,具有可接受的分解温度196 °C,摩尔生成焓为492 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速为9008 m·s<sup>-1</sup>,爆压为34.7 GPa,摩擦感度大于360 N,撞击感度大于40 J,爆轰性能优良,感度也低。拥有硝基官团的化合物**19**的密度为1.86 g·cm<sup>-3</sup>,分解温度为220 °C,摩尔生成焓为744 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速为9384 m·s<sup>-1</sup>,爆压为39.1 GPa,硝基的引入使得化合物**19**的撞击感度(22 J)和摩擦感度(40 N)均有所增加。



Scheme 8 Synthetic route of compounds 17 to 20<sup>[13]</sup>

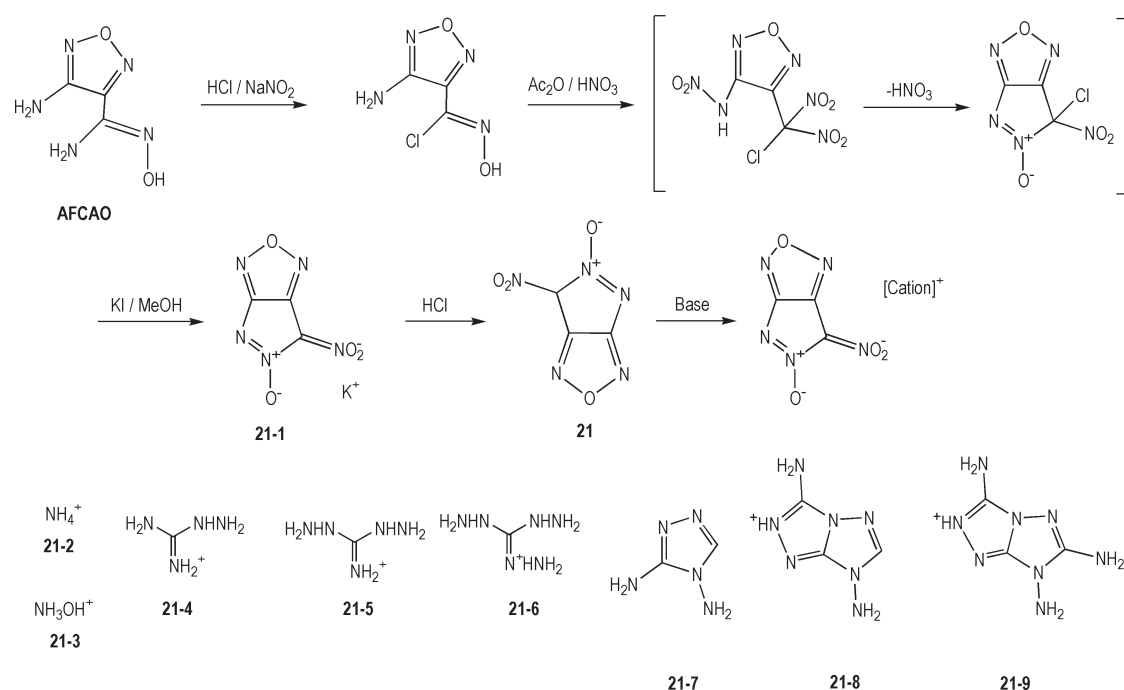
### 3 其他二元稠环类氮氧化物

#### 3.1 [5,5]-二元稠环类氮氧化物

2017年汤永兴等<sup>[14-15]</sup>以含肟官能团的呋咱,即4-氨基-3-氨基肟-呋咱-2-氧化物(AFCAO)为前体,合成出吡唑并呋咱为骨架的氮氧化物及它的一系列含能离子盐。合成路线(Scheme 9),首先将AFCAO加入亚硝酸钠和盐酸发生取代反应,生成3-氨基-4-氯-肟基呋咱,随后将氯化后的呋咱缓慢加入乙酸酐和发烟硝酸的混合液中,0 °C反应1 h后,升至室温反应3 h,随后淬灭、萃取除掉溶剂。最后将化合物溶解在含碘化钾的甲醇溶液中,室温下搅拌过夜,沉淀得到化合物**21-1**。6-硝基-6H-吡唑[3,4-c]呋咱-5-氧化物(化合

物**21**)是将其加入盐酸中和后得到的化合物,将该化合物加入不同的碱后得到化合物**21-2**到**21-9**八种不同的含能离子盐。

代表性的化合物**21-3**羟胺盐是一种有潜力的起爆药,晶体密度为1.87 g·cm<sup>-3</sup>,撞击感度为2 J,摩擦感度为40 N,爆速9174 m·s<sup>-1</sup>,爆压39.1 GPa,分解温度为152 °C,摩尔生成焓为1.65 kJ·g<sup>-1</sup>。此外,化合物**21-9**的晶体密度为1.81 g·cm<sup>-3</sup>,撞击感度为20 J,摩擦感度为360 N,爆速达8741 m·s<sup>-1</sup>,爆压30.8 GPa,分解温度为186 °C,摩尔生成焓为2.49 kJ·g<sup>-1</sup>。总体来讲,这类化合物的含能离子盐爆轰性能良好(爆速在7973~9173 m·s<sup>-1</sup>、爆压在27.2~39.1 GPa),化合物**21-4**到**21-9**的感度适中(10 J<IS<20 J、120 N<FS<360 N),不过热稳定性较差(131 °C<T<sub>dec</sub><186 °C)。



