

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-14

高能耐热化合物合成研究进展

付辉^{1,2}, 单雨佳¹, 田天¹, 王金鑫¹, 王涛², 张文全¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 火箭军工程大学核工程学院, 陕西 西安 710025)

摘要: 根据分子连接方式的不同以及是否为中性分子, 将近年来报道合成的高能耐热化合物划分为稠环类、联杂环类和离子型三类。研究综述了三类高能耐热化合物的结构特征、合成方法与物化以及爆轰性能, 并对三类高能耐热化合物的应用前景进行评价; 展望了高能耐热化合物的合成发展方向: 开发普适性的骨架构筑技术、推进计算模拟与分子设计融合、创新绿色高效合成工艺; 为设计合成新型高能耐热化合物提供参考借鉴。

关键词: 高能耐热化合物; 合成方法; 爆轰性能; 热稳定性

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025006

0 引言

含能材料是在外界能量刺激下自身能够发生剧烈的氧化还原反应并释放出大量能量的亚稳态物质^[1-3]。从黑火药到当今传统高能化合物(如 2, 4, 6-三硝基甲苯, TNT, 爆速 $D_v=7459\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; 环三亚甲基三硝胺, RDX, $D_v=8795\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$; 环四亚甲基四硝胺, HMX, $D_v=9144\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)^[4-6], 含能材料的爆轰性能不断地提升, 且后续笼型分子六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20, $D_v=9400\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\rho=2.04\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[7]以及八硝基立方烷(ONC, $D_v=10100\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $\rho=2.10\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[8-9]将含能材料的能量密度推向新的高度。然而极端环境(如深海深井高温、航天器热循环)下对含能材料的耐热性提出严苛要求, 传统高能化合物(如 RDX, $T_d=210\text{ }^\circ\text{C}$)热稳定性较差, 而传统耐热含能化合物(如 2, 2', 4, 4', 6, 6'-六硝基二苯基乙烯, HNS, $T_d=318\text{ }^\circ\text{C}$;

1, 3, 5-三氨基-2, 4, 6-三硝基苯, TATB, $T_d=350\text{ }^\circ\text{C}$)因能量偏低($D_v<8000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)难以满足毁伤需求^[10-12]。能量与热稳定性的潜在矛盾, 成为制约含能材料发展的关键因素^[13-15], 如何平衡能量与热稳定性之间的矛盾, 成为了近年来含能材料合成研究的主要方向之一。

当前新型含能材料研究聚焦富氮杂环体系, 通过构建唑类/噁类主体骨架, 采用硝基、氨基以及偶氮基等含能基团修饰主体骨架, 以此调控含能材料性能, 探索平衡含能化合物性能的路径。例如, 引入氨基(增强分子内/间的氢键作用)、扩大分子的共轭结构、构建高能离子盐等^[16-19]可提升热稳定性, 引入高能量基团、提高分子的氮含量以及分子密堆积等^[20-22]可增强爆轰性能。然而, 单一设计策略难以突破能量和热稳定性的矛盾限制, 需在分子设计层面上结合以上多种要素协同作用调控含能材料性能。

为了系统的研究能量和热稳定性均较为突出的含能化合物分子, 研究以接近 RDX 的能量水平($D_v>8700\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)和接近 HNS 的热稳定性($T_d>300\text{ }^\circ\text{C}$)为参考, 梳理了近年来报道的耐热性能和能量性能突出的高能耐热化合物, 根据连接方式的不同以及是否为中性分子, 将其划分为稠环类、联杂环类和离子型三类, 总结和归纳了不同类别高能耐热化合物的结构特征、合成方法和物化与爆轰性能, 为新型高能耐热化合物的设计合成提供参考借鉴。

收稿日期: 2025-01-04; 修回日期: 2025-02-25

网络出版日期: 2025-04-29

基金项目: 陕西省自然科学基金(2024JC-ZDXM-01)

作者简介: 付辉(2000-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: 1816631312@qq.com

通信联系人: 张文全(1979-), 男, 研究员, 主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: zhangwq-cn@caep.cn

王涛(1978-), 男, 教授, 主要从事战斗部性能监测与评估研究。e-mail: wtao009@163.com

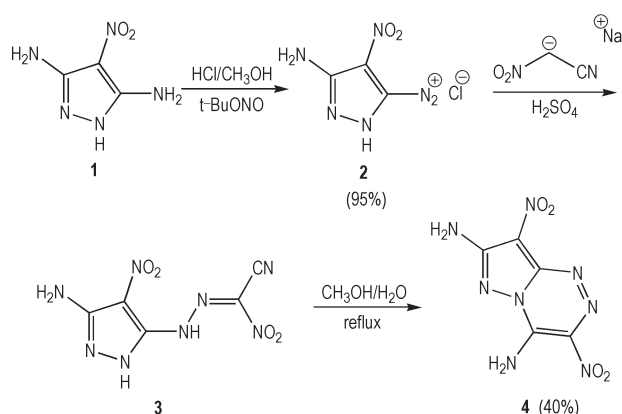
引用本文: 付辉, 单雨佳, 田天, 等. 高能耐热化合物合成研究进展[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025006.

FU Hui, SHAN Yu-jia, TIAN Tian, et al. Review on Synthesis of High-energy Heat-resistant Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025006.

1 稠环类高能耐热化合物

与单环类含能化合物相比,稠环类含能化合物在结构上拥有更多数量的N=N, N—N, C—N等化学键和更高的环张力,使之拥有更高的生成焓、密度和爆轰性能。其稠合平面结构不仅增大分子内部的共轭体系,还更利于产生 π - π 堆积强化分子间相互作用,使含能化合物具备良好的热稳定性^[23]。此外,稠环骨架能够提供丰富的可修饰位点,通过引入硝基、氨基等含能基团调控含能化合物性能^[24-25]。近年来,稠环类高能耐热化合物(如吡唑并三嗪等)因其刚性骨架和扩展共轭特性备受关注^[26],相关合成与性能研究显著增多,合成了多种稠环类高能耐热化合物。

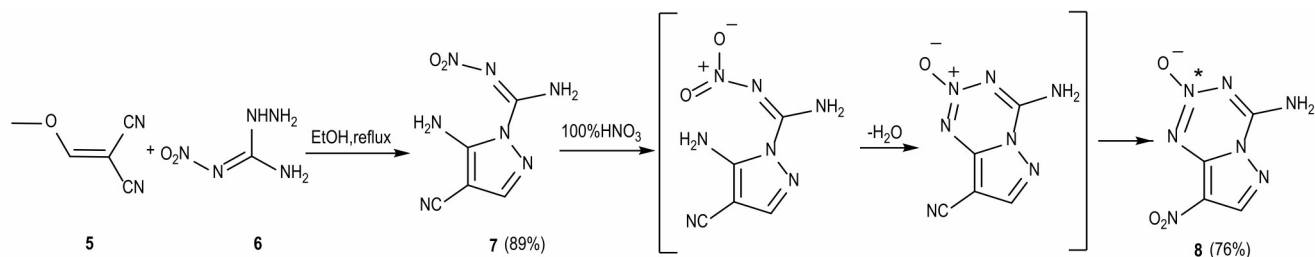
吡唑环具有良好的结构稳定性和较高的生成焓,近年来其与六元氮杂环的相互稠合受到广泛关注^[26-28]。2019年,Shreeve课题组^[26]以3,5-二氨基-4-硝基吡唑(**1**)为底物,成功构造出基于吡唑并三嗪的稠合双环骨架,得到了高能耐热化合物3,8-二硝基吡唑[5,1-*c*][1,2,4]三嗪-4,7-二胺(**4**)(Scheme 1)。化合物**4**在稠合骨架上含有两对相邻的NO₂基团 and NH₂基团,有利于氢键的形成和分子平面性的提高,这对分子热稳定性的提升起着重要作用。经测试,化合物**4**的热分解温度为355 °C,理论爆速为8727 m·s⁻¹,爆压为32.6 GPa,爆轰性能优良。撞击感度与摩擦感度分别大于60 J和360 N,具有较优的感度性能,能够很好



Scheme 1 Synthetic route of compound **4**^[26]

的抵抗外界机械刺激。但化合物**4**在合成的过程中,涉及到较为危险的重氮盐的使用,且部分原料价格高昂,以及关键步骤产率较低,只有40%,限制了其进一步规模化发展。

