

文章编号:1006-9941(2021)08-0739-20

偶氮桥连富氮杂环含能化合物的合成及性能研究进展

李枫盛,钱亚东,尹平,庞思平

(北京理工大学材料学院,北京 100081)

摘要: 偶氮键不仅是一种桥连基团,通常还能提高富氮杂环含能化合物的密度和生成焓,因此,通过这种桥连方式来构筑新型含能材料已逐渐成为该领域的研究热点。本研究围绕唑类和噁类两大类底物,从C—NH₂和N—NH₂氧化偶联两个方面,综述了近二十年来偶氮桥连富氮杂环含能化合物的制备方法、理化性质和爆轰性质等,为该类化合物后续的研究和发展提供一定的参考。

关键词: 偶氮桥连;氧化偶联反应;富氮杂环;含能材料

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021032

1 引言

含能材料是指在一定的外界能量刺激下,能自身发生激烈氧化还原反应,并释放大能量的一类物质。此类物质可以在很短的时间内将分子内蕴含的巨大能量释放出来,因此被广泛应用于炸药、推进剂和烟火剂等领域^[1]。含能材料的发展主要分为四个阶段:20世纪初期以2,4,6-三硝基甲苯(TNT)为代表的常规炸药;第二次世界大战期间以1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(RDX)和1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷(HMX)为代表的高能量含能材料;20世纪60年代起以1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)为代表的具有高安全性的含能材料;20世纪80年代至今,含能材料工作者开始采用理论设计与实验探究相结合的方式,成功设计并合成出了以2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(CL-20)为代表的高能量密度材料(high energy density materials, HEDMs)^[2-3]。

这些传统含能材料,如TNT、RDX、HMX、TATB、CL-20等多硝基化合物,所释放的能量主要来源于分子中有有机骨架的氧化燃烧及自身环状结构的张力。

随着新时期对高能钝感炸药、高效安全起爆药、气体发生剂等方面需求的日益增加,以及对绿色环保等问题越来越重视,近年来具有较高含氮量的富氮杂环含能化合物^[4-8]备受含能材料研究者的关注。目前,富氮杂环骨架主要分为五元环(唑类)和六元环(噁类)两大类。与传统含能材料能量来源不同,富氮杂环含能化合物的能量主要来自于自身分子中存在的大量高能N—N键和C—N键带来的极高的正生成焓。此外,分子结构中高氮低碳氢的特点,使其更易实现氧平衡,且其燃烧分解的产物主要是环境友好的氮气。

目前对富氮杂环含能化合物结构的研究主要集中在两个方面:一方面是在其骨架结构单元的基础上利用取代基对其进行修饰,进一步提高、改善含能化合物的性能,常见的取代基有氨基(—NH₂)^[9]、硝基(—NO₂)^[10-11]、硝氨基(—NH—NO₂)^[12-13]、叠氨基(—N₃)^[14]等;另一方面,由于单环分子修饰位点有限,含能材料研究者通过构建稠环骨架或利用连接单元桥连的方式,由单环向多环方向发展,大大丰富了含能材料种类的多样性,常见的连接单元有—CH₂—, —CH₂—CH₂—, —CH₂—N(NO₂)—CH₂—, —N=N—, —N=N(O)—, —NH—, —NH—NH—, —O—, —O—CH₂—CH₂—O—等^[15-30]。其中采用偶氮键(—N=N—)除了能起到桥连作用以外,也是一种提高富氮杂环含能化合物密度,同时还能

收稿日期:2021-02-03;修回日期:2021-02-17

网络出版日期:2021-05-13

基金项目:国家自然科学基金资助(22075023)

作者简介:李枫盛(1994-),男,硕士研究生,主要从事高氮材料的设计与合成研究。e-mail:3120181126@bit.edu.cn

通信联系人:尹平(1986-),男,教授,主要从事富氮杂环材料研究。e-mail:pinyin@bit.edu.cn

庞思平(1973-),男,教授,主要从事新型高氮含能化合物的合成与应用研究。e-mail:pangsp@bit.edu.cn

引用本文:李枫盛,钱亚东,尹平,等.偶氮桥连富氮杂环含能化合物的合成及性能研究进展[J].含能材料,2021,29(8):739-758.

LI Feng-sheng, QIAN Ya-dong, YIN Ping, et al. Progress in the Synthesis and Properties of Azo-bridged Nitrogen-rich Energetic Heterocyclic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(8):739-758.

增加其氮含量和生成热^[31-32], 从而使其表现出较好的爆轰性能, 在含能材料领域具有巨大的发展潜力。

本文围绕唑类(包括吡唑, 咪唑, 1,2,3-三唑, 1,2,4-三唑, 四唑, 1,2,5-噁二唑, 1,2,4-噁二唑和 1,3,4-噁二唑)和噁类(主要是 1,3,5-三噁和 1,2,4,5-四噁)两大类底物, 从 C—NH₂ 和 N—NH₂ 氧化偶联两个方面, 讨论归纳了偶氮桥连富氮杂环含能化合物的制备方法、理化性质和爆轰性能, 对该类含能化合物后续的研究和发展具有一定的指导意义。

2 富氮杂环含能化合物的氧化偶联反应

利用偶氮键(—N=N—)将两个富氮杂环进行连接, 可以有效地提高化合物的密度, 进而改善其含能性能, 是合成含能化合物骨架的重要方法。偶氮键的引入, 进一步提高了富氮杂环含能化合物的氮含量, 并使分子体系中 N—N 键和 C—N 键的比例增加, 从而进一步增加分子体系的生成热, 提高化合物的能量水平。同时, 与单环化合物相比, 通过偶氮键桥连的双环化合物具有更多的修饰位点, 能够被更多的取代基修饰, 这样不仅能够更好地改善化合物的性能, 更重要的是能够极大的丰富含能材料种类的多样性。

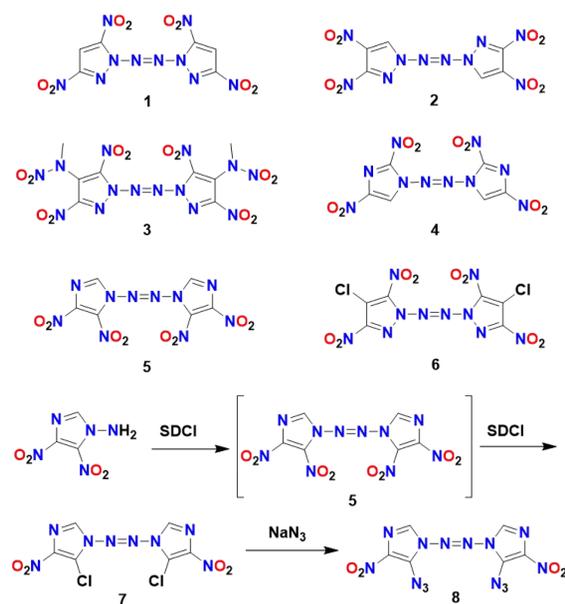
偶氮键(—N=N—)的构建主要有 C—NH₂ 氧化偶联和 N—NH₂ 氧化偶联两种方式。其中, 含能工作者对 C—NH₂ 氧化偶联的研究比较早, 因此, 它的合成方法相对较多且成熟; 而与 C—NH₂ 氧化偶联相比, N—NH₂ 氧化偶联的研究起步较晚。但研究者发现由 N—NH₂ 氧化偶联得到的化合物具有独特的性质, 能够形成更长的氮原子链, 这将使得到的化合物具有更高的生成热, 从而拥有更高的能量。此外, 酸性硝基唑类化合物的 *N*-偶氮官能团化倾向于降低分子的酸性^[33], 有利于增强它们与其他含能组分的相容性, 使其更有利于储存。

2.1 二唑(吡唑、咪唑)的氧化偶联反应

硝基二唑, 包括硝基吡唑和硝基咪唑, 是一类新型含能材料, 表现出优异的热稳定性, 相对较低的撞击感度, 可以通过 *N*-偶氮桥连构建形成具有理想性能的新型高能材料。

Shreeve 等^[33-34]通过对硝基二唑化合物氧化偶联条件的优化实验发现, 温度和选用的氧化剂对产物的分离收率和纯度具有重要的影响。优化条件后, 在 -10 °C, 0.5 倍当量的二氯异氰尿酸钠(SDCI)和乙酸条件下, 可以得到 *N*-偶氮桥连化合物 1-5, 如

Scheme 1 所示。使用同样的条件, 也能由氯代二唑前体得到化合物 6-7。当将 SDCI 用量增加到 1 倍当量时, 4,5-二硝基-1*H*-咪唑-1-胺在室温条件下, 将只得得到氯代化合物 7, 而不能得到化合物 5。化合物 7 在叠氮化钠的作用下能进一步得到高氮化合物 8。该课题组也曾尝试对化合物 6 引入叠氮基, 但极不稳定的产物不能从反应中分离出来。



Scheme 1 Synthesis of *N*-azo-bridged nitro-diazoles^[33-34]

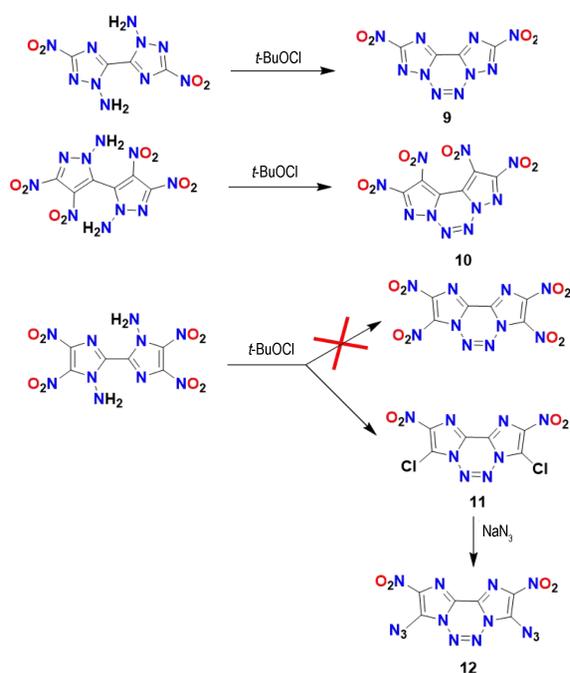
这些 *N*-偶氮桥连化合物的物化性能见表 1。除了化合物 8, 其它化合物的热分解温度均高于 195 °C, 并且除了化合物 3, 剩下化合物的热稳定性与 RDX 相当, 这是由于 *N,N'*-偶氮基与唑环共面所引起的, 作者通过 X 射线衍射分析验证了这种平面结构。由于引入了多硝基, 这些化合物均具有较高的密度(1.77~1.92 g·cm⁻³)。其中化合物 4 具有较好的综合性能, 密度达 1.85 g·cm⁻³, 爆速达 8979 m·s⁻¹, 爆压达 35.6 GPa, 撞击感度为 15 J, 摩擦感度为 160 N。

2015 年, Chavez 等^[35]以 1,1'-二氨基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑为原料, 利用次氯酸叔丁酯(*t*-BuOCl)对 N—NH₂ 进行氧化偶联得到了一个 5/6/5 稠环化合物 9, 如 Scheme 2 所示。该稠环化合物 9 具有高密度($\rho=1.907$ g·cm⁻³), 优异的爆轰性能($D=9400$ m·s⁻¹, $p=38.0$ GPa), 较低的机械感度($IS=5.3$ J, $FS=92$ N), 但热稳定性一般($T_d=138$ °C), 是一种具有较大潜力的含能材料(表 2)。2017 年, Shreeve 等^[36]以 5-5'联吡唑为原料同样利用 *t*-BuOCl 对 N—NH₂ 进行氧化偶联, 成功得到了含多硝基的 5/6/5 稠环化合物

表1 *N*-偶氮桥连硝基二唑的物理化学性质^[33-34]Table 1 Physicochemical properties of *N*-azo-bridged nitro-diazoles^[33-34]

| comp. | ρ /g·cm ⁻³ | D /m·s ⁻¹ | p /GPa | HOF /kJ·mol ⁻¹ | T_d /°C | IS /J | FS /N |
|-------|-------------------------------|---------------------------|-------------|------------------------------|--------------|----------|----------|
| 1 | 1.81 | 8928 | 34.8 | 687.42 | 240 | 5 | 60 |
| 2 | 1.82 | 8964 | 35.1 | 687.42 | 223 | 5 | 80 |
| 3 | 1.80 | 8834 | 34.6 | 788.9 | 195 | 2 | 40 |
| 4 | 1.85 | 8979 | 35.6 | 591.66 | 258 | 15 | 160 |
| 5 | 1.83 | 8932 | 35.1 | 612.18 | 232 | 10 | 120 |
| 6 | 1.92 | 8255 | 30.6 | 665.82 | 251 | 4 | 40 |
| 7 | 1.86 | 7632 | 24.9 | 577.8 | 271 | 25 | 360 |
| 8 | 1.77 | 8702 | 31.4 | 1259.18 | 154 | 2 | 40 |
| TNT | 1.65 | 6881 | 19.5 | -68.1 | 300 | 15 | - |
| RDX | 1.80 | 8977 | 35.2 | 71.04 | 230 | 7.4 | 120 |
| HMX | 1.905 | 9144 | 39.2 | 74 | 275 | 7.4 | 120 |
| CL-20 | 2.038 | 9706 | 45.2 | 411.32 | 195 | 4 | 48 |

Note: ρ is density measured by gas pycnometer (25 °C). D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. T_d is decomposition temperature (onset). IS is impact sensitivity. FS is Friction sensitivity.

Scheme 2 Synthesis of several 5/6/5 fused heterocyclic compounds^[35-37]

10。该化合物除了拥有高密度($\rho=1.955\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),接近于CL-20的爆轰性能($D=9631\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=44.0\text{ GPa}$),优于CL-20的机械感度($IS=10\text{ J}$, $FS=240\text{ N}$)外,还表现出了较好的热稳定性($T_d=233\text{ }^\circ\text{C}$),不仅优于CL-20($195\text{ }^\circ\text{C}$),同时也是迄今为止1,2,3,4-四嗪化合物中热稳定性最好的含能材料。作者把这些归功于吡嗪型

稠环大共轭体系,这类骨架和取代基的特性能为先进含能材料的设计提供参考。2018年,Shreeve等^[37]再次利用 *t*-BuOCl对咪唑底物进行N—NH₂氧化偶联构筑5/6/5稠环骨架尝试。虽然最终也得到了一个类似的5/6/5稠环化合物,但同时发生了不同寻常的氯代副反应。主产物两个硝基被氯取代了,并有微量的三氯取代物被观察到。这主要是因为 *t*-BuOCl不仅是一种优良的氧化试剂,同时也具有一定的氯代反应活性。此外,对化合物11进行了进一步的叠氮衍生化,得到了化合物12。关于氧化偶联剂的选择优化方面,作者还尝试改用SDCI和三氯异氰尿酸(TCI)进行氧化偶联,但同样得到的是化合物11和一些未知的副产物;而当使用金属氧化剂二氧化铅(PbO₂)和氧化汞(HgO)时,则没有反应。

表2 几种5/6/5稠环化合物的物理化学性质^[35-37]Table 2 Physicochemical properties of several 5/6/5 fused heterocyclic compounds^[35-37]

| comp. | ρ /g·cm ⁻³ | D /m·s ⁻¹ | p /GPa | HOF /kJ·mol ⁻¹ | T_d /°C | IS /J | FS /N |
|-------|-------------------------------|---------------------------|-------------|------------------------------|--------------|----------|----------|
| 9 | 1.907 | 9400 | 38.0 | 787 | 138 | 5.3 | 92 |
| 10 | 1.955 | 9631 | 44.0 | 758.2 | 233 | 10 | 240 |
| 12 | 1.887 | 9256 | 36.7 | 1318.8 | 111 | 2 | 20 |
| RDX | 1.800 | 8795 | 34.9 | 71.04 | 204 | 7.4 | 120 |
| HMX | 1.905 | 9144 | 39.2 | 74 | 275 | 7.4 | 120 |
| CL-20 | 2.038 | 9706 | 45.2 | 411.32 | 195 | 4 | 48 |

Note: ρ is density measured by gas pycnometer (25 °C). D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. T_d is decomposition temperature (onset). IS is impact sensitivity. FS is Friction sensitivity.

