

文章编号:1006-9941(2021)08-0759-12

偕二硝基含能盐的合成研究进展

张 珣^{1,2}, 陈 鹏^{1,2}, 胡 璐¹, 屈满意³, 孙成辉¹, 何春林^{1,2,4,5}, 庞思平¹

(1. 高能量密度材料教育部重点实验室, 北京 100081; 2. 北京理工大学先进材料实验中心, 北京 100081; 3. 山西北方兴安化学工业有限公司, 山西 太原 030008; 4. 北京理工大学长三角研究院(嘉兴), 浙江 嘉兴 314019; 5. 北京理工大学重庆创新中心, 重庆 401120)

摘要: 偕二硝基基团有高密度和高氧含量的特点,是设计合成新型高能量密度含能化合物的重要结构单元之一。在氮杂环骨架中引入具有平面结构的偕二硝基阴离子利于形成共轭结构,从而有效提高含能化合物的密度、氧平衡以及爆轰性能。本文通过系统总结对含脒类或活泼亚甲基前体进行硝化制备偕二硝基含能盐的合成方法,发现采用 N_2O_4 或 N_2O_5 硝化方法普适性好,但存在产率较低,硝化中间体难以分离等不足,而混酸硝化方法通常具有较高的产率且反应条件温和,但构建含活泼亚甲基前体需要采用新的策略。同时对部分性能优良的偕二硝基含能盐的含能特性进行了讨论,希望本综述能为新型偕二硝基类高能钝感含能材料的设计与合成提供借鉴和参考。

关键词: 偕二硝基;设计与合成;硝化方法;含能材料

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021137

1 引言

具有平面共轭结构的含能分子,如2,4,6-三氨基-1,3,5-三硝基苯(TATB),2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)等,由于分子结构中存在强的氢键网络和空间 π - π 堆积结构,使化合物同时具有高密度和高的安全性。因此引入平面共轭结构是实现含能化合物高能钝感特性的重要手段之一^[1]。偕二硝基是一种在单个碳原子上同时连有两个硝基的含能基团。偕二硝基阴离子在空间为平面结构,该基团具有正的氧平衡,将其引入多氮杂环骨架中易于形成平面共轭结构,可以有效提高化合物的氮氧含量,密度和氧平衡以及爆轰性能。因此偕二硝基类含能化合物成为近年来含能材料合成领域的研究热点之一^[2]。偕

二硝基含能盐一般可通过硝仿基或偕二硝基酯基与碱反应制备得到,该类含能盐通过阴阳离子合理搭配可以有效调控化合物的性能和安全性,当偕二硝基阴离子与杂环处于平面共轭环境时可使结构更加稳定,且形成离子盐可以有效消除化合物的酸性,是提升化合物能量和安全性的有效策略。此外,偕二硝基也是合成富氧基团如硝仿^[3]、氟代偕二硝基^[4]、二氟化胺代偕二硝基^[5]等的重要前体。

虽然偕二硝基类含能化合物的合成方法种类较多,但是大多要求前体结构中含有脒类或活泼亚甲基基团。此外,目前报道的合成方法大部分合成步骤较长,总产率较低,使得该类化合物难以实现工业化生产,从而限制了其的实际应用。本文根据制备偕二硝基化合物的前体不同,主要总结归纳了以脒类、活泼亚甲基类等化合物为前体来合成阴离子型偕二硝基和中性分子型偕二硝基化合物的方法,并对部分偕二硝基含能盐的性能进行了讨论。

2 脒类化合物硝化

2.1 脒基硝化

早期由脒基转化为偕二硝基的方法是将脒基通过一系列反应,如氧化卤代、还原脱卤^[6-7]或直接使用过

收稿日期: 2021-05-29; 修回日期: 2021-06-11

网络出版日期: 2021-06-25

基金项目: 国家自然科学基金资助(21875020, 21975023)

作者简介: 张珣(1993-),男,博士研究生,主要从事新型高氮含能材料的设计与合成研究。e-mail: zhangxun@bit.edu.cn

通信联系人: 何春林(1983-),男,教授,主要从事新型高氮含能材料与含能杀菌材料的合成与应用研究。e-mail: chunlinhe@bit.edu.cn

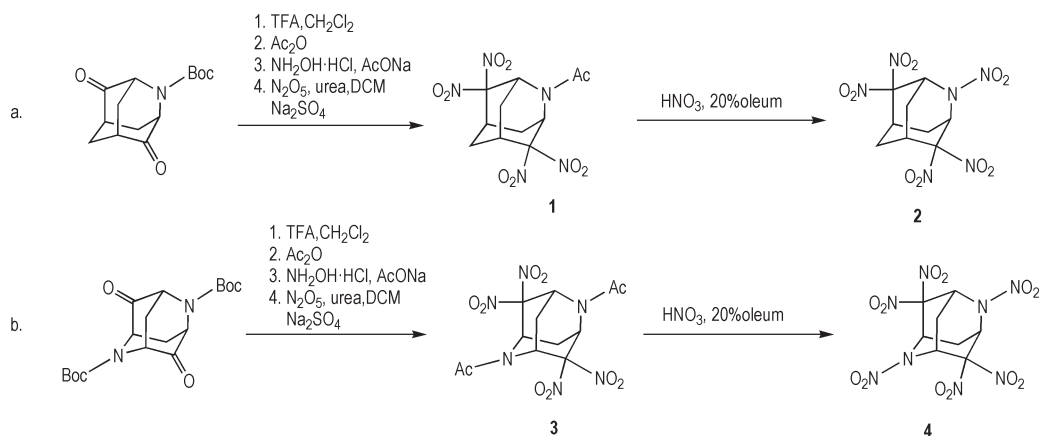
庞思平(1973-),男,教授,主要从事新型高氮含能化合物的合成与应用研究。e-mail: pangsp@bit.edu.cn

引用本文: 张珣, 陈鹏, 胡璐, 等. 偕二硝基含能盐的合成研究进展[J]. 含能材料, 2021, 29(8):759-770.

ZHANG Xun, CHEN Peng, HU Lu, et al. Progress in the Synthesis of Gem-dinitro Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(8):759-770.

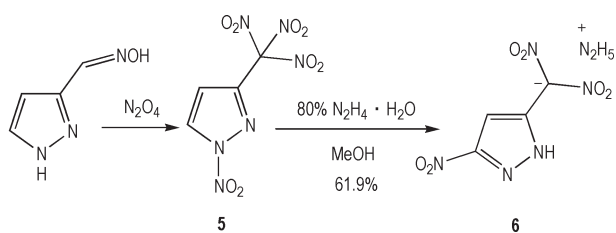
氧化三氟乙酸氧化^[8],首先转化为单硝基,再经由单硝基烷盐,最后通过氧化硝化^[9-12]间接合成偕二硝基化合物。1945年,Ponzio^[13]报道了苯甲醛肟和四氧化二氮在干燥的乙醚中反应,以50%的收率得到了偕二硝基苯甲烷。肟的 N_2O_4 硝化是较早报道的由肟基直接转化为偕二硝基的方法,但同时会伴有副产物肟的前体酮的生成。在该反应过程中,先后经过自由基迁移和自由基取代等一系列自由基反应来得到偕二硝基^[14]。

2017年,南京理工大学罗军等^[15]使用盐酸羟胺将



Scheme 1 Synthesis of gem-dinitroazaadamantane^[15-16]

2019年,庞思平等^[17-18]研究了以 N_2O_4 作为硝化试剂对3-肟基吡唑进行硝化,可将肟基转化为硝仿基,同时环上的N—H被硝化成N—NO₂得到化合物5。该化合物中的硝仿在水合肟的作用下被还原为偕二硝基肟盐,同时N—NO₂发生了重排生成化合物6(Scheme 2)。



Scheme 2 Nitration of oxime group with N_2O_4 ^[17-18]

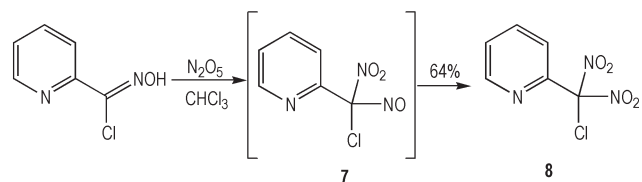
2.2 氯肟基硝化

以氯肟基为前体制备偕二硝基的方法与肟基的硝化类似,但通常使用 N_2O_5 作为硝化试剂。 N_2O_5 作为硝化试剂具有反应条件温和、选择性好、在非酸介质进行不产生废酸等优点,因此 N_2O_5 作为一种绿色硝化试剂在含能材料工业化生产中具有良好的应用前景。近年来, N_2O_5 常被用于硝化富氮杂环上的氯肟基,制备得到偕二硝基^[19]。实验中一般采用 N_2O_5 -氯仿体系硝

氮杂金刚烷前体的羰基转变成肟基,采用 N_2O_5 作为硝化试剂可将肟基转化为偕二硝基,随后使用硝酸与20%的发烟硫酸可进一步在N位引入硝基,制备得到了含有五个硝基的化合物2(Scheme 1a)。2018年,该课题组还利用类似硝化方法对骨架中含有两个氮原子的氮杂金刚烷进行硝化,通过两步硝化可制备得到含有六个硝基的氮杂金刚烷4(Scheme 1b)。该化合物密度达到了 $1.959\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,且具有较高的热稳定性($T_d=235\text{ }^\circ\text{C}$)和爆轰性能($D_v=9310\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=40.3\text{ GPa}$),是综合性能优异的含能材料^[16]。

