

文章编号: 1006-9941(XXXX)XX-0001-19

基于杂环NH硝化的N-NO₂型富氮含能化合物的研究进展

薛梦馨, 胡璐

(北京理工大学材料学院, 北京 100081)

摘要: N-NO₂作为一种典型的含能取代基团,具有较高的作功能力,是典型炸药RDX、HMX、CL-20的能量来源。富氮杂环含能化合物因具有高生成焓、高密度、环境友好等特点而受到广泛的研究。由于富氮骨架NH位点亲电反应的活性不同和含能分子本身亚稳态结构,引入N-NO₂存在较大困难。因此,通过总结各类富氮骨架N-NO₂的合成反应及其性能,对于合成新型有实际应用前景的含能材料具有重要意义。本研究按照富氮含能骨架进行分类,依次对咪唑类化合物、吡唑类化合物、三唑类化合物以及六元富氮含能杂环化合物的N-NO₂的合成、性能进行归纳总结,对杂环NH硝化的N-NO₂富氮含能化合物未来的发展潜力和重点研究方向进行了展望,为新型N-NO₂类含能材料的骨架设计、多官能团协同作用与合成提供借鉴和参考。

关键词: 含能材料;富氮杂环;杂环NH;N-NO₂基;硝化反应

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025026

0 引言

含能材料的发展经历了从早期的黑火药,到三硝基甲苯(TNT)、环三亚甲基三硝胺(RDX)、环四亚甲基四硝胺(HMX),直至目前能量最高的六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)^[1-3]。随着含能材料的能量不断提高,其感度也相应提高,使得研究者们致力于实现含能材料能量与安全之间的平衡^[4-8]。

TNT能量主要来源于C-NO₂,而RDX、HMX和CL-20能量来自于N-NO₂,表明N-NO₂是设计具有实际应用前景含能材料的最佳含能基团之一。富氮杂环骨架中含有大量的高生成焓的C-N和N-N键等,是含能化合物的重要能量来源。部分富氮杂环骨架上存在活性NH,使得分子稳定性较差,进而影响了材料的实际应用性。例如,3,4,5-三硝基吡唑与2,4,5-三硝基咪唑由于骨架中存在活性NH,导致化合物酸性较大,从而限制了它们的应用范围^[9-11]。如

将NH变为N-NO₂既可以解决该问题,又可以进一步提高化合物的能量,但N-NO₂的引入一定程度会影响含能材料的安全性,因此富氮杂环含能化合物中NH硝化的合成及性能研究具有重要意义。

在前体化合物结构中引入N-NO₂的硝化方法有很多,常用硝化体系有发烟HNO₃、HNO₃/H₂SO₄、HNO₃/(Ac)₂O等。这些硝化体系所涉及的反应动力学存在不同,从而导致硝化能力及所适用的底物不同。在该类硝化体系中,富氮杂环上NH硝化机理分为三步,首先是硝化体系产生NO₂⁺,其次NO₂⁺在NH位点进行亲电取代引入硝基,最后脱去H⁺形成N-NO₂;在催化作用下,一些硝酸盐可以当作硝基的来源进行硝化,例如常用的NH₄NO₃等,主要用于合成一些硝基吡唑类化合物,其机理主要是通过催化剂活化硝酸盐生成活性硝化物种,一般为NO₂⁺,进而与富电子底物发生亲电取代反应^[12]。在氮杂环中引入N-NO₂的合成条件较为精细,如RDX和HMX的合成,因此有必要归纳总结各类N-NO₂引入方法,为新型含能化合物的设计与合成提供参考。

含NH位点的富氮杂环类结构主要以五元环的唑类化合物为主,故本研究按照N-NO₂所在的骨架结构分类综述了吡唑、咪唑、三唑以及其他氮杂环化合物的合成,并对其中一些较为重要唑类含能化合物的性质和应用前景进行了总结与展望。

收稿日期: 2025-01-27; 修回日期: 2025-04-01

网络出版日期: 2025-04-29

基金项目: 国家自然科学基金资助(22205020)

作者简介: 薛梦馨(1998-),女,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail: 3120221098@bit.edu.cn

通信联系人: 胡璐(1992-),女,副教授,主要从事高能材料设计与合成研究。e-mail: lhu@bit.edu.cn

引用本文: 薛梦馨,胡璐. 基于杂环NH硝化的N-NO₂型富氮含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025026.

XUE Meng-xin, HU Lu. Review on N-NO₂ Type Nitrogen Rich Energetic Compounds Based on Nitration of Heterocyclic NH Groups[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025026.

1 咪唑类含能化合物

咪唑是由两个相间的氮原子和三个碳原子连接的五元环, 环上具有电子离域的大 π 键以及共轭芳香性。由于不含 $N-N$ 键与 $N=N$ 键, 其生成焓低于三唑。当咪唑类含能化合物中存在活性 NH 时, 化合物的酸性大大增强, 若在咪唑上的 NH 位点引入 $N-NO_2$ 可以极大的改善这一性能, 进而提高其实际应用性。研究整理了在咪唑类含能化合物上引入 $N-NO_2$ 的 17 种化合物(图 1), 并总结了合成方法, 其中部分化合物的性能如表 1 所示。

1,4-二硝基咪唑(化合物 1)最早的合成工艺是 H_2SO_4/Ac_2O 与 NH_4NO_3 的混合硝化体系^[13], 该工艺产率较低, 因此后续工艺改进为更具选择性的 $HNO_3/$

Ac_2O 与 $AcOH$ 混合体系^[14](Scheme 1), 产率可提高至 82%。化合物 1 熔点为 $91\sim 92.5\text{ }^\circ\text{C}$ 。2005 年, 曹端林等^[15]对 1,4-二硝基咪唑的热分解温度和稳定性进行了研究, 发现 1,4-二硝基咪唑在 $89.4\sim 100\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个相变吸热峰, 在 $135\sim 175\text{ }^\circ\text{C}$ 之间有一个较大的分解放热峰, 他们认为这是由于化合物 1 有两个直立的硝基, 使其热稳定性较差。因此, 化合物 1 一般作为前体用于制备性能更优异的含能材料, 如重排得到更稳定的 2,4-二硝基咪唑等。

Chand 等^[16]报道在 HNO_3/Ac_2O 条件下合成了 7-硝基-3,4-二(λ^1 -氧化基)-7H-3 λ^4 ,4 λ^4 -咪唑并[4',5':5,6]苯并[2,1-c:3,4-c']双([1,2,5]噁二唑)(化合物 2)。与前体相比, 引入硝基使化合物 2 具有更高的密度($1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和爆轰性能, 但也导致其具有较差的机械感度(1 J, 240 N)与热分解温度($148\text{ }^\circ\text{C}$)^[17-18]。