关于二唑的氧化偶联,目前只报道过 *N*-偶氮桥连二唑化合物,多采用SDCI和 *t*-BuOCl作为氧化偶联剂,有时也可用TCI来进行氧化偶联。但在使用含卤氧化剂进行 *N*-偶氮桥连反应时,使用过多氧化剂或反应温度过高,可能会影响反应收率并产生氯代副产物。

2.2 1,2,3-三唑的氧化偶联反应

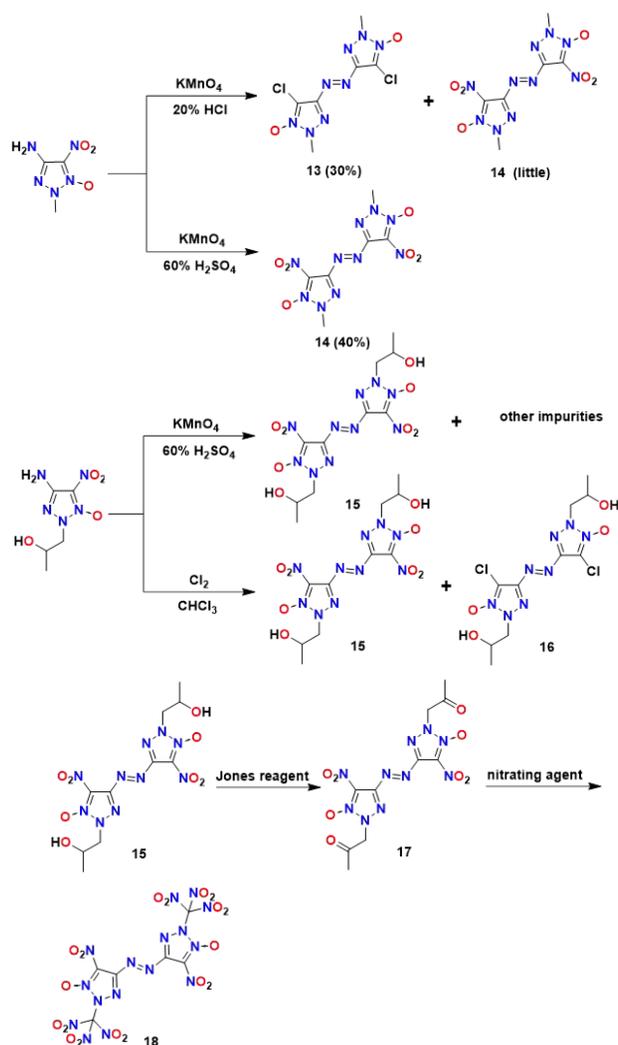
与吡唑,咪唑和四唑相比,三唑有一个适中的氮含量,这可能有助于在性能和稳定性之间找到一个平衡。其中以三个相邻的氮原子为特征,1,2,3-三唑是相当稳定的高能骨架。一般来说,1,2,3-三唑的生成热和密度要高于1,2,4-三唑,在某些特殊情况下,1,2,3-三唑类化合物的稳定性也能优于其同分异构体。例如,4-氨基-5-硝基-1,2,3-2*H*-三唑(297 °C)的分解温度高于3-硝基-5-氨基-1,2,4-1*H*-三唑 ANTA(243 °C)^[38]。而在1,2,3-三唑中引入偶氮键,有望得到一些性能优

异的新型含能材料。

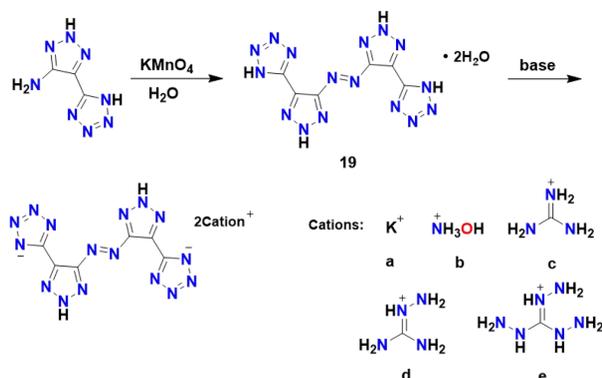
2.2.1 C—NH₂氧化偶联

1999年,俄罗斯科学家 Godovikova 等^[39]就报道了关于 1,2,3-三唑上 C—NH₂的氧化偶联反应。作者发现当以 KMnO₄作为氧化偶联剂时,使用不同的酸能得到不同的偶氮产物。4-氨基-2-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑-1-氧化物在 20% HCl 条件下被 KMnO₄氧化偶联时,得到主产物 **13**(产率 30%)的同时含有少量化合物 **14**,如 Scheme 3 所示;而当在 60% H₂SO₄条件下时,得到的是 40% 产率的化合物 **14**。他们认为化合物 **13**的形成过程中氯原子对硝基的亲核取代是发生在原料氧化过程的中间步骤,而不是最后,因为他们尝试在这种氧化条件下处理化合物 **14**,却不能得到化合物 **13**。有了以上经验,继续用 KMnO₄作为氧化剂在 60% H₂SO₄条件下处理 4-氨基-2-(2-羟丙基)-5-硝基-1,2,3-三唑-1-氧化物,希望只得到目标偶氮产物 **15**,然而最终产物中夹杂着大量难以除去的杂质。最终筛选出新制氯气溶于氯仿作为氧化体系来制备化合物 **15**,虽然最终产物中会夹杂二氯取代杂质(化合物 **16**),但其容易除去。且可通过适当降低反应温度和减少氧化剂的使用,来有效控制副产物 **16**的生成。2003年,该课题组^[40]对化合物 **15**进行了进一步的含能官能团化,即将羟丙基转化为硝仿基团,希望得到具有更好爆轰性能的目标化合物 **18**。首先选用琼斯试剂(铬酸酐硫酸溶液)作为氧化剂,成功得到了化合物 **17**。虽然硝磺混酸是常用的硝化体系,但是化合物 **17**在硫酸中是不稳定的。在条件优化筛选中,经过尝试(1)三氟乙酸(TFA):70% HNO₃=3:2,(2)三氟乙酸酐(TFAA):70% HNO₃=3:2和(3)三氟乙酸(TFA):70% HNO₃:N₂O₄=2:2:1三种硝化条件,发现最终得到的产物均是混合物,只能通过色谱确认有新化合物生成,而未能将其成功分离。其中利用条件(1)硝化得到化合物 **18**的产率最高达 41%,而条件(2)(3)的产率分别为 10%和 15%。在化合物 **17**的破坏性硝化过程中,借助紫外光谱和 TLC 均没有发现偕二硝基衍生物的生成,这或许是因为分子中存在电子受体取代基(硝基)和 N-氧化物组分引起的高反应活性所致。

Klapötke 等^[41-42]尝试将四唑和 1,2,3-三唑组合在一起,并利用 KMnO₄进行偶氮桥连,得到了含两个结晶水的化合物 **19**,如 Scheme 4 所示。后续又在相应碱的作用下得到了一系列盐,但是大多数盐均以水合物的形式存在,且这些结晶水即使在 120 °C 和 5×10⁻³ mbar(1 mbar=100 Pa)的条件下也无法除去。



Scheme 3 Synthesis of compounds **14**, **15** and **18**^[39-40]

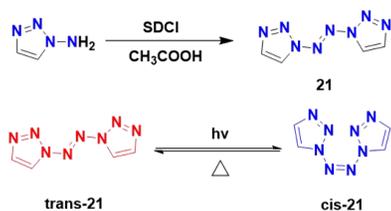


Scheme 4 Synthesis of compound **19** and its salts **20**^[41-42]

2.2.2 N—NH₂氧化偶联

李玉川等^[21,43-44]通过对 1,2,3-三唑进行 N—NH₂氧化偶联探究了氮原子链的增长对含能材料性能的影响。利用 SDCI 进行氧化偶联得到了具有 N₈结构的化合物 **21**,如 Scheme 5 所示。相对于已有 N₈结构化合

物往往带有较大的非含能取代基团(如苯基),化合物 **21** 具有更简单的结构和更高的氮含量。该化合物不仅具有良好的热稳定性($T_d=193.8\text{ }^\circ\text{C}$),同时还具有神奇的光致变色特性。在阳光或氙光照射下淡黄色反式结构(trans-**21**)会变成蓝色的顺式结构(cis-**21**),而再次加热则又能变回相对稳定的反式结构,作者利用拉曼光谱证实了该机理。



Scheme 5 Synthesis of **21** and its trans-cis isomer conversion^[21]

1,2,3-三唑的C-偶氮桥连主要使用 KMnO_4 作为氧化偶联剂在酸性条件下进行反应,不同的酸(HCl和 H_2SO_4)对产物的纯度和产率均有一定的影响,含能工作者进行相关探索需要具体尝试比较确定;而1,2,3-三唑的N-偶氮桥连则多选用SDCI作为氧化偶联剂。1,2,3-三唑剩余反应位点的含能化修饰有望进一步提高化合物的性能。

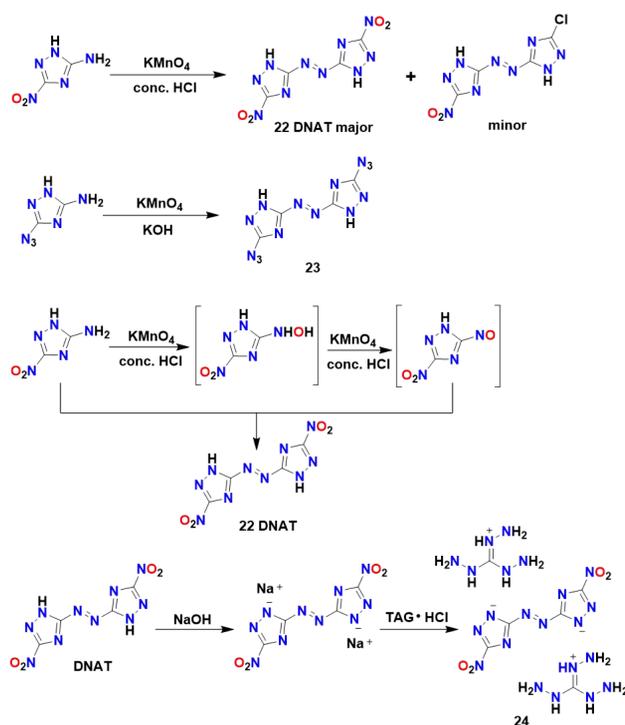
2.3 1,2,4-三唑的氧化偶联反应

1,2,4-三唑与1,2,3-三唑互为同分异构体,目前含能1,2,4-三唑衍生物的数量远远大于含能1,2,3-三唑衍生物,这主要是因为1,2,4-三唑的合成相对较为容易。而对1,2,4-三唑进行偶氮桥连衍生化可以拓展1,2,4-三唑衍生物的种类。

2.3.1 C-NH₂氧化偶联

2003年,Los Alamos国家实验室的Naud等^[45]第一次合成了3,3'-二硝基-5,5'-偶氮-1*H*-1,2,4-三唑(DNAT, **22**),如Scheme 6所示。该化合物的密度达 $1.88\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,氮质量分数为55.12%,在推进剂方面具有潜在的应用前景。同年,Kofman等^[46]合成了一个类似结构的化合物**23**。不同的是该化合物是在碱性条件下获得的,它是一种非常敏感和不稳定的化合物,作者在当时无法进行全面的检测分析,只能通过光谱初步确认其结构。直到2020年,程广斌等^[47]采用同样的方法得到了化合物**23**,并对它进行了全面的表征确认其结构(包括单晶X射线衍射),该化合物的密度为 $1.68\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,具有良好的热稳定性($193\text{ }^\circ\text{C}$),较好的爆轰性能($D=8345\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=26.7\text{ GPa}$)及良好的机械感度($IS=6\text{ J}$, $FS=72\text{ N}$)。更重要的是,该课题组进

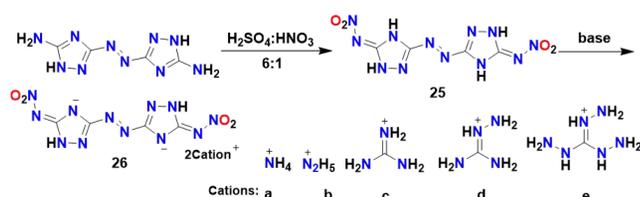
行了起爆实验,发现该化合物能够成功地用导爆管和烟火点火器引爆RDX,进而表明其可以作为一种能够实际应用的潜在绿色无金属起爆药使用。之后,贾思媛等^[48-49]对DNAT的合成条件进行了优化,并利用乙醇重结晶技术进行纯化,得到了纯度较高的产物,并对氧化偶联过程的机理进行了合理解释。到了2009年,Chavez等^[50]将DNAT经由钠盐转化得到了三氨基胍盐,化合物**24**。该化合物具有较高的密度,对撞击、火花和摩擦不太敏感,与偶氮四唑双三氨基胍盐(TAGzT)相比,燃烧速率指数更低,燃烧速度更快,在推进剂和气体发生剂方面具有较大的优势。



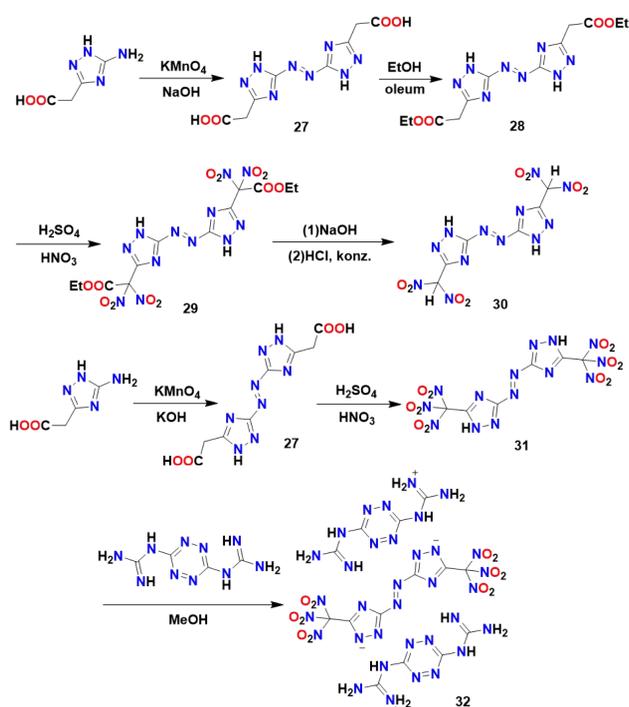
Scheme 6 Synthesis of compounds **22-24** and plausible mechanism in formation of **22**^[45-50]