化氯肟制备偕二硝基,在 $0\text{ }^\circ\text{C}$ 下将 N_2O_5 溶于氯仿,分批缓慢加入氯肟化合物,或者将氯肟溶于氯仿,再分批加入 N_2O_5 ,升温搅拌反应。反应完全后,直接旋蒸除去溶剂,所得残余物用甲醇稀释,于室温下滴加KI的甲醇溶液。经KI还原得到偕二硝基钾盐,钾盐再与有机含能阳离子置换得到有机含能离子盐。

Lukyanov等^[20]使用氯肟基吡啶和 N_2O_5 反应生成氯代偕二硝基吡啶8,硝化过程首先形成亚硝基中间体7(Scheme 3)。在该类反应中 N_2O_5 可同时作为硝化试剂和氧化试剂。

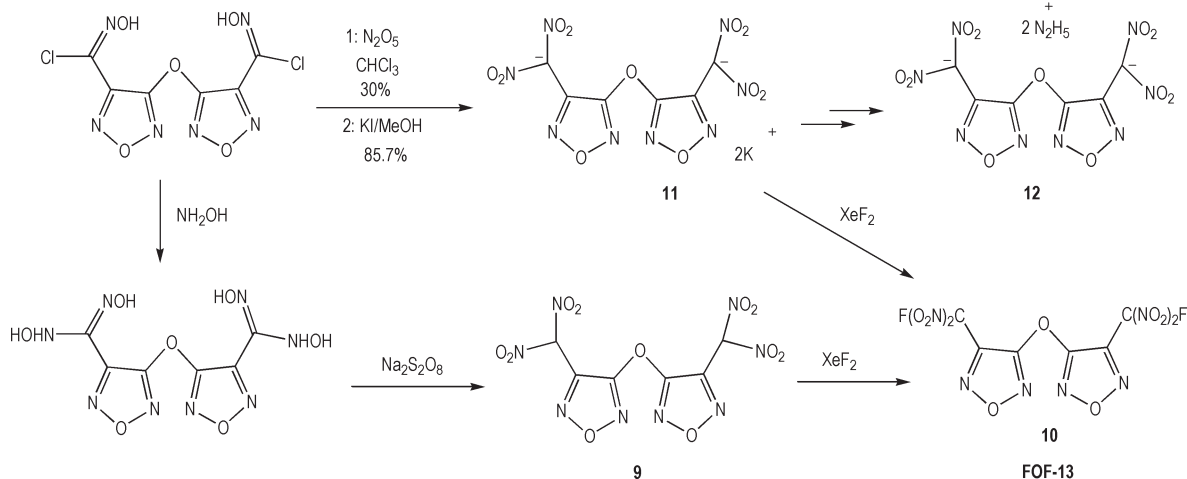


Scheme 3 The nitration of chloroxime using N_2O_5 ^[20]

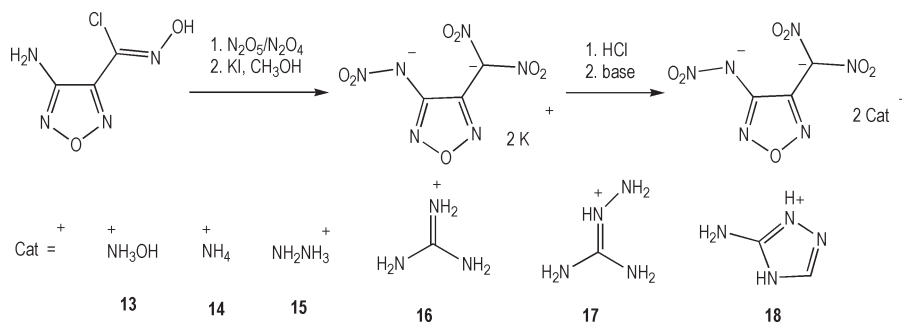
在咪唑环上引入偕二硝基是制备高爆轰性能含能化合物的有效策略。早在1998年,Sheremetev等^[21]在合成FOF-13时,他们利用 $Na_2S_2O_8$ 将羟胺肟基咪唑醚氧化为偕二硝基咪唑醚。随后,王伯周等^[22-24]对

FOF-13的合成路线进行了改进,换用 N_2O_5 直接硝化氧化氯胍基,并使用类似方法合成了一系列新型偕二硝基呋喃醚类含能化合物(Scheme 4)。

N_2O_5 对氯胍基的硝化通常具有较好的普适性,当杂环骨架中存在氨基和氯胍基时,在体系中加入 N_2O_4



Scheme 4 Synthesis of gem-dinitrofurazan ethers^[21-24]



Scheme 5 Synthesis of 3-nitroamino-4-gem-dinitrofurazan energetic salts^[25]

N_2O_5 作为一种“绿色”的硝化试剂具有良好的应用前景,但是由于其制备过程通常需要在臭氧氛围下进行蒸馏,且所制备的 N_2O_5 需要在低温无水的条件下进行保存,实验室制备较为繁琐。Shreeve组^[2]在2016年首次报道了采用100%硝酸与三氟醋酸酐硝化体系(HNO_3 /TFAA),即通过原位制备 N_2O_5 的方法代替直接使用 N_2O_5 对氯胍基进行硝化,再经KI还原,成功制备得到了双偕二硝基氧化呋喃的钾盐 19 。由于化合物 19 含有2个偕二硝基,1个潜硝基, K_2BDFO 达到正氧平衡,密度为 $2.13\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,但撞击感度只有 2 J ,摩擦感度为 5 N ,是潜在的“绿色”起爆药。同年,王伯周等^[26]换用 N_2O_5 为硝化试剂对氧化呋喃二氯胍进行硝化。除了得到了化合物 19 外,还制备得到了带有两个配位氧的呋喃环化合物 20 ,由于该化合物与化合物 19 无法分离且易生成共晶化合物 21 ,使其性能未被单独研究(Scheme 6)。

使用100%硝酸和三氟乙酸酐(TFAA)低温原位

便可同时实现对氨基和氯胍基的硝化。2017年,杨军等^[25]使用 N_2O_5/N_2O_4 的混合硝化体系对3-氨基-4-氯胍基呋喃进行硝化,合成了一系列新型含能盐 $13\sim 18$ (Scheme 5),其羟胺盐 13 性能最好($\rho=1.932\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D_v=9646\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=43\text{ GPa}$),甚至超过了HMX。

生成 N_2O_5 的方法具有操作方便,反应条件温和等优点。通常只需将氯胍化合物的氯仿溶液在低温下逐滴加入至 HNO_3 和TFAA的混合液中。反应完毕后倒入冰水,用氯仿萃取,有机相旋干浓缩,获得中间产物氯代偕二硝基化合物后,再与KI的甲醇溶液反应即可制备得到相应的偕二硝基钾盐。因此, HNO_3 /TFAA硝化的方法被广泛用于氯胍基取代的唑类和噁二唑类化合物的偕二硝基化合物的制备。该方法普适性好,对不同化学环境的氯胍基均能成功硝化,运用此方法已成功制备得到了一系列具有不同含能骨架新型偕二硝基化合物 $22\sim 40$ ^[27-32](Fig.1)。

呋喃环含有较高的生成焓,其双偕二硝基羟胺盐 23 密度为 $1.938\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $9679\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 41.5 GPa ^[33],展示出卓越的爆轰性能。氧化呋喃联1,2,4-噁二唑偕二硝基的钾盐衍生物 25 是性能较好的“绿色”起爆药^[28]。桥联化合物中,偶氮键桥联具有较好