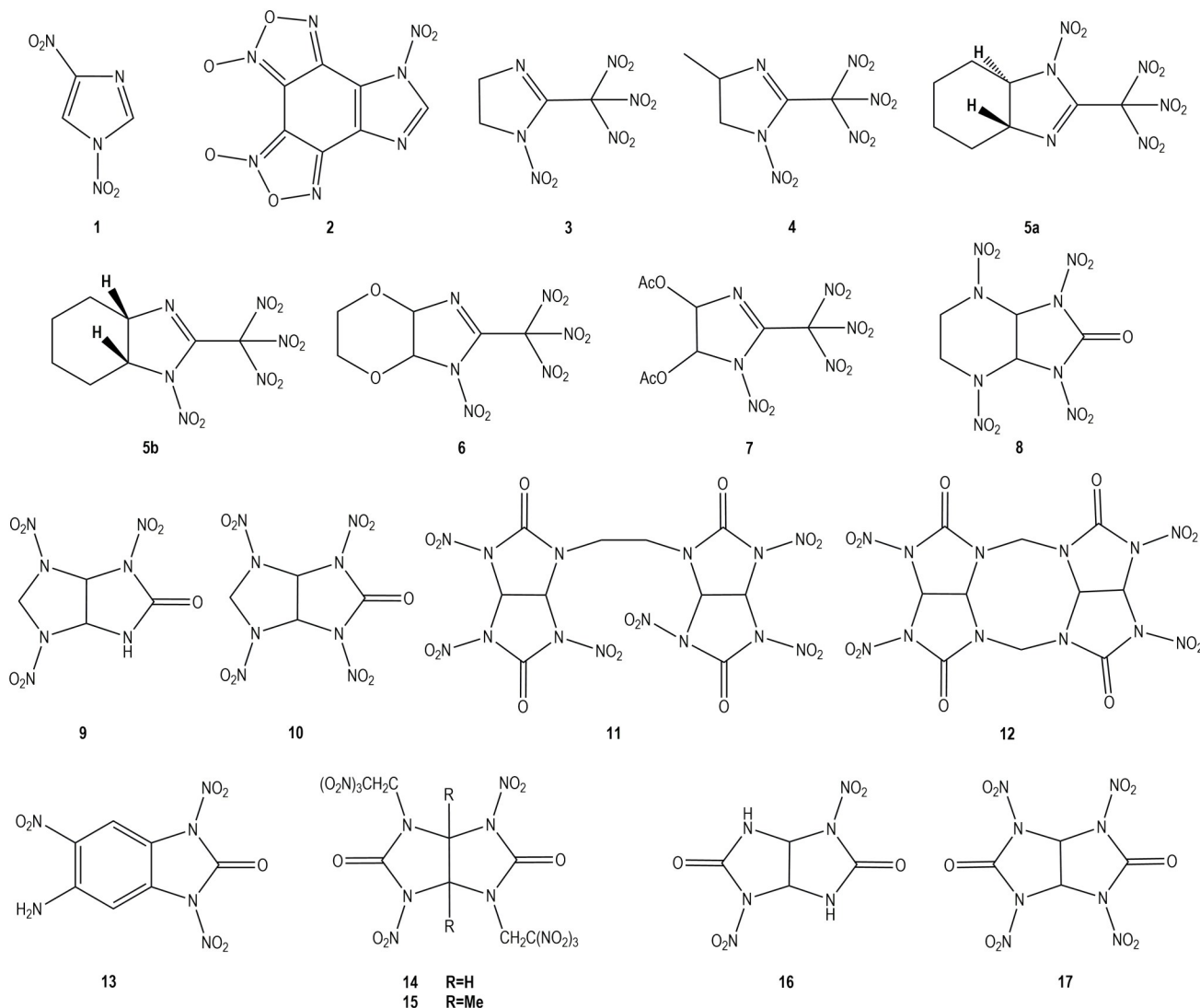


图 1 含 $N-NO_2$ 咪唑类含能化合物

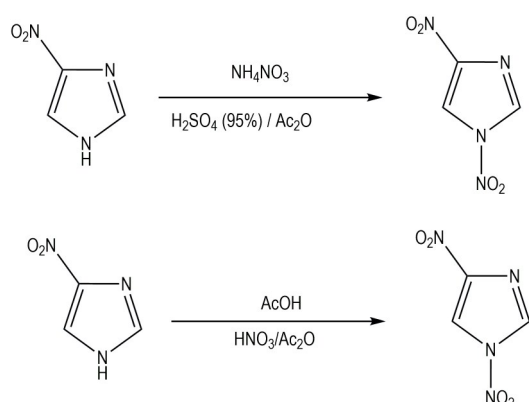
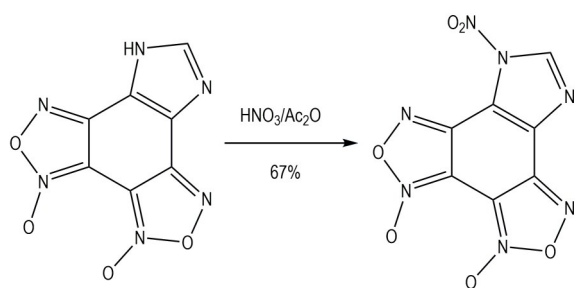
Fig.1 $N-NO_2$ based imidazole energetic compounds