Scheme 9 Synthetic route of compound **21** and its energetic salts<sup>[14-15]</sup>

### 3.2 [6,6]-二元稠环类氮氧化物

2016年 Michael S. Klenov 等<sup>[16]</sup>通过之前的理论和现有的方法十步合成出目标含能分子[1,2,3,4]四嗪[5,6-e][1,2,3,4]四嗪-1,3,6,8-四氧化物(化合物**22**)。早在1999年,由于化合物**22**的高能性质以及完美的“蝶状”对称结构,引起了科学家的广泛研究。理论研究显示,化合物**22**的理论计算密度高达 $1.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,摩尔生成焓 $206 \text{ kcal}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,爆压 $43.2 \text{ GPa}$ ,爆速 $9.71 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ,密度与爆轰性能介于HMX和CL-20之间。但实际上,由于分子易水解形成副产物化合物**23**,这对它的实用性有着一定的限制。

合成路线(Scheme 10):(1)化合物**22-1**与MeSH/Et<sub>3</sub>N加成得到高产率的硫酰咪酯化合物**22-2**,(2)化合物**22-2**采用醋酸酐和硝酸进行硝化反应制得化合物**22-3**,(3)化合物**22-3**在叔丁基醇钾或甲醇钠作用下,与硝酸银和*i*PrBr反应得到化合物**22-4**。(4)化合物**22-4**在CH<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>中进行氧化得到粗产物**22-5**,将粗产物经过层析色谱分析提纯。(5)提纯的产物以间氯过氧苯甲酸(mCPBA)进一步氧化得到纯净的化合物**22-6**。(6)化合物**22-6**在BF<sub>3</sub>·Et<sub>2</sub>O作用下进行环化反应生成化合物**22-7**。(7)化合物**22-7**在MeCN溶液中,用饱和氨水进行取代反应合成化合物**22-8**。(8)最后在0~5℃,化合物**22-8**在HNO<sub>3</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>/Ac<sub>2</sub>O的混酸体系下发生环化反应生成目标产物化合物**22**和