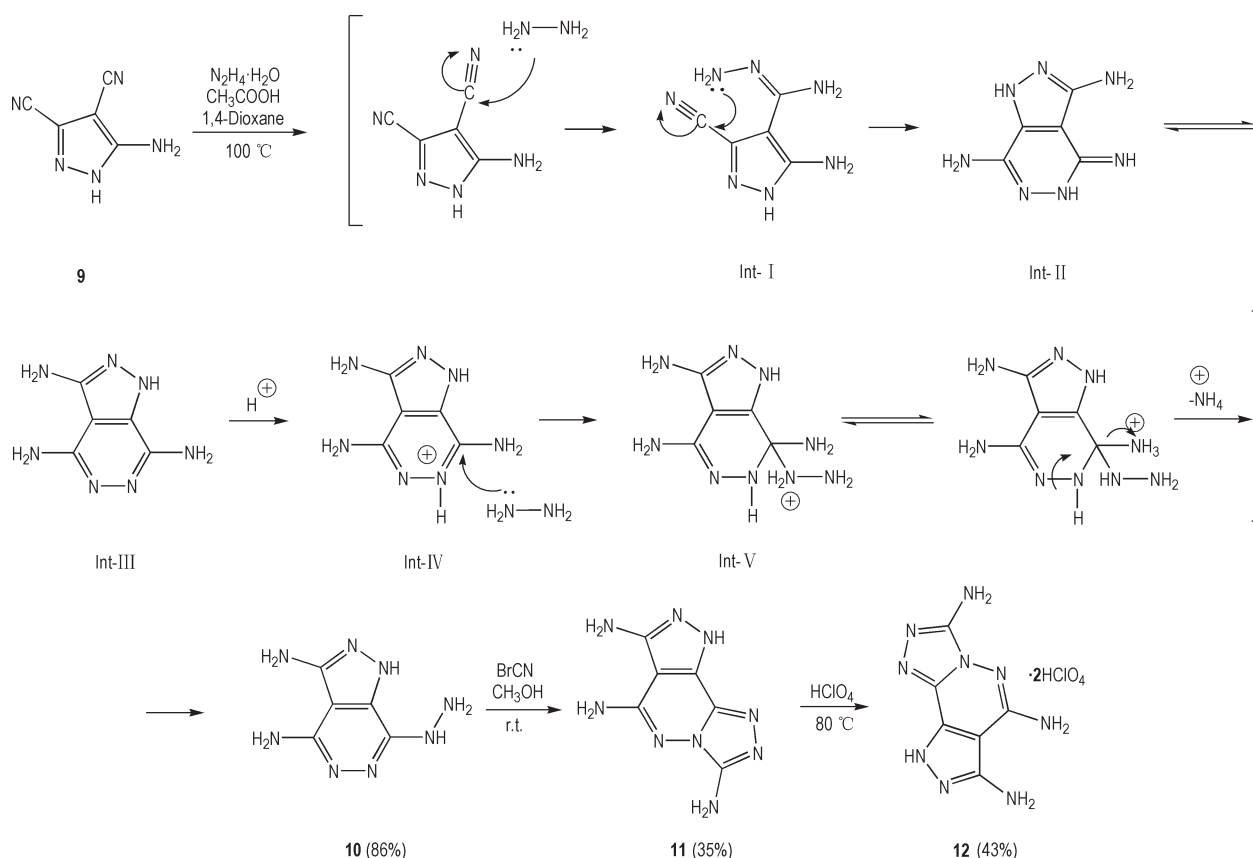
传统吡唑并三嗪类骨架的构建通常需多步环化/硝化反应(如叠氮化钠参与重氮环化、硝硫混酸高温硝化等),存在副反应多、操作危险性高(强酸或强氧化剂使用)及综合产率低(<50%)等问题^[26]。2021年,程广斌课题组^[27]采用更加安全高效的方法,从胍基官能团出发,经过两步反应,得到了基于吡唑并四嗪骨架的稠环类高能耐热化合物**8**(Scheme 2)。含能化合物**8**具有优于HNS的爆轰性能,理论爆速达到8935 m·s⁻¹,同时还有着良好的安全性能,DSC热分析测试结果显示其起始热分解温度可达302 °C。



Scheme 2 Synthetic route of compound **8**^[27]

2024年,陈甫雪等^[28]以稠合的[5,6,5]-三环框架作为含能主体封装氧化剂分子,设计并合成了基于哒嗪的稠合三环含能化合物三氨基-9*H*-吡唑[3,4-*d*][1,2,4]三唑并[4,3-*b*]哒嗪二高氯酸(**12**)(Scheme 3)。化合物**9**经历了连续的亲核加成反应从而得到分子内环化产物(**10**),其可能的机理为一分子胍对4号位点的氰基进行亲核进攻,得到了反应中间体Int-I,随后氨基与5号位点的氰基分子内加成环化得到中间体Int-II,再通过共振得到更为稳定的中间态化合物

Int-III,化合物Int-III经历质子化随后与一分子胍发生取代反应得到中间体Int-V,Int-V通过共振后脱去一分子的氨根离子得到化合物**10**,再经两步反应得到化合物**12**。化合物**12**具有稠合三环骨架及氧化剂高氯酸分子均匀包裹的自组装结构,晶体堆积形式为面面堆积,层间距3.24 Å,有着丰富的氢键以及 π - π 堆积作用。这些特点使得化合物**12**具有较高的热稳定性,DSC热分析性能测试显示其起始热分解温度为336 °C。化合物**12**同时具有高密度($\rho=1.94$ g·cm⁻³)

Scheme 3 Synthetic route of compound 12^[28]

和高爆轰性能 ($D_v = 8820 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$), 可见化合物 12 采用稠合骨架与氧化剂分子进行三维组装的方法值得进一步研究。

因唑类杂环与啞类杂环的稠合骨架合成难度大, 相关报道研究较少, 未发现已报道含有此类骨架的能量和热稳定性均突出的含能化合物。

综上, 稠环类高能耐热化合物主要为基于吡啶并啞类六元氮杂环骨架的稠合双环和稠合三环结构, 相关性能总结见表 1。由表 1 可以看出, 这些化合物均具有良好的热稳定性和爆轰性能, 并且感度相比于传统

含能化合物好, 密度在 $1.87 \sim 1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 之间。其中化合物 8 合成方法简单、原料便宜易得、综合产率高, 有着十分良好的工业化应用前景。化合物 12 采用稠合分子封装氧化剂分子的方法也值得进一步探索。

2 联杂环类高能耐热化合物

联杂环类高能耐热化合物通过各类含氮杂环之间的灵活连接 (如 C—C 键、偶氮桥、胍基桥等) 延伸出更加多样的结构, 为新型高能耐热化合物的开发提供了

表 1 化合物 4~12 的物理化学性质和能量特性

Table 1 Physicochemical and energetic properties of compounds 4-12

comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D_v / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	Ref.
4	1.90	8727	32.6	355 ^e	>60	>360	344	[26]
8	1.87	8935	34.5	302 ^f	>20	>360	501.2	[27]
12	1.94	8820	36.2	336 ^f	30	>360	434.7	[28]
RDX	1.80	8795	34.9	204	7.4	120	70.3	[5]
HNS	1.74	7612	24.3	318	5	240	78.2	[11]
LLM-105	1.92	8639	31.7	342	20	>360	11	[28]

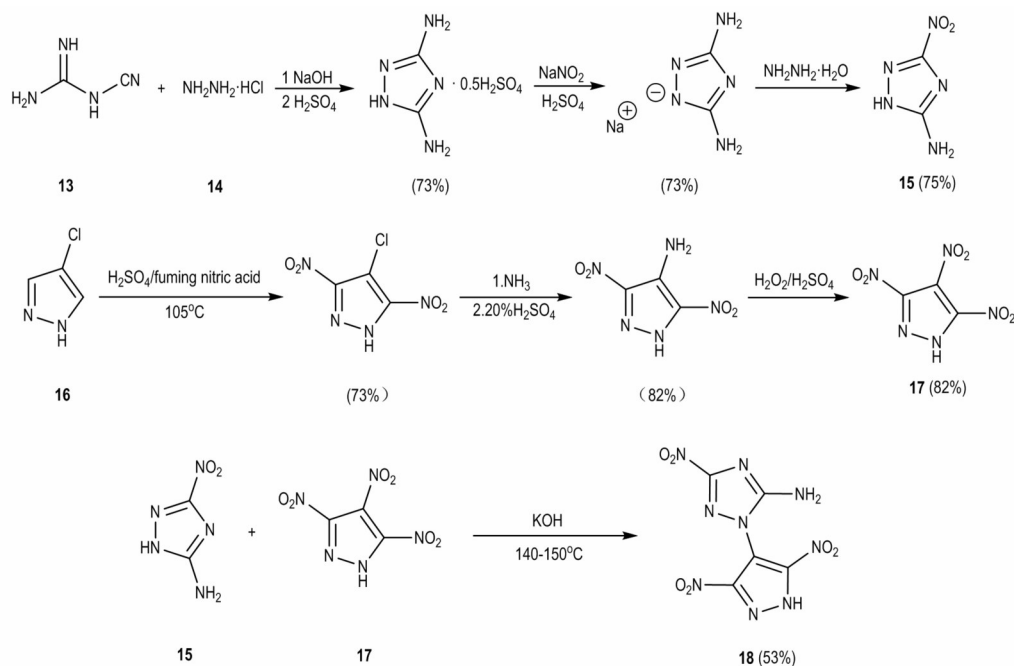
Note: ρ is experimental density. D_v is detonation velocity. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. the 'e' means it was test by DSC at a heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, the 'f' means it was test by DSC at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HNS is 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylethylene. LLM-105 is 2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide.