表1 含N-NO₂咪唑类含能化合物的性能

 Table 1 The properties of N-NO₂ based imidazole energetic compounds

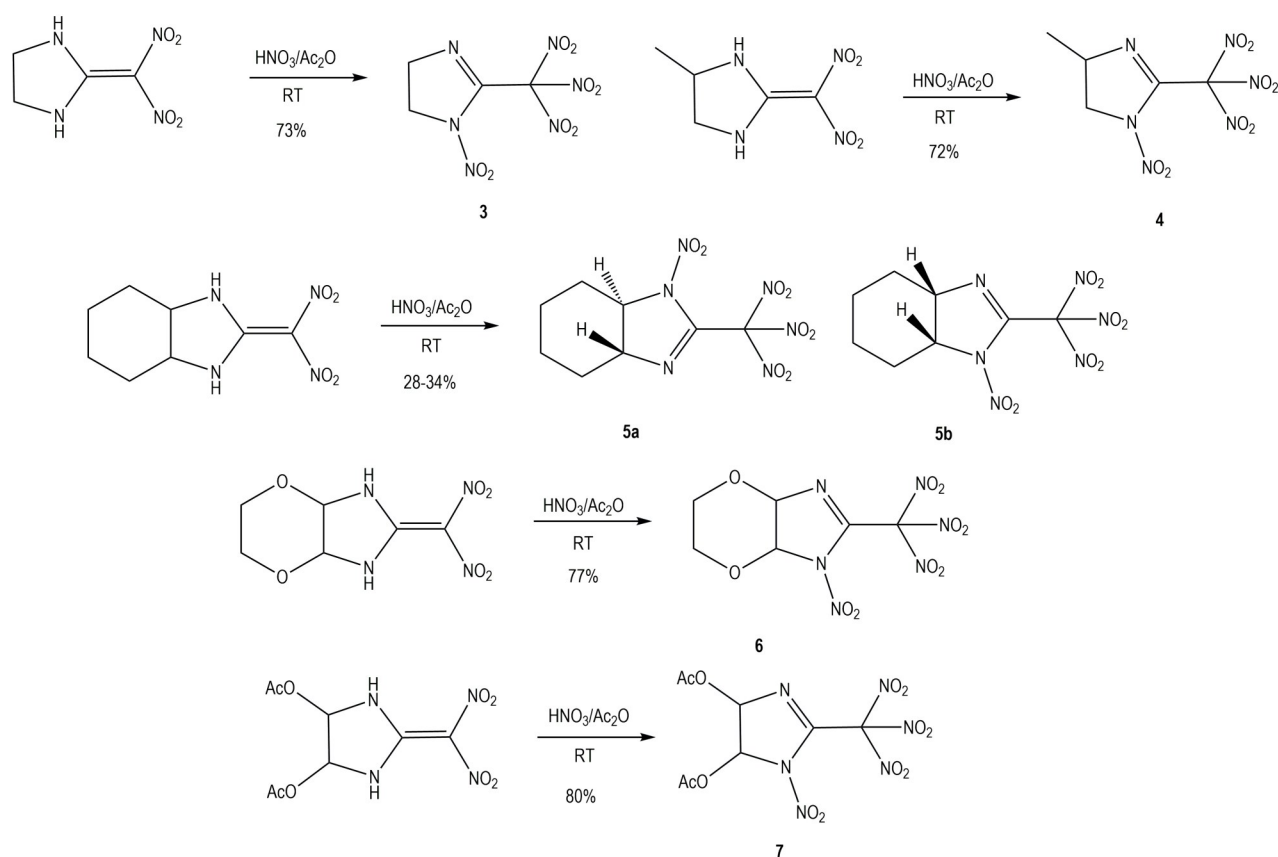
compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D_v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	IS / J	FS / N	$OB / \%$	ref.
2	148	1.80	525.2	8402	29.8	1	240	-8.6	16-18
3	130	1.75	256.2	8504	31.9	3.5	85	12.1	17, 19
4	117	1.77	305.4	8688	34.4	10.4	180	0	17, 19
5a	135	1.73	735	8624	32.4	30.8	180	-25.1	17, 19
5b	118	1.66	344.8	8073	26.7	32.5	180	-25.1	17, 19
6	120	1.82	145.7	8764	35.1	14.5	169	5	17, 19
7	113	1.77	-292.9	8131	29.6	25.2	240	0	17, 19
8	>230	1.92	70.3	9015	—	—	—	-19.9	20-21
11	238	1.68	—	7064	—	1	—	-22.1	23
12	285	1.93	844.7	8305	—	—	—	-39.3	24
13	185	1.83	—	7780	27.1	—	—	-50.7	25
14	195	1.95	—	9037	—	—	—	-32.8	26
15	210	1.84	203.9	8773	—	—	—	-2.9	27
16	249	1.94	—	7580	—	—	—	-27.6	28-31
17	>200	2.04	-194.8	9205	30.1	—	—	5	28-31

Note: T_d is the temperature of initial decomposition; ρ is the actual density; $\Delta_f H$ is the theoretical heats of formation; D_v is the theoretical detonation velocity; P is the theoretical detonation pressure; IS is the impact sensitivity; FS is the friction sensitivity.


 Scheme 1 Synthesis of compound 1^[13-14]

 Scheme 2 Synthesis of compound 2^[16]

陆明等^[19]在室温条件下通过HNO₃/Ac₂O硝化合成了1-硝基-2-(三硝基甲基)-4,5-二氢-1*H*-咪唑(化合物3)、4-甲基-1-硝基-2-(三硝基甲基)-4,5-二氢-1*H*-咪唑(化合物4)、1-硝基-2-(三硝基甲基)-3a,4,5,6,7,7a-六氢-1*H*-苯并[*d*]咪唑(化合物5)、1-硝

基-2-(三硝基甲基)-3a,5,6,7a-四氢-1*H*-[1,4]二氧基[2,3-*d*]咪唑(化合物6)和1-硝基-2-(三硝基甲基)-4,5-二氢-1*H*-咪唑-4,5-二乙二醇二乙酸酯(化合物7)。化合物3~7(Scheme 3)前体中咪唑环上存在两个间位NH位点,由于邻位二硝基乙烯基吸电子作用,易发生硝化引入N-NO₂。但是,由于硝仿基的形成,使得双键转移,从而只引入了一个硝基。因具有硝仿基,化合物3具有高正氧平衡(12.1%)、可接受的机械感度(3.5 J, 85 N)和较高的爆轰性能(8504 m·s⁻¹, 31.9 GPa)^[17],可用作氧化剂。化合物4中,N-NO₂与相邻的五元环几乎共平面,实测密度为1.77 g·cm⁻³,爆速为8688 m·s⁻¹,具有较低的熔点(71 °C),可作为熔铸炸药使用。化合物5存在顺(5b)、反式(5a)两种结构,其中5a爆轰性能较优,爆速达到8624 m·s⁻¹,而5b仅为8073 m·s⁻¹。对于化合物6,由于分子中O、N、H原子的含量高,氢键体系丰富,是该系列硝仿化合物中热分解温度最高的,同时也表现出良好的爆轰性能(8764 m·s⁻¹, 35.1 GPa)和较好的机械感度(14.5 J, 169 N)。由于熔点较低(<110 °C),化合物6可应用于熔融浇铸炸药领域。化合物7由于有两个乙酰氧基的存在,爆轰性能(8131 m·s⁻¹)较低。通过化合物3~7性能对比发现,多环骨架比单环骨架稳定性更好,如多环化合物5a、5b以及6相比其他单环化合物具有更低的机械感度,单环化合物4、7具有更差的热分解温度。

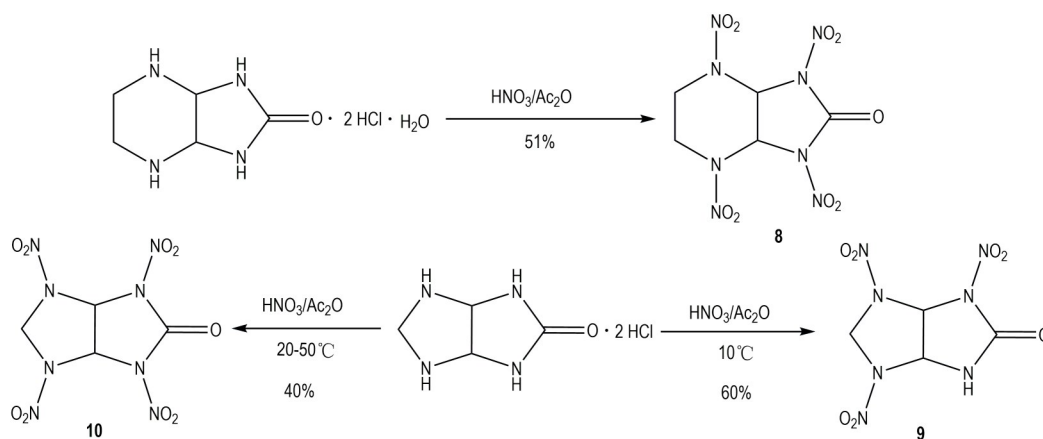


Scheme 3 Synthesis of compounds 3-7^[17,19]