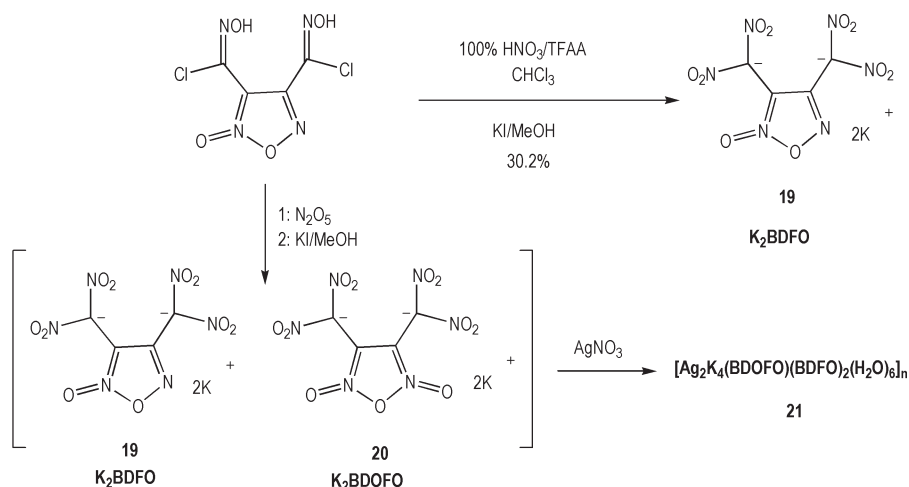
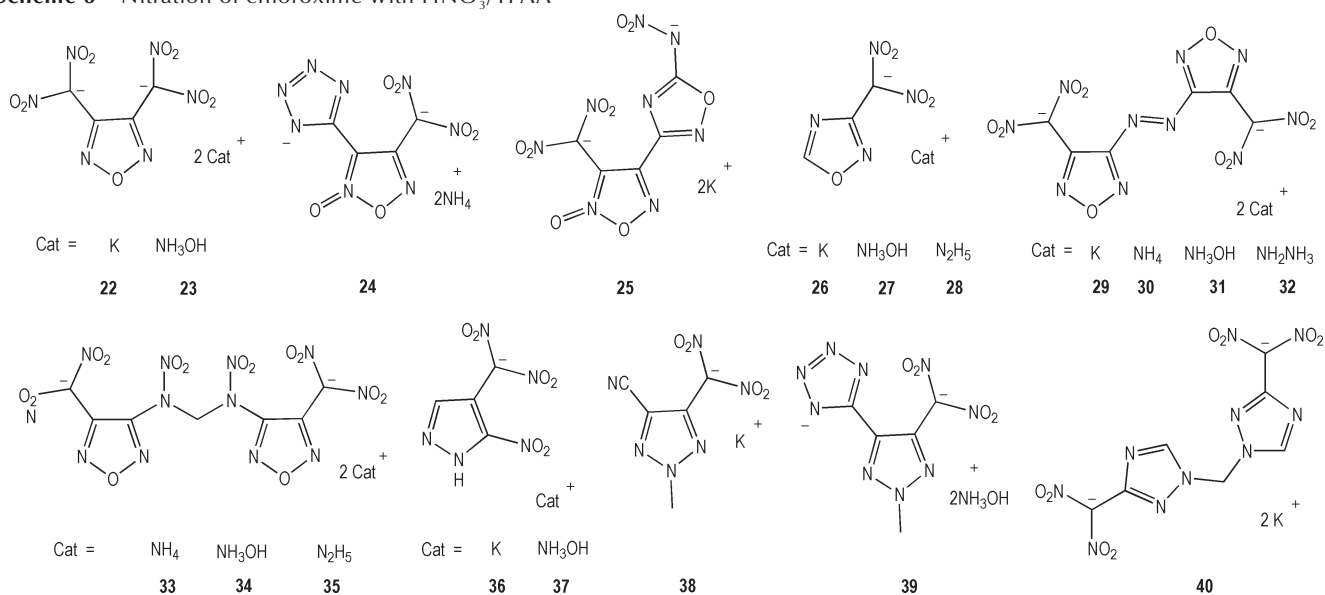
Scheme 6 Nitration of chloroxime with HNO_3/TFAA [2,26]

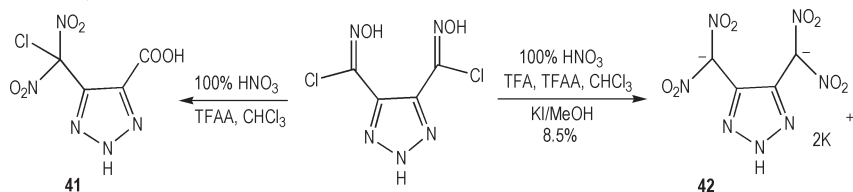
Fig.1 Structures of energetic salts 22-40 [27-33]

热稳定性,如3,3'-偶氮-4,4'-二偕二硝基咪唑的钾盐 **29** 分解温度为 229 °C,爆轰性能较好 ($D_v=8138 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.1 \text{ GPa}$), 是良好的起爆药材料。此外,4,4'-双(二硝基甲基)-3,3'-双硝酰胺-亚甲基咪唑的有机离子盐 **33~35** 的敏感特性显示其可作为潜在的非金属“绿色”起爆药。

部分唑类化合物由于含有活泼NH,有时表现出独特的反应性。范桂娟组 [34] 在研究4,5-双氯肟基-1,2,3-三唑的硝化反应时发现,当使用氯仿做溶剂, TFAA/ HNO_3 为硝化试剂时,得到的是部分偕二硝基发

生水解的产物 **41**, 当在反应液中加入三氟乙酸(TFA) 后可以得到双偕二硝基1,2,3-三唑钾盐 **42**, 该化合物撞击感度为 1 J, 爆速 $8715 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 是具有潜在应用前景的高能“绿色”起爆药(Scheme 7)。

使用 HNO_3/TFAA 原位制备 N_2O_5 对氯肟基进行硝化具有操作简单, 随用随制等优点, 虽然这种由氯肟基前体经 N_2O_5 硝化制备偕二硝基的方法产率较低, 但作为氯肟基前体官能团的肟基是含能化合物的普遍官能团, 且氯肟基硝化的方法普适性高, 是制备偕二硝基类含能化合物的主要方法之一。



Scheme 7 Synthesis of 4,5-bis(gem-dinitro)-1,2,3-triazole salt [34]

3 活泼亚甲基硝化

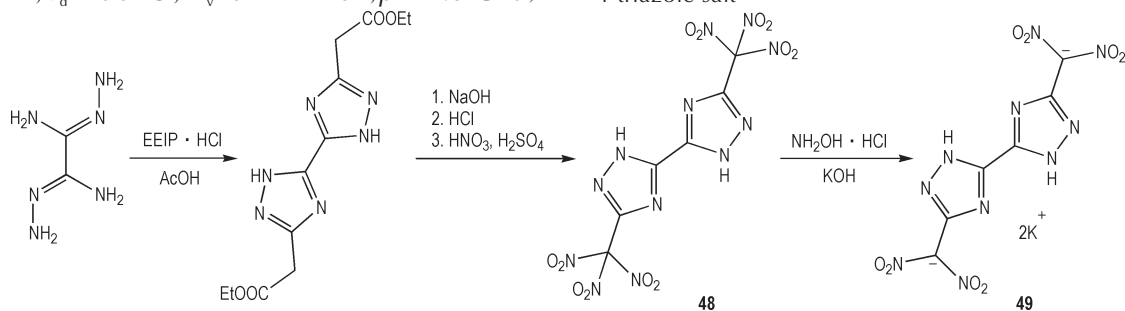
酮、酯或羧酸中羰基 α 位活泼亚甲基具有较高的活性,可以与硝酰阳离子反应生成多硝基甲基。活泼亚甲基的硝化一般采用硝硫混酸硝化的方法,通常使用100%硝酸和浓硫酸在低温或室温进行硝化。该反应条件温和,产率较高,是合成偕二硝基类含能化合物的另一主要方法。硝化的操作方法一般是将活泼亚甲基化合物在低温下溶于浓硫酸,随后在搅拌下逐滴加入硝酸,或者将前体缓慢加入硫酸和硝酸事先制好的低温混合液中。由于 α -偕二硝基吸电子的作用,活性较高,在碱性条件下硝化产物易转化成含能离子盐。通过构建活泼亚甲基制备偕二硝基含能盐的方法主要可归纳为以下几类:

3.1 碳亚甲基羧酸或酯的硝化

3.1.1 胍基与3-乙氧基-3-亚氨基丙酸乙酯盐酸盐或羧酸反应成环产物的硝化

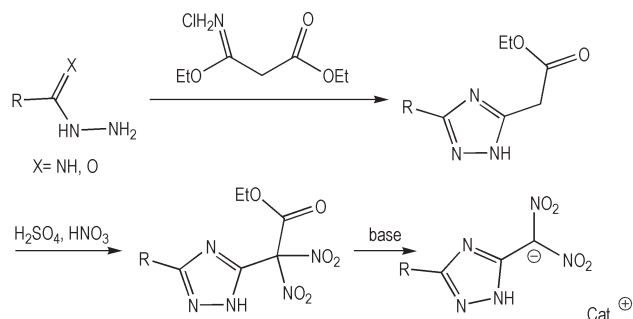
1,2,4-三唑环是常用的含能骨架,其氮含量高,两个碳与氮相间较易修饰。因此,1,2,4-三唑化合物是含能材料研究的热点之一。偕二硝基1,2,4-三唑类的合成一般通过胍基或氨基胍类化合物与3-乙氧基-3-亚氨基丙酸乙酯盐酸盐(EEIP·HCl)在酸催化下发生关环反应,同时引入一个亚甲基酯结构,随后进行硝化获得偕二硝基1,2,4-三唑化合物,其通式如图Scheme 8所示。

Shreeve组^[35]以胍基FOX(H-FOX)为原料,通过其结构中的氨基胍与EEIP·HCl的关环反应制备得到1,2,4-三唑中间体,随后通过混酸硝化,产物再与有机碱反应合成了3,5-二偕二硝基-1,2,4-三唑的单价盐**43~45**、二价盐**46**和**47**(Scheme 9)。其中单胍盐**43**($\rho=1.94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $T_d=198\text{ }^\circ\text{C}$, $D_v=9271\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=41.0\text{ GPa}$)



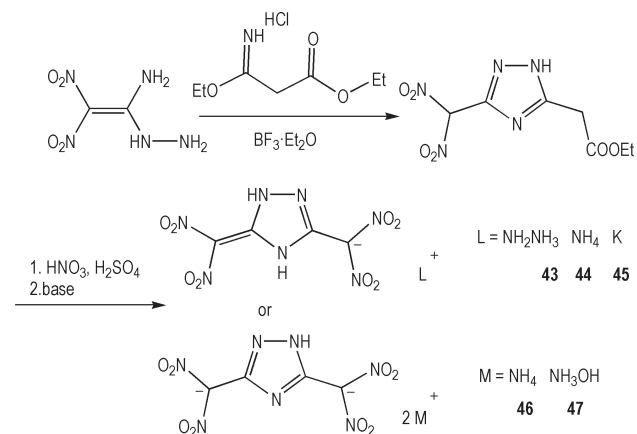
Scheme 10 Synthesis of 3,3'-di-(gem-dinitro)-5,5'-1,2,4-bitriazole salt^[36]