更多的可能性,是当前研究的重点。与氮杂单环含能化合物相比,联杂环类含能化合物包含更多的环数,不仅能够获得更大的共轭体系,提升热稳定性;而且含有更多的修饰位点,据此高能基团(如 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 以及 $\text{N}=\text{N}$ 键等)可经合理的设计分散到整个分子中,减小致爆基团间的空间位阻和排斥作用,有效地平衡含能化合物的能量与热稳定性。

2.1 联二环基高能耐热化合物

联二环基含能化合物的合成方法相对简单,近年来,开发了多个能量和热稳定均突出的联二环基含能

化合物^[29-32]。2016年,周智明课题组^[29]设计并合成了一种基于吡唑联三唑骨架的高能超高温耐热化合物1-(3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-基)-3-硝基-1*H*-1,2,4-三唑-5-胺(CPT)(**18**)(Scheme 4)。化合物**18**具有良好的热稳定性和爆轰性能,起始热分解温度为325 °C,密度为 $1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,理论爆速为 $9213 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为41.5 GPa。但其吡唑环上两个硝基之间位阻较大,使得分子感度变差,化合物**18**的撞击感度为7.5 J,安全性能相对较差,此外,其合成路线较为繁琐冗长,限制了发展。

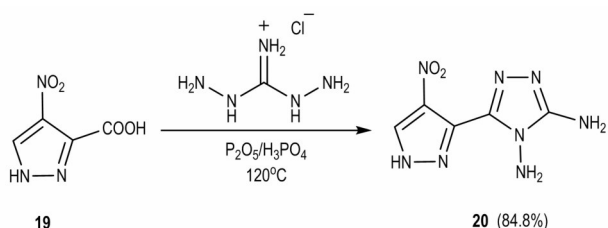


Scheme 4 Synthetic route of compound **18**^[29]

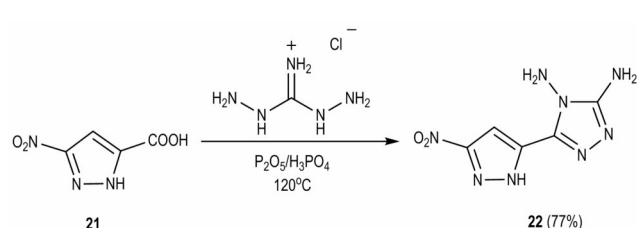
2020年,聂福德等^[30]以4-硝基-3-吡唑羧酸(**19**)为原料,仅一步关环反应得到高能耐热含能化合物5-(4-硝基-1*H*-吡唑-3-基)-4*H*-1,2,4-三唑-3,4-二胺(**20**)(Scheme 5)。相较于化合物**18**,化合物**20**的硝基官能团减少,氨基官能团的数目增加,具有良好的热稳定性和安全性,超过RDX并接近HMX的爆轰性能(理论爆速为 $9075 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),超过HNS的热稳定性(起始热分解温度为331 °C),以及与TATB相当的较低的

撞击和摩擦感度($IS > 80 \text{ J}$, $FS > 360 \text{ N}$),有望成为高能耐热炸药的潜力。

2024年,张建国等^[32]以化合物**20**的合成方法研究了其同分异构体化合物**21**的合成,并采用相似的步骤合成了含能化合物5-(3-硝基-1*H*-吡唑-5-基)-4*H*-1,2,4-三唑-3,4-二胺(**22**)(Scheme 6)。与化合物**20**相比,通过改变吡唑环上硝基的位置,化合物**22**的热稳定性能进一步提升,其密度为 $1.851 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,热分解温



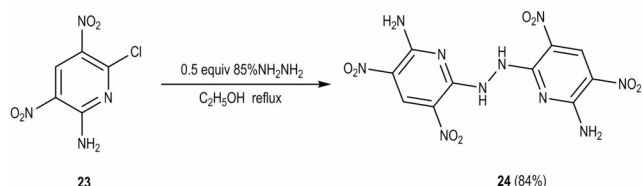
Scheme 5 Synthetic route of compound **20**^[30]



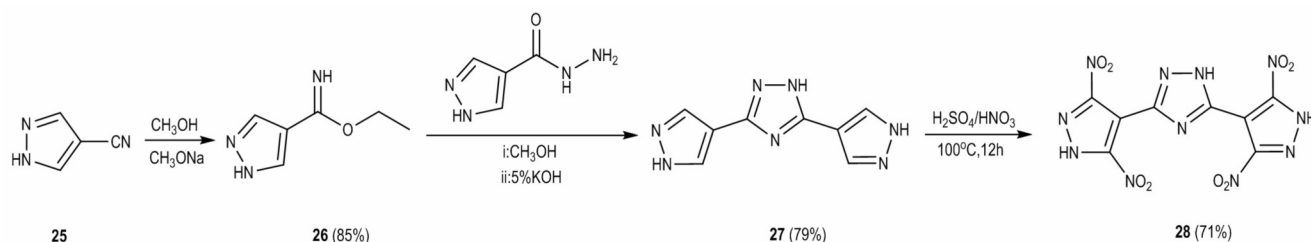
Scheme 6 Synthetic route of compound **22**^[32]

度为 354.5 °C,理论爆速为 8812 m·s⁻¹,具有替代 HNS 作为耐热炸药的潜力。上述含能化合物 **18**、**20**、**22** 的成功合成及其优异的性能,表明吡唑-三唑骨架有利于新型高能耐热化合物的设计合成。

除了上述以吡唑-三唑为基本骨架,组合变換取代基团能够得到性能优异的含能化合物之外,也有研究报道通过胍基桥联合含能单元的方法获得性能优异的含能化合物。2023年,杨红伟等^[33]将两分子的含能吡啶类化合物通过胍基桥联,设计合成了一种高能耐热含能化合物 6,6'-(胍-1,2-二基)双(3,5-二硝基吡啶-2-胺)(**24**)(Scheme 7)。胍基有利于氢键的形成,可提升了整体分子的氮含量,胍桥和每个氮原子中的孤对电子可以形成超共轭效应,从而提高含能化合物的



Scheme 7 Synthetic route of compound **24**^[33]



Scheme 8 Synthetic route of compound **28**^[34]

2023年,杨红伟等^[35]以硝基吡唑-1,3,4-三唑为骨架,分别与1,2,5-噁二唑、二硝基吡唑以及硝基三唑连接,通过修饰环上的含能基团,得到了3种三环化合物 3-(3-(3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-基)-1*H*-1,2,4-三唑-5-基)-4-硝基-1,2,5-噁二唑(DPTO)(**29**),5-(4,5-二硝基-1*H*-吡唑-3-基)-3-(3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-基)-1*H*-1,2,4-三唑(DPPT)(**30**)和5'-(3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-基)-5-硝基-1*H*,2'*H*-3,3'-联(1,2,4-三唑)(DPBT)(**31**),三种化合物均是以化合物**26**为起始原料经过一系列步骤合成得到(Scheme 9)。3种化合物的理论爆速均大于 8800 m·s⁻¹,起始热分解温度大于 300 °C,其中化合物**31**(*T*_d=302 °C,*D*_v=9103 m·s⁻¹,*IS*=35 J)具有优异的综合性能以及不错的全合成收率,综合来看,上述化合物能够满足未来对含能化合物日益严格的要求。