Sikder等^[20]在 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 条件下合成得到了1,3,4,7-四硝基八氢-2H-咪唑并[4,5-*b*]吡嗪-2-酮(TNABN)。TNABN(化合物8)具有高密度($1.92\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和高爆速($9015\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),且比其前体四氮甘脲(TNGU)更耐水解破坏,说明TNGU中引入硝基代替活泼氢可以提高结构的稳定性^[21]。Pagoria等^[22]以新型的四氮杂双环[3.3.0]辛烷-3-酮为原料进行硝化时发现,温度低于 $15\text{ }^\circ\text{C}$ 时,可得到1,4,6-三硝基六氢咪唑并[4,5-*d*]咪唑-2(1*H*)-酮(化合物9);在温度提升至

$20\sim 50\text{ }^\circ\text{C}$ 之间时,反应得到1,3,4,6-四硝基六氢咪唑并[4,5-*d*]咪唑-2(1*H*)-酮(化合物10)。该研究表明较高的反应温度能够进一步硝活性较低的NH。化合物9和10密度高(均为 $1.91\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),其他性能与HMX相当,具有较高潜在应用价值。

谭国洪等^[23]在 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 条件下制备了6,6'-(乙烷-1,2-二基)双(1,3,4-三硝基四氢咪唑并[4,5-*d*]咪唑-2,5(1*H*,3*H*)-二酮)(化合物11)。由于化合物11含有六个 $\text{N}-\text{NO}_2$,空间位阻较大,分子排列不紧密,使



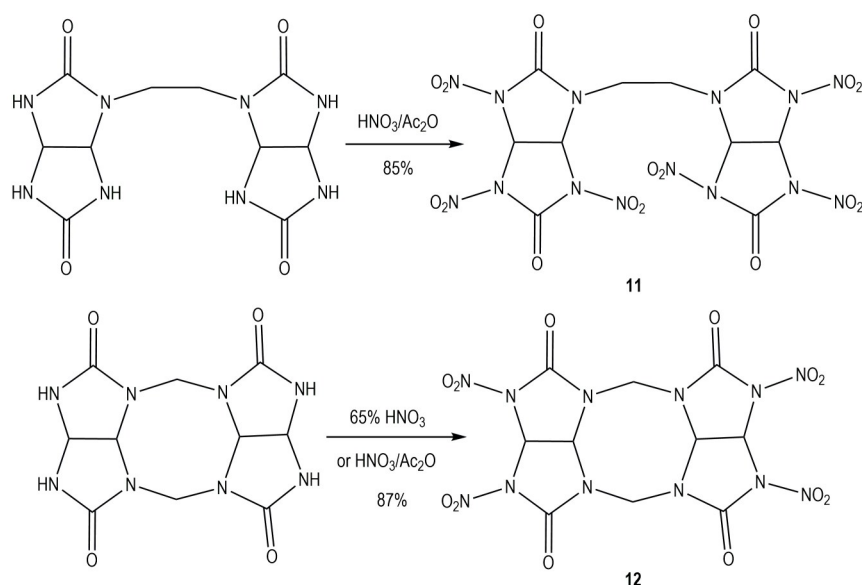
Scheme 4 Synthesis of compounds 8-10^[20-22]

其具有较低的密度($1.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)及爆速($7064 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)。此外,由于硝基在脲基两侧对称取代,硝基的诱导效应与脲基P- π 共轭双重作用引起羰基碳原子电子云转移显正电性,易受水的亲核攻击而水解,致使这类含能化合物的水解稳定性较差,难以满足使用要求。2013年,孟子晖等^[24]报道了以甘脲二聚体为原料经硝化制备四硝基甘脲二聚体(TNDGU,化合物12)的方法。与化合物11相比,化合物12的二聚体结构提高了能量、密度($1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)以及热稳定性(285°C)。化合物12计算爆速为 $8305 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,差示扫描量热(DSC)曲线峰温为 284.8°C ,综合性能良好,可用于炸药、推进剂以及火工品等领域。

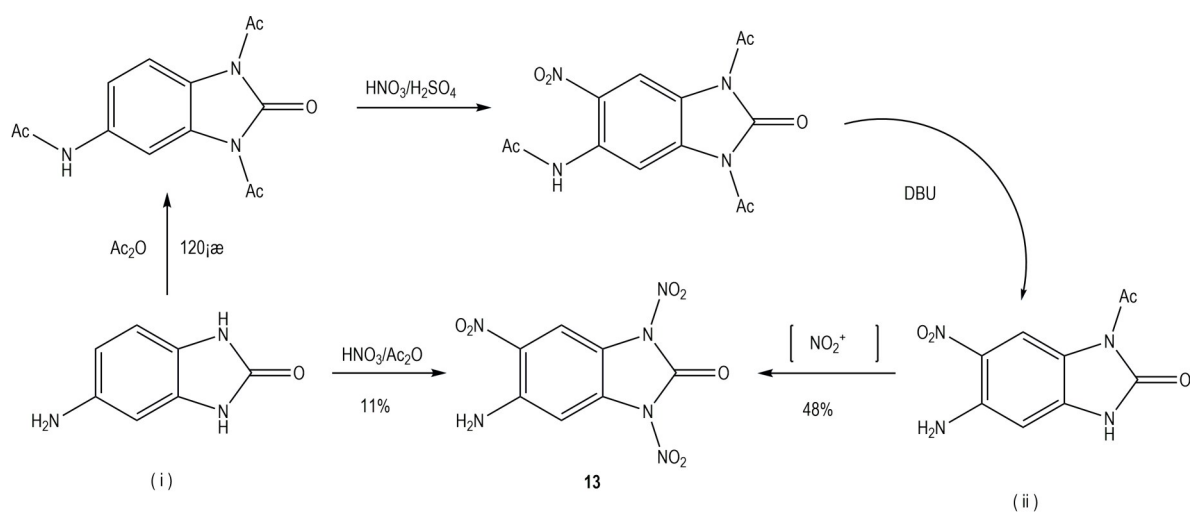
刘祖亮等^[25]通过两种路径(Scheme 6)分别在 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 和 $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ 条件下合成得到5-氨基-1,