2011年,Klapötke等^[51]利用 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 体积比6:1的硝化条件,将5,5'-二氨基-3,3'-偶氮-1*H*-1,2,4-三唑硝化得到硝胺化合物**25**,并在一系列碱的作用下,得到了相应的盐,如Scheme 7所示。其中三氨基胍盐,化合物**26e**具有较好的热稳定性($219\text{ }^\circ\text{C}$)和较好的爆轰速度($8596\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),在性能和稳定性方面是最有前途的化合物。

2011年,Klapötke等^[52]以2-(5-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-3-基)乙酸为原料,先在碱性条件下利用 KMnO_4 进行偶氮桥连,再用乙醇和发烟硫酸保护两组游离乙酸,得到化合物**28**,接着利用 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{HNO}_3$ 体积比6:1硝化引入硝基,最后经过碱性水解和浓盐酸酸化,得到最终

Scheme 7 Synthesis of compound 25 and its salts^[51]

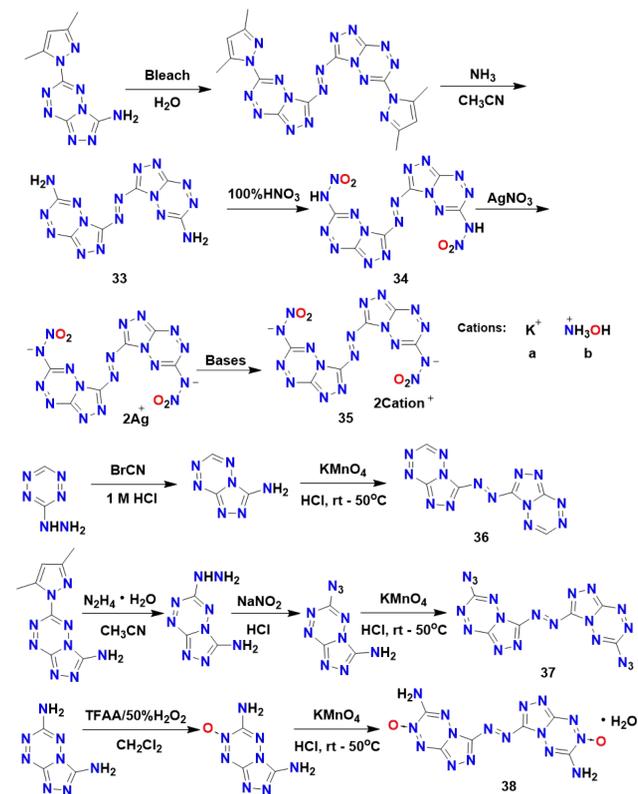
产物化合物 30, 如 Scheme 8 所示。该化合物具有较高的密度 ($\rho=1.798 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和较好的爆轰性能 ($D=8433 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=32.0 \text{ GPa}$), 对摩擦不敏感 ($\text{FS}=360 \text{ N}$), 但对撞击比较敏感 ($\text{IS}=4 \text{ J}$), 并有一个较低的分解温度 ($T_d=80 \text{ }^\circ\text{C}$)。该课题组尝试将其转化为相应的钠盐, 发现热稳定性得到显著提高 ($T_d=209 \text{ }^\circ\text{C}$)。几乎同时, Shreeve 等^[53-54]对化合物 27 进行了硝化, 得到了硝仿化合物 31, 并进一步与双胍四嗪反应得到了盐 32。化合物 30-32 的物理化学性能见表 3, 与偕二硝基化合物 30 相比, 硝仿化合物 31 具有更高的密度、爆速及爆压, 与此同时热稳定性也有了显著提高 (T_d 由 $80 \text{ }^\circ\text{C}$ 升高到 $150 \text{ }^\circ\text{C}$), 但由于引入了更多的硝基, 化合物 31 对撞击变得更为敏感 ($\text{IS}=1.5 \text{ J}$)。而由化合物 31 生成的双胍四嗪盐 (化合物 32), 密度得到了进一步地提高, 撞击感度也得到了明显地改善 (从 1.5 J 到 14.5 J), 但热稳定性有所下降 (T_d 从 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 降低到 $113 \text{ }^\circ\text{C}$)。由于偕二硝基和三硝基甲基化合物中 $\text{C}-\text{NO}_2$ 的键解离能较低, 这也解释了化合物 30-32 热稳定性较差的原因。

Scheme 8 Synthesis of compounds 30-32^[52-54]表 3 化合物 30-32 的物理化学性质^[52-54]Table 3 Physicochemical properties of compounds 30-32^[52-54]

| comp. | ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ | D / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ | p / GPa | HOF / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ | T_d / $^\circ\text{C}$ | IS / J | FS / N |
|-------|---|---------------------------------------|-----------------------|--|-----------------------------|--------------------|--------------------|
| 30 | 1.798 | 8433 | 32.32 | 579.5 | 80 | 4 | 360 |
| 31 | 1.83 | 8964 | 36.6 | 555.1 | 150 | 1.5 | - |
| 32 | 1.94 | 8997 | 36.2 | 1630.2 | 113 | 14.5 | - |
| RDX | 1.800 | 8795 | 34.9 | 71.04 | 204 | 7.4 | 120 |
| HMX | 1.905 | 9144 | 39.2 | 74 | 275 | 7.4 | 120 |
| CL-20 | 2.038 | 9706 | 45.2 | 411.32 | 195 | 4 | 48 |

Note: ρ is density measured by gas pycnometer ($25 \text{ }^\circ\text{C}$). D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. T_d is decomposition temperature (onset). IS is impact sensitivity. FS is Friction sensitivity.

最近, Shreeve 等^[55-57]围绕 1,2,4-三唑并 1,2,4,5-四嗪稠环骨架进行偶氮桥连, 合成了一系列含能化合物 33-38 (Scheme 9)。关于偶氮桥连的条件, 只有化合物 33 选用了次氯酸钠作为氧化偶联剂, 其它目标化合物均在 KMnO_4 酸性条件下合成。这些化合物均具有较高的密度, 较好的爆轰性能, 这归功于结构中 1,2,4-三唑并 1,2,4,5-四嗪稠环骨架形成的大共轭体系。其中化合物 35b 的密度高达 $1.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 生成热为 $2077 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 及由此计算得到的爆速达 $10233 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

Scheme 9 Synthesis of 1,2,4-triazolo[4,3-b][1,2,4,5]-tetrazine azo-bridging compounds^[55-57]

此外,化合物 **36** 表现出了非常优异的热稳定性 ($T_d=305\text{ }^\circ\text{C}$),这主要得益于稠环骨架。这些结果均表明大共轭结构是设计高能低感材料的一条有效策略,这些化合物的物理化学性能见表 4。

表 4 1,2,4-三唑并 1,2,4,5-四嗪偶氮桥连化合物的物理化学性质^[55-57]

Table 4 Physicochemical properties of 1,2,4-triazolo [4,3-b][1,2,4,5]-tetrazine azo-bridging compounds^[55-57]

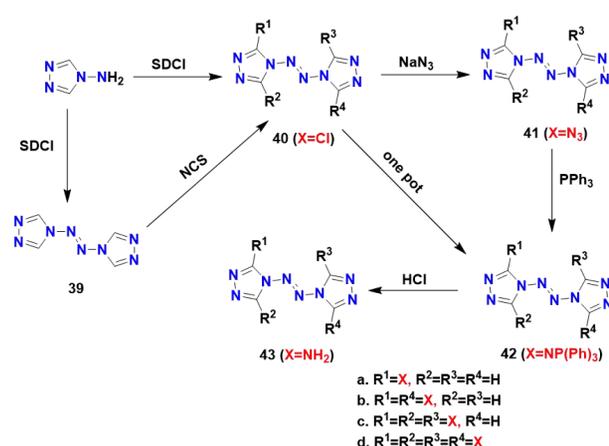
| comp. | ρ /g·cm ⁻³ | D /m·s ⁻¹ | p /GPa | HOF /kJ·mol ⁻¹ | T_d /°C | IS /J | FS /N |
|------------|-------------------------------|---------------------------|-------------|------------------------------|--------------|----------|----------|
| 34 | 1.85 | 9500 | 39.8 | 2037.8 | 170 | 14 | <5 |
| 35a | 1.84 | 9566 | 38.8 | 2014.7 | 240 | 10 | >40 |
| 35b | 1.99 | 10233 | 48.6 | 2099.3 | 185 | 14 | >10 |
| 36 | 1.91 | 9200 | 34.8 | 1525.2 | 305 | 16 | >360 |
| 37 | 1.77 | 8690 | 30.2 | 2194.6 | 183 | 1 | <5 |
| 38 | 1.82 | 8542 | 28.8 | 1062 | 210 | 22 | 40 |
| RDX | 1.800 | 8795 | 34.9 | 71.04 | 204 | 7.4 | 120 |
| HMX | 1.905 | 9144 | 39.2 | 74 | 275 | 7.4 | 120 |
| CL-20 | 2.038 | 9706 | 45.2 | 411.32 | 195 | 4 | 48 |

Note: ρ is density measured by gas pycnometer (25 °C). D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. T_d is decomposition temperature(onset). IS is impact sensitivity. FS is Friction sensitivity.

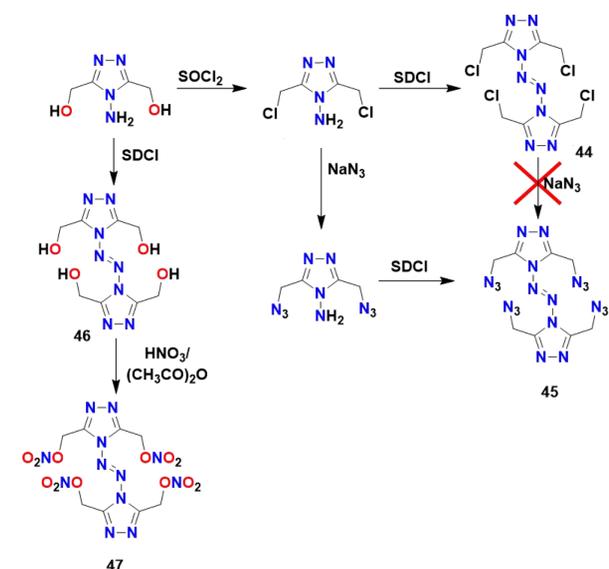
2.3.2 N—NH₂氧化偶联

庞思平等^[58-62]一直致力于氮原子链中氮原子数与爆轰性能之间关系的研究。其中他们以 4-氨基-1,2,4-三唑为底物,合成了十几种氯取代、叠氮取代、三苯基膦取代、氨基取代的 N—NH₂偶氮桥连的多取代衍生物,如 Scheme 10 所示。无取代的化合物 **39** 的热稳定性非常好 ($T_d=313\text{ }^\circ\text{C}$),并有一个相对较高的生成热 (878 kJ·mol⁻¹)。通过叠氮基的引入,化合物 **41a-d** 的氮含量均有所增加,因而具有更高的生成热,也因此改善了爆轰性能。其中四叠氮取代衍生物具有较高的密度和生成热,其爆轰参数优于 RDX,可与 HMX 媲美,但和绝大多数叠氮化合物一样,热稳定性 ($T_d=136\text{ }^\circ\text{C}$) 和机械稳定性 (IS<3 J) 较差。而氨基取代衍生物 **43a-d** 均具有优异的热稳定性 ($T_d=245\text{--}290\text{ }^\circ\text{C}$),对撞击不敏感 (IS>40 J),这主要得益于三唑环上的 N 和氨基上 H 之间的氢键相互作用。

2015 年,Shreeve 等^[63]同样围绕 1,2,4-三唑利用 SDCI 偶氮桥连,合成了一系列 N₄ 结构的硝酰/叠氮取代衍生物,如 Scheme 11 所示。其中化合物 **47** ($D=8194\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=28.5\text{ GPa}$) 具有比硝基胍 ($D=7819\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=24.4\text{ GPa}$) 更好的爆轰性能,它的撞击感度 (IS=6 J) 也优于硝基胍 (IS=0.2 J),但摩擦感度相对较高 (FS=80 N)。



Scheme 10 Synthesis of *N*-azo bridged 1,2,4-triazole derivatives by polysubstituted^[58-62]



Scheme 11 Synthesis of *N,N'*-azo bridged 1,2,4-triazole derivatives substituted by nitryl/azide^[63]

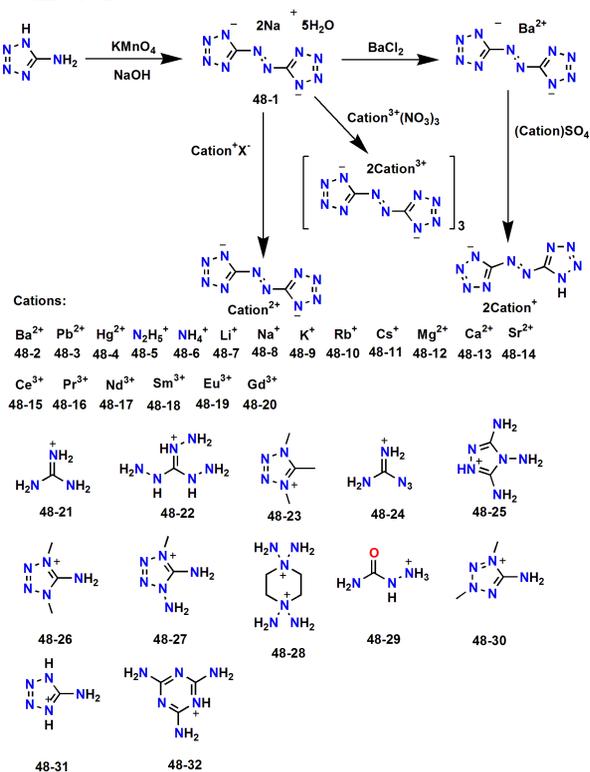
1,2,4-三唑的 C-偶氮桥连主要使用 KMnO₄ 作为氧化偶联剂,其中对于只含氨基的化合物往往是在碱性条件下进行桥连反应;而当原料化合物中含有硝基时,则一般需要在酸性条件下进行反应。与 1,2,3-三唑的 *N*-偶氮桥连方法一致,1,2,4-三唑的 *N*-偶氮桥连一般也使用 SDCI 作为氧化偶联剂。未来同样可以尝试和不同的骨架进行组合进行进一步探索。

2.4 四唑的氧化偶联反应

四唑类化合物因其性质的多样性和实用性,是一类非常重要的含能材料,其四唑环在热力学方面非常稳定,事实证明在长时间加热之后,它能恢复原状。四唑化合物往往具有较高的生成热,这得益于自身大量的 N—N 键、环应变和高密度。很早开始,含能工作者就一直致力于偶氮四唑及其盐的合成研究。