在单三唑环上引入多个偕二硝基等吸电子基团使三唑环在外界刺激作用下溶液发生开环反应,进而使化合物热稳定性降低。通过将不同杂环连接的方法,结合不同环各自的优势,对高能低感化合物的设计合

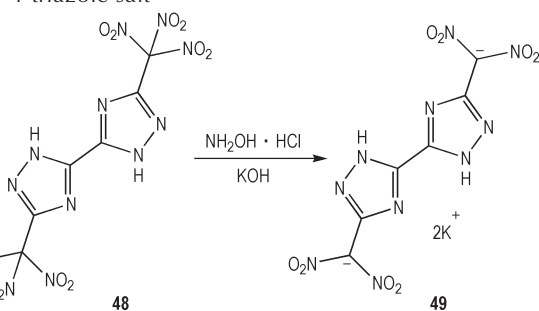


Scheme 8 The nitration of ring closure products of hydrazide or amidrazone with EEIP·HCl

的性能与HMX相当,单铵盐**44**密度也达到 $1.93\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。随后,范桂娟等^[36]以1,2-二氨基-1,2-二胍基乙烷为原料,在乙酸的作用下与EEIP·HCl反应得到了联1,2,4-三唑中间体,将酯基在盐酸中水解成乙酸基后再用混酸硝化可合成得到了3,3'-二硝仿基-5,5'-1,2,4-联三唑**48**。硝仿基也是合成偕二硝基含能盐的一种关键前体,在盐酸羟胺/氢氧化钾的条件下被还原生成偕二硝基钾盐**49**(Scheme 10)。



Scheme 9 Synthesis of 3,5-di-(gem-dinitromethyl)-1,2,4-triazole salt^[35]



成起重要指导作用。呋咱环被认为能有效提升含能化合物的密度和能量,因此含能工作者通过将呋咱环与1,2,4-三唑结合开发出一系列呋咱联三唑化合物^[37-38]。对于硝胺呋咱联硝仿三唑**51**,其爆轰性能与

HMX 相当 ($D_v=9278 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\rho=39 \text{ GPa}$), 但分解温度仅为 67°C , 即硝仿基团和硝胺基团的存在提升了能量, 却大大降低了热稳定性^[39]。偶氮呋啉联硝仿三唑 **59**^[40] 相比硝胺呋啉联硝仿三唑 (**51**), 偶氮键的引入使其分解温度提升至 144°C , 且具有高密度 ($\rho=1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 其爆轰性能 ($D_v=9354 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\rho=39.2 \text{ GPa}$) 优于 HMX。(Fig.2)

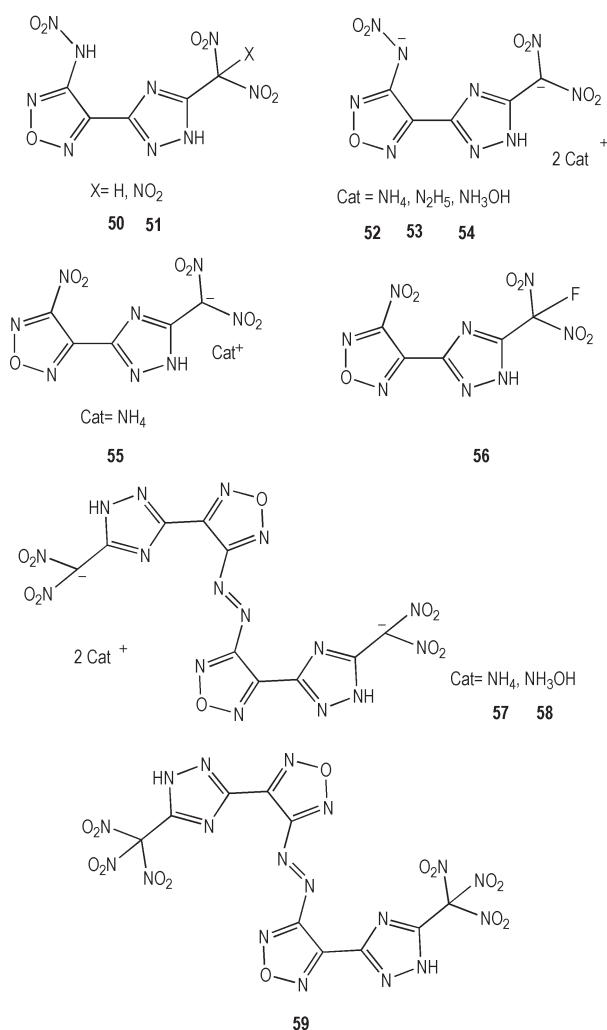
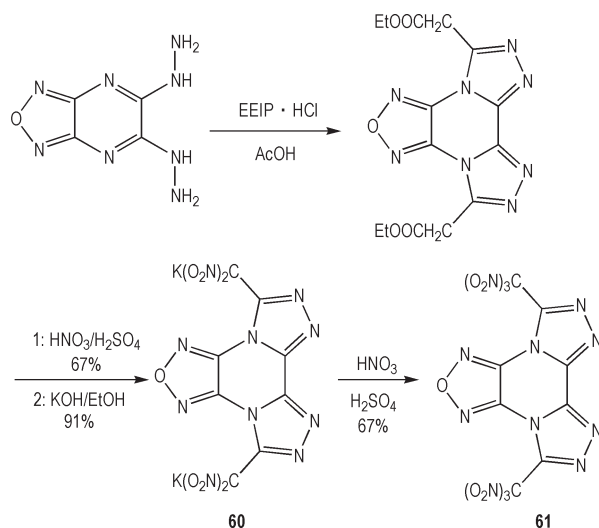


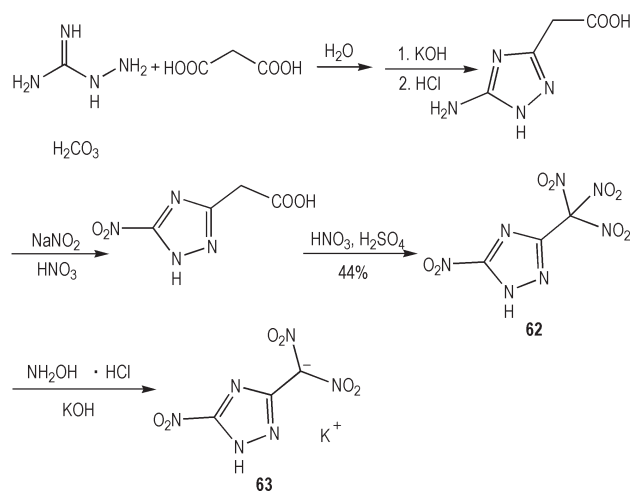
Fig. 2 Structures of furazanyltriazole based gem-dinitro salts^[37-40]

该关环方法也可用于构建 1,2,4-三唑稠环类偕二硝基化合物。Sheremetev 等^[41] 以二氯吡嗪并呋啉为原料, 合成了呋啉与 1,2,4-三唑通过吡嗪稠合的偕二硝基钾盐 **60** 和硝仿 **61** (Scheme 11)。富氮稠环化合物含有双环或多环共面结构, 具有高氮含量和共平面的优点, 表现出良好的爆轰性能、高热稳定性和较低的感受度。由于稠环的平面共轭性, 硝仿 **61** 表现出较好的性能, 如较高的密度和爆速; 撞感摩感均优于 HMX, 燃烧速率略优于 CL-20^[41-42]。



Scheme 11 Synthesis of gem-dinitro compound **60** and **61**^[41-42]

通过在杂环骨架中引入乙酰基, 再利用混酸对乙酰基进行硝化获得硝仿基, 随后与碱反应脱去一个硝基是用来制备偕二硝基含能盐的另一常用方法。Shreeve 组^[43] 利用氨基胍碳酸盐与丙二酸作用在碱性条件下脱水关环得到含有亚甲基羧酸的三唑 (Scheme 12)。使用混酸进行硝化后得到硝仿化合物 **62**, 经盐酸羟胺/氢氧化钾还原生成偕二硝基钾盐 **63**。



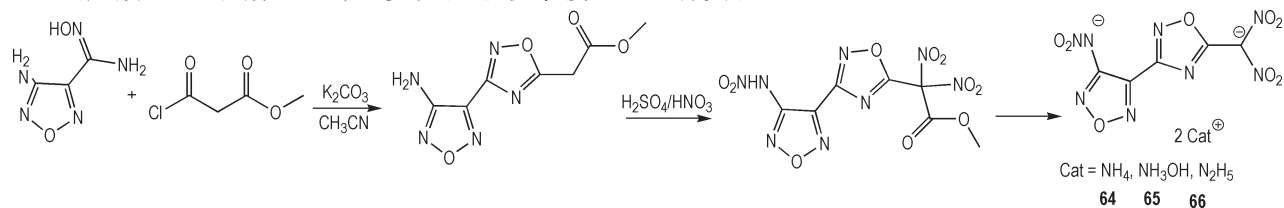
Scheme 12 Nitration of ring-closure product of aminoguanidine carbonate with malonic acid^[43]

该类反应具有较好的普适性, 在偕二硝基 1,2,4-三唑的合成中应用广泛。该类反应难点在于氨基胍与亚胺酯的关环反应。该反应产率中等, 一般需使用路易斯酸催化或质子酸(乙酸)做溶剂才能进行。