3,6-三硝基-1*H*-苯并[*d*]咪唑-2(3*H*)-酮(化合物13)。经(i)直接硝化产率仅为11%,这可能是苯环上的伯胺基在强硝化条件下不稳定所致;由于硝化位点太多也导致该反应的副产物占比较高。以(ii)为原料,经氮保护反应、硝化、脱保护得到化合物13,可显著提高产率,表明引入乙酰基有助于硝化反应的发生。由于碳含量较高,化合物13的爆速较低,仅为 $7780 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

1997年,方银高等^[26]报道在 $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ 的条件下合成1,3-二硝基-2,4-双(三硝基乙基)-甘脲(BTNDNG,化合物14)。由于含有硝仿基团,化合物14密度达到 $1.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,计算爆速为 $9037 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。此外,化合物14具有良好的热稳定性(195°C)和水解稳定性。但其感度偏高,无法获得测试数据。为



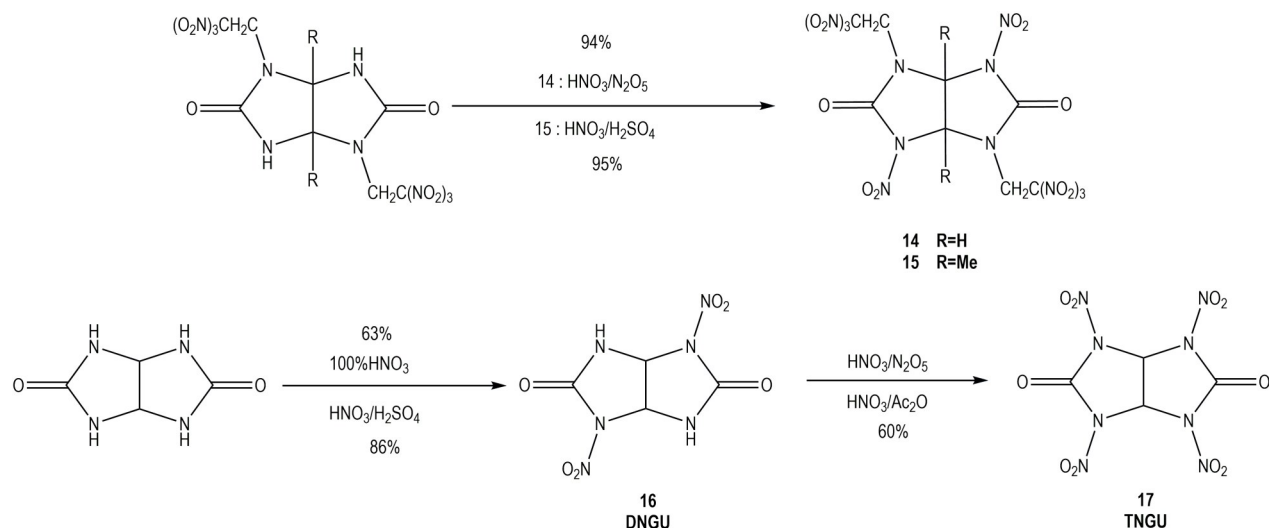
Scheme 5 Synthesis of compounds 11 and 12^[23-24]



Scheme 6 Synthesis of compound 13^[25]

进一步使化合物的稳定性提高, 胡荣祖^[27]等以 2,3-丁二酮代替乙二醛与尿素进行缩合反应, 得到二甲基取代甘脲, 在 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 和 HNO_3 与氮氧化物的条件下制备得到 1,5-二甲基-2,6-双(三硝基乙基)-4,8-二硝基甘脲(化合物 **15**), 其晶体密度为 $1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速为 $8773 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。与化合物 **14** 相比, 由于甲基的引入, 化合物 **15** 的密度与爆速均有所降低, 但热稳定性提高至 210°C 。1975 年, Boileau^[28-29]等报道了 1,4-二硝基脒(DNGU, 化合物 **16**)和 1,3,4,6-四硝基脒(TNGU, 化合物 **17**)的合成方法, 研究

在 $100\%\text{HNO}_3$ 或 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ 条件下得到化合物 **16**, 继续在 $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ 条件下硝化得到化合物 **17**。化合物 **17** 水解稳定性差, 因此研究中不使用产生水的氮氧化物和 HNO_3 硝化, 但是, 该反应的硝化产率较低。2013 年易文斌等^[30-31]将方法改进为直接使用 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 硝化, 该合成方法条件温和, 操作简单, 重复性好(Scheme 7)。DNGU($1.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和 TNGU($2.04 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)均具有高密度, TNGU 的熔点为 230°C , 爆速为 $9205 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ^[32], 但感度较高, 水中易分解, 从而限制了其实际应用。



Scheme 7 Synthesis of compounds **14-17**^[26-32]

总结以上 17 种化合物的合成方法可以发现, 大部分的咪唑骨架可以在较温和的 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 条件下引入 $\text{N}-\text{NO}_2$, 少数需要在较强的硝硫混酸或 $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ 混酸条件引入 $\text{N}-\text{NO}_2$, 或可通过提高温度的方法来原因提高硝化能力。部分结构可通过 N-乙酰化方法来对特定位点的 NH 进行选择性地引入 $\text{N}-\text{NO}_2$ 。性能方面, 咪唑单环骨架中引入 $\text{N}-\text{NO}_2$ 会使热稳定性和机械感度降低, 如化合物 **2**、**3**、**4**、**7**; 由于稠环骨架稳定性较单环骨架更为优异, 部分化合物热稳定性与机械感度较前体有所改善, 同时爆轰性能等有所提高, 如化合物 **2**、**8**、**12**。在化合物 **11** 中, 由于邻位羰基的存在, 使得化合物易水解, 由此说明, 在设计的时候应尽量避免邻位碳基和 $\text{N}-\text{NO}_2$ 结构。针对骨架稠环结构热稳定性与爆轰性能的协同优势, 未来可进一步拓展稠环类型, 以平衡能量密度与感度。

2 吡唑类含能化合物

吡唑是两个氮原子相连的五元杂环化合物, 环上

的 $\text{C}=\text{N}$ 双键和 $\text{N}-\text{N}$ 单键有利于增加化合物的生成热以及环内的电子共轭作用, 使其结构稳定性优于咪唑。吡唑环上有三个可修饰的 C 位点和一个可修饰的 NH 位点, 通过对这四个位点进行修饰(引入 $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NHNO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 等), 设计出种类丰富的吡唑类含能化合物。研究在此整理了在吡唑上引入 $\text{N}-\text{NO}_2$ 的 11 种化合物(图 2)及其合成方法, 其中部分化合物的性能如表 2 所示。