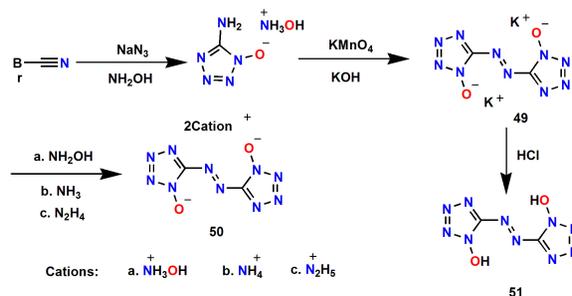
2.4.1 C—NH₂氧化偶联

早在1898年, Thiele等^[64]就首次合成出了C—NH₂偶氮桥连的四唑钠盐(化合物**48-1**), 如Scheme 12所示。这之后的100多年, 含能工作者从未停止过对偶氮四唑盐的相关探索。1965年, Tremblay等^[65]首次利用偶氮四唑钾盐在氯化铵的作用下得到了铵盐化合物**48-6**, 并利用红外进行了结构确认。1983年, Reddy等^[66]利用钠盐转化, 得到了盐**48-2~48-4**, 并利用TG和DSC对这四种盐的热稳定性进行了研究, 发现热稳定性**48-1>48-2>48-3>48-4**。2001年, Hammerl等^[67]通过盐的转化, 首次得到了胍盐**48-5**, 该化合物在室温下非常稳定, 对撞击和摩擦均不敏感, 但一旦引爆则会发生猛烈的爆炸。此后, Sivabalan等^[68-72]采用在偶氮四唑中引入高氮阳离子的策略, 得到了性能更好的盐**48-21~48-24**。之后, Klapötke等^[73-78]采用相同的策略, 也得到了一系列唑类阳离子的偶氮四唑盐**48-25~48-32**。不仅如此, 该课题组还采用间接法得到了一系列碱金属盐**48-7~48-14**, 先将偶氮氧化得到了双四唑胍, 接着在各种碱金属氢氧化物的作用下反应得到。2009年, Steinhäuser等^[79]则是得到了一系列的镧系偶氮四唑盐**48-15~48-20**, 不同的是没有采用间接胍转化法, 而是直接用镧系硝酸盐处理偶氮四唑钠盐就能得到。



Scheme 12 Synthesis of C-azo-bridged tetrazole energetic salts^[64-78]

2013年, Fischer等^[27]首次合成了1,1'-二羟基-5,5'-偶氮四唑及其盐(Scheme 13)。这对含能材料的发展具有重要的意义, 因为这些化合物不仅更容易制备, 而且由于氮氧键的引入, 直接提高了化合物的密度和氧平衡, 进一步改善了它们的爆轰性能($D>9000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 这使得它们在炸药和推进剂方面均具有巨大的应用潜力。而引入氮氧键这种策略则极具推广借鉴意义, 可以广泛适用于各种含能骨架, 有望对改善含能材料的性能起到关键的作用。



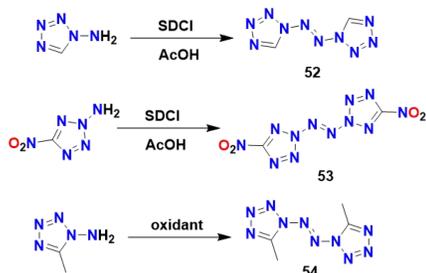
Scheme 13 Synthesis of 1,1'-dihydroxy-5,5'-azotetrazole and its salts^[27]

2.4.2 N—NH₂氧化偶联

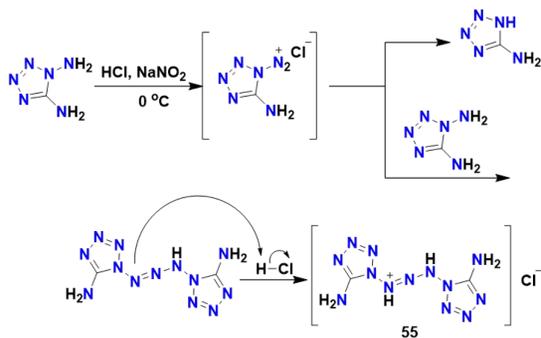
2011年, Klapötke等^[80]利用SDCI对1-氨基四唑进行N—NH₂氧化偶联得到了具有N₁₀结构的化合物**52**(Scheme 14), 这是第一次N₁₀结构化合物被充分表征确认(包括晶体证明)。由特殊的N₁₀结构带来的极高的正生成热使得该化合物具有很好的爆轰性能, 但该化合物热稳定性($T_d=80\text{ }^\circ\text{C}$)和机械稳定性很差, 轻度刺激就会发生剧烈爆炸。2012年, 该课题组^[81]采用相同的条件进行N—NH₂氧化偶联, 得到了N₈结构的化合物**53**。由于该化合物在偶氮四唑的基础上还连有两个硝基, 因此热稳定性($T_m=50\text{ }^\circ\text{C}$, 无 T_d)和机械稳定性(IS远远小于1J, FS远远小于5N)也非常差。同年, 汤永兴等^[82]尝试对5-甲基-1-氨基四唑进行氧化偶联, 得到了热稳定性($T_d=127.2\text{ }^\circ\text{C}$)有所改善的化合物**54**。作者还对该N—NH₂氧化偶联反应的氧化剂进行了探索, 发现KMnO₄/HCl、KMnO₄/NaOH、H₂O₂、Br₂/CH₃COOH、10% NaClO等5种氧化条件均不能得到目标化合物, 而当用SDCI、*t*-BuOCl和TCl氧化时, 都能得到目标化合物, 产率依次递增, 分别为53%、59%和67%, 其中TCl是第一次作为N-偶氮桥连的氧化偶联剂使用。

2013年, 汤永兴等^[83]利用HCl/NaNO₂, 0 °C的条件处理1,5-二氨基四唑, 经过重氮化反应得到迄今为止氮链(N₁₁)最长的新型富氮含能盐, 化合物**55**(Scheme 15)。该反应也是N—NH₂重氮盐与唑类之

间的第一个偶氮反应例子。这种N—N键形成反应为发现新的富氮高能化合物提供了新的手段。

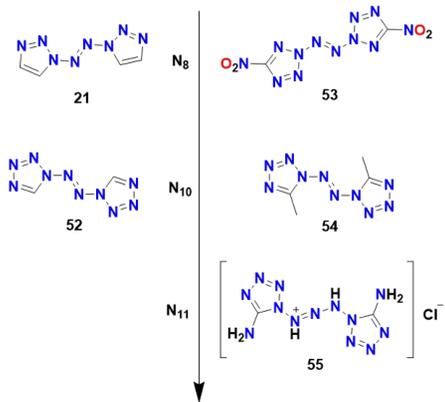


Scheme 14 Synthesis of compounds 52-54^[80-82]



Scheme 15 Synthesis of compound 55^[83]

2013年,张庆华等^[44]对氮原子链增长(N_8 , N_{10} , N_{11})的5种化合物的性能进行了对比总结归纳(Scheme 16)。他们认为,尽管很难预测连续氮原子数量的极限,但氮链长度与稳定性的关系在一定程度上限制了氮原子链的增长。相信未来这种延伸氮链的合成必将成为获得新型高氮材料的新方法,同时他们也指出更多后续工作的开展也需要理论家们的指导才能完成。



Scheme 16 The trend of nitrogen chain growth^[44]

四唑的C-偶氮桥连同样主要使用 $KMnO_4$ 作为氧化偶联剂,往往在碱性条件下进行桥连反应;类似地,四唑的N-偶氮桥连一般也使用SDCI作为氧化偶联

剂。目前最长的氮原子链是 N_{11} ,未来是否能得到性能更好的更长氮链化合物值得含能工作者进一步地深入探索。

2.5 1,2,5-噁二唑(呔咱)的氧化偶联反应

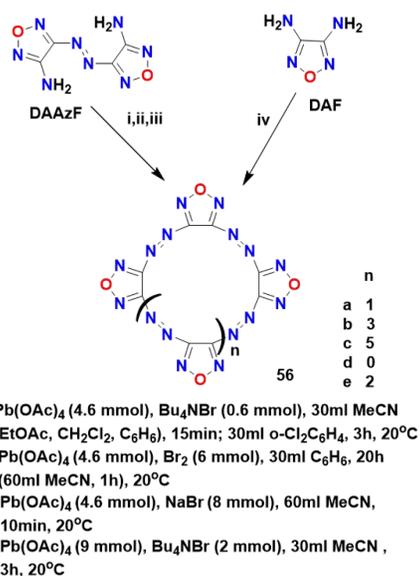
富氮五元杂环是常见的含能材料母体环,其中,1,2,5-噁二唑(呔咱环)因有着优良的性能而得到深入研究,它含有两个C=N键和两个N—O键,为其提供了高生成焓和高氧平衡值^[84],同时呔咱的芳香性平面结构增加了其结构的稳定性。尽管呔咱具有吸电子特性,使得呔咱环上的氨基很难衍生化,但将其进行偶氮桥连不失为一种衍生化策略,被含能工作者广泛研究。

2.5.1 C—NH₂氧化偶联

对呔咱环上C—NH₂氧化偶联,根据产物的不同,大致可以分为偶氮桥连呔咱大环、偶氮呔咱长链、偶氮呔咱与其它杂环组合三大类。

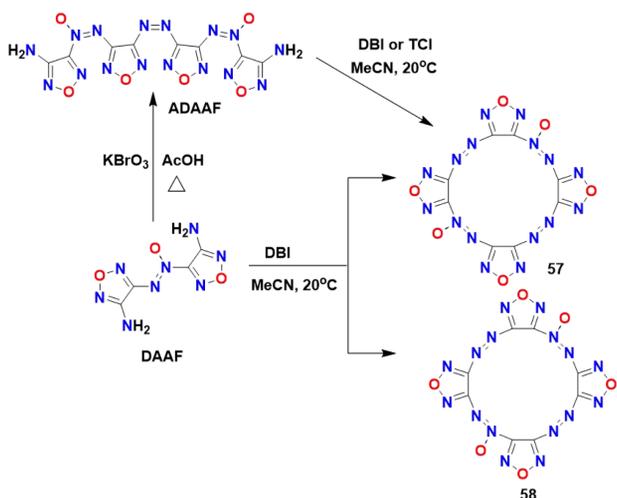
2.5.1.1 偶氮桥连呔咱大环

1996年,Eman等^[85]利用 $Pb(OAc)_4$ 作为氧化偶联剂,以DAAzF和DAF为原料,适当改变反应条件,合成了一系列不同环数的偶氮桥连呔咱大环(3-8元环),如Scheme 17所示。



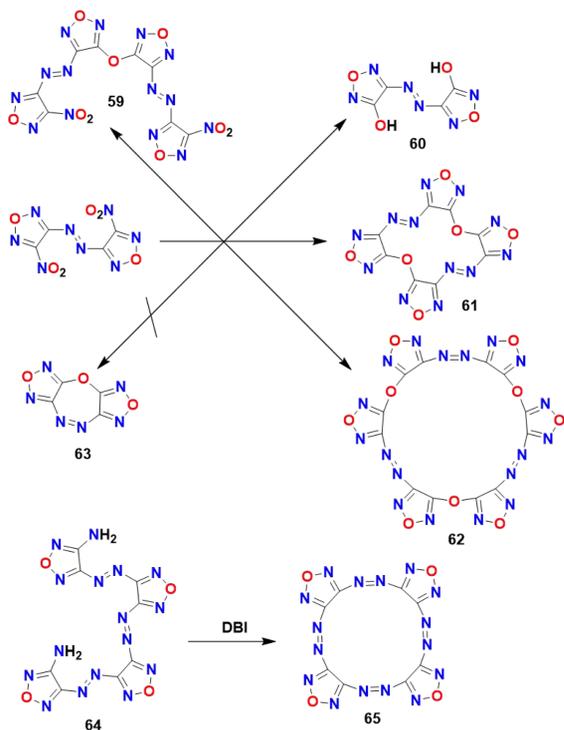
Scheme 17 Synthesis of compound 56^[85]

Eman等^[86-87]利用二溴异氰尿酸酯(DBI)处理DAAF发现可以一步获得两种同分异构体的四元偶氮呔咱大环,其中两个配位氧距离较近的化合物57是主产物,如Scheme 18所示。化合物57也可以由DAAF经过ADAAF分步偶氮桥连得到,第一步利用次溴酸钾进行偶氮桥连,第二步除了使用DBI外,还可以使用TCI进行偶氮桥连成环。



Scheme 18 Synthesis of compound 57^[85-86]

Sheremetev 等^[88-89]利用系列的弱碱 (Li_2CO_3 , Na_2CO_3 , K_2CO_3 , CsCO_3 , NaOAc , KOAc , NaF or KF) 处理 4,4-二硝基偶氮呋咱, 能得到化合物 59-62 的混合物 (Scheme 19)。当用 Na_2CO_3 处理时, 化合物 59-62 的产率分别为 12%, 6%, 23%, 19%, 而分子内偶联的化合物 63 没有被检测到。有意思的是, 当向反应溶剂乙腈溶剂中加入 2%~5% 的水时, 化合物 60 的产率可提高至 87%。作者使用常用氧化偶联剂 DBI 处理化合物 64 时, 也能成功得到四元偶氮呋咱大环化合物 65。



Scheme 19 Synthesis of compounds 59-62 and 65^[88-89]

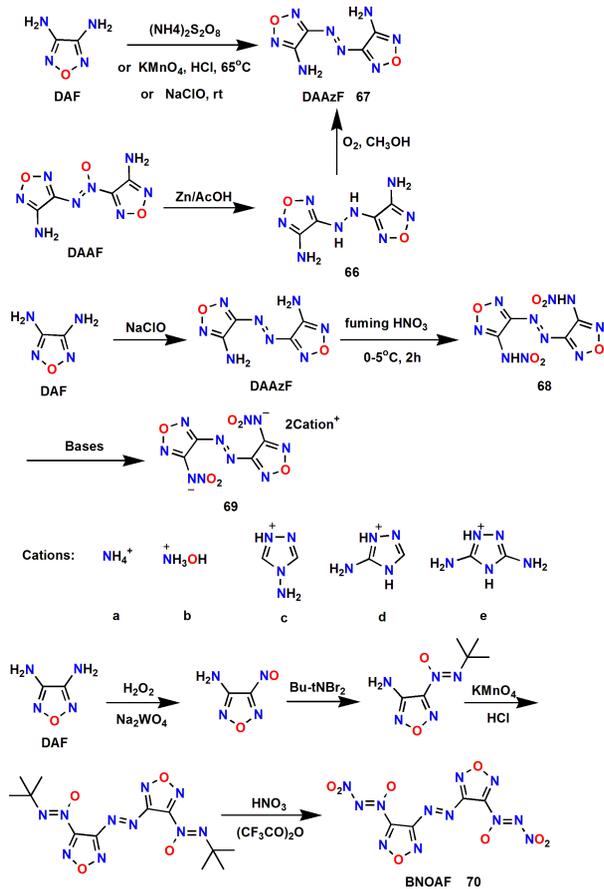
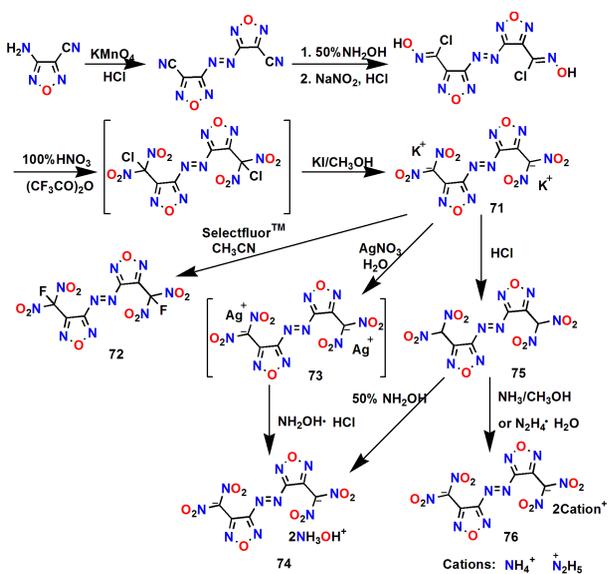
2.5.1.2 偶氮呋咱链