将吡唑环与六元氮杂环有机结合也是合成联杂

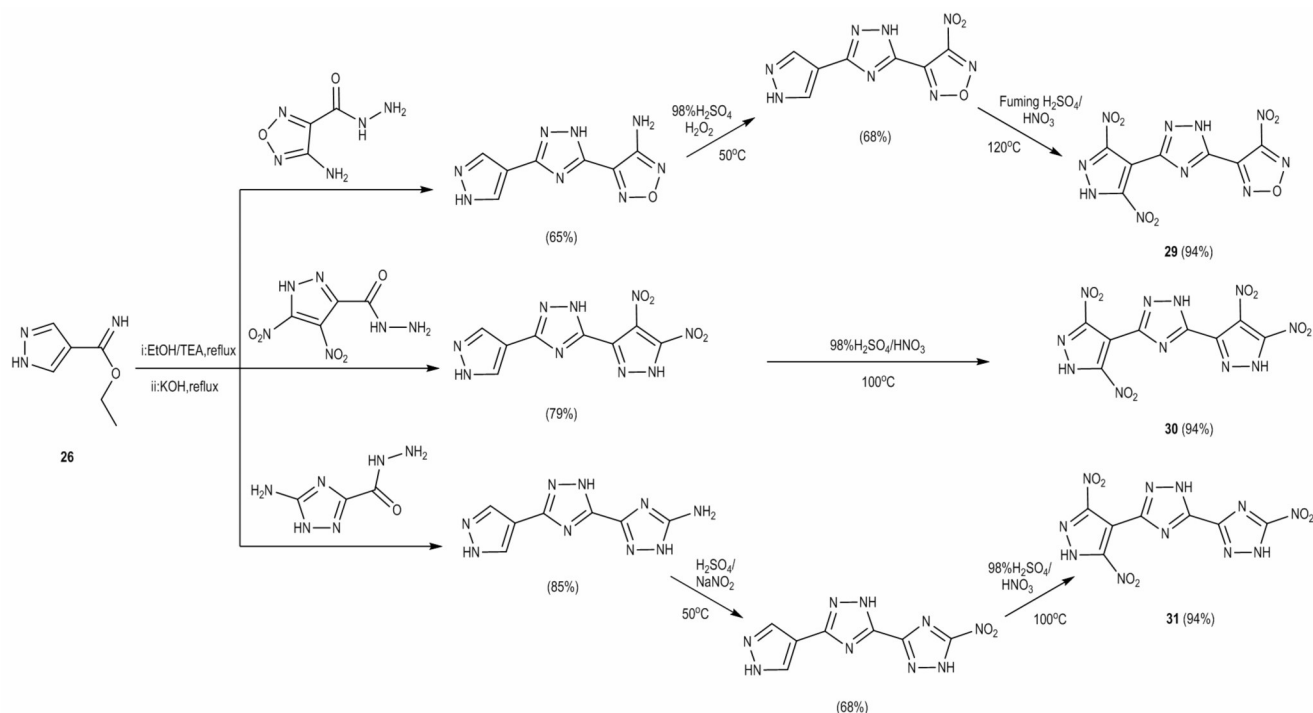
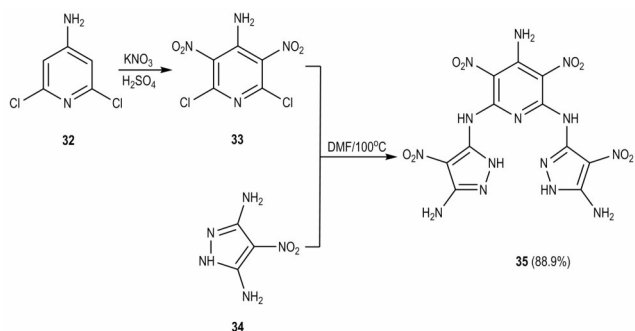
热稳定性,因此,化合物**24**的热稳定性(*T*_d=350 °C)高于 HNS,爆轰性能(*D*_v=8759 m·s⁻¹,*p*=34.1 GPa)比 HNS 和 TATB 更高,其优异的综合性能和简便的合成方法为开发新型高能耐热化合物提供了一条新的思路。

2.2 联三环基高能耐热化合物

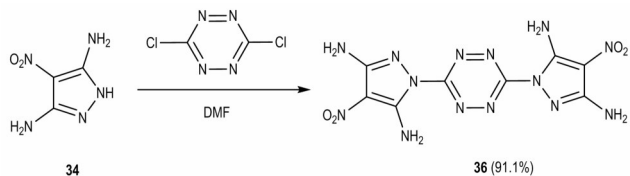
在联双环体系中,进一步引入一个杂环构建联三环骨架,增加了含能化合物分子结构的多样性,使新型含能化合物的设计有了更多的可能性。2020年,程广斌课题组^[34]通过预合成的 1*H*-吡唑-4-亚氨基甲酸酯(**26**)与 1*H*-吡唑-4-甲酰肼经历一步分子间环化反应得到了联三环基含能骨架,硝化后得到高能耐热化合物 3,5-双(3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-基)-1*H*-1,2,4-三唑(BDT-2)(**28**)(Scheme 8)。化合物**28**在吡唑-三唑骨架的基础上,通过 C—C 键连接一个吡唑环,分子整体呈现三环结构,且包含四个硝基基团,具备良好的爆轰性能,理论爆速为 8813 m·s⁻¹,但过多硝基也限制了其热稳定性的提升,其热分解温度只有 300 °C,撞击感度为 22 N。

环类高能耐热化合物的一个重要思路。2024年,程广斌课题组^[36]通过将吡唑环与六元氮杂环亚氨基桥联,设计合成了联三环基高能耐热化合物 *N*²-(5-氨基-4-硝基-1*H*-吡唑-3-基)-*N*⁶-(3-氨基-4-硝基-1*H*-吡唑-5-基)-3,5-二硝基吡啶-2,4,6-三胺(**35**)(Scheme 10)。化合物**35**中的氮杂环通过亚氨基桥联,其分子内氢键形成类似于 TATB 的网状结构,提高了其密度和稳定性。化合物**35**的起始热分解温度达到 365 °C,密度为 1.90 g·cm⁻³,理论爆速为 8889 m·s⁻¹,并且拥有着较好的感度。化合物**35**的成功合成表明了良好的分子间氢键作用有利于含能化合物安全性的提升,为今后新型含能化合物的设计合成工作提供了很好的指导意义。

同年,张庆华教授团队^[37]采用了一种十分简便的合成方法,选择将末端 NH₂/NO₂ 相邻的 3,5-二氨基-4-硝基吡唑与具有良好共轭性的吡嗪类化合物相

Scheme 9 Synthetic route of compounds 29–31^[35]Scheme 10 Synthetic route of compound 35^[36]

连,得到一种高能耐热化合物 1,1'-(1,2,4,5-四嗪-3,6-二基)双(4-硝基-1*H*-吡唑-3,5-二胺)(NPX-01)(**36**)(Scheme 11)。化合物**36**的热分解峰值温度达到 370.4 °C,远高于 HNS 的热稳定性,并且高于传统的 TATB ($T_d=360.0$ °C)和 PYX ($T_d=360.0$ °C)等耐热含能化合物。此外,化合物**36**还表现出良好的爆轰性能($D_v=8769$ m·s⁻¹)和相对较低的机械感度($IS>40$ J, $FS>360$ N),这些优异的综合性能表明化合物**36**具有良好的应用前景。

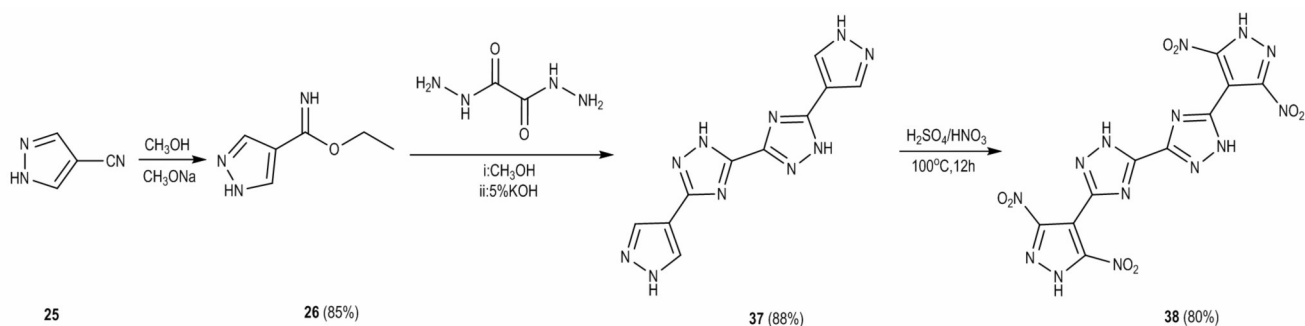
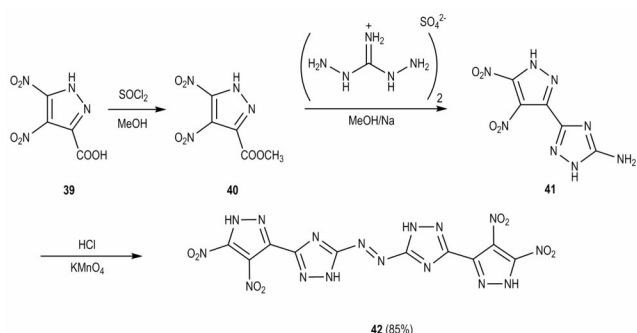
Scheme 11 Synthetic route of compound 36^[37]