Kumar 等^[12,33]通过在 $100\%\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 混酸条件下硝化联吡唑(Scheme 8), 得到二硝基取代的产物 1,1'-二硝基-1*H*,1'-*H*-3,3'-双吡唑(化合物 **18**)。该化合物具有较高的密度($1.81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和爆速($8300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 同时具有较好的热稳定性(183°C)和感度(20 J , 240 N)。Shkineva^[34]报道在 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 的混酸条件下合成了 2,2',5,5'-四硝基-3,3'-双吡唑(化合物 **19**)。从化合物 **19** 的晶体观察到 $\text{N}-\text{NO}_2$ 几乎与吡唑环共平面, 分子堆积较紧密, 使得化合物具有高密度($1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)与爆轰性能($8926 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 35.4 GPa)。

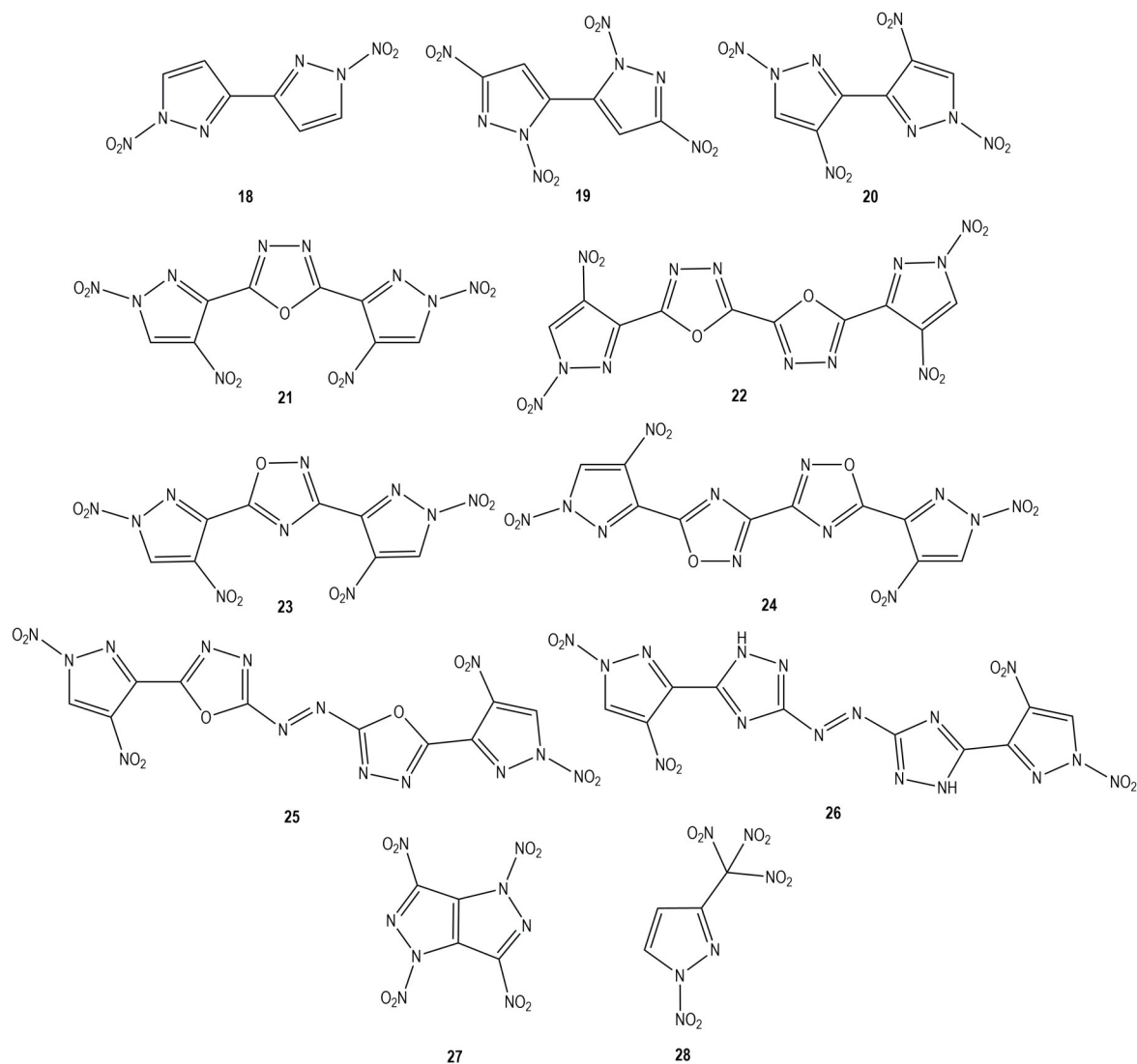
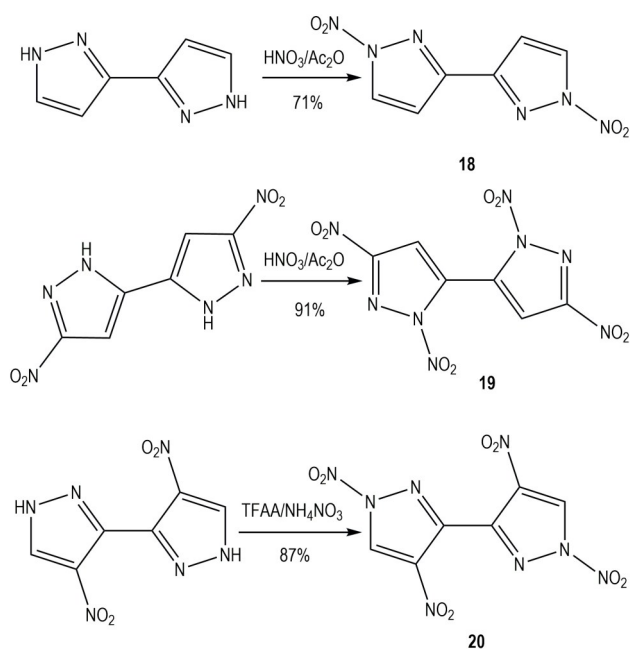


图2 含N-NO₂吡唑类含能化合物
Fig.2 N-NO₂ based pyrazole energetic compounds

表2 含N-NO₂吡唑类含能化合物的性能
Table 2 The properties of N-NO₂ based pyrazole energetic compounds

compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D_v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	IS / J	FS / N	$OB / \%$	ref.
18	183	1.81	413.9	8300	28.8	20	240	-28.6	12, 33
19	152	1.86	444.1	8926	35.4	2	60	-25.5	34
20	145	1.95	550.9	9460	40.9	3	20	-25.5	33
21	159	1.83	762.1	8855	34.2	8	150	-33.5	35
22	186	1.84	882.4	8766	33.3	13	220	-39.1	35
23	156	1.82	825.4	8904	35.1	17	200	-33.5	36-37
24	172	1.83	992.5	8867	34.5	8	—	-39.1	36-37
25	206	1.85	407.1	8869	34.5	2	40	5.1	38
26	200	1.89	728.0	8565	31.5	30	>360	-47.1	38
27	397	1.90	948.0	8519	30.3	>40	>360	0	39
28	113	1.85	311.4	8933	35.9	2.5	36	18.3	40

Note: T_d is the temperature of initial decomposition; ρ is the actual density; $\Delta_f H$ is the theoretical heats of formation; D_v is the theoretical detonation velocity; P is the theoretical detonation pressure; IS is the impact sensitivity; FS is the friction sensitivity.