3.1.2 氨基胍与氯甲酰乙酸乙酯反应成环产物的硝化

1,2,4-噁二唑环具有热稳定性好, 氧平衡高, 生

成焓高的特点,是设计新型含能化合物重要骨架之一。Shreeve组^[44]以氨基肟呋啉为前体,与氯乙酰乙酸酯构建活泼亚甲基取代1,2,4-噁二唑中间体,使用混酸对其进行硝化并与有机碱反应后可制备得到3-硝胺基-4-(5-偕二硝甲基-1,2,4-噁二唑)呋啉的铵盐**64**、羟胺盐**65**和胍盐**66**,三步反应总收率接近

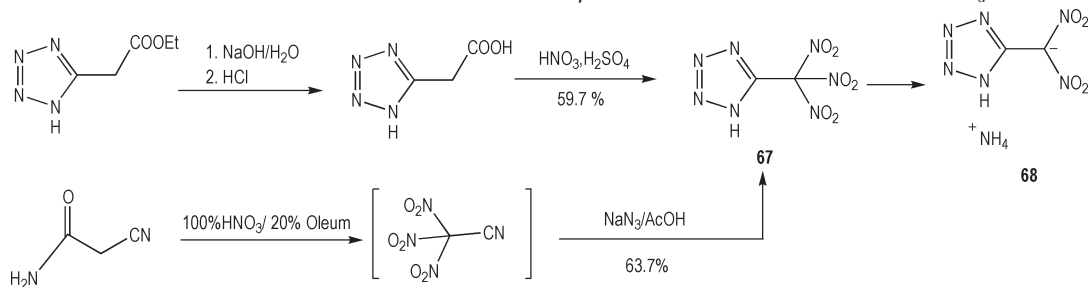


Scheme 13 Ring-closure nitration of amino oxime and acid chloride^[44]

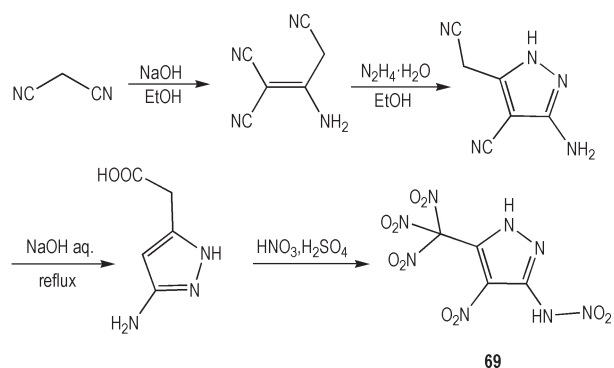
3.1.3 氰基邻位的硝化

由氰基邻位硝化制备偕二硝基的方式主要有两种:其一是含有偕二硝基前体官能团的氰类化合物衍生为四唑再硝化,其二是乙氰基水解为活泼亚甲基底物再硝化。

Haiges等^[45]以氰基乙酸乙酯为原料,在氰基位置构造四唑后,将乙酸乙酯基团先水解后硝化,从而合成得到5-硝仿基四唑**67**和偕二硝基四唑铵盐**68**。此外,



Scheme 14 Synthesis of 5-gem-dinitrotetrazolate salt^[45]



Scheme 15 Hydrolysis and nitration of acetonitrile^[46]

3.1.4 偕二硝基前体化合物的衍生化

由于FOX-7本身在结构中存在偕二硝基基团,通过对其C—NH₂进行衍生化来制备偕二硝基含能化合物具有天然的优势。Shreeve组^[47]通过H-FOX与碱反

50% (Scheme 13)。其中羟胺盐**65**的性能最好 ($T_d=190.2\text{ }^\circ\text{C}$, $\rho=1.862\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D_v=9028\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=38.0\text{ GPa}$)。该类反应经由羧酸或酰氯碱性条件进行的脱水关环反应,反应产率中等。经由不同反应前体可合成1,2,4-噁二唑环,拓展了偕二硝基化合物的种类。

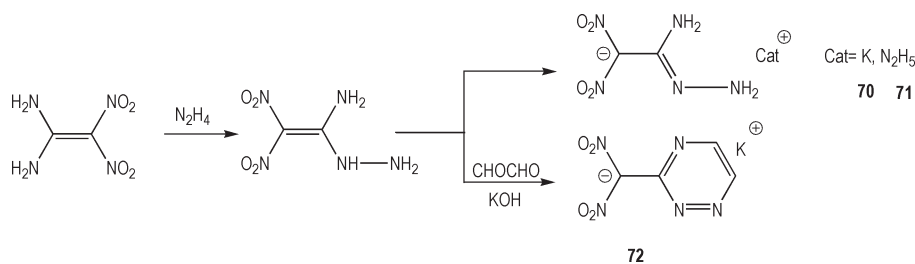
另一条路线从氰基乙酰胺出发,在100%硝酸和20%发烟硫酸条件下,对酰胺硝化获得硝仿基(Scheme 14)。

程广斌等^[46]在合成多硝基取代吡唑时,取得了一定进展,他们以丙二腈为原料,在吡唑环上巧妙引入乙腈基水解后进行硝化制备了化合物**69**。如Scheme 15所示,因化合物**69**上带有硝仿基、硝胺基和硝基,其密度和爆轰性能较好 ($\rho=1.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D_v=9124\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=37.2\text{ GPa}$),但分解温度较低 ($T_d=124\text{ }^\circ\text{C}$)。

应得到其钾盐**70**、胍盐**71**等。其中,胍盐**71**爆轰性能 ($D_v=9482\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=37.8\text{ GPa}$) 优于HMX。此外将H-FOX和乙二腈反应得到偕二硝基三嗪钾盐**72**^[48-49] (Scheme 16)。

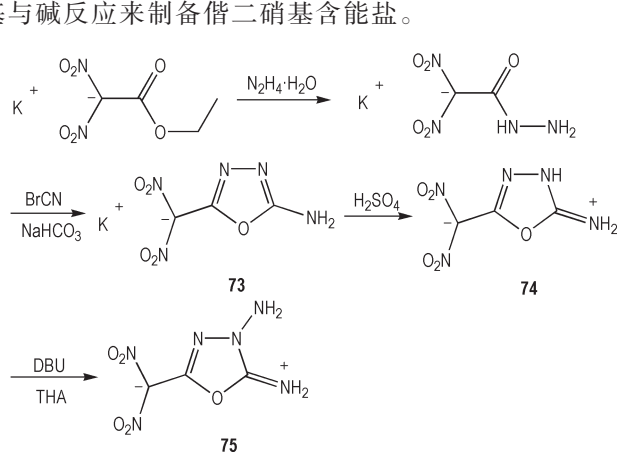
随后,张庆华等^[50]使用酰胍偕二硝基钾盐与溴化氰关环构造了氨基和偕二硝基取代的1,3,4-噁二唑钾盐**73** (Scheme 17)。偕二硝基钾盐**73**酸化后经互变异构,形成中性偕二硝基分子内盐**74** ($1.87\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),而后氮胺化,合成得到氮氨基内盐**75** ($1.87\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。这是偕二硝基离子盐的另一种存在形式,相比于常规含能离子盐,内盐的形成减少了阴阳离子间的空穴,增强了晶体堆积,提高了密度,为高密度含能离子盐的设计合成提供了新思路。

与通过硝化肟基或氯肟基团来制备偕二硝基含能



Scheme 16 The synthesis of gem-dinitro compounds starting from H-FOX^[47-49]

盐的方法相比,通过硝化碳联活泼亚甲基来获得偕二硝基含能盐通常具有更高的收率^[51-53],乙酸酯基经硝化会转变成偕二硝基酯类,再与碱生成偕二硝基盐;而连有羧基的亚甲基可直接硝化成硝仿基团,通过硝仿基与碱反应来制备偕二硝基含能盐。



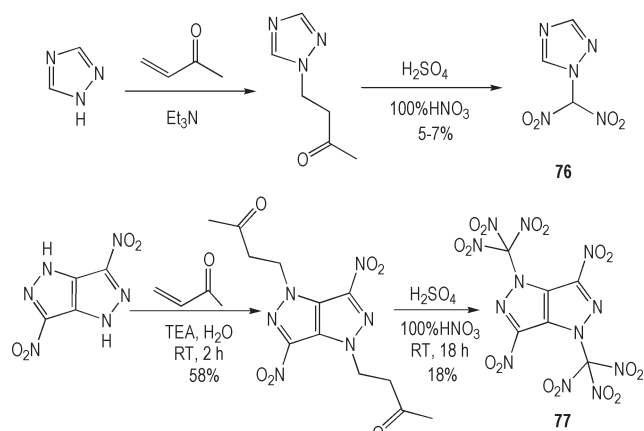
Scheme 17 Synthesis of geminal dinitro zwitterionic compound^[50]

3.2 N-取代活泼亚甲基的硝化

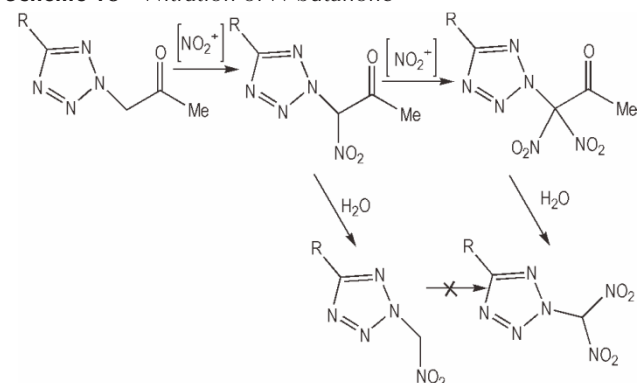
在杂环骨架的N—H上引入取代基可以有效调节含能化合物的性能,将偕二硝基基团引入N—H位置可以有效提高化合物的氧平衡和氮氧含量,是近年来含能工作者设计合成新型含能化合物的重要策略之一。