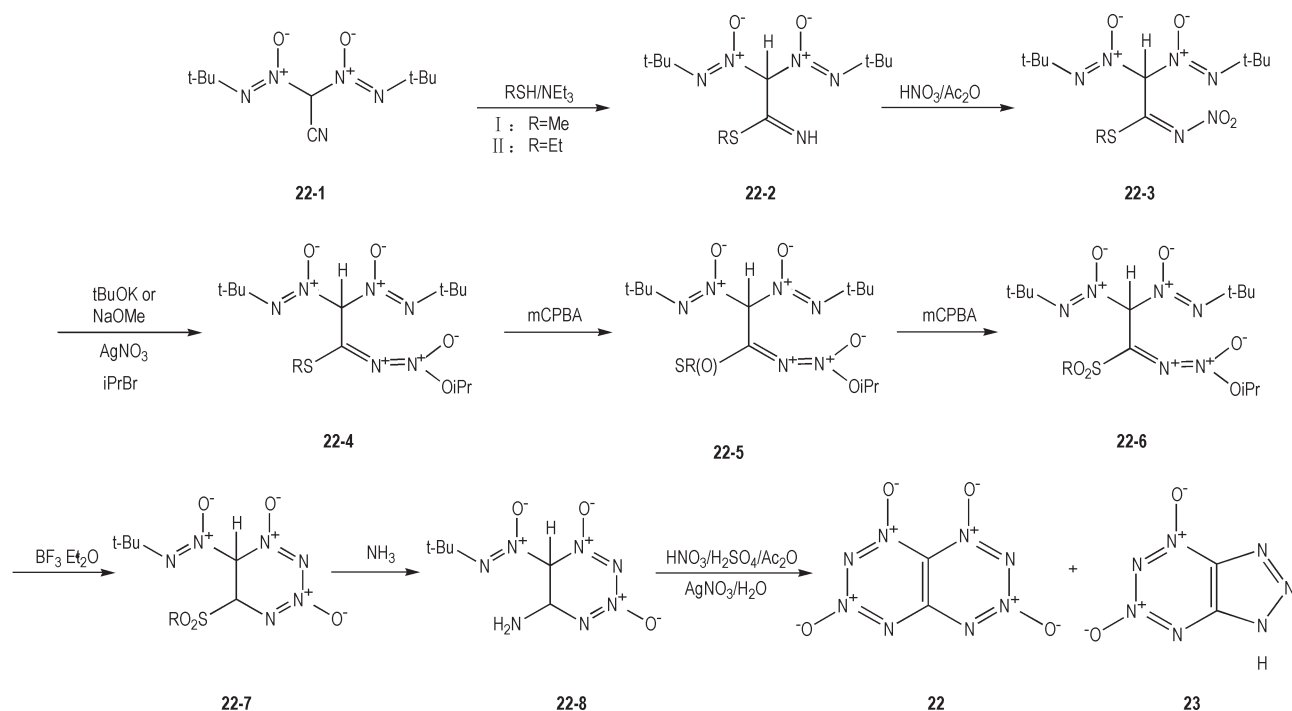
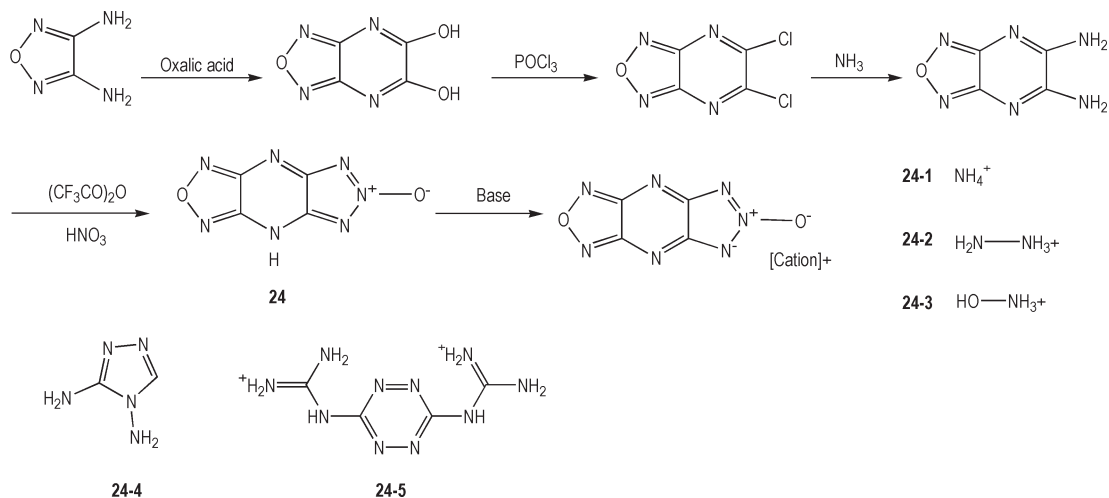
相应的副产物化合物**23**,总收率为1%。

## 4 三元和四元稠环类氮氧化物

### 4.1 4*H*-咪唑[3,4-*b*][1,2,3]三唑[4,5-*e*]吡嗪-6-氧化物

2013年 Venugopal Thottempudi 等<sup>[17]</sup>合成出具有平面大共轭结构的中性氮氧化物和它的一系列含能离子盐。该骨架结构的含能离子盐实测密度介于 $1.69\sim 1.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间,爆速在 $7871\sim 8532 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 之间,爆压介于 $23\sim 32.4 \text{ GPa}$ ,撞击感度均大于 $35 \text{ J}$ ,摩尔生成焓介于 $476\sim 1070 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。其中,化合物**24**的密度为 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,分解温度为 $281 \text{ }^\circ\text{C}$ ,爆速高达 $8532 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,撞击感度为 $32 \text{ J}$ ,是一种机械感度较低的高能量密度含能材料。

主要合成步骤(Scheme 11):首先通过草酸与咪唑二胺的缩合反应合成出吡嗪并咪唑的二羟基化合物,然后与POCl<sub>3</sub>发生取代反应,氯化得到化合物**5**,6-二氯咪唑[3,4-*b*]吡嗪。由于氯原子的活性较高,滴加氨水直接发生取代反应得到化合物二氨基咪唑并吡嗪。最后在三氟乙酸酐和硝酸的氧化条件下进行环化反应,最终得到了氮氧化物,化合物**24**产率85%。加入不同的碱得到其骨架的一系列含能离子盐**24-1**~**24-5**,此类含能材料合成步骤简洁,原料获取途径广泛。

Scheme 10 Synthetic route of compounds **22** and **23**<sup>[16]</sup>Scheme 11 Synthetic route of compound **24** and its energetic salts<sup>[17]</sup>

#### 4.2 4-氨基-5-硝基-咪唑[3,4-e]四唑[1,5-a]吡啶-3-氧化物

2018年 Congming Ma<sup>[18]</sup>以4-氨基-2,6-二氯吡啶为原料,浓硫酸和硝酸钾为氧化剂,硝化合成出中间体4-氨基-2,6-二氯-2,5-二硝基吡啶。随后,将该中间体与过量叠氮化钠在丙酮中进行一锅叠氮化反应,得到呈草绿色固体状的化合物**25**,收率为90%(Scheme 12)。