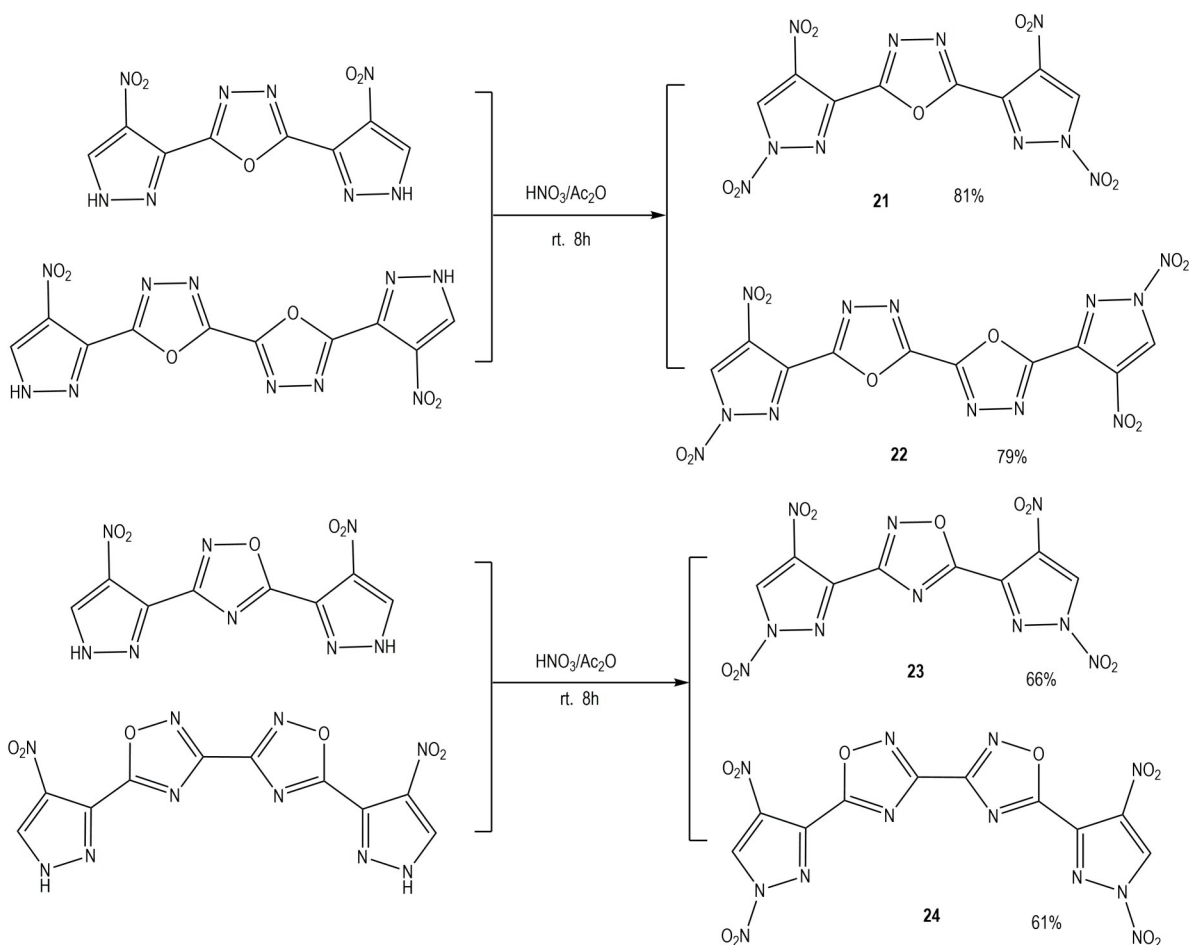


Scheme 8 Synthesis of compounds **18–20**^[12,33–34]

由于结构中存在多个硝基, 化合物 **19** 与 **18** 相比, 热稳定性降低为 159 °C。Kumar 等^[12]发现在较强的 TFAA

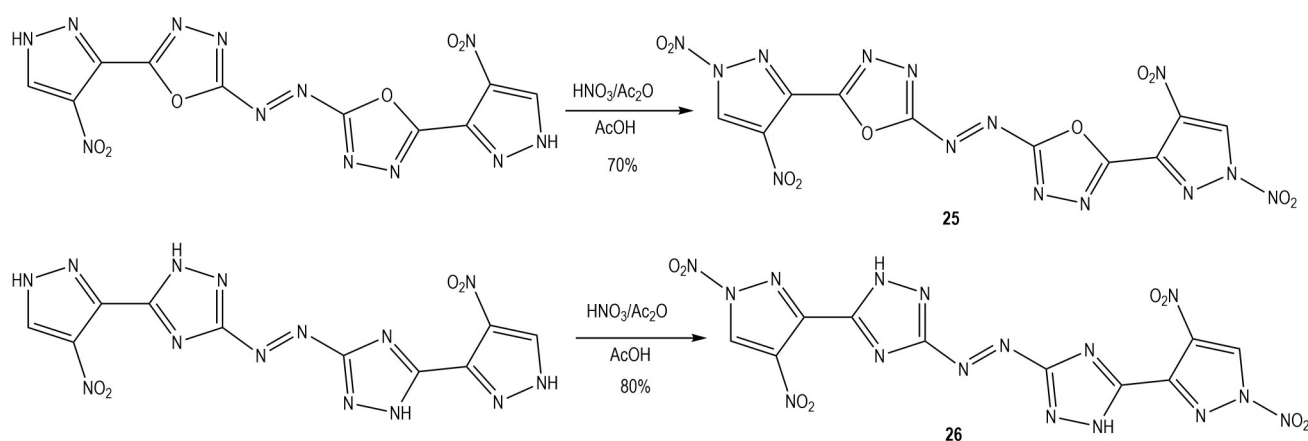
(三氟乙酸酐)/ NH_4NO_3 硝化条件下可引入 $\text{N}-\text{NO}_2$ (Scheme 8) 得到化合物 **19** 的同分异构体 1, 1', 4, 4'-四硝基-1*H*, 1'*H*-3,3'-双吡唑 (化合物 **20**)。化合物 **20** 显示出优异的密度 ($1.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 及爆轰性能 ($9460 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 40.9 GPa), 但热分解温度较低 (145 °C), 机械感度较高 (3 J, 20 N)。化合物 **19** 与 **20** 虽为同分异构体, 其爆轰性能差异较大, 造成性能差异的主要原因是分子之间存在的弱相互作用不同, 从而影响分子堆积情况, 进而影响密度与爆轰性能。