Kofman等^[54]通过1,2,4-三唑与丁烯-2-酮的N杂迈克尔反应制备得到了4-三唑基-丁酮,再通过混酸硝化以5%~7%的收率制备得到了N-偕二硝基-1,2,4-三唑。Kommu等^[55]用类似方法制备得到并吡唑N-丁酮化合物并用混酸硝化引入硝仿基,以18%的收率制备得到了双硝仿基并吡唑 $\mathbf{77}$ ($\rho=1.997\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。由于N-亚甲基处于羰基的 β 位,活性较低,因此该类活泼亚甲基的硝化产率较低(Scheme 18)。

为了提高N-亚甲基的活性,通过溴丙酮与活泼氮氢反应在氮杂环上引入氮丙酮基并硝化合成偕二硝基是构建N-偕二硝基较常用方法之一。此类反应通式如图Scheme 19所示,由于丙酮基活性较高,一般使用较低浓度的硝硫混酸硝化即可,再经过水解生成偕二硝基。



Scheme 18 Nitration of N-butanone^[54-55]



Scheme 19 Construction of N-gem-dinitro energetic salts

Dalinger等^[56]以多种硝基吡唑为前体,设计了氮丙酮基的硝化,合成了多硝基甲基吡唑化合物 $\mathbf{78}\sim\mathbf{81}$ (Fig.3)。其中N-偕二硝基-3,4-二硝基吡唑 $\mathbf{81}$ 的分解温度仅为 $81\text{ }^\circ\text{C}$,但爆轰性能良好($D_v=8733\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=36.64\text{ GPa}$),氮氧含量高达84.03%,是潜在的含能氧化剂。随后,Dalinger等^[57]以3,3',4,4'-四硝基-5,5'-二吡唑为原料,设计合成了带有十个硝基的联吡唑 $\mathbf{82}$ 。其密度达到了 $2.021\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆轰性能良好($D_v=9320\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=40\text{ GPa}$),感度较低($IS=9\text{ J}$, $FS=215\text{ N}$),分解温度提升至 $125\text{ }^\circ\text{C}$ 。其原因可能是桥联结构能够有效分散化合物的中吸电子基团的电负性,从而提高化合物的热稳定性。采用类似策略,其它唑类联环,如三唑联三唑的偕二硝化也被成功合成^[58-59]。基于吡唑的稠环N-丙酮基底物能被50%硝酸硝化,再经离

子化衍生,生成稠环偕二硝基含能离子盐 **83~86**^[60]。4种离子盐因具有的多硝基取代基结构,感度均比RDX和HMX高,但都有较好的爆轰性能。

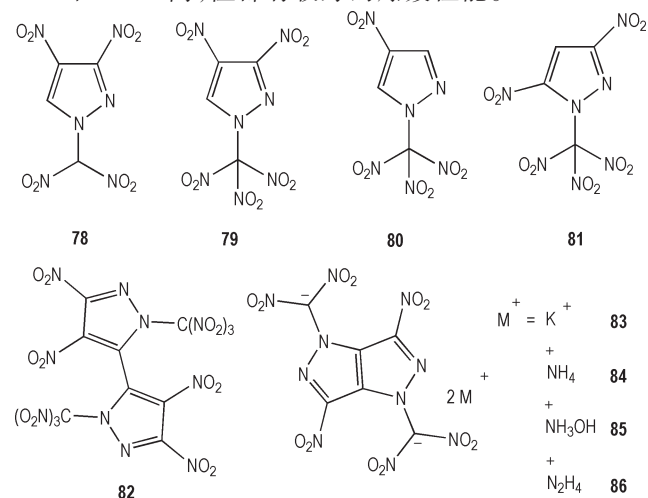


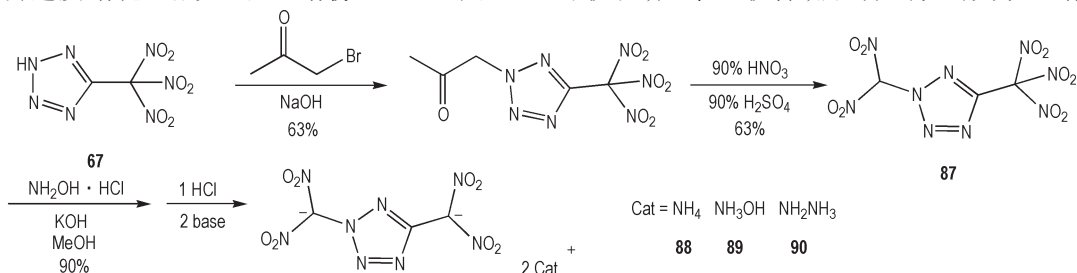
Fig.3 The structures of N-polynitro substituted pyrazole compounds^[56-60]

2019年,Shreeve等^[61]报道了对5-硝仿基四唑的修饰,在N-位引入乙酰基后硝化,顺利得到了3-偕二硝基-5-硝仿基四唑**87**(Scheme 20)。氮丙酮基四唑在硝化时由于丙酮基活性较高,使用100%硝酸和98%硫酸则会过度硝化生成**87**和双硝仿基四唑的混

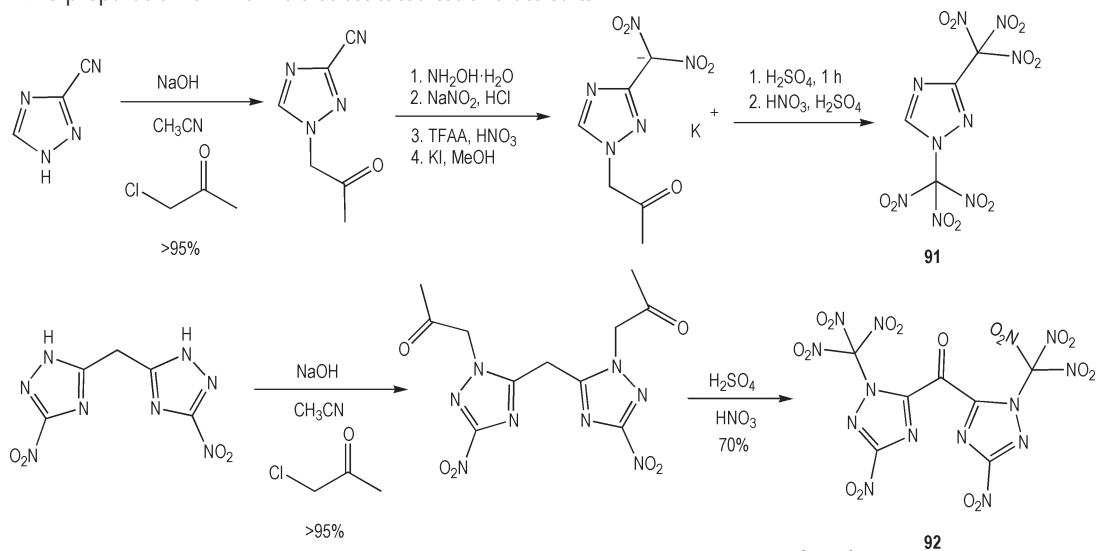
合物。通过降低硝磺混酸浓度,换用90%硝酸和90%硫酸室温进行硝化时,产物仅为N-偕二硝基四唑**87**,有效的防止过度硝化。硝仿四唑**87**活性较高,遇到羟胺或肼时,会直接分解;在盐酸羟胺/氢氧化钾条件下,可以被还原成双偕二硝基二钾盐。进一步离子置换可得到双偕二硝基四唑的含能盐**88~90**。对比两种多硝基甲基四唑,非平面型偕二硝基的引入使其分解温度降低(**67**: $T_d=101\text{ }^\circ\text{C}$, **87**: $T_d=73\text{ }^\circ\text{C}$)。另外,羟胺盐**89**具有优于HMX($D_v=9320\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=39.5\text{ GPa}$)的爆轰性能($D_v=9590\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=42.4\text{ GPa}$)。

咪唑^[62]、三唑^[4, 59-63]类均具有相似的活泼NH,与溴丙酮反应再硝化引入N-偕二硝基普适性好,但产率中等。随后,Shreeve等^[32, 64]换用氯丙酮替代溴丙酮在1,2,4-三唑骨架上有效提高了引入丙酮基的产率,再经混酸硝化得到1,3-双硝仿基-1,2,4-三唑**91**和羰基桥联的双硝仿基硝基三唑**92**(Scheme 21)。其中1,3-双硝仿基-1,2,4-三唑具有正氧平衡(+15.3%),是潜在的含能氧化剂,羰基桥联使硝仿基硝基三唑密度达到了 $1.945\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

与C-取代偕二硝基相比,N-取代偕二硝基需要其前体杂环骨架上含有N—H结构,且硝化反应时间相对较长,产率也较低,所得产物一般为N-硝仿基化合



Scheme 20 The preparation of N-dinitro substituted tetrazolate salts^[61]



Scheme 21 The preparation of N-gem-dinitro energetic compounds using chloroacetone^[32, 64]