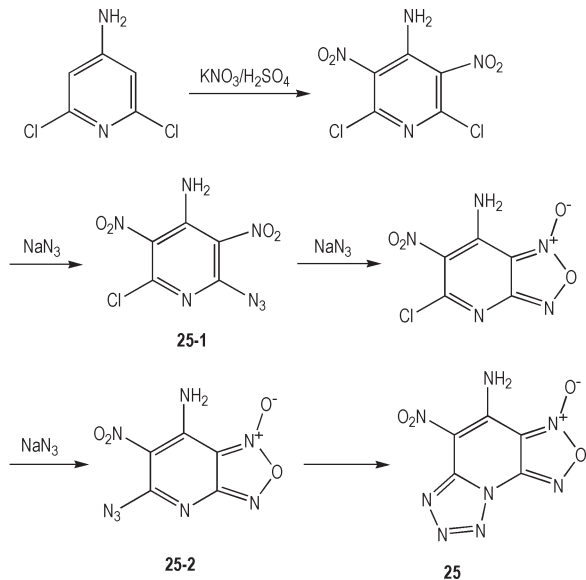
化合物**25**的晶体密度为 $1.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (293 K),分解温度为 $134 \text{ }^\circ\text{C}$ ,摩尔生成焓为 $908 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,爆速 $8838 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $36.01 \text{ GPa}$ ,优于TATB的爆速

( $8544 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )爆压( $32.1 \text{ GPa}$ ),但撞击和摩擦敏感度分别为 $3 \text{ J}$ 和 $100 \text{ N}$ ,比RDX( $7.7 \text{ J}$ 和 $120 \text{ N}$ )更敏感,该文指出胺基与硝基和氮氧键之间的分子内氢键以及分子骨架的平面结构是导致该化合物密度高的主要原因。

#### 4.3 7-硝基-7-*H*-咪唑并[4',5':5,6]苯基[1,2-*c*:3,4-*c'*]二(咪唑)-3,4-二氧化物

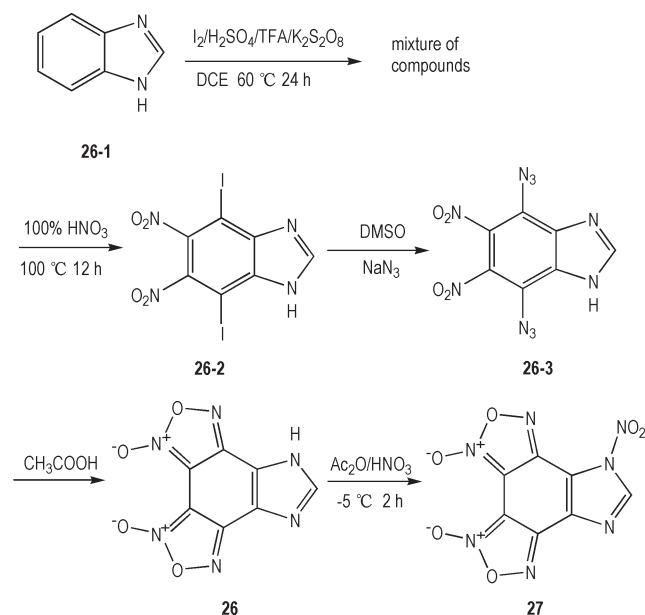
2016年 Deepak Chand等<sup>[19]</sup>以苯并咪唑为骨架,采用一锅法的亲电性碘化反应,进行一系列的修饰得到化合物**27**(Scheme 13)。首先,将化合物**26-1**进行一锅法的亲电性碘化反应合成出以苯并咪唑为骨架的



Scheme 12 Synthetic route of compound 25<sup>[18]</sup>

前体化合物 26-2。然后将化合物 26-2 以 DMSO 作溶剂加入叠氮化钠,取代苯环上的碘得到化合物 26-3。最后加入醋酸进行环化反应,叠氮基与硝基在醋酸下环化成呋咱结构得到目标化合物 26,随后其在乙酸酐和硝酸的作用下生成化合物 27。

化合物 26 的实测密度为  $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,分解温度为  $199 \text{ }^\circ\text{C}$ ,摩尔生成焓为  $515.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,爆速  $7843 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压  $24.85 \text{ GPa}$ ,撞击感度为  $10 \text{ J}$ ,摩擦感度大于  $360 \text{ N}$ 。化合物 27 中引入硝基增加了爆轰性能,爆速  $8402 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压  $29.78 \text{ GPa}$ ,实测密度也增加到了  $1.8 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,摩尔生成焓为  $525.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,但硝基的引入也使得它摩擦 ( $240 \text{ N}$ ) 和撞击 ( $1 \text{ J}$ ) 感度更敏感。