2.3 联多环类高能耐热化合物

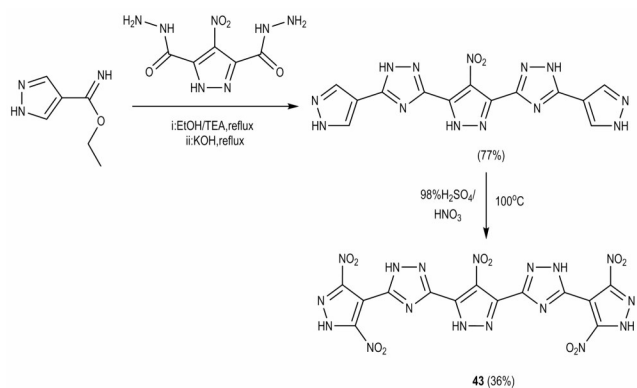
联多环类含能化合物的分子多为对称结构,且各个可修饰骨架之间排列较远,更能将氨基、硝基等含能基团合理分步在可修饰位点上,以更好的调控含能化合物的性能。

以杂环骨架桥联高能分子的方法是设计合成高能耐热化合物的一个重要途径。2020年,程广斌课题组^[34]报道了高能耐热化合物 5,5'-双(3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-基)-1*H*,2'-*H*-3,3'-联(1,2,4-三唑)(BDBT-2)(**38**)的合成(Scheme 12),合成路线与化合物**28**相似。化合物**38**是双三唑骨架桥联两个二硝基吡唑的四环基含能化合物,具有优异的热稳定性和爆轰性能,其初始热分解温度为 372 °C,理论爆速达 8705 m·s⁻¹,展现出优异的综合性能。

2023年,杨红伟等^[38]筛选了 219 种含氮杂环化合物,最终选取了以二硝基吡唑-三唑为主体骨架,并通过偶氮键桥联的方式设计合成了联四环高能耐热化合物 (*E*)-1,2-双(3-(4,5-二硝基-1*H*-吡唑-3-基)-1*H*-1,2,4-三唑-5-基)偶氮(DNPAT)(**42**)(Scheme 13)。含能化合物**42**分子中间含有偶氮键,两端分别含有两个邻位硝基,具有良好的爆轰性能,理论爆速为 8889 m·s⁻¹。此外,化合物**42**在 10 °C·min⁻¹的升温速率下起始热分解温度为 314 °C,具备了成为新型高能耐热化合物的可能性。

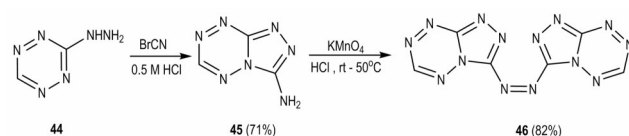
Scheme 12 Synthetic route of compound 38^[34]Scheme 13 Synthetic route of compound 42^[38]

以单吡唑环连接两个吡唑-三唑环所构造的多环类含能化合物也具有良好的热稳定性和爆轰性能。2023年,杨红伟等^[35]报道了一种五环含能化合物3,3'-(4-硝基-1*H*-吡唑-3,5-二基)双(5-(3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-基)-1*H*-1,2,4-三唑)(PBPT)(**43**) (Scheme 14)。化合物**43**是将两个吡唑-三唑骨架与硝基吡唑进行相连的五环结构,虽然化合物**43**整体分子链较长,但分子内部含有五个硝基,理论爆速为 $8745 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,与RDX($D_v=8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)相当,并且由于分子间的 π - π 堆积作用,化合物**43**还有着不错的安全性能,撞击感度 $>40 \text{ J}$,摩擦感度 $>360 \text{ N}$,起始热分解温度为 $300 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

Scheme 14 Synthetic route of compound 43^[35]

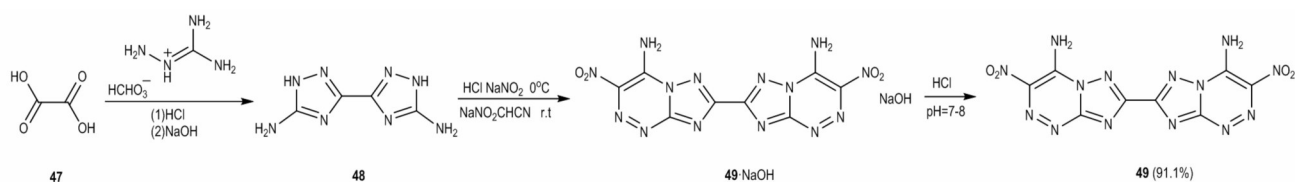
2.4 联稠环类高能耐热化合物

将氮杂稠环类含能化合物通过偶氮键桥联或C—C键直联连接,可构建新型的联稠环类含能化合物,两分子的稠环分子通过偶氮键桥联或C—C键直联对称连接,形成的双稠环分子可能具备优异的综合性能,是设计合成新型高能耐热化合物的一个有效途径。2019年,Shreeve课题组^[39]报道了一种稠合三唑并四嗪为主体骨架的高能耐热化合物1,2-双([1,2,4]三唑并[4,3-*B*][1,2,4,5]四嗪-3-基)二氮烯(**46**)的合成(Scheme 15)。化合物**46**由于存在较大的共轭体系和近似平面的结构,使其具有优异的低感度性能和良好的热稳定性($T_d=305 \text{ }^\circ\text{C}$)。此外,化合物**46**是通过两个稠环分子偶氮桥联构建,因此,具有高氮含量和优异的爆轰性能($D_v=9200 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $p=34.8 \text{ GPa}$)。与化合物**42**类似,化合物**46**也是通过偶氮桥联两个含能分子,可见在新型高能耐热化合物的设计合成中引入偶氮官能团是潜在的平衡含能化合物能量与安全性能的有效手段。

Scheme 15 Synthetic route of compound 46^[39]

2022年,杨红伟等^[40]采用将两个稠环分子通过C—C键直联的方式,设计合成了一种高能耐热化合物3,3'-二硝基-[7,7'-联[1,2,4]三唑并[5,1-*c*][1,2,4]三唑]-4,4'-二胺(**49**) (Scheme 16)。化合物**49**的理论爆速为 $8837 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,热稳定性($T_d=327 \text{ }^\circ\text{C}$)与耐热化合物HNS($T_d=318 \text{ }^\circ\text{C}$)相当。同时,化合物**49**还具有较高的密度($1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和较低的感受度($IS>40 \text{ J}$, $FS>360 \text{ N}$),综合性能优异,可作为高能耐热炸药。

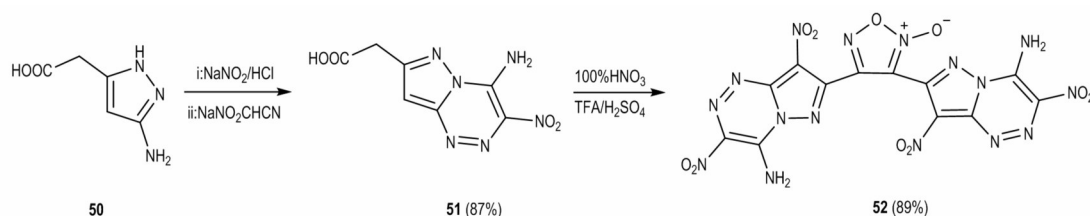
除了上述偶氮键桥联或C—C键直联稠环分子之外,直接以五元氮杂环连接两个稠环分子的策略也受



Scheme 16 Synthetic route of compound **49**^[40]

到了关注。2024年,程广斌课题组^[41]合成了一种联稠类五环含能化合物 3,4-双(4-氨基 3,8-二硝基吡唑并[5,1-c][1,2,4]三嗪-7-基)-1,2,5-噁二唑-2-氧(OTF) (**52**) (Scheme 17)。化合物 **52** 是由一个氧化呋咱环桥联两分子稠环化合物构建,其热稳定性良好(起始热分解温度 $T_d=310\text{ }^\circ\text{C}$)、感度优良 ($IS=25\text{ J}$) 和爆轰性能优异 ($D_v=9109\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),该研究提供了一种设计具有氧化呋咱骨架的高能耐热化合物的新思路。

综上所述可以看出,联杂环类高能耐热化合物主要由唑类五元氮杂环或噁类六元氮杂环按照直联,桥联等不同连接方式构建,部分化合物的性能见表 2。更多杂环结构,带来了更多的可修饰位点,通过调控不同修饰位点上的不同官能团可调控含能化合物的性能,为合成综合性能良好的新型高能耐热化合物带来了更多的可行性。上述构建联杂环类高能耐热化合物的方法和途径多样,如采用吡唑-三唑结构为基本骨架,修改



Scheme 17 Synthetic route of compound **52**^[41]

表 2 化合物 **18-52** 的物理化学性质和能量特性

Table 2 Physicochemical and energetic properties of compounds **18-52**

Comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D_v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	$IS / \text{ J}$	$FS / \text{ N}$	$\Delta_f H / \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
18	1.93	9213	41.5	325 ^f	7.5	240	—	[29]
20	1.87	9075	30.7	331 ^e	>80	>360	474.5	[30]
22	1.85	8812	30.5	354.5 ^f	40	360	441.2	[32]
24	1.87	8759	34.1	350 ^f	>40	>360	854.5	[33]
28	1.86	8812	33.1	300 ^f	22	300	693.8	[34]
29	1.89	9103	36.7	302 ^f	35	288	788.5	[35]
30	1.88	8841	34.5	311 ^f	40	>360	737.2	[35]
31	1.88	8801	33.6	307 ^f	38	288	723.1	[35]
35	1.90	8889	33.9	365 ^f	35	360	890.6	[36]
36	1.85	8769	29.5	370.4 ^f	40	>360	706.5	[37]
38	1.88	8705	32.3	372 ^e	26	>360	875.2	[34]
42	1.88	8889	32.3	314 ^f	18	240	1232.1	[38]
43	1.89	8745	33.3	300 ^f	>40	>360	1149.9	[35]
46	1.91	9200	34.8	305 ^e	16	>360	1525.2	[39]
49	1.90	8837	32.9	327 ^e	>40	>360	1076.8	[40]
52	1.90	9109	41.1	310 ^e	25	240	1422.4	[41]
RDX	1.80	8795	34.9	204	7.4	120	70.3	[5]
HNS	1.74	7612	24.3	318	5	240	78.2	[11]
LLM-105	1.92	8639	31.7	342	20	>360	11	[28]

Note: ρ is experimental density. D_v is detonation velocity. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. the 'e' means it was test by DSC at a heating rate of $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, the 'f' means it was test by DSC at a heating rate of $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HNS is 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylethylene. LLM-105 is 2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide.