自从 1968 年, 美国的 Los Alamos 国家实验室第一次报道了化合物 3,4-二氨基呋咱 DAF 以后, 关于它的衍生化一直是含能工作者的研究热点^[90]。Chavez 等^[91]利用不同的氧化偶联剂处理 DAF, 得到了 DAAzF, 化合物 67, (Scheme 20)。除了这种方法, 还可以从 DAAF 出发, 先利用金属 Zn 的还原经由化合物 66, 再利用氧气氧化两步法, 也成功得到了 DAAzF。张嘉恒等^[92-94]在利用 DAF 氧化偶联得到 DAAzF 的基础上, 利用发烟硝酸进行硝化, 得到硝胺化合物 68, 并在一系列碱的作用下, 得到了相应的盐。其中化合物 68 的密度达 $1.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 并拥有优异的爆轰性能 ($D=9517 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=41.1 \text{ GPa}$), 但其热稳定性 ($T_d=100 \text{ }^\circ\text{C}$) 和机械感度 ($\text{IS}=2 \text{ J}$, $\text{FS}=10 \text{ N}$) 较差。在所有盐中, 化合物 69b 的爆轰性能 ($D=9328 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=39.8 \text{ GPa}$) 较母体化合物 68 没有发生较大的变化, 而稳定性有了明显地提高 ($T_d=177 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{IS}=12 \text{ J}$, $\text{FS}=120 \text{ N}$), 因此化合物 69b 具有较大的实际应用前景。2013 年, 李慧等^[95]借鉴了 Churakov 等^[96-97]制备硝基氧化偶氮的方法, 对 DAAzF 上剩余的两个氨基进行含能官能团化, 得到了爆轰性能 ($D=9467 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=44.08 \text{ GPa}$) 更好的目标产物 BNOAF, 化合物 70。具体的合成步骤如 Scheme 20 所示, 首先利用 Na_2WO_4 催化 H_2O_2 氧化 DAF 上的一个氨基变为亚硝基, 接着利用 $t\text{-BuNBr}_2$ 对亚硝基进行氧化偶氮官能团化, 再利用酸性条件下的 KMnO_4 进行氧化偶联, 最后再在 $\text{HNO}_3/(\text{CF}_3\text{CO})_2\text{O}$ 的条件下硝化, 得到最终目标化合物 70。

2016 年, 汤永兴等^[98-99]同样为了提高 DAAzF 的爆轰性能, 对它的两个氨基进行含能化转变为偕二硝基, 得到了一系列性能较好的含能化合物 (Scheme 21)。其中, 化合物 71 具有较好的热稳定性 ($T_d=229 \text{ }^\circ\text{C}$), 良好的爆轰性能 ($D=8138 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.1 \text{ GPa}$), 但对外界刺激比较敏感 ($\text{IS}=2 \text{ J}$, $\text{FS}=20 \text{ N}$)。

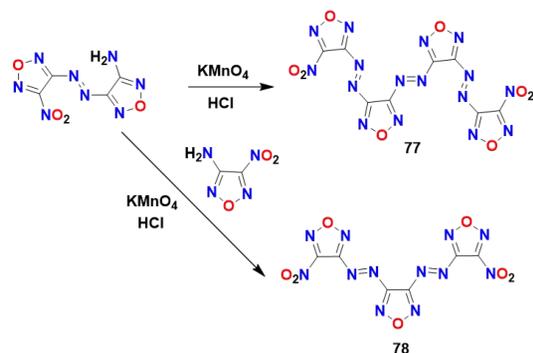
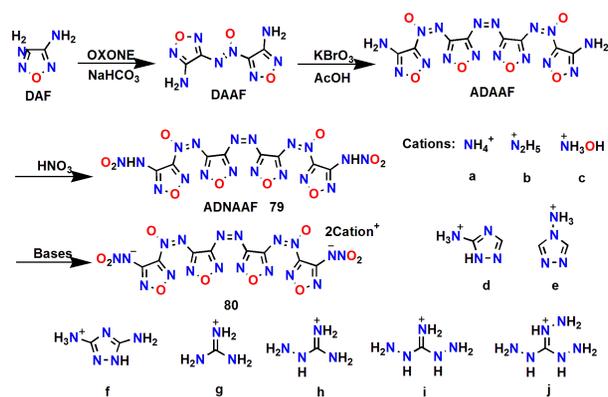
以上是偶氮呋咱 ($n=2$) 的相关报道, 而早在 20 世纪, 就已经有偶氮桥连的呋咱长链 ($n>2$) 的相关报道, 如 1994 年, Kulagina 等^[100]利用酸性条件下 KMnO_4 氧化偶联合成了四元硝基呋咱长链, 化合物 77, 如 Scheme 22 所示; 1998 年, Sheremetev 等^[101]则采用相同的条件合成了偶氮桥连的三元硝基呋咱长链, 化合物 78。

在对偶氮桥连呋咱长链的研究过程中, 化合物 ADNAAF 的合成一直是研究的热点^[87,102-103]。2016 年, Shreeve 等^[104]在合成化合物 ADNAAF 的基础上, 进一步将其拓展衍生化得到了一系列的盐, 如 Scheme 23 所示。

Scheme 20 Synthesis of compounds 67-70^[90-97]Scheme 21 Synthesis of compounds 71-76^[98-99]

其中化合物 **79** ($D=9541 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=40.5 \text{ GPa}$) 和化合物 **80c** ($D=9256 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=38.0 \text{ GPa}$) 的爆轰性能明显优于 RDX ($D=8724 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=35.2 \text{ GPa}$), 比肩于 HMX ($D=9059 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=39.2 \text{ GPa}$)。更重要的是, 得到的

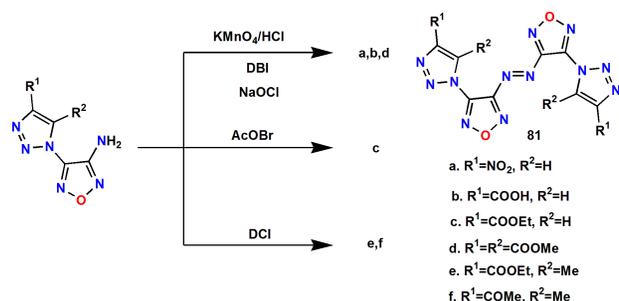
大多数含能盐均具有较好的机械感度, 最好的达到了 14 J 和 120 N。

Scheme 22 Synthesis of compounds 77 and 78^[100-101]Scheme 23 Synthesis of compound 79 and its salts 80^[104]

2.5.1.3 偶氮咪唑与其它杂环组合

咪唑作为一个具有良好性能的含能骨架, 也能与其他杂环进行组合, 再通过 C—NH₂ 氧化偶联的方式得到一系列具有较好性能的含能材料。

2005年, Batog等^[105]报道了咪唑与1,2,3-三唑组合并通过偶氮桥连进行衍生化, 以6种结构类似的化合物为底物进行了氧化方法的探索, 如 Scheme 24 所示。其中化合物 **81a**, 化合物 **81b** 和化合物 **81d** 三种产物在 KMnO₄/HCl、DBI 和 NaOCl 三种氧化条件下均能获得, 化合物 **81c** 只能在 AcOBr 的氧化条件下才能得到, 而化合物 **81e** 和化合物 **81f** 则只能通过 DCI 氧化偶联得到。

Scheme 24 Synthesis of compound 81^[105]

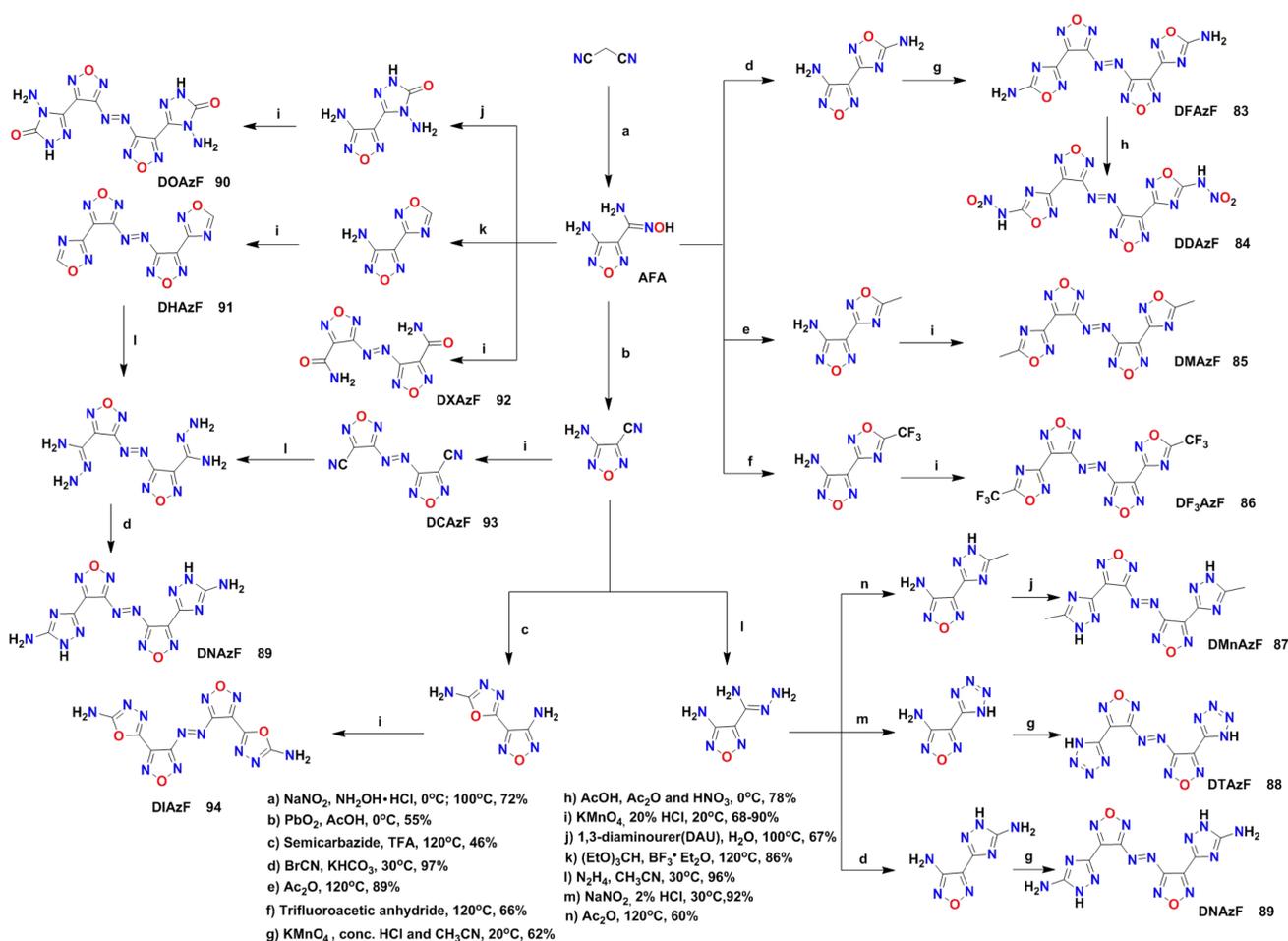
2011年, Leonard等^[106]则首次报道了呋咱与四唑组合后再发生偶氮桥连反应, 得到了化合物 **82** (Scheme 25), 该反应使用的是常规氧化偶联剂 KMnO_4/HCl , 但在该文章中作者并没有研究目标化合物 **82** 的物理化学性能。

2016年, 中国工程物理研究院^[107]报道了一系列偶氮呋咱与1,2,4-噁二唑、1,3,4-噁二唑、1,2,4-三



Scheme 25 Synthesis of compound **82**^[106]

唑、四唑的组合化合物 **83-94**, 如 Scheme 26 所示。作者对这些化合物的性能进行了全面的表征, 发现均具有较好的性能, 其中化合物 **84** (DDAzF) 的性能尤为突出, 其拥有非常高的密度 ($2.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 和优异的热稳定性 ($T_d=317 \text{ }^\circ\text{C}$), 并具有非常好的爆轰性能 ($D=10114 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=46.1 \text{ GPa}$), 以及较好的撞击感度和摩擦感度 ($\text{IS}=6 \text{ J}$, $\text{FS}=80 \text{ N}$)。但作者并没有对这些化合物开展相应的晶体工程研究工作, 缺乏更多的晶体数据及分析来阐明其高能低感的原因, 才能更好地为后续设计并合成新型先进含能材料提供相应的指导。

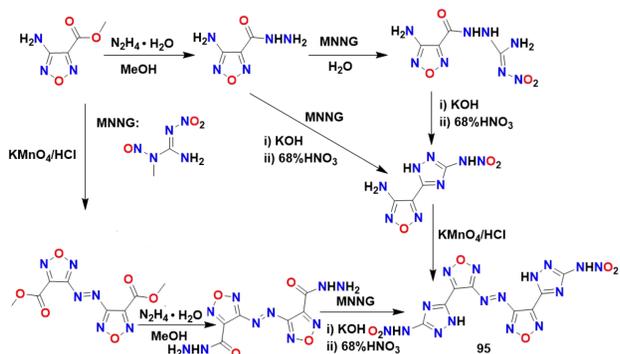


Scheme 26 Synthesis of compounds **83-94**^[107]

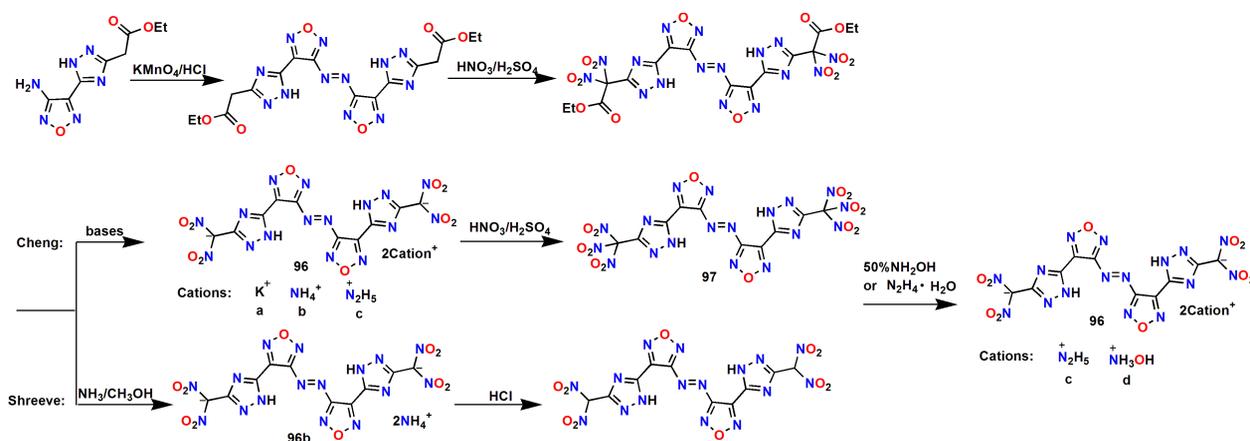
化合物 **89** 是偶氮呋咱和1,2,4-三唑组合的产物, 而其上面还含有两个氨基(两个位点), 因此具有进一步提升性能的空间。2016年, Shreeve等^[108]提出了两种不同路径(a.先偶氮桥连,再氧化;b.先氧化,再偶氮桥连)合成化合物 **95** 的方法, 如 Scheme 27 所示。该目标化合物具有较高的密度 ($1.873 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 较好的爆轰性

能 ($D=8973 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=34.9 \text{ GPa}$) 和机械感度 ($\text{IS}=28 \text{ J}$, $\text{FS}=280 \text{ N}$) 及良好的热稳定性 ($T_d=174.3 \text{ }^\circ\text{C}$)。