Scheme 13 Synthetic route of compounds 26 and 27<sup>[19]</sup>

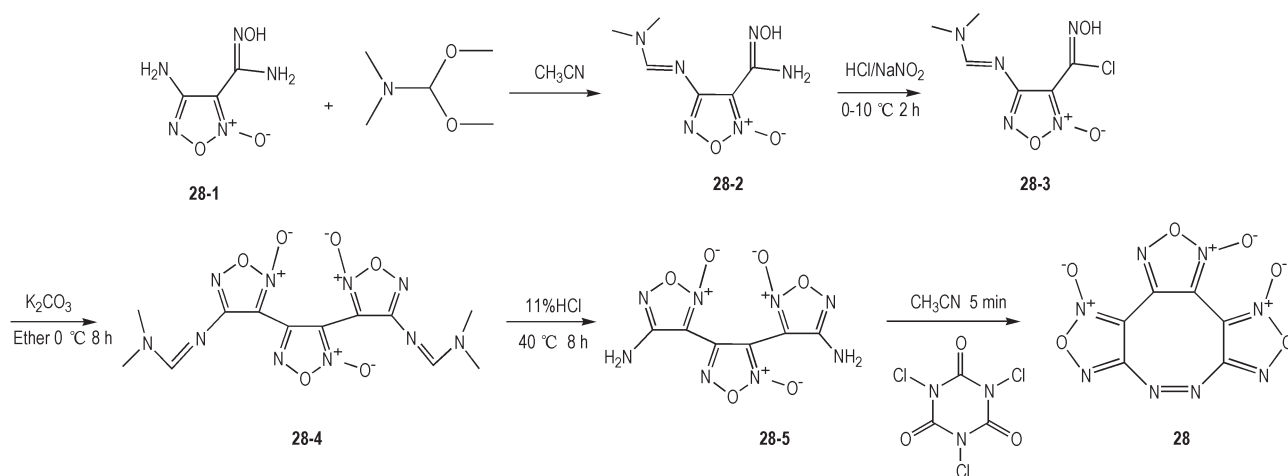
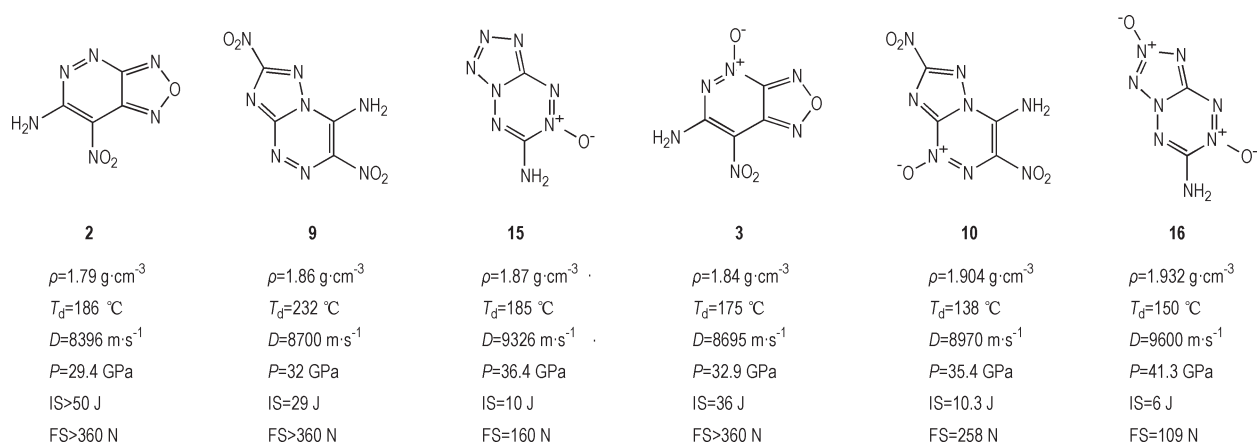
#### 4.4 三(呋咱)[3,4-c:3',4'-e:3'',4''-g][1,2]二氮芳辛-1,4,11-三氧化物

2018年 Chunlin He 等<sup>[20]</sup>合成出三呋咱的氮氧化物,并对三呋咱化合物和三呋咱氮氧化物的基本性能进行了对比,其结果表明三呋咱氮氧化物具有更高的密度和氧平衡。合成路线(Scheme 14):将含肟官能团的氮氧化呋咱化合物 28-1 为前体,乙腈为溶剂,与 1,1-二甲氧基-N,N-2-甲基甲胺反应生成氨基肟化合物 28-2。在  $0\sim 10 \text{ }^\circ\text{C}$  下与亚硝酸钠和盐酸反应 2 h,使氨基肟上的氨基发生取代反应,生成含氯肟官能团的化合物 28-3。将化合物 28-3 在  $0 \text{ }^\circ\text{C}$  的碱性环境下以乙醚做溶剂反应 8 h,发生环化反应生成化合物 28-4。然后在  $40 \text{ }^\circ\text{C}$  条件下,加入 11% 的盐酸酸化 8 h,脱掉叔铵基团形成氮氧化物 3,4-二(4'-氨基氧化呋咱-3')-氧化呋咱化合物 28-5。最后,在室温下将化合物 28-5 溶解在乙腈溶液中滴加三氯异氰尿酸的乙腈溶液,反应 30 min 后洗涤干燥,提纯得到黄色固体,化合物 28 产率为 64.3%。