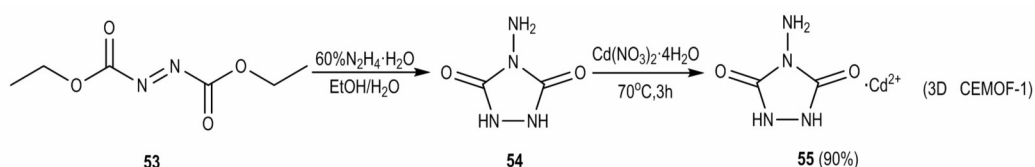
两环上硝基和氨基的数目和分布位置,得到性能优异的含能分子(化合物 **28**、**29**、**30**、**31**);通过C—C键(化合物 **18**、**20**、**22**、**49**)、偶氮桥(化合物 **42**、**46**)、肼桥(化合物 **24**、**35**)、含氮杂环(化合物 **36**、**38**、**43**、**52**)连接氮杂单环、氮杂双环或氮杂稠环。从表2中还可以看出,上述高能耐热含能化合物均具有优异的热稳定性和爆轰性能,均表现出较高的密度(1.85~1.93 g·cm⁻³),其中化合物 **20**、**24**、**30**、**36**、**43**、**49**具有令人满意的低摩擦感度和低撞击感度,但其合成路线较为复杂。综合合成方法、路线、产率来看,化合物 **20**、**35**、**46**、**52**不仅具有优异的爆轰性能和耐热性能,同时具备合成路线简单,产率高的特点,极具发展潜力。

3 离子型高能耐热化合物

含能离子盐具有高密度、热稳定性好、毒性低的优点,可以通过单独设计合成阴阳离子片段,达到预期的效果。目前美国的Shreeve和德国的Klapötke课题组

在该领域已经做了大量工作^[42-47],含能离子盐可分为金属离子型和有机铵盐型,金属有机框架(MOFs)是一类新型的混合结晶固态材料,由无机金属中心和有机配体通过强配位键构建而成^[48],具有多维结构,其中3D-MOFs有着更高的机械强度、热稳定性以及更高的能量性能等优点。

自2013年庞思平团队^[49]报道3D-MOFs以来,相关的研究受到极大关注,2017年,北京理工大学的王博等^[50]以4-氨基-4*H*-1,2,4-三唑-3,5-二醇(ATDO)(**54**)为配体,设计并合成了一种新型耐热三维整合含能金属有机骨架(**55**)(Scheme 18)。由于化合物**55**的整合三维结构特征,两个配体之间的分子间氢键和配体与三维结构孔中的水分子之间的氢键、配位键使其密度和稳定性大幅度提升,化合物**55**表现出极高的热分解峰值温度($T_d=445$ °C)、高晶体密度($\rho=2.234$ g·cm⁻³)以及优异的理论爆速($D_v=10.05$ km·s⁻¹)和爆压($p=49.36$ GPa)。可见通过构建金属有机骨架平衡分子能量和热稳定性的方法值得进一步研究。

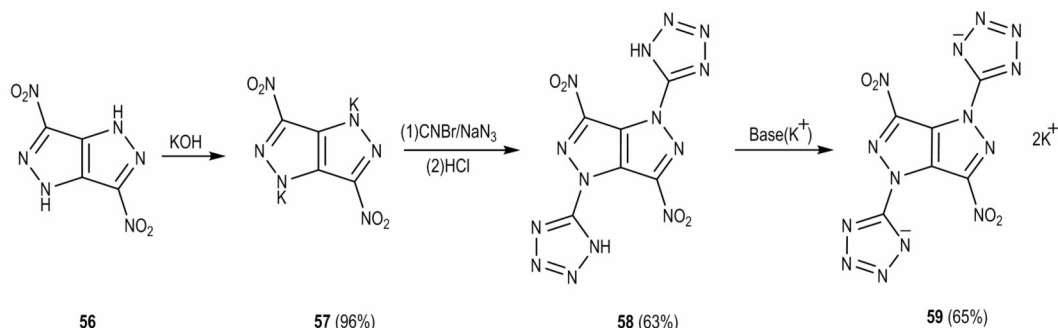


Scheme 18 Synthetic route of compound **55**^[50]

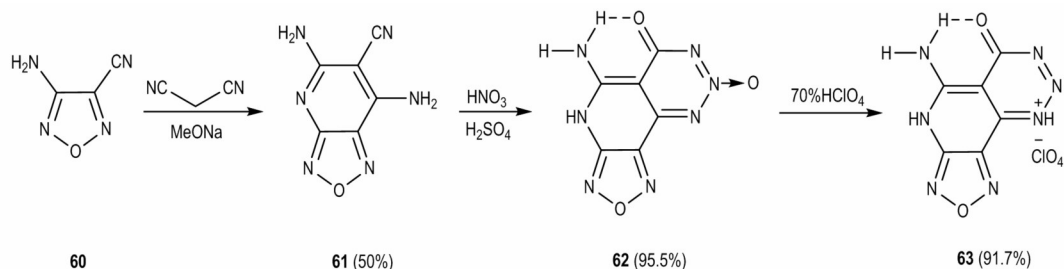
2019年,张文全团队^[51]在3,6-二硝基吡唑并[4,3-*c*]吡唑(DNPP)^[52](**56**)的基础上,将两个四唑部分并入化合物**57**的框架中设计合成出一种耐热含能化合物3,6-二硝基-1,4-二(1*H*-四唑-5-基)-吡唑并[4,3-*c*]吡唑(DNTPP)(**58**),并以化合物**58**作为有机阴离子,K⁺作为阳离子构筑出含能盐(**59**)(Scheme 19)。化合物**59**中存在热稳定性良好的四唑环、 π -共轭结构以及三维金属有机骨架(MOF)结构,表现出有良好的热稳定性($T_d=329$ °C)和爆轰性能($D_v=8807$ m·s⁻¹)。

2022年,陆明课题组^[53]以5-氨基-6-氧代-4,6-二氢-[1,2,5]噁二唑并[3',4':5,6]吡啶并[4,3-*d*][1,2,3]三嗪8-氧化物作为有机阳离子,高氯酸根离子为阴离子,构建了一种高能盐**63**(Scheme 20)。化合物**63**拥有近乎平面的结构和较强的分子内氢键,其起始热分解温度达到330 °C,爆速为8748 m·s⁻¹,表明其具备了作为高能耐热炸药的应用潜力。

此外,2023年,中北大学的尹艺霖^[54]以3-氨基-4-氰基吡唑(**64**)为底物,用硝基乙腈钾盐合成了一系列以吡



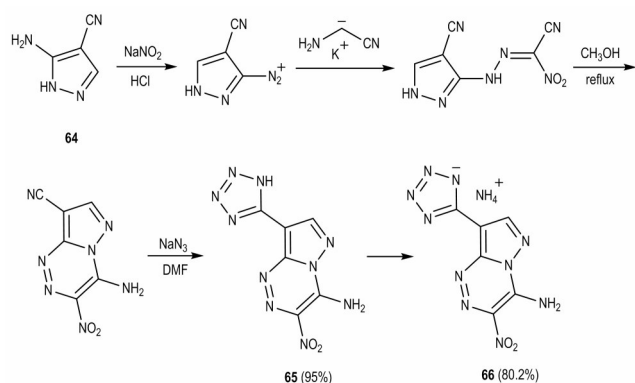
Scheme 19 Synthetic route of compound **59**^[51]



Scheme 20 Synthetic route of compound **63**^[53]