2019年, 程广斌等^[109]和 Shreeve等^[110]几乎同时报道了偶氮呋咱和偕二硝基-1,2,4-三唑组合的含能化合物。他们采用的合成路线大致相同, 不同的是, 程广斌课题组最终还得到了硝仿化合物 **97**, 而 Shreeve

Scheme 27 Synthesis of compound 95^[108]

课题组则得到了分子型的偕二硝基化合物 **98** 及其铵盐 **96d**, 具体合成步骤见 Scheme 28。比较发现, 化

Scheme 28 Synthesis of compounds 96-98^[109-110]

2.6 1,2,4-噁二唑的氧化偶联反应

1,2,4-噁二唑作为呋咱的一种同分异构体, 由于其生成焓远低于呋咱^[111], 先前很少有将它作为含能材料母体单元进行研究报道。直到 2012 年, 陈甫雪等^[112]首次报道了以 1,2,4-噁二唑为母体环的一系列含能化合物, 其中 3-硝基-5-硝氨基 1,2,4-噁二唑的晶体密度达 $1.883 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速达 $D=9095 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 理论爆压达 $p=37.68 \text{ GPa}$, 同时具有与 TNT 相当的撞击感度 $IS=15 \text{ J}$, 是一种新型高能低感含能材料。从此, 1,2,4-噁二唑类含能材料逐渐受到含能工作者的关注并迅速发展, 其中不乏利用偶氮进行桥连的 1,2,4-噁二唑类含能化合物的报道。

Shreeve 等^[113-115]报道了许多关于偶氮 1,2,4-噁二唑类化合物相关的研究。具体的合成路线如 Scheme 29 所示, 均采用 KMnO_4/HCl 条件进行氧化偶联, 最终得到了化合物 **100**、化合物 **102**、化合物 **107** 及其相应的一系列盐。其中对 5,5'-二氨基-3,3'-偶

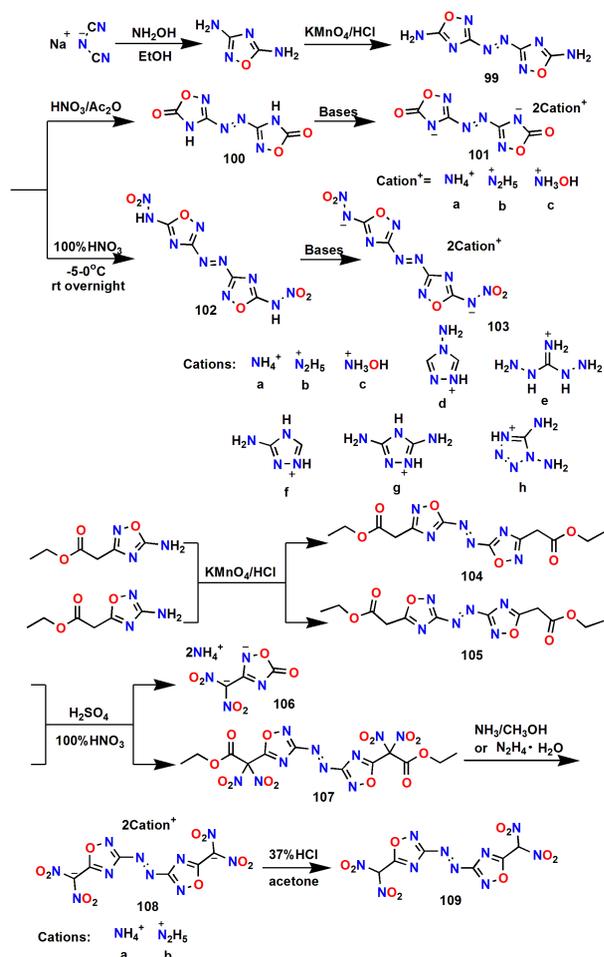
合物 **97** 的性能最佳, 密度达 $1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速达 $9354 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压达 39.2 GPa , 撞击感度 $IS=4.9 \text{ J}$, 摩擦感度 $FS=160 \text{ N}$, 但热稳定性一般 ($T_d=144 \text{ }^\circ\text{C}$)。

呋咱由于 *N* 位上不能连接氨基, 因此只存在 *C*-偶氮桥连, 可用的氧化偶联剂较多, 有 KMnO_4 、DBI、TCl、 NaClO 、 $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_4$ 、 KBrO_3 等。由于呋咱环优异的性能, 含能工作者在这方面的偶氮桥连研究十分广泛, 得到的化合物种类繁多, 这对其他骨架的氧化偶联具有重要的借鉴意义, 同时也发展了氨基进一步含能官能团化的方法(硝基、硝氨基、硝基氧化偶氮基), 尤其是含氨基化合物转化为性能优异硝基氧化偶氮类化合物的方法对未来设计并合成新型先进含能材料具有一定的参考价值。

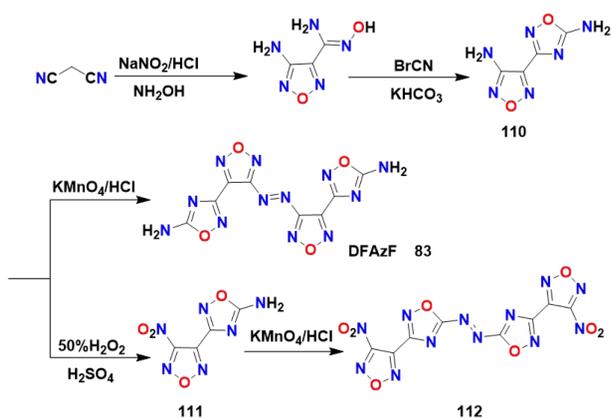
氮-1,2,4-噁二唑采用不同的硝化条件可得到不同的产物化合物 **100** 和化合物 **102**。在对类似结构的化合物 **104** 和化合物 **105** 均采用硝硫混酸硝化时, 发现化合物 **104** 中的偶氮键被破坏, 得到的是铵盐 **106**, 而化合物 **105** 则按照预期的设想, 成功得到了偕二硝基衍生物 **107** 及其盐。作者对合成的这些化合物的性能进行了全面的表征, 其中化合物 **99** 具有非常好的热稳定性 ($T_d=355 \text{ }^\circ\text{C}$), 较好的爆轰性能 ($D=7980 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=23.4 \text{ GPa}$), 并对撞击不感度 ($IS>40 \text{ J}$), 是一种极具竞争力的耐热炸药候选物; 化合物 **103c** 具有优异的爆轰性能 ($D=9243 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=39.2 \text{ GPa}$) 和良好的热稳定性 ($T_d=169 \text{ }^\circ\text{C}$) 及机械感度 ($IS=10 \text{ J}$, $FS=160 \text{ N}$)。

如 Scheme 30 所示, 化合物 **110** 具有两个不同活性的氨基, 而呋咱环上的氨基活性高于 1,2,4-噁二唑环上的氨基, 因此如果直接用 KMnO_4/HCl 条件进行氧化偶联, 得到的是化合物 **83**。陆明等^[116]采取先将活泼氨基(呋咱环上)氧化成硝基的策略, 再利用 KMnO_4/HCl

条件进行氧化偶联得到了化合物 **112**。该化合物的理论密度达 $1.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆速达 $9240 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压达 37.5 GPa , 撞击感度为 18 J , 摩擦感度为 220 N , 分解温度为 $256 \text{ }^\circ\text{C}$, 综合性能优于 HMX, 是一种有着潜在应用前景的高能低感炸药。



Scheme 29 Synthesis of azo 1,2,4-oxadiazole compounds^[113–115]



Scheme 30 Synthesis of compound **112**^[116]

关于偶氮 1,2,4-噁二唑类化合物的研究相对还比较少, 只有 C—NH₂ 氧化偶联的报道, 主要在 KMnO_4 酸性条件下进行, 其中不乏有性能较好的化合物 (特别是优异的热稳定性), 因此, 在未来这方面的研究具有非常大的发展空间。

2.7 1,3,4-噁二唑的氧化偶联反应

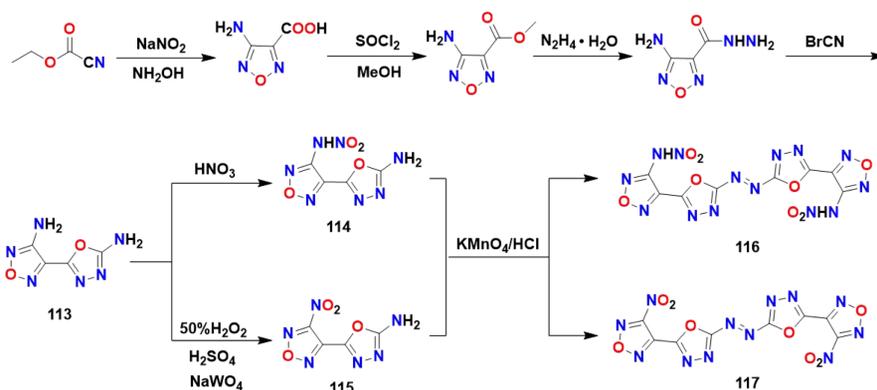
1,3,4-噁二唑与同为呋咱同分异构体的 1,2,4-噁二唑相比, 生成焓更低, 且 1,3,4-噁二唑的 2,5 位很不活泼 (如氨基很难氧化成硝基), 难以引入一些高能基团, 因此关于 1,3,4-噁二唑类化合物的研究更少。

2019 年, 陆明等^[117] 报道了以偶氮 1,3,4-噁二唑为核心骨架, 结合有两个硝基呋咱或硝基呋咱的化合物 **116** 和化合物 **117** (Scheme 31)。同样由于化合物 **113** 上两个氨基活性存在差异, 为了获得偶氮 1,3,4-噁二唑核心骨架, 作者先将较活泼氨基 (呋咱环上) 官能团化 (转化为硝基或硝基), 最后利用 KMnO_4/HCl 条件进行氧化偶联得到目标化合物。目标化合物 **116** 和化合物 **117** 均具有优异的热稳定性 ($T_d=248 \text{ }^\circ\text{C}$, $278 \text{ }^\circ\text{C}$), 其中化合物 **117** 表现出来的热稳定性不仅是 1,3,4-噁二唑类化合物中最好的, 也是含硝基呋咱结构化合物中最好的。关于化合物 **117** 的其它性能, 爆速达 $8800 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压达 35.1 GPa , 撞击感度为 15 J , 摩擦感度为 220 N 。

2.8 1,3,5-三嗪的氧化偶联反应

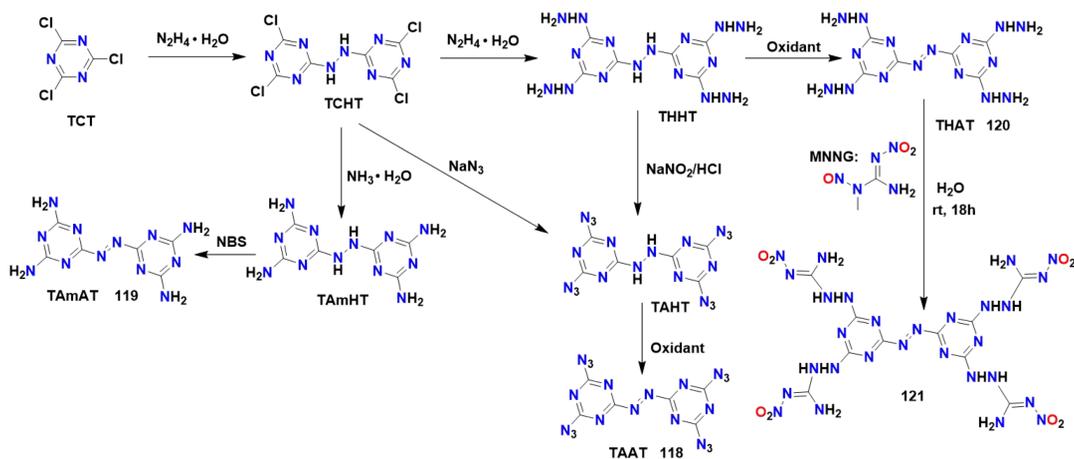
1,3,5-三嗪是一种具有较好性能的含能骨架, 而对 1,3,5-三嗪进行偶氮桥连, 既可以对其性能进行调节, 又能增加修饰位点, 从而丰富其衍生物的种类。

三嗪环上氨基的氧化偶联与唑类有着明显的区别, 它需要通过两步反应才能完成。1976 年, Loew 等^[118] 报道了利用氯气和溴氧化联氨中间体合成三种偶氮三嗪 (4,4'-二氯-6,6'-二异丙胺偶氮-1,3,5-三嗪, 4,4',6,6'-四(二甲氨基)偶氮-1,3,5-三嗪和 4,4',6,6'-四氯偶氮-1,3,5-三嗪)。2004 年, Huynh 等^[119–120] 首次将偶氮三嗪应用在含能领域, 合成了具有极高生成热的含能化合物 4,4',6,6'-四叠氮偶氮-1,3,5-三嗪 (TAAT, 化合物 **118**), 如 Scheme 32 所示。具体是以三氯三嗪 (TCT) 为原料, 在水合肼的作用下先得到四氯联氨三嗪 (TCHT) 中间体, 再通过进一步的肼解反应得到四胍基联氨三嗪 (THHT), 接着经过重氮化反应引入四个叠氮基得到四叠氮基联氨三嗪 (TAHT), 最后利用氯气氧化联氨得到四叠氮基偶氮三嗪 (TAAT, 化合物 **118**)。之后, 李小童等^[26,31] 对

Scheme 31 Synthesis of compounds 116 and 117^[117]

合成路线进行了改进,缩短了反应步骤,从TCHT直接与叠氮化钠反应得到THAT,进而利用NBS氧化联氨得到(TAAT,化合物118)。2008年,Koppes等^[121]则在TCHT的基础上,先氨基取代,再脱氢氧化,最终得到了4,4',6,6'-四氨基偶氮-1,3,5-三嗪(TAmAT,化合物119)。2011年,李玉川等^[122]对联氨的氧化条件进行了深入地研究,最终确认卤素单质(Cl₂, Br₂)、

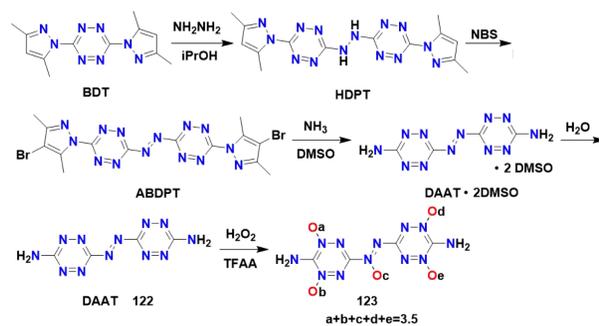
N-溴代丁二酰亚胺(NBS)、N-氯代丁二酰亚胺(NCS)、三氯异氰尿酸(TCI)、二氯异氰尿酸(DCI)、二氯异氰尿酸钠(SDCI)、二溴异氰尿酸钠(SDBI)和次氯酸钠(NaClO)等氧化剂均可以用来氧化联氨三嗪得到偶氮三嗪。2014年,张庆华等^[123]在THHT的基础上,先氧化联氨得到了THAT,再与MNNG反应对原有胍基基团衍生化得到了化合物121。

Scheme 32 Synthesis of azo 1,3,5-triazine compounds^[26,31,119-123]

2.9 1,2,4,5-四嗪的氧化偶联反应

高的氮含量通常会导致高的生成热,而低的碳、氢含量又会增加氧平衡。因此,具有这样结构特点的偶氮桥连1,2,4,5-四嗪类化合物应该是具有应用前景的含能材料的有力竞争者。