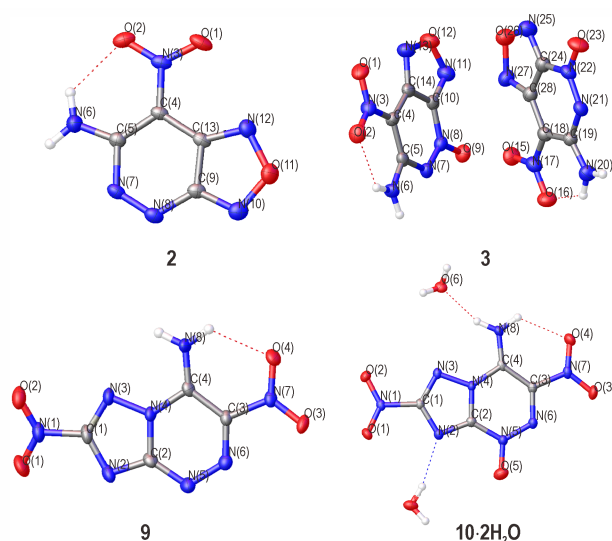
化合物 28 的实测密度为  $1.895 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,分解温度为  $161.1 \text{ }^\circ\text{C}$ ,摩尔生成焓为  $894.9 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,且一氧化碳氧平衡为零,与同样具备零氧平衡的高能炸药 RDX ( $D=8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=34.9 \text{ GPa}$ ) 和 HMX ( $D=9144 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=39.2 \text{ GPa}$ ) 相比<sup>[4]</sup>,它表现出更优异的爆速 ( $9417 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 与爆压 ( $39.6 \text{ GPa}$ ),同时也具备可接受的撞击感度 ( $19 \text{ J}$ ) 和摩擦感度 ( $80 \text{ N}$ )。

## 5 氮氧化对含能材料性能影响的影响

由于氧原子的引入,氧平衡得到了改善,其相对氧含量提高了 5~8%。这种改善有助于促进能量释放并增加化合物密度<sup>[21]</sup>。如图 1 所示,化合物 2、9、15 在引入氮氧键后,其密度相比于其前体分别增加  $0.05$ ,  $0.044 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和  $0.062 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;爆速分别提高  $299$ ,  $270 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $274 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;爆压也分别提高  $3.5$ ,  $3.4 \text{ GPa}$  和  $4.9 \text{ GPa}$ 。分子氮氧化后明显展现出更高的密度和爆轰性能,且化合物的密度和爆轰性能随着氮氧键的数量增加而增加<sup>[22-23]</sup>。氮氧化物在爆轰性能上的差异主要源于骨架结构和官能团的不同<sup>[24-25]</sup>,相关研究表明官能团对爆轰性能的贡献比骨架结构更明显,尤其是具有一  $\text{NO}_2$ , 一  $\text{N}_3$  和一  $\text{ONO}_2$  等致爆基团的富氮稠环类氮氧化物<sup>[22]</sup>。化合物 3 的爆速为  $8695 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为  $32.9 \text{ GPa}$ ,化合物 10 的爆速 ( $8970 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 和爆压 ( $35.4 \text{ GPa}$ ) 均优于化合物 3,其中主要原因是化合物 10 的分子中含有更多致爆的硝基。

Scheme 14 Synthetic route of compound 28<sup>[20]</sup>图1 化合物2,9,15以及它们氮氧化后的化合物3,10,16的结构式及性能<sup>[8,11,13-14]</sup>Fig.1 Structural formula and properties of compounds 2,9,15 and its N-oxides 3,9,16<sup>[8,11,13-14]</sup>

氮氧键通常使分子的稳定性降低,机械感度增加。氮氧化合物3、10、16的分解温度分别为175 °C, 138 °C和150 °C均未超过200 °C,然而他们在不存在或减少氮氧键的情况下,分解温度均高于180 °C(化合物2、9、15)。其中化合物9的分解点高达232 °C,但氮氧化后化合物10的分解温度(138 °C)下降了接近100 °C。如图2所示,化合物3晶体结构中的N(7)—N(8)/N(21)—N(22)键长为1.290/1.307 Å,大于化合物2中的N(7)—N(8)键(1.270 Å),并且化合物3晶体结构中的N(8)—C(10)/N(22)—C(24)键长1.414/1.392 Å也高于化合物2的N(8)—C(9)的键长1.376 Å。另外,化合物9、10的晶体结构仍展现化学键增长的特征,化合物9中C(4)—N(4)键和C(2)—N(5)键均延长,C(4)—N(4)由1.363 Å延长到1.382 Å,C(2)—N(5)由1.345 Å延长到1.377 Å。这种氮氧化后分子键长的延伸显著降低了分子的稳定性,使得富氮稠环类氮氧化物在外界热或力刺激作用