唑并三嗪为基的含能化合物,其中含能化合物**66**是以3-硝基-8-(1*H*-四唑-5-基)吡唑并[5,1-*c*][1,2,4]三嗪-4-胺(**65**)作为有机阴离子,铵根离子作为阳离子构成的高能离子盐(Scheme 21)。化合物**66**的理论爆速可达 $8767 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,与传统炸药RDX($D_v=8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)相当,且其有着极好的感度($IS>40 \text{ J}$, $FS>360 \text{ N}$)以及优异的热稳定性(起始热分解温度为 $355 \text{ }^\circ\text{C}$)。

近年来研究人员围绕离子型高能耐热化合物开展了以上工作,选择将含能有机骨架设计成有机阳离子或有机阴离子与无机阴离子或金属离子进行配位形成高能盐,提升含能化合物耐热性能和爆轰性能,部分化合物的性能见表3。以上高能盐有机骨架的选择具有多样性,包含单环、联环、稠环类的含能化合物。综上



Scheme 21 Synthetic route of compound **66**^[54]

可以看出,上述离子型含能化合物具有突出的高能耐热性能和高密度特性,对于合成离子型高能耐热化合物起着很好的启发作用。

表3 化合物**55**~**66**的物理化学性质和能量特性

Table 3 Physicochemical and energetic properties of compounds **55**~**56**

comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D_v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	Ref.
55	2.23	10070	49.4	445 ^e	>40	>360	—	[50]
59	2.00	8807	28.5	329 ^f	25	252	638.9	[51]
63	1.97	8748	36.0	330 ^e	>40	>360	540.0	[53]
66	1.86	8767	27.7	355 ^f	>40	>360	331.2	[54]
RDX	1.80	8795	34.9	204	7.4	120	70.3	[8]
HNS	1.74	7612	24.3	318	5	240	78.2	[14]
LLM-105	1.92	8639	31.7	342	20	>360	11	[30]

Note: ρ is experimental density. D_v is detonation velocity. p is detonation pressure. T_d is decomposition temperature. the 'e' means it was test by DSC at a heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, the 'f' means it was test by DSC at a heating rate of $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. $\Delta_f H$ is heat of formation. RDX is 1,3,5-Trinitro-1,3,5-triazacyclohexane. HNS is 2,2',4,4',6,6'-Hexanitrodiphenylethylene. LLM-105 is 2,6-Diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide.

4 结论与展望

设计合成同时具有高能特性和耐热特性的含能化合物是一项十分具有挑战性的工作,稠/联环骨架含能化合物是近年来新型高能耐热化合物研究的主要方向。通过C-C键、偶氮桥、胍桥以及并联等途径拼接含能分子单元,会使稠/联环体系具有可修饰位点多、共轭体系更大、以及骨架更丰富等优势。但现阶段面临

着骨架构建困难、理论预测不足和合成效率低的问题,无疑限制了高能耐热化合物的合成研究进展。离子型高能耐热含能化合物虽然合成简便,但其有机配体的筛选和设计仍需亟待解决。

为满足在现代武器装备中的实际应用,如何以简单高效的方法,平衡含能化合物的耐热性能和高能特性仍是未来需要加强研究的重要内容,针对上述挑战,对于未来新型高能耐热含能化合物的研究可从以下几

方面入手:

(1)攻克构筑稠/联环骨架困难的技术难题:开发底物适应性更广的方法学体系,设计具有更为优异综合性能的含能分子骨架。

(2)持续推进新型含能化合物设计与计算模拟技术的融合发展:实验室设计的含能化合物的能量和热稳定性的大小难以精准预测,应深入研究已有含能化合物微观结构与能量、热稳定性之间的内在联系,为新型高能耐热化合物的设计合成提供可靠理论依据。

(3)优化设计含能化合物的合成路线:研究者应秉持着绿色环保、安全无毒的合成理念,开发低成本、高效率的新型合成方法,使设计合成的含能化合物具备原料便宜、路线简单、合成产率高、可规模化生产的优点。

通过这些举措,未来新型高能耐热化合物的研发必定能够达到低成本、短周期以及高效益的局面。

参考文献:

- [1] AGRAWAL J P. Organic chemistry of explosives[J]. 2007.
- [2] PAGORIA P F, LEE G S, MITCHELL A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica acta*, 2002, 384(1-2): 187-204.
- [3] BADGUJAR D M, TALAWAR M B, ASTHANA S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. *Journal of hazardous materials*, 2008, 151(2-3): 289-305.
- [4] OXLEY J C, SMITH J L, YUE J, et al. Hypergolic reactions of TNT[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics: An International Journal Dealing with Scientific and Technological Aspects of Energetic Materials*, 2009, 34(5): 421-426.
- [5] MA Q, LU Z, LIAO L, et al. 5,6-Di(2-fluoro-2, 2-dinitroethoxy) furazano [3,4-b] pyrazine: A high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties[J]. *RSC advances*, 2017, 7(62): 38844-38852.
- [6] ZENIN A. HMX and RDX-Combustion mechanism and influence on modern double-base propellant combustion[J]. *Journal of Propulsion and Power*, 1995, 11(4): 752-758.
- [7] GEETHA M, NAIR U, SARWADE D, et al. Studies on CL-20: the most powerful high energy material[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2003, 73(3): 913-922.
- [8] ZHANG M X, EATON P E, GILARDI R. Hepta- and octanitrocubanes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(2): 401-404.
- [9] 周静,张俊林,丁黎,等. 笼状骨架含能化合物构建研究进展[J]. 含能材料, 2019, 27(8): 708-716.
ZHOU Jing, ZHANG Jun-lin, DING Li, et al. Progress in the construction of cage-like skeleton energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(8): 706-716.
- [10] BODDU V M, VISWANATH D S, GHOSH T K, et al. 2,4,6-Triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations—A review [J]. *Journal of hazardous materials*, 2010, 181(1-3): 1-8.
- [11] SHIPP K G. Reactions of α -substituted polynitrotoluenes. I. synthesis of 2, 2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1964, 29(9): 2620-2623.
- [12] KLAPOTKEI T M, STIERSTORFER J, WEYRAUTHER M, et al. Synthesis and investigation of 2, 6-bis (picrylamino)-3, 5-dinitro-pyridine (PYX) and its salts [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(25): 8619-8626.
- [13] BU R, XIONG Y, ZHANG C. π - π stacking contributing to the low or reduced impact sensitivity of energetic materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(5): 2824-2841.
- [14] GOLOFIT T, SZALA M. Origin of PYX thermal stability investigation with calorimetric and spectroscopic methods [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 130(3): 2047-2054.
- [15] LIU H, WANG F, WANG G-X, et al. Theoretical investigations on structure, density, detonation properties, and sensitivity of the derivatives of PYX [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2012, 33(22): 1790-1796.
- [16] JUN-HAO SHI, HONG-LEI XIA, SI-WEI SONG, et al. Structure-activity relationship analysis and molecular structure construction of fused tricyclic energetic molecules containing flexible ring. [J]. *Energetic materials frontiers*, 2023, 4(3): 194-201.
- [17] DENG M, CHEN F, SONG S, et al. From the sensitive primary explosive ICM-103 to insensitive heat-resistant energetic materials through a local azide-to-amino structural modification strategy [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 429: 132172.
- [18] CHEN L, HU W, LEI C, et al. Advanced tetracyclic heat-resistant energetic materials based on bis (4-nitropyrazole) bridged 1,2,4-triazole [J]. *Dalton Transactions*, 2024, 53(30): 12641-12648
- [19] SICHENG LIAO, ZHIYU ZHOU, KANGCAI WANG, et al. Synthesis of 5/6/5-fused tricyclic-cation-based cyclo-N5- salt with high density and heat of formation. [J]. *Energetic materials frontiers*, 2020, 1(3-4): 172-177.
- [20] YANG P, ZHANG X, ZHANG G, et al. Construction of heterocycle-triazolotriazine framework energetic compounds: towards novel high-performance explosives[J]. *Chemical Communications*, 2024, 60(76): 10588-10591.
- [21] WANG Z, LAI Q, DING N, et al. Construction of zwitterionic 3D hydrogen-bonded networks: Exploring the upper-limit of thermal stability in ternary CHN-based energetic materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2023, 474: 145512.
- [22] YU-TENG CAO, ZI-WU CAI, JUN-HAO SHI, et al. A heat-resistant and insensitive energetic material based on the pyrazolo-triazine framework [J]. *Energetic materials frontiers*, 2022, 3(1): 26-31.
- [23] 邓沐聪. 基于吡唑并[1,2,3]三嗪-2-氧化物骨架的新型二元稠环含能分子的设计、合成与性能研究[D]. 绵阳:中国工程物理研究院, 2020.
DENG Mu-cong. Design, Synthesis, Properties, of Novel Energetic Materials Based on Pyrazolo [1,2,3] triazine-2-oxide[D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2020.
- [24] WANG Y, LIU Y, SONG S, et al. Accelerating the discovery of insensitive high-energy-density materials by a materials genome approach[J]. *Nature communications*, 2018, 9(1): 2444.