物,需进一步与碱反应后得到偕二硝基含能盐。

由于制备方法的制约,使偕二硝基类含能化合物的应用和发展受到一定影响^[65]。由表1中部分偕二硝基含能盐的性能比较可以看出,当多个偕二硝基基团同时作用于同一个单环骨架时(23, 44~45, 89~90),其密度大多可以超过 $1.9\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,氧平衡和爆压爆速大多优于HMX,但由于偕二硝基的强吸电子效应,导致其热稳定性较差,化合物89在89℃时即开始分解。*N*-偕二硝基含能化合物比*C*-取代偕二硝基类含能化合物具有更高的能量密度,但热稳定性和撞击与摩擦感度更差。当偕二硝基与多环相连时可以有效提高化合物的热稳定性并降低感度(30~31, 65~66)。

表1 部分化合物物理与含能性能

Table 1 Physical and energetic properties of some gem-dinitro compounds

compound	$T_{dec}/^{\circ}\text{C}$	$d/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p/GPa	IS/J	FS/N
13	175	1.93	9646	43.0	8	64
23	157	1.94	9679	41.5	14	280
30	202	1.74	8507	31.5	24	240
31	189	1.80	8916	35.2	4	120
43	198	1.94	9271	41.0	22	>360
44	162	1.93	9086	38.7	20	240
45	182	2.15	8959	38.5	28	>360
46	178	1.72	8347	29.1	22	240
47	189	1.73	8604	31.7	30	>360
65	190	1.86	9028	38.0	22	>360
66	210	1.83	9064	36.0	19	>360
83	113	2.02	9018	33.6	2	30
84	169	1.78	8677	33.0	3	90
85	187	1.86	9148	37.3	2	20
86	165	1.81	8984	36.1	5	60
89	89	1.91	9590	42.4	5	80
90	115	1.83	9230	37.9	1	120
RDX	204	1.80	8795	34.9	7.4	120
HMX	275	1.91	9144	39.2	7.4	120

4 结论与展望

由于偕二硝基阴离子具有平面结构和高的氧含量,引入含能骨架中可以有效提高含能化合物的稳定性和氧平衡,其平面结构与含能骨架易于形成平面结构,其与含能阳离子存在的离子键和氢键等弱作用可能有效提高化合物的稳定性,是构建高能钝感含能材料的重要策略之一。通过综述由肟类或活泼亚甲基类

前体合成偕二硝基含能盐的方法,偕二硝基含能化合物的合成思路主要可分为以下两类:(1)通过 N_2O_4 或 N_2O_5 (包括TFAA/ HNO_3 原位制备 N_2O_5)硝化含有肟基或氯肟基的化合物制备偕二硝基含能化合物,该方法普适性好,但产率较低,硝化中间体难以分离;(2)利用混酸硝化活泼亚甲基制备*C*-取代或*N*-取代偕二硝基含能化合物,该方法通常具有较高的产率且反应条件温和,但前体的设计与合成需要寻找新的思路。

在未来偕二硝基含能化合物的设计合成过程中,可通过将 $\text{N}\rightarrow\text{O}$ 或稠环骨架等引入偕二硝基含能化合物的结构中,从而进一步提升该类含能材料的氧平衡,热稳定性,感度和爆轰性能。

参考文献:

- [1] 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.
- [2] He C, Shreeve J M. Potassium 4, 5-bis (dinitromethyl) furroxanate: A green primary explosive with a positive oxygen balance[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(2): 772-775.
- [3] Semenov V V, Kanishev M I, Shevelev S A, et al. Thermal ring-opening reaction of *n*-polynitromethyl tetrazoles: Facile generation of nitrilimines and their reactivity[J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(17): 3441-3445.
- [4] 李杰,马卿,唐水花,等. *N, N'*-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基咪唑(LLM-208)的晶体结构及热分解性质[J]. *含能材料*, 2019, 27(1): 41-46.
- [5] LI Jie, MA Qing, TANG Shui-hua, et al. Crystal structure and thermal decomposition properties of *N, N'*-bis (2-fluoro-2, 2'-dinitroethyl)-3, 4-dinitraminefurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(1): 41-46.
- [6] Dalinger I L, Kormanov A V, Suponitsky K Y, et al. Pyrazole-tetrazole hybrid with trinitromethyl, fluorodinitromethyl, or (difluoroamino) dinitromethyl groups: High-performance energetic materials[J]. *Chem Asian J*, 2018, 13(9): 1165-1172.
- [7] Archibald T G, Baum K. Synthesis of polynitroadamantanes - oxidations of oximinoadamantanes [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1988, 53(20): 4645-4649.
- [8] Corey E J, Estreicher H. An effective and mild method for the conversion of oximes to secondary nitro compounds[J]. *Tetrahedron Lett*, 1980, 21(12): 1117-1120.
- [9] Marchand A P, Sharma G V M, Annapurna G S, et al. Syntheses of pentacyclo 5.4.0.0(2, 6).0(3, 10).0(5, 9) undecane-4, 8, 11-trione, pentacyclo 6.3.0.0(2, 6).0(3, 10).0(5, 9) undecane-4, 7, 11-trione (d3-trishom ocubane-trione), and 4, 4, 7, 7, 11, 11-hexanitro 6.3.0.0(2, 6).0(3, 10).0(5, 9) undecane (d3-hexanitro trishomocubane)[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1987, 52(21): 4784-4788.
- [10] Kaplan R B, Shechter H. A new general reaction for preparing gem dinitro compounds - oxidative nitration[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1961, 83(16): 3535-3536.
- [11] Olah G A, Ramaiah P, Prakash G K S, et al. Polynitronorbornanes, bicyclooctanes, and cyclohexanes[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1993, 58(3): 763-765.
- [12] Straessler N A, Lesley M W, Cannizzo L F. Development of a safe

- and efficient two-step synthesis for preparing 1-bromoacetyl-3,3-dinitroazetidine, a novel clinical anticancer candidate[J]. *Organic Process Research & Development*, 2012, 16(3): 512–517.
- [12] Lister T E, Fox R V. Electrochemical synthesis of 2,2-dinitropropanol[J]. *Journal of Applied Electrochemistry*, 2007, 38(4): 523–529.
- [13] Riebsomer J L. The reactions of nitrogen tetroxide with organic compounds[J]. *Chemical Reviews*, 1945, 36(2): 157–233.
- [14] Zhang Y, Sun X, Yu S, et al. Energetic di- and trinitromethylpyridines: Synthesis and characterization[J]. *Molecules*, 2017, 23(1): 2.
- [15] Hou T, Ruan H, Wang G, et al. 2,4,4,8,8-pentanitro-2-azaadamantane: A high-density energetic compound[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2017, 2017(46): 6957–6960.
- [16] Zhang J, Hou T, Zhang L, et al. 2,4,4,6,8,8-hexanitro-2,6-diazaadamantane: A high-energy density compound with high stability[J]. *Organic Letters*, 2018, 20(22): 7172–7176.
- [17] Zhang Y, Li Y, Yu T, et al. Synthesis and properties of energetic hydrazinium 5-nitro-3-dinitromethyl-2h-pyrazole by unexpected isomerization of n-nitropyrazole [J]. *ACS Omega*, 2019, 4(21): 19011–19017.
- [18] Zhang Y, Li Y, Hu J, et al. Energetic c-trinitromethyl-substituted pyrazoles: Synthesis and characterization [J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(4): 1524–1529.
- [19] Li Y, Bi F, Shu Y, et al. Preparation of 3-(fluorodinitromethyl)-1,2,4-triazole and application in energetic material [P]. CN 105669574, 2016.
- [20] Luk'yanov O A, Zhiguleva T I. New method for the preparation of α -chlorodinitro compounds[J]. *Izv Akad Nauk SSSR, Ser Khim*, 1982, (6): 1423–1424.
- [21] Sheremetev A B. Bis[(fluorodinitromethyl)furazanyl] ether[J]. *Int Annu Conf ICT*, 1998, 29th(Energetic Materials): 58.1–58.6.
- [22] Zhai L, Fan X, Wang B, et al. A green high-initiation-power primary explosive: Synthesis, 3d structure and energetic properties of dipotassium 3,4-bis(3-dinitromethylfurazan-4-oxy) furazan[J]. *Rsc Advances*, 2015, 5(71): 57833–57841.
- [23] Zhai L, Wang B, Xu K, et al. A new synthetic route for 3,3'-bis(fluorodinitromethyl) difurazanyl ether (FOF-13) and its energetic properties[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 34(1): 92–102.
- [24] Wang W, Zhai L-J, Huo H, et al. Synthesis and crystal structure of 3,4-bis(3-chlorodinitromethyl-furazan-4-oxy) furazan [J]. *Huaxue Shiji*, 2015, 37(3): 200–204.
- [25] Huang H, Li Y, Yang J, et al. Materials with good energetic properties resulting from the smart combination of nitramino and dinitromethyl group with furazan [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(15): 7697–7704.
- [26] Zhai L, Qu X, Wang B Z, et al. High energy density materials incorporating 4,5-bis(dinitromethyl)-furoxanate and 4,5-bis(dinitromethyl)-3-oxy-furoxanate [J]. *Chempluschem*, 2016, 81(11): 1156–1159.
- [27] Guo T, Wang Z, Tang W, et al. A good balance between the energy density and sensitivity from assembly of bis(dinitromethyl) and bis(fluorodinitromethyl) with a single furazan ring [J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 218–230.
- [28] Liu Y, He C, Tang Y, et al. Asymmetric nitrogen-rich energetic materials resulting from the combination of tetrazolyl, dinitromethyl and (1,2,4-oxadiazol-5-yl) nitroamino groups with furoxan[J]. *Dalton Trans*, 2018, 47(46): 16558–16566.
- [29] Yan C, Wang K, Liu T, et al. Exploiting the energetic potential of 1,2,4-oxadiazole derivatives: Combining the benefits of a 1,2,4-oxadiazole framework with various energetic functionalities[J]. *Dalton Trans*, 2017, 46(41): 14210–14218.
- [30] Lei C, Yang H, Cheng G. New pyrazole energetic materials and their energetic salts: Combining the dinitromethyl group with nitropyrazole[J]. *Dalton Trans*, 2020, 49(5): 1660–1667.
- [31] Liu Y, He C, Tang Y, et al. Tetrazolyl and dinitromethyl groups with 1,2,3-triazole lead to polyazole energetic materials[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(10): 3237–3242.
- [32] Zhao G, Kumar D, Yin P, et al. Construction of polynitro compounds as high-performance oxidizers via a two-step nitration of various functional groups[J]. *Organic Letters*, 2019, 21(4): 1073–1077.
- [33] Guo T, Wang Z J, Tang W, et al. A good balance between the energy density and sensitivity from assembly of bis(dinitromethyl) and bis(fluorodinitromethyl) with a single furazan ring[J]. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis*, 2018, 134: 218–230.
- [34] Gu H, Ma Q, Huang S, et al. Gem-dinitromethyl-substituted energetic metal-organic framework based on 1,2,3-triazole from in situ controllable synthesis[J]. *Chem Asian J*, 2018, 13(19): 2786–2790.
- [35] Zhang J, Dharavath S, Mitchell L A, et al. Energetic salts based on 3,5-bis(dinitromethyl)-1,2,4-triazole monoanion and dianion: Controllable preparation, characterization, and high performance [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(24): 7500–7503.
- [36] Ma Q, Gu H, Huang J, et al. Formation of trinitromethyl functionalized 1,2,4-triazole-based energetic ionic salts and a zwitterionic salt directed by an intermolecular and intramolecular metathesis strategy[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 2376–2380.
- [37] Sheremetev A B, Aleksandrova N S, Semyakin S S, et al. Synthesis and characterization of 3-(5-(fluorodinitromethyl)-1h-1,2,4-triazol-3-yl)-4-nitrofurazan: A novel promising energetic component of boron-based fuels for rocket ramjet engines[J]. *Chem Asian J*, 2019, 14(23): 4255–4261.
- [38] Tang Y, He C, Imler G H, et al. Energetic furazan-triazole hybrid with dinitromethyl and nitramino groups: Decreasing sensitivity via the formation of a planar anion[J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(22): 7677–7684.
- [39] Ma J, Tang J, Yang H, et al. Polynitro-functionalized triazolylfurazanate triaminoguanidine: Novel green primary explosive with insensitive nature[J]. *ACS Appl Mater Interfaces*, 2019, 11(29): 26053–26059.
- [40] Ma J, Zhang G, Gu 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.
- [41] Sheremetev A B, Korolev V L, Potemkin A A, et al. Oxygen-rich 1,2,4-triazolo[3,4-d]-1,2,4-triazolo[3,4-f]furazano[3,4-b]pyrazines as energetic materials[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2016, 5(11): 1388–1397.
- [42] Khisamutdinov G K, Korolev V L, Parkhomenko T N, et al. Synthesis and properties of 1,2,4-triazolo[4,3-d]-1,2,4-triazolo[3,4-f]furazano[3,4-b]pyrazines[J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1993, 42(10): 1700–1702.
- [43] 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.
- [44] He C, Imler G H, Parrish D A, et al. Energetic salts of 4-nitrami-