图2 化合物2和3以及化合物9和10·2H<sub>2</sub>O在晶体中的分子结构Fig.2 Chemical structure of compounds 2,3 and 9,10·2H<sub>2</sub>O in crystal

下更易发生分解<sup>[26]</sup>,从而展现出比其富氮稠环前驱体更低的分解温度和更高的机械感度。

## 6 结论与展望

本文综述了近十年来富氮稠环类氮氧化物的主要合成步骤及基本性能,同时比较了化合物氮氧化前后的理化性能和爆轰性能。富氮稠环类氮氧化物的密度高(大多数高于 $1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),爆轰性能上均表现出较高的爆速( $7800\sim 9700\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )和爆压( $24.85\sim 44.8\text{ GPa}$ ),有着较高的生成焓和可接受的分解温度。富氮稠环类氮氧化物具备优良的理化爆轰性能,因而该类化合物可成为合成高能单质炸药的有利途径。

富氮稠环类氮氧化物的合成思路可分为两大类:

(1)构建可氮氧化的前驱体骨架,再采用氧化剂直接氮氧化。氧化剂可选择HOF,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TFAA}$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 。其中 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{TFAA}$ 被认为是氮氧化的有效方法<sup>[27]</sup>,但3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四嗪和2,4,6-三叠氮基-1,3,5-三嗪结构不能成功氮氧化<sup>[13]</sup>,然而在HOF的氧化体系下可得到对叠氮基均四嗪的氮氧化产物。若前体骨架与氧化剂的反应活性较高,可优先选择反应条件较为温和的 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 体系进行合成。此思路的难点在于稠环骨架的设计,不但需要稠环骨架具有一定能量,而且所设计骨架结构需要找到合适的氧化体系。如化合物10、16氮氧化过程中需要在强亲电性的HOF中进行。

(2)通过环化反应的直接引入氮氧键。其中咪唑类化合物的氮氧化有一定的普适性,可通过胺肟、氯胺和硝胺结构(AFCAO, FDNA, 化合物2-1、28-3)的前体和中间体构建,也可通过杂环上相邻的硝基和叠氮基(化合物25-1、26-3)直接扣环形成氧化咪唑。另外氧化三嗪稠环化合物的合成也具有一定的参考性,由五元氮杂环上相邻胺肟基和胺基(化合物5-1、6-1、7-1)的特殊结构扣环形成三嗪氮氧化物。

总体而言,富氮稠环类氮氧化物由于其骨架含有大量高能的N—N, C—N, N—O键以及环张力,这类化合物通常具有更高的氮含量和生成焓,其能量释放过程中所产生的氮气绿色环保<sup>[28-29]</sup>。其次,稠环骨架使得整个分子处于一个近似平面的分子结构,这样的结构有助于在晶体中形成 $\pi$ - $\pi$ 相互作用,从而有利于降低分子感度。整体来讲,这类化合物的能量水平接近或超过RDX,大部分化合物有着可接受的感度,综合性能优异,在开发低感高能材料方面有一定潜力。