1971年,俄罗斯化学家Ershov等^[124]第一次报道了化合物122(DAAT)的合成。之后,1990年,Kovalev等^[125]又对它进行了详细的报道,如Scheme 33所示。到了21世纪初,Chavez等^[91,126-127]又进一步对它的物理化学性能进行了全面地表征与分析,发现该化合物的密度达1.84 g·cm⁻³,是迄今为止已知的C、H、N含能化合物中密度最高的,其还具有较好的热稳定性

Scheme 33 Synthesis of compounds 122 and 123^[125,128]

($T_d=252\text{ }^\circ\text{C}$)及机械感度($IS=20\text{ J}$, $FS=324\text{ N}$)。同时我们注意到,到目前为止,对于四嗪联氨脱氢氧化形成偶氮键的氧化剂有报道的仅有NBS。2004年,Chavez等^[128]

又在化合物 **122** 的基础上进行了进一步的氧化得到了混合物 **123**, 该混合物的密度 ($1.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 较化合物 **122** 有所提高, 此外, 该混合物的燃烧速度极快, 对压力的依赖性低, 这两个特性使其在高性能推进剂方面具有极大的应用前景。

3 总结与展望

本文综述了近二十年来偶氮桥连富氮杂环含能化合物的主要合成步骤及基本性能, 分析比较了这类含能化合物的理化性能和爆轰性能, 并且总结归纳了各类富氮杂环含能化合物的氧化偶联方法。偶氮桥连富氮杂环含能化合物均具有较高的密度 (绝大多数高于 $1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 均表现出较好的爆轰性能 (D : $7600\sim 10233 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, p : $23.4\sim 48.6 \text{ GPa}$), 而热稳定性之间存在较大的差异 (T_d : $80\sim 355 \text{ }^\circ\text{C}$)。此外, 主要还得到了以下结论: (1) 富氮杂环含能化合物的氧化偶联方法: 对于唑类底物, C-偶氮桥连主要使用 KMnO_4 作为氧化偶联剂, 根据原料化合物取代基的不同, 选择在酸性或碱性条件下进行反应; N-偶氮桥连一般使用 SDCI 或 $t\text{-BuOCl}$ 作为氧化偶联试剂。对于噁类, 难以实现一步氧化偶联, 往往需要先得到联氨中间体, 再进一步利用 NBS 或 N_2O_4 脱氢氧化得到相应的偶氮化合物。需要格外注意的是, 当使用含卤氧化剂进行氧化偶联时, 使用过量氧化剂或反应温度过高可能会影响反应产率和导致卤代副反应的发生。(2) 偶氮桥连策略也是获得三元以上杂环, 特别是具有大环结构单元 (如偶氮桥连咪唑大环) 等含能化合物的重要手段。不仅如此, 不同骨架组合再进行偶氮桥连可以得到更多优异性能的新型含能材料骨架, 大大丰富了含能骨架的种类。(3) 在众多偶氮桥连富氮杂环含能化合物中, 硝胺或硝胺的羟胺盐化合物性能相对更为出色, 如化合物 **35b** (ρ : $1.99 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, D : $10233 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, p : 48.6 GPa , T_d : $185 \text{ }^\circ\text{C}$) 和化合物 **84** (ρ : $2.12 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, D : $10114 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, p : 46.1 GPa , T_d : $317 \text{ }^\circ\text{C}$)。

总体而言, 偶氮桥连富氮杂环中的 $-\text{C}-\text{N}=\text{N}-\text{C}-$ 或 $-\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}-$ 结构带来了高生成热, 进而表现出较好的爆轰性能, 且与传统含能材料相比, 它们对环境的潜在影响更小。此外, 经由实验测定和理论计算确认, 偶氮键有助于提升含能化合物的爆轰速度、压力和密度^[129]。因此这类含能化合物在炸药、推进剂和烟火剂等领域均具有非常大的发展空间和潜力。另外, 偶氮类化合物通常还具有光致变色特性, 利用这种性质, 在未来或许能研究出先进的光控开关含能材料, 这

将是极具前景的研究方向。综上相信未来偶氮高能材料的分子合成仍然是含能领域研究的焦点, 当然也需要先进的材料设计理念和实验合成策略相结合, 将在探寻高能低感的新一代含能材料中发挥更重要的作用。

参考文献:

- [1] Joo Y H, Shreeve J M. Nitromino-tetrazolates and oxynitromino-tetrazolates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 15081-15090.
- [2] He C, Zhang J, Parrish D A, et al. 4-Chloro-3, 5-dinitropyrazole: a precursor for promising insensitive energetic compounds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(8): 2863-2868.
- [3] Liu W, Lin Q, Yang Y, et al. Energetic salts based on an oxygen-containing cation: 2, 4-diamino-1, 3, 5-triazine-6-one [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2014, 9: 479-486.
- [4] Dippold A, Klapötke T M. A study of dinitro-bis-1, 2, 4-triazole-1, 1'-diol and derivatives-design of high performance insensitive energetic materials by the introduction of N-oxides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9931-9938.
- [5] Zhang J, Mitchell L A, Parrish D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10532-10535.
- [6] He C, Shreeve J M. Potassium 4, 5-bis (dinitromethyl) furroxanate: A green primary explosive with a positive oxygen balance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(2): 772-775.
- [7] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. Potassium 1, 1'-dinitramino-5, 5'-bistetrazolate: A primary explosive with fast detonation and high initiation power [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(31): 8172-8175.
- [8] Jadhav H S, Dhavale D D, Krishnamurthy V N. Synthesis and characterization on nitrogen rich organic energetic compounds [J]. *Theory and Practice of Energetic Materials*, 2001, 4: 493-504.
- [9] 赵秀秀. 硝基唑类含能化合物的合成与反应性研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
- [10] ZHAO Xiu-Xiu. Synthesis and reactivity of nitroazoles energetic compounds[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [10] Tang Y, H C, Imler G H, et al. Ring closure of polynitroazoles via an N, N'-alkylene bridge: Towards high thermally stable energetic compounds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8382-8387.
- [11] Tang Y, H C, Imler G H, et al. Energetic derivatives of 4, 4', 5, 5'-tetranitro-2H, 2'H-3, 3'-bipyrazole (TNBP): Synthesis, characterization and promising properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(12): 5136-5142.
- [12] Liu Y, H C, Tang Y, et al. A symmetric nitrogen-rich energetic materials resulting from the combination of tetrazolyl, dinitromethyl and (1, 2, 4-oxadiazol-5-yl) nitroamino groups with furroxan [J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47(46): 16558-16566.
- [13] Tang Y, Liu Y, Imler G H, et al. Green synthetic approach for high-performance energetic nitramino azoles [J]. *Organic Let-*

- ters, 2019, 21(8): 2610–2614.
- [14] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377–7436.
- [15] Chernyshev V M, Chernysheva A V, Taranushich V A. Optimization of the synthesis of 5-amino-1,2,4-triazol-3-ylacetic acid and bis(5-amino-1,2,4-triazol-3-yl) methane [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82(2): 276–281.
- [16] Fischer D, Gottfried J L, Klapötke T M, et al. Synthesis and investigation of advanced energetic materials based on bispyrazolymethanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(52): 16132–16135.
- [17] Yin P, Zhang J, Parrish D A, et al. Energetic *N*, *N'*-ethylene-bridged bis(nitropyrazoles): diversified functionalities and properties[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(50): 16529–16536.
- [18] Yin P, Parrish D A, Shreeve J M. Bis(nitroamino-1,2,4-triazolates): *N*-bridging strategy toward insensitive energetic materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(47): 12889–12892.
- [19] Klapötke T M, Penger A, Pflüger C, et al. Advanced open-chain nitramines as energetic materials: Heterocyclic-substituted 1,3-dichloro-2-nitrazapropane [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 26: 4667–4678.
- [20] Zhang J, H C, Parrish D A, et al. Nitramines with varying sensitivities: functionalized dipyrazolyl-*N*-nitromethanamines as energetic materials[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2013, 19(27): 8929–8936.
- [21] Li Y, Qi C, Li S, et al. 1,1'-Azobis-1,2,3-triazole: A high-nitrogen compound with stable N_8 structure and photochromism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12172–12173.
- [22] Zhang J, Shreeve J M. 3,3'-Dintroamino-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.
- [23] Klapötke T M, Schmid P C, Stierstorfer J. Crystal structures of furazanes [J]. *Crystals*, 2015, 5(4): 418–432.
- [24] Dong L, He L, Liu H, et al. Nitrogen-rich energetic ionic liquids based on the *N,N*-bis(1*H*-triazol-5-yl)amine anion-syntheses, structures, and properties[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 28: 5009–5019.
- [25] Bian C, Wang K, Liang L, et al. Nitrogen-rich energetic salts of bis-heterocycle-substituted 1,2,3-triazole(HTANFT)[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 35: 6022–6030.
- [26] Li X, Li S, Pang S, et al. A new efficient route for the synthesis of 4,4',6,6'-tetra-(azido)azo-1,3,5-triazine [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18(9): 1037–1039.
- [27] Fischer D, Klapötke T M, Piercey D G, et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1*N*-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2013, 19(14): 4602–4613.
- [28] Li H, Zhao F, Wang B, et al. A new family of energetic salts based on oxybridged bis(dinitromethyl) furazan: Syntheses, characterization and properties [J]. *RSC Advances*, 2015, 5(27): 21422–21429.
- [29] Zhai L, Wang B. A new synthetic route for 3,3'-bis(fluorodinitromethyl)difurazanyl ether (FOF-13) and its energetic properties[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(1): 92–102.
- [30] Joo Y, Shreeve J M. NitroImIno-tetrazolates and Oxy-nitroImIno-tetrazolates[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 15081–15090.
- [31] 李小童. 偶氮双杂环高氮含能化合物的合成与量子化学研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
LI Xiao-Tong. Synthesis and quantum chemistry study of azobiheterocyclic high nitrogen energetic compounds[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.
- [32] 李生华. 偶氮双三唑及其衍生物的合成、结构及其性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
LI Sheng-Hua. Synthesis, structure and properties of azobistriazole and its derivatives[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.
- [33] Yin P, Parrish D A, Shreeve J M. *N*-diazo-bridged nitroazoles: Catenated nitrogen-atom chains compatible with nitro functionalities [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(22): 6707–6712.
- [34] Yin P, Zhang Q, Shreeve J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: Versatile *N*-functionalization strategies for *N*-heterocyclic frameworks in high energy density materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 4–16.
- [35] Chavez D E, Bottaro J C, Petrie M, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic 1,2,3,4-tetrazine ring system [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(55): 12973–12975.
- [36] Tang Y, Kumar D, Shreeve J M. Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(39): 13684–13687.
- [37] Tang Y, He C, Yin P, et al. Energetic functionalized azido/nitro imidazole fused 1,2,3,4-tetrazine[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2018, 19: 2273–2276.
- [38] Zhang Y, Parrish D A, Shreeve J M. Derivatives of 5-nitro-1,2,3-2*H*-triazole-high performance energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(3): 585–593.
- [39] Godovikova T I, Vozchikova S A, Ignat'eva E L, et al. Reactions of 2,4-disubstituted 5-nitro-1,2,3-triazole 1-oxides. Part 2. Oxidation of 2-substituted 4-amino(alkylamino)-5-nitro-1,2,3-triazole 1-oxides [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1999, 35(10): 1356–1362.
- [40] Godovikova T I, Vozchikova S A, Ignat'eva E L, et al. Reactions of 2,4-disubstituted 5-nitro-1,2,3-triazole 1-oxides. Part 3. Desitructive nitration of nitro-substituted 2-acetyl-triazole oxides and azotriazole oxides[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2003, 39(4): 548–551.
- [41] Izsák D, Klapötke T M, Pflüger C. Energetic derivatives of 5-(5-amino-2*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-1*H*-tetrazole [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(39): 17054–17063.
- [42] Izsák D, Klapötke T M, Lutter F H, et al. Tailoring the energetic properties of 5-(5-amino-1,2,3-triazol-4-yl) tetrazole and its derivatives by salt formation: From sensitive primary to insensitive secondary explosives[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 11: 1720–1729.
- [43] 李玉川. 富氮含能化合物的合成研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2009.
LI Yu-Chuan. Synthesis of nitrogen-rich energetic compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2009.