- [25] 刘赛,石伟,王毅,等.富氮稠环类氮氧化物的研究进展[J].含能材料,2021,29(6):567-578.
LIU Sai, SHI Wei, WANG Yi, et al. Research Progress of Nitrogen-rich Fused-ring N-oxides[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 567-578.
- [26] TANG Y, HE C, IMLER G H, et al. Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolotriazine ring: A superior thermally stable and insensitive energetic material[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2, 2263-2267.
- [27] LEI C, CHENG G, YI Z, et al. A facile strategy for synthesizing promising pyrazole-fused energetic compounds[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 416: 129190.
- [28] LI C, WANG S, LI S, et al. Construction and Modification of Nitrogen-Rich Polycyclic Frameworks: A Promising Fused Tricyclic Host - Guest Energetic Material with Heat Resistance, High Energy, and Low Sensitivity[J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2024, 16(27): 35232-35244.
- [29] 陈启山. 新型高能超高温耐热炸药—偶联吡唑三唑(CPT)及其含能离子盐的合成与性能[D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
CHEN Qi-shan. Synthesis and Properties of A New Highly Thermally Stable Resistant Explosives with High Energy—Coupling Pyrazole Triazole (CPT) Energetic Salts[D]. Beijing University of Science and Technology, 2016.
- [30] MA Q, ZHANG G, LI J, et al. Pyrazol-triazole energetic hybrid with high thermal stability and decreased sensitivity: Facile synthesis, characterization and promising performance[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379: 122331.
- [31] CAI J, XIE C, XIONG J, et al. High performance and heat-resistant pyrazole-1, 2, 4-triazole energetic materials: Tuning the thermal stability by asymmetric framework and azo-bistriazole bridge [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433: 134480.
- [32] ZHANG C, ZHANG H, XU M, et al. Novel heat-resistant energetic compounds based on the pyrazole-triazole backbone with functional groups[J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24(8): 3160-3169.
- [33] XU Z, LEI C, WANG Q, et al. Synthesis of heat-resistant and low-sensitivity energetic materials based on hydrazine bridge linkage[J]. *Crystal Growth & Design*, 2023, 23(11): 8197-8203.
- [34] YAN T, YANG H, YANG C, et al. An advanced and applicable heat-resistant explosive through controllable regiochemical modulation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(45): 23857-23865.
- [35] LI C, ZHU T, LEI C, et al. Construction of p-nitropyrazole-1, 3, 4-triazole framework energetic compounds: Towards a series of high-performance heat-resistant explosives [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2023, 11(23): 12043-12051.
- [36] LI C, ZHU T, WANG C, et al. Advanced ultra heat-resistant explosives with multiple heterocyclic skeletons of hydrogen bond network [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(36): 24188-24194.
- [37] JIANG X, YIN D, SONG S, et al. Achieving ultra-high heat resistance of novel energetic materials through a hydrogen bonding and extended π -conjugation strategy[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12(36): 13231-13239.
- [38] TANG J, XIONG H, TANG Y, et al. The design and synthesis of new advanced energetic materials based on pyrazole-triazole backbones [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52(10): 3169-3175.
- [39] 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.
- [40] LI C, LEI C, TANG J, et al. C—C bonded bis-5, 6 fused triazole - triazine compound: An advanced heat-resistant explosive with high energy and low sensitivity [J]. *Dalton Transactions*, 2022, 51(40): 15292-15299.
- [41] LI C, ZHU T, TANG J, et al. An advanced furoxan-bridged heat-resistant explosive[J]. *Materials Horizons*, 2024, 11(22): 5701-5708.
- [42] 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*, 2017, 129(21): 5971-5975.
- [43] TANG Y, GAO H, MITCHELL L A, et al. Syntheses 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.
- [44] ZHANG J, PARRISH D A, JEAN'NE M S. Curious cases of 3, 6-dinitropyrazolo [4,3-c] pyrazole-based energetic cocrystals with high nitrogen content: An alternative to salt formation[J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(34): 7337-7340.
- [45] YIN P, PARRISH D A, SHREEVE J M. Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: ternary hydrogen-bond induced high energy density materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(14): 4778-4786.
- [46] CARBONI R A, CASTLE J E. Dibenzo-1, 3a, 4, 6a-Tetraazapentalene-A new heteroaromatic system [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1962, 84(12): 2453-2454.
- [47] HUUANG S, QI X, LIU T, et al. Towards safer rocket fuels: Hypergolic imidazolylidene-borane compounds as replacements for hydrazine derivatives [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(29): 10187-10193.
- [48] 蒋绣娥,殷党跃,王毅,等.耐热含能化合物合成研究进展[J]. 火炸药学报, 2024, 47(9): 765-778.
JIANG Xiu-e, YIN Dang-yue, WANG Yi. Research progress in synthesis of heat-resistant energetic compounds[J]. *Journal of Explosives and Explosives*, 2024, 47(9): 765-778.
- [49] LI S, WANG Y, QI C, et al. 3D energetic metal-organic frameworks: synthesis and properties of high energy materials [J]. *Angew. Chem., Int. Ed*, 2013, 52(52): 14031-14035.
- [50] WANG Q, WANG S, FENG X, et al. A heat-resistant and energetic metal - organic framework assembled by chelating ligand [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2017, 9(43): 37542-37547.
- [51] XIA H, ZHANG W, JIN Y, et al. Synthesis of thermally stable and insensitive energetic materials by incorporating the triazole functionality into a fused-ring 3, 6-dinitropyrazolo-[4,3-c] pyrazole framework [J]. *ACS applied materials & interfaces*, 2019, 11(49): 45914-45921.
- [52] SHEVELEV S A, DALINGER I L, SHKINEVA T K, et al. Nitropyrazoles: 1. Synthesis, transformations, and physicochemical properties of nitro derivatives of 1H, 4H-pyrazolo [4,3-c] pyrazole [J]. *Russian chemical bulletin*, 1993, 42: 1063-1068.
- [53] DING L, WANG P, LIN Q, et al. Synthesis, characterization

and properties of amphoteric heat-resistant explosive materials: Fused [1, 2, 5] oxadiazolo [3', 4': 5, 6] pyrido [4, 3-d] [1, 2, 3] triazines [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134293.

[54] 尹艺霖. 唑类并[1, 2, 4]三嗪类含能化合物的合成研究[D]. 太原: 中北大学, 2023.
YI Yi-lin. Synthesis of azoles and [1, 2, 4] triazine-containing compounds[D]. Taiyuan: North University of China, 2023.

Review on Synthesis of High-energy Heat-resistant Compounds

FU Hui^{1,2}, SHAN Yu-jia¹, TIAN Tian¹, WANG Jin-xin¹, WANG Tao², ZHANG Wen-quan¹

(1. *China Academy of Engineering Physics, Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China*; 2. *School of Nuclear Engineering, Rocket Force University of Engineering, Xi'an 710025, China*)

Abstract: According to the connection mode of molecules and whether the molecule is neutral, the high-energy heat-resistant compounds reported in recent years are divided into three categories: fused ring, linked heterocyclic and ionic. The structural characteristics, synthesis methods, physicochemical properties and detonation performances of three kinds of high-energy heat-resistant compounds are reviewed, and the application prospects are evaluated. The development direction of the synthesis of high-energy heat-resistant compound is prospected: developing universal construction technology of skeleton, promoting the integration of computational simulation and molecular design, and innovating green and efficient synthesis process. It provides a reference for the design and synthesis of new high-energy heat-resistant compounds.

Key words: high-energy heat-resistant compounds; synthesis method; detonation performance; thermal stability

CLC number: TJ55

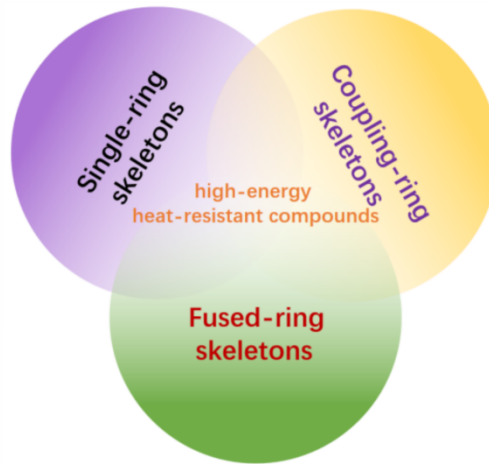
Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025006

Grant support: Natural Science Basic Research Program of Shaanxi (No.2024JC-ZDXM-01)

(责编: 姜梅)

图文摘要:



The research progress of high-energy heat-resistant compounds including types of fused ring, linked heterocyclic and ionic are reviewed. The development direction and application prospects of these energetic compounds are also prospected.