- no-3-(5-dinitromethyl-1,2,4-oxadiazolyl)-fuzazan: Powerful alliance towards good thermal stability and high performance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(35): 16833–16837.
- [45] Haiges R, Christie K O. Energetic high-nitrogen compounds: 5-(trinitromethyl)-2h-tetrazole and -tetrazolates, preparation, characterization, and conversion into 5-(dinitromethyl) tetrazoles[J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(12): 7249–7260.
- [46] Xiong H, Yang H, Cheng G B. 3-trinitromethyl-4-nitro-5-nitramine-1h-pyrazole: A high energy density oxidizer [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(35): 13827–13831.
- [47] Gao H, Joo Y H, Parrish D A, et al. 1-amino-1-hydrazino-2, 2-dinitroethene and corresponding salts: Synthesis, characterization, and thermolysis studies [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17(16): 4613–4618.
- [48] Dong Z, An D, Yang R, et al. Nitrogen-rich salts based on 3-dinitromethyl-[1,2,4]triazine: Synthesis, characterization, and performance [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2019, 645(16): 1031–1036.
- [49] Gao H, Shreeve J M. The many faces of FOX-7: A precursor to high-performance energetic materials [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2015, 54(21): 6335–6338.
- [50] Liu T, Liao S, Song S, et al. Combination of gem-dinitromethyl functionality and a 5-amino-1, 3, 4-oxadiazole framework for zwitterionic energetic materials [J]. *Chemical Communications*, 2019, 56(2): 209–212.
- [51] Thotempudi V, Kim T K, Chung K H, et al. Synthesis and characterization of some polynitro imidazoles [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2009, 30(9): 2152–2154.
- [52] Yu Q, Imler G H, Parrish D A, et al. Nitromethane bridged bis (1, 3, 4-oxadiazoles): Trianionic energetic salts with low sensitivities [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(70): 17682–17686.
- [53] Yu Q, Yin P, Zhang J, et al. Pushing the limits of oxygen balance in 1, 3, 4-oxadiazoles [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(26): 8816–8819.
- [54] Kofman T P, Kartseva G Y, Glazkova E Y, et al. Nitration of triazolyl-substituted ketones [J]. *Russ J Org Chem*, 2005, 41(5): 753–757.
- [55] Mohammad K, Thaliri V, Kommu N, et al. Octanitropyrazolo-pyrazole: A gem-trinitromethyl based green high-density energetic oxidizer [J]. *Chemical Communications*, 2020, 56(85): 12945–12948.
- [56] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. Novel highly energetic pyrazoles: N-trinitromethyl-substituted nitropyrazoles [J]. *Chem Asian J*, 2015, 10(9): 1987–1996.
- [57] Dalinger I L, Suponitsky K Y, Shkineva T K, et al. Bipyrazole bearing ten nitro groups—a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(30): 14780–14786.
- [58] Semenov V V, Shevelev S A, Bruskin A B, et al. Mechanism of nitration of nitrogen-containing heterocyclic n-acetyl derivatives. General approach to the synthesis of n-dinitromethylazoles [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(10): 2077–2096.
- [59] Semenov V V, Shevelev S A, Bruskin A B, et al. Synthesis of 5, 5'-dinitro-2, 2'-bis (polynitromethyl)-bi (1, 2, 3 (4)-triazoles), hydrogen-free oxidizers [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53(6–7): 728–732.
- [60] Zhang W, Xia H, Yu R, et al. Synthesis and properties of 3, 6-dinitropyrazolo [4, 3-c]-pyrazole (dnpp) derivatives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45(4): 546–553.
- [61] Yu Q, Imler G H, Parrish D A, et al. Challenging the limits of nitro groups associated with a tetrazole ring [J]. *Org Lett*, 2019, 21(12): 4684–4688.
- [62] Yin X, Li J, Zhang G, et al. Design and synthesis of energetic materials towards versatile applications by n-trinitromethyl and n-nitromethyl functionalization of nitroimidazoles [J]. *Chemp-luschem*, 2018, 83(8): 787–796.
- [63] 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. Destructive nitration of nitro-substituted 2-acetyltriazole oxides and azotriazole oxides [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2003, 39(4): 467–470.
- [64] Zhao G, Yin P, Kumar D, et al. Bis (3-nitro-1-(trinitromethyl)-1h-1, 2, 4-triazol-5-yl) methanone: An applicable and very dense green oxidizer [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(50): 19581–19584.
- [65] Zhou Y, Gao H, Shreeve J M. Dinitromethyl groups enliven energetic salts [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(1): 2–15.

Progress in the Synthesis of Gem-dinitro Energetic Compounds

ZHANG Xun^{1,2}, CHEN Peng^{1,2}, HU Lu¹, QU Man-yi³, SUN Cheng-hui¹, HE Chun-lin^{1,2,5}, PANG Si-ping¹

(1. Key Laboratory of High Energy Density Materials, Ministry of Education, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Experimental Center of Advanced Materials, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. Shanxi Beifang Xingan Chemical Industry CO., LTD, Taiyuan 030008, China; 4. Yangtze Delta Region Academy of Beijing Institute of Technology, Jiaxing 314019, China; 5. Chongqing Innovation Center, Beijing Institute of Technology, Chongqing 401120, China)

Abstract: Gem-dinitro group is an attracting moiety in designing novel high energy density compounds due to their high density and oxygen content comparing to the nitro group. The planar structure of gem-dinitro group is beneficial to improve the density, oxygen balance and detonation properties when cooperating with nitrogen-rich heterocycles. In this review, the method of preparing gem-dinitro salts from different precursors was listed, the advantages of using N₂O₄ or N₂O₅ or mixed acid as the nitration agent to prepare gem-dinitro compounds and their scopes of application were summarized, their energetic characteristics were discussed. It is hoped that this review could provide reference for the design and synthesis of new high-energy insensitive energetic materials.

Key words: gem-dinitro; design and synthesis; nitration method; energetic materials

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021137

(责编: 高毅)