- [44] Zhang Q, Shreeve J M. Growing catenated nitrogen atom chains [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(34): 8792–8794.
- [45] Naud D L, Hiskey M A, Harry H H. Synthesis and explosive properties of 5, 5'-dinitro-3, 3'-1H-1, 2, 4-triazole [J]. *Energetic Materials*, 2003, 1(21): 57–62.
- [46] Kofman T P, Namestnikov V I. Synthesis of 3-azido-5-amino-1, 2, 4-triazole [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, 39(4): 579–584.
- [47] Lei C, Yang H, Xiong H, et al. The unique synthesis of a green metal-free primary explosive: 3, 3'-azo-5, 5'-diazido-1, 2, 4-triazole [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(3): 416–421.
- [48] 朱朝阳, 曹一林, 孙忠祥, 等. 5, 5'-二硝基-3, 3'-偶氮基-1H-1, 2, 4-三唑 (DNAT) 的合成和性能研究 [J]. *固体火箭技术*, 2008, 031(5): 501–503, 520.
ZHU Chao-Yang, CHAO Yi-Lin, SUN Zhong-Xiang, et al. Investigation on synthesis and properties of 5, 5'-dinitro-3, 3'-azo-1-hydro-1, 2, 4-triazole (DNAT) [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2008, 031(5): 501–503, 520.
- [49] 贾思媛, 王锡杰, 王伯周, 等. 3, 3'-二硝基-5, 5'-偶氮-1H-1, 2, 4-三唑的合成与晶体结构 [J]. *火炸药学报*, 2009, 32(1): 25–28.
JIA Si-Yuan, WANG Xi-Jie, Wang Bo-Zhou, et al. Synthesis and crystal structure of 3, 3'-dinitro-5, 5'-azo-1H-1, 2, 4-triazole (DNAT) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 25–28.
- [50] Chavez D E, Tappan B C, Mason B A. Synthesis and energetic properties of bis-(triaminoguanidinium) 3, 3'-dinitro-5, 5'-azo-1, 2, 4-triazolate (TAGDNAT): A new high-nitrogen material [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2009, 34(6): 475–479.
- [51] Dippold A, Klapötke T M, Martin F A. Synthesis and characterization of bis (triaminoguanidinium) 5, 5'-dinitrimino-3, 3'-azo-1H-1, 2, 4-triazolate: A novel insensitive energetic material [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2011, 637(9): 1181–1193.
- [52] Dippold A A, Klapötke T M. Synthesis and characterization of 3, 3'-bis (triaminomethyl)-5, 5'-azo-1H-1, 2, 4-triazole [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2011, 637(11): 1453–1457.
- [53] Thottempudi V, Gao H, Shreeve J M. Trinitromethyl-substituted 5-nitro- or 3-azo-1, 2, 4-triazoles: Synthesis, characterization, and energetic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(16): 6464–6471.
- [54] Thottempudi V, Shreeve J M. Synthesis and promising Properties of a new family of high-density energetic salts of 5-nitro-3-trinitromethyl-1H-1, 2, 4-triazole and 5, 5'-bis (trinitromethyl)-3, 3'-azo-1H-1, 2, 4-triazole [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(49): 19982–19992.
- [55] Hu L, Yin P, Zhao G, et al. Conjugated energetic salts based on fused rings: Insensitive and highly dense materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(44): 15001–15007.
- [56] Liu Y, Zhao G, Tang Y, et al. Multipurpose [1, 2, 4] triazolo [4, 3-b][1, 2, 4, 5] tetrazine-based energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019, 7(13): 7875–7884.
- [57] Hu L, Yin P, Imler G H, et al. Fused rings with N-oxide and -NH₂: Good combination for high density and low sensitivity energetic materials [J]. *Chemical Communication*, 2019, 55(61): 8979–8982.
- [58] Li S, Pang S, Li X, et al. Synthesis of new tetrazene (N=N=N—N)-linked bi(1, 2, 4-triazole) [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2007, 18(10): 1176–1178.
- [59] Li S, Shi H, Sun C, et al. Synthesis and crystal structure of nitrogen-rich compound: 2, 5, 2'-triazido-1, 1'-azo-1, 3, 4-triazole [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2009, 39(1): 13–16.
- [60] Qi C, Li S, Li Y, et al. A novel stable high-nitrogen energetic material: 4, 4'-azobis(1, 2, 4-triazole) [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 21(9): 3221–3225.
- [61] Qi C, Li S, Li Y, et al. Synthesis and promising properties of a new family of high-nitrogen compounds: Polyazido- and poly-amino-substituted N, N'-azo-1, 2, 4-triazoles [J]. *Chemistry – A European Journal*, 2012, 18(51): 16562–16570.
- [62] 祁才. N, N'-偶氮唑多氮含能化合物的设计、合成与性质研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2012.
QI Cai. Design, synthesis and properties of N, N'-azo azole poly-nitrogen compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2012.
- [63] Tang Y, Shreeve J M. Nitroxy/azido-functionalized triazoles as potential energetic plasticizers [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2015, 21(19): 7285–7291.
- [64] Thiele J. Ueber azo- und hydrazoverbindungen des tetrazols [J]. *Just Lieb Ann Chemistry*, 1898, 303: 57–75.
- [65] Tremblay M. Spectres infrarouges de composés riches en azote [J]. *Canadian Journal of Chemistry*, 1965, 43(5): 1154–1157.
- [66] Reddy G O, Chatterjee A K. A thermal study of the salts of azo-tetrazole [J]. *Thermochimica Acta*, 1983, 66(1-3): 231–244.
- [67] Hammerl A, Klapötke T M, Nöth H, et al. [N₂H₅⁺]₂[N₄C=N=N—CN₄]²⁻: A new high-nitrogen high-energetic material [J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40(14): 3570–3575.
- [68] Sivabalan R, Talawar M B, Senthilkumar N, et al. Studies on azothtriazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants [J]. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 2004, 78(3): 781–792.
- [69] Ye C, Xiao J, Twamley B, et al. Energetic salts azotetrazolate, iminobis (5-tetrazolate) and 5, 5'-bis (tetrazolate) [J]. *Chemical Communication*, 2005, 21: 2750–2752.
- [70] Singh G, Pishikesh P, Frohlich R. Studies on energetic compounds. Part 45. Synthesis and crystal structure of disodium azotetrazole pentahydrate [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2005, 118(1-3): 75–78.
- [71] Hammerl A, Hiskey M A, Holl G, et al. Azidoformamidinium and guanidinium 5, 5'-azotetrazolate salts [J]. *Chemical Materials*, 2005, 17(14): 3784–3793.
- [72] Sivabalan R, Anniyappan M, Pawar S J, et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on triazole and tetrazole based high nitrogen content high energy materials [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2006, 137(2): 672–680.
- [73] Klapötke T M, Sabaté C M. 5, 5'-Hydrazinebistetrazole: An oxidation-stable nitrogen-rich compound and starting material for the synthesis of 5, 5'-azobistetrazolates [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2007, 633(15): 2671–2677.
- [74] Klapötke T M, Sabaté C M. Bisterazoles: Nitrogen-rich,

- high-performing, insensitive energetic compounds[J]. *Chemical Materials*, 2008, 20(11): 3629–3637.
- [75] Klapötke T M, Sabaté C M. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts: A new family of insensitive energetic materials[J]. *Chemical Materials*, 2008, 20(5): 1750–1763.
- [76] Gao H, Huang Y, Twamley B, et al. Energetic *N, N, N', N'*-tetraaminopiperazinium salts[J]. *Chem Sus Chem*, 2008, 1(3): 222–227.
- [77] Klapötke T M, Sabaté C M. New energetic compounds based on the nitrogen-rich 5,5'-azotetrazolate anion($[C_2N_{10}]^{2-}$)[J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(7): 1605–1617.
- [78] Warner K F, Granholm R H. Synthesis of insensitive 5,5'-azotetrazolate salts[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29(1): 1–6.
- [79] Steinhäuser G, Giester G, Leopold N, et al. Nitrogen-rich compounds of the lanthanoids: The 5,5'-azobis[1*H*-tetrazol-1-ides] of the light rare earths(Ce, Pr, Nd, Sm, Eu, Gd)[J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2009, 92(10): 2038–2051.
- [80] Klapötke T M, Piercy D G. 1,1'-Azobis(tetrazole): A highly energetic nitrogen-rich compound with a N_{10} chain[J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(7): 2732–2734.
- [81] Klapötke T M, Piercy D G, Stierstorfer J. Amination of energetic anions: High-performing energetic materials[J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(31): 9451–9459.
- [82] Tang Y, Yang H, Shen J, et al. Synthesis and characterization of 1,1'-azobis(5-methyltetrazole)[J]. *New Journal of Chemistry*, 2012, 36(12): 2447–2450.
- [83] Tang Y, Yang H, Wu B, et al. Synthesis and characterization of a stable, catenated N_{11} energetic salt[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2013, 52(18): 4875–4877.
- [84] Thottempudi V, Yin P, Zhang J, et al. 1,2,3-Triazololo[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.
- [85] Eman V E, Sukhanov M S, Lebedev O V, et al. Polydiazenofurazans: Novel macrocyclic systems[J]. *Mendeleev Communications*, 1996, 2: 66–67.
- [86] Eman V A, Sukhanov M S, Lebedev O V, et al. First representatives of macrocyclic poly(dizaene oxide furazans): 3,4:7,8:11,12:15,16-tetrafurazano-1,2,5,6,10,13,14-octaazacycloheptadeca-1,3,5,7,9,11,13,15-octaene-1,9- and 1,10-dioxides; 1,5,9,13-tetraoxide and its crystal structure[J]. *Mendeleev Communications*, 1997, 1: 5–7.
- [87] Veauthier J M, Chavez D E, Tappan B C, et al. Synthesis and characterization of furazan energetic ADAAF and DOATF[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2010, 28(3): 229–249.
- [88] Sheremetev A B, Kulagina V O. Zero-hydrogen furazan macrocycles with oxy and azo bridges[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61(4): 1510–1511.
- [89] Sheremetev A B, Ivanova E A, Demitriev D E, et al. Synthesis of macrocycles incorporating azo-bis(azofurazan) Framework[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2005, 42(5): 803–810.
- [90] Chavez D, Hill L, Hiskey M, et al. Preparation and explosive properties of azo- and azoxy-furazans[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(2–3): 219–236.
- [91] Hiskey M A, Chavez D E, Naud D L. Insensitive high-nitrogen compounds: US 011493[P], 2001.
- [92] Zhang J, Shreeve J M. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physicochemical, and energetic properties[J]. *The Journal Physical Chemistry C*, 2015, 119(23): 12887–12895.
- [93] Suponitsky K Y, Lyssenko K A, Antipin M Y, et al. 4,4'-Bis(nitramino)azofurazan and its salts. Study of molecular and crystal structure based on X-ray and quantum chemical data[J]. *Russian Chemical Bulletin International Edition*, 2009, 58(10): 2129–2136.
- [94] Fischer D, Klapötke T M, Reymann M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(21): 6401–6411.
- [95] Li H, Wang B, Li X, et al. Synthesis and crystal of bis-3,3'-(nitro-NNO-azoxy)-4,4'-azofurazan[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2013, 34(2): 686–688.
- [96] Churakov A M, Loffe S L, Tartakovskii V A. Synthesis of 1-aryl-2-nitrodiazene 1-*N*-oxides[J]. *Mendeleev Communications*, 1996, 1: 20–22.
- [97] Sheremetev A B, Semenov A E, Kuzmin V S, et al. Synthesis and X-ray crystal structure of bis-3,3'-(nitro-NNO-azoxy)-difurazanyl ether[J]. *Chemistry—A European Journal*, 1998, 4(6): 1023–1026.
- [98] Tang Y, He C, Mitchell L A, et al. Potassium 4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate: A highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(18): 5565–2267.
- [99] Tang Y, Gao H, Imler G H, et al. Energetic dinitromethyl group functionalized azofurazan and its azofurazanates[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(94): 91477–91482.
- [100] Kulagina V O, Novikova T S, Mel'nikova T M, et al. Synthesis of triazoxyfurazans[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1994, 30(5): 716–717.
- [101] Sheremetev A B, Kulagina V O, Aleksandrova N S, et al. Dinitro trifurazans with oxy, azo, and azoxy bridges[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1998, 23(3): 142–149.
- [102] 胥立文, 郑春梅, 王天易, 等. 二(4-硝氨基呋唑基-3-氧化偶氮基)偶氮呋唑的合成及热性能[J]. 含能材料, 2015, 23(8): 727–731.
- XU Li-Wen, ZHENG Chun-Mei, Wang Tian-Yi, et al. Synthesis and thermal performance of bis[4-nitraminofurazanyl-3-azoxy]azofurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(8): 727–731.
- [103] Zheng C, Chu Y, X L, et al. Theoretical studies on a new furazan compound bis[4-nitramino-furazanyl-3-azoxy]azofurazan (ADNAAF)[J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2016, 22(6): 129–137.
- [104] Liu Y, Zhang J, Wang K, et al. Bis(4-nitraminofurazanyl-3-azoxy)azofurazan and derivatives: 1,2,5-Oxadiazole Structures and high-performance energetic materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(38): 11548–11551.
- [105] Baig L V, Konstantionva L S, Pozhkov V Y. Synthesis of nitro, nitroso, azo, and azido derivatives of (4-R1-5-R2-1,2,3-triazol-1-yl)-1,2,5-oxadiazoles by oxidation and diazotization of the corresponding amines[J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2005, 54(8): 1915–1922.
- [106] Leonard P W, Chavez D E, Pagoria P F, et al. Azotetrazolylfurazan and nitrogenous salt derivatives[J]. *Propellants Explo-*

- sives *Pyrotechnics*, 2011, 36(3): 233–239.
- [107] Qu Y, Zeng Q, Wang J, et al. Furazans with azo linkages: Stable CHNO energetic materials with high densities, highly energetic performance, and low impact and friction sensitivities [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(35): 12527–12532.
- [108] Xu Z, Cheng G, Yang H, et al. A facile and versatile synthesis of energetic furazan-functionalized 5-nitroimino-1, 2, 4-triazoles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(21): 5877–5881.
- [109] Ma J, Zhang G, G H, et al. Polynitro-1, 2, 4-triazole-functionalized azo-furazans as high-performance and insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(21): 8370–8375.
- [110] Tang Y, He C, Imler G H, et al. Energetic furazan-triazole hybrid with dinitrimethyl and nitramino groups: Decreasing sensitivity via the formation of a planar anion [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(22): 7677–7684.
- [111] Sun Q, Shen C, Li X, et al. Combination of four oxadiazole rings for the generation of energetic materials with high detonation performance, low sensitivity and excellent thermal stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(22): 11063–11070.
- [112] Fu Z, Su R, Wang Y, et al. Synthesis and characterization of energetic 3-nitro-1, 2, 4-oxadiazoles [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2012, 18(7): 1886–1889.
- [113] Thotempudi V, Zhang J, He C, et al. Azo substituted 1, 2, 4-oxadiazoles as insensitive energetic materials [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(92): 50361–50364.
- [114] Tang Y, Gao H, Mitchell L A, et al. Synthesis and promising properties of dense energetic 5, 5'-dinitramino-3, 3'-azo-1, 2, 4-oxadiazole and its salts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(9): 3200–3203.
- [115] Tang Y, He C, Imler G H, et al. Dinitromethyl-3(5)-1, 2, 4-oxadiazole derivatives from controllable cyclization strategies [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(64): 16401–16407.
- [116] Wang Q, Shao Y, Lu M. C₈N₁₂O₈: A promising insensitive high-energy-density material [J]. *Crystal Growth Design*, 2018, 18(10): 6150–6154.
- [117] Wang Q, Shao Y, Lu M. Azo 1, 3, 4-oxadiazole as a novel building block to design high-performance energetic materials [J]. *Crystal Growth Design*, 2019, 19(2): 839–844.
- [118] Loew P, Weis C D. Azo-1, 3, 5-triazines [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1976, 13(4): 829–833.
- [119] Huynh M H, Hiskey M A, Pollard C J, et al. 4, 4', 6, 6'-Tetra-substituted hydrazo- and azo-1, 3, 5-triazines [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2004, 22(4): 217–229.
- [120] Huynh M H, Hiskey M A, Hartline E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: Hydrazo- and azo-1, 3, 5-triazine [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(37): 4924–4928.
- [121] Koppes W M, Moran J S, Oxley J C, et al. Azo bond hydrogenation with hydrazine, R-NHNH₂, and hydrazobenzene [J]. *Tetrahedron Letters*, 2008, 49(20): 3234–3237.
- [122] 李玉川, 张雪娇, 付耿, 等. 4, 4', 6, 6'-四叠氮基偶氮-1, 3, 5-三嗪(TAAT)的合成、表征与热分解研究 [J]. *有机化学*, 2011, 31(9): 1484–1489.
LI Yu-Chuan, ZHENG Xue-Jiao, FU Gen, et al. Synthesis, characterization and thermal decomposition mechanism of 4, 4', 6, 6'-tetra (azido) azo-1, 3, 5-triazine (TAAT) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(9): 1484–1489.
- [123] Zhang Q, He C, Yin P, et al. Insensitive nitrogen-rich materials incorporating the nitroguanidyl functionality [J]. *Chemistry—An Asian Journal*, 2014, 9(1): 212–217.
- [124] Ershov V A, Postovskii I Y. Interaction of s-tetrazinylhydrazine with halogens [J]. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 1971, 4: 571–572.
- [125] Kovalev E G, Anufriev V A, Rusinov G L. A novel s-tetrazine assembly [J]. *Khimiya Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 1990, 12: 1691–1692.
- [126] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3, 3'-Azobis(6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(10): 1791–1793.
- [127] Kerth J, Löbbbecke S. 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(3): 111–118.
- [128] Chavez D E, Hiskey M A, Naud D L. Tetrazine explosives [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 209–215.
- [129] Qu Y, Babailov S P. Azo-linked high-nitrogen energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 1915–1940.

Progress in the Synthesis and Properties of Azo-bridged Nitrogen-rich Energetic Heterocyclic Compounds

LI Feng-sheng, QIAN Ya-dong, YIN Ping, PANG Si-ping

(Institute of Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: The azo functionality is not only a bridging block, but also can generally increase the density and heat of formation of energetic nitrogen-rich heterocycles. Therefore, building new energetic materials through the bridging method has gradually become a research hotspot in this field. This article reviewed synthesis method, physical and chemical properties and detonation properties of azo-bridged nitrogen-rich heterocycles focusing on azoles and azines from C—NH₂ and N—NH₂ oxidative couplings. This review will provide some references for the research and development of new azo-bridged nitrogen-rich heterocycles.

Key words: azo-bridged; oxidative coupling; nitrogen-rich heterocycles; energetic materials

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021032

(责编: 高毅)