但是,对于富氮稠环类含能材料设计与合成是相当困难的,这需要研究人员大量的研究和总结。

### 参考文献:

- [1] Tarver C M, Urtiwe P A, Tran T D. Sensitivity of 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2005, 23(2): 183-203.
- [2] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112(1): 1-15.
- [3] Göbel M, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(48): 17216-17226.
- [4] Gao H, Zhang Q, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(8): 4193-4216.
- [5] Ogurtsov V A, Dorovatovskii P V, Zubavichus Y V, et al. [1,2,5]Oxadiazolo[3,4-d]Pyridazine-1,5,6-Trioxides: Efficient synthesis via the reaction of 3,4-bis(hydroxyimino)methyl-1,2,5-oxadiazole-2-oxides with a mixture of concentrated nitric and trifluoroacetic acids and structural characterization[J]. *Tetrahedron Letters*, 2018, 59(32): 313-3146.
- [6] Tang Y, He C, Imler G H, et al. Energetic 1,2,5-oxadiazolo-pyridazine and its N-oxide[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(60): 15022-15025.
- [7] Tang Y, Imler G H, Parrish D A. Energetic and fluorescent azole-fused 4-amino-1,2,3-triazine-3-oxides [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2(12): 8871-8877.
- [8] Deng M, Feng Y, Zhang W. A green metal-free fused-ring initiating substance [J]. *Nature Communications*, 2019, 10(1339):1-8.
- [9] Piercey D G, Chavez D E, Scott B L. An energetic triazolo-1,2,4-triazine and its N-oxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(49): 15315-15318.
- [10] Bian C, Dong X, Zhang X. The Unique synthesis and energetic properties of novel fused heterocycle: 7-Nitro-4-oxo-4,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[5,1d][1,2,3,5]tetrazine-2-oxide and its energetic salts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(7): 3594-3601.
- [11] Wei H, Zhang J, Shreeve J M. Synthesis, characterization, and energetic properties of 6-amino-tetrazole-[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine-7-N-oxide: A Nitrogen-rich material with high density [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2015, 10(5): 1130-1132.
- [12] Chavez D E, Parrish D A, Mitchell Lauren. Azido and tetrazolo 1,2,4,5-tetrazine N-oxides[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(13): 3575-3578.
- [13] Hu L, Yin P, Imler G H. Fused rings with N-oxide and  $-\text{NH}_2$ : good combination for high density and low sensitivity energetic materials [J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(61): 8979-8982.
- [14] Tang Y, He C, Shreeve J M, et al. A furazan-fused pyrazole N-oxide via unusual cyclization[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(9): 4314-4319.
- [15] Hermann T S, Klapötke T M, Krumm B. Formation and characterization of heavy alkali and silver salts of the 4-nitro-pyr-

- azolo-(3,4-c)-furazan-5-N-oxide anion[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2018, 43(1): 54-61.
- [16] Klenov M S, Guskov A A, Anikin O V, et al. Synthesis of tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-tetraoxide[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(38): 11472-11475.
- [17] Thottempudi V, Yin P, Zhang J, et al. 1,2,3-Triazolo[4,5,-e]furazano[3,4,-b]pyrazine-6-oxide—A fused heterocycle with a roving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(2): 542-548.
- [18] Ma C, Pan Y, Jiang J, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic pyridine-based energetic material: 4-amino-5-nitro-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-e]tetra-zolo[1,5-a]pyridine-3-oxide[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(14): 11259-11263.
- [19] Chand D, He C, Mitchell L A, et al. Electrophilic iodination: A gateway to high iodine compounds and energetic materials[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(35): 13827-13833.
- [20] He C, Gao H, Imler G H, et al. Boosting energetic performance by trimerizing furoxan[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(20): 9391-9396.
- [21] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1-2): 187-204.
- [22] Lai W, Lian P, Ge Z. Theoretical study of the effect of N-oxides on the performances of energetic compounds[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2016, 22: 83.
- [23] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of Detonations. I. A Simple Method for Calculating Detonation Properties of CHNO Explosives[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(23): 23-35.
- [24] Zhang J, Shreeve J M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and Its Derivatives: An assembly of diverse N—O building blocks for high-performance energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437-4445.
- [25] Wu Q, Kou B, Zhang Z, et al. Density function theory study on effects of different energetic substituent groups and bridge groups on performance of carbon-linked ditetrazole 2N-oxides[J]. *Chinese Journal of Chemical Physics*, 2017, 30: 404-410.
- [26] Yuan J, Long X, Zhang C. Influence of N-oxide introduction on the stability of nitrogen-rich heteroaromatic rings: A quantum chemical study[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2016, 120(47): 9446-9457.
- [27] Wei H, Gao H, Shreeve J M. N-oxide 1,2,4,5-tetrazine-based high-performance energetic materials[J]. *Chemistry A European Journal*, 2014, 20(51): 16943-16952.
- [28] Yan C, Wang K, Liu T, et al. Exploiting the energetic potential of 1,2,4-oxadiazole derivatives: Combining the benefits of 1,2,4-oxadiazole framework with various energetic functionalities[J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(41): 14210-14218.
- [29] Wang R, Xu H, Guo Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-Based Energetic Salts: Synthesis and Promising Properties of a New Family of High-Density Insensitive Materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11904-11905.

## Research Progress of Nitrogen-rich Fused-ring N-oxides

LIU Sai<sup>1</sup>, SHI Wei<sup>1</sup>, WANG Yi<sup>2</sup>, ZHANG Qing-hua<sup>2</sup>

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

**Abstract:** Due to conjugated planar molecular structure and additional N-oxide bonds, nitrogen-rich fused-ring N-oxides usually exhibit the advantages of high density, good detonation performances and good sensitivity and they have gradually become a research hotspot of energy materials. This article reviewed molecular structure, synthesis method and physical and chemical properties of twenty nitrogen-rich fused-ring N-oxides that were synthesized in the last decade. At the same time, this article compared some main physical and chemical properties between nitrogen-rich fused-ring N-oxides and their precursors. This review will provide some references for the synthesis and property investigation of new nitrogen-rich fused-ring N-oxides.

**Key words:** N-oxides; nitrogen-rich heterocycle; energetic materials

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2020228

(责编:高毅)