杨红伟等^[35]在 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 条件下合成了 2, 5-双(1,4-二硝基-1*H*-吡唑-3-基)-1,3,4-噁二唑 (化合物 **21**) 和 5,5'-双(1,4-二硝基-1*H*-吡唑-3-基)-2,2'-双(1,3,4-噁二唑) (化合物 **22**)。化合物 **21** 和 **22** 表现出较高爆速 ($8855 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $8766 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 和爆压 (34.2 GPa, 33.3 GPa)。由于 $\text{N}-\text{NO}_2$ 的键解离能较低, 所以化合物 **21** 和 **22** 的分解温度略低 (159 °C、186 °C)。在此基础上, 杨红伟等^[36]同样在 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 条件下 (Scheme 9) 合成了化合物 **21**、**22** 的同分异构体, 3,5-双(1,4-二硝基-1*H*-吡唑-3-基)-1,2,4-噁二唑



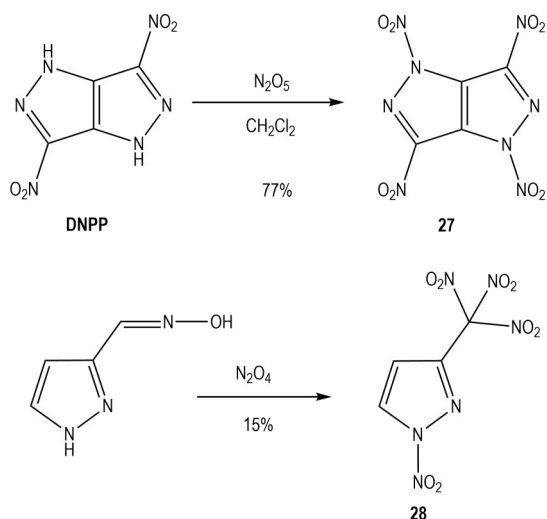
Scheme 9 Synthesis of compounds **21–24**^[35–37]

(化合物 **23**)和5,5'-双(1,4-二硝基-1*H*-吡唑-3-基)-3,3'-双(1,2,4-噁二唑)(化合物 **24**)。与反应前体相比,化合物 **23**和**24**的密度及爆速在引入两个硝基后显著增加,化合物 **23**的密度从 $1.77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,化合物 **24**的密度从 $1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 增加至 $1.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速分别达到 $8904 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 到 $8867 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。但是,化合物 **23**和**24**的热稳定性显著降低,化合物 **23**的分解温度由前体的 314°C 降低至 172°C ,化合物 **24**由前体的 317°C 降低至 145°C ^[37]。即使化合物 **21**与**23**、**22**与**24**互为同分异构体,但由于晶体的堆叠模式不同,导致化合物 **21**、**22**的撞击感度(8 J、13 J)高于化合物 **23**、**24**(13 J、17 J)。



Scheme 10 Synthesis of compounds **25** and **26**^[38]

王伯周等^[39]报道了利用3,6-二硝基吡唑并[4,3-*c*]吡唑(DNPP)在N₂O₅的条件下(Scheme 11)合成得到氧平衡为0%的1,3,4,6-四硝基吡唑并[4,3-*c*]吡唑(化合物 **27**)。化合物 **27**表现出高密度($1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和较高的爆轰性能($8519 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,



Scheme 11 Synthesis of compounds **27** and **28**^[39-40]

Abhishek等^[38]通过在100%的HNO₃/Ac₂O硝化条件下(Scheme 10)制备了(*E*)-1,2-双(5-(1,4-二硝基-1*H*-吡唑-3-基)-1,3,4-噁二唑-2-基)二氮烯(化合物 **25**)和(*E*)-1,2-双(5-(1,4-二硝基-1*H*-吡唑-3-基)-1*H*-1,2,4-三唑-3-基)(化合物 **26**)。这两个化合物与反应前体相比具有更好的爆轰性能,化合物 **25**的爆速为 $8869 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 34.5 GPa ,化合物 **26**的爆速为 $8565 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 31.5 GPa 。由于分子内和分子间氢键作用,化合物 **25**和**26**具有高密度($1.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $1.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、高分解温度(206°C 、 200°C)和生成热($407.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 、 $728 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),综合性能与RDX相近。

30.3 GPa)。由于N—NO₂的稳定性较差,化合物 **27**在室温下会分解,从而限制了其实际应用。孙成辉等^[40]通过氮氧化物制备5-硝基-3-二硝基甲基-2*H*-吡唑肼盐的过程中合成了中间体1-硝基-3-硝仿吡唑(化合物 **28**)。由于硝仿基团和N—NO₂的存在,化合物 **28**具有较高的密度($1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和爆轰性能($8933 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 35.9 GPa),但N—NO₂的引入同时降低了该化合物的热稳定性(113°C)和机械感度(2.5 J , 36 N)。

对于吡唑N—NO₂的引入,绝大多数的吡唑骨架可以通过HNO₃/Ac₂O条件实现。部分结构中NH活性较弱,可以通过较强的TFAA/HNO₃或N₂O₅条件下引入N—NO₂。从性能方面看,由于吡唑单环骨架自身的稳定性较咪唑有所提升,其热稳定性整体更高。但是,当吡唑环上同时存在硝仿基时,化合物热稳定性显著下降。综合来看,含N—NO₂吡唑与其它氮杂环相连构建多元联环结构易设计得到综合性能较佳的含能化合物,如化合物 **21**~**24**。此外,基于吡唑环的衍生多样化,对于其同分异构体合成与性能研究具有较大

的空间。对于吡唑含能化合物,在硝化体系适应性优化、多环/稠环骨架协同作用以及取代基协同调控等方面还有较大的开发潜力。

3 三唑类含能化合物

三唑是含有三个氮原子的五元杂环化合物,三个氮原子分别在环的1,2,3-位或1,2,4-位。1,2,3-三唑和1,2,4-三唑都具有很高的正生成焓,分别为 $272 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 和 $109 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,前者高于后者主要是由

于 N—N 键对生成焓的贡献大于 N—C 键。三唑由于具有芳香性,骨架稳定性较好。三唑上两个碳取代位点可引入含能基团或者与其他环形成连环或稠环结构,因此被广泛应用于设计新型高能材料。研究总结了以下在三唑上引入 N—NO₂ 的 8 种化合物(图 3),其中部分化合物的性能如表 3 所示。

Browne^[41]报道了由 3-氨基-1,2,4-三唑通过氮氧化合物制备 C,N-二硝基三唑(化合物 29)的合成方法(Scheme 12)。在该反应中,HNO₃/H₂SO₄和 HNO₃/Ac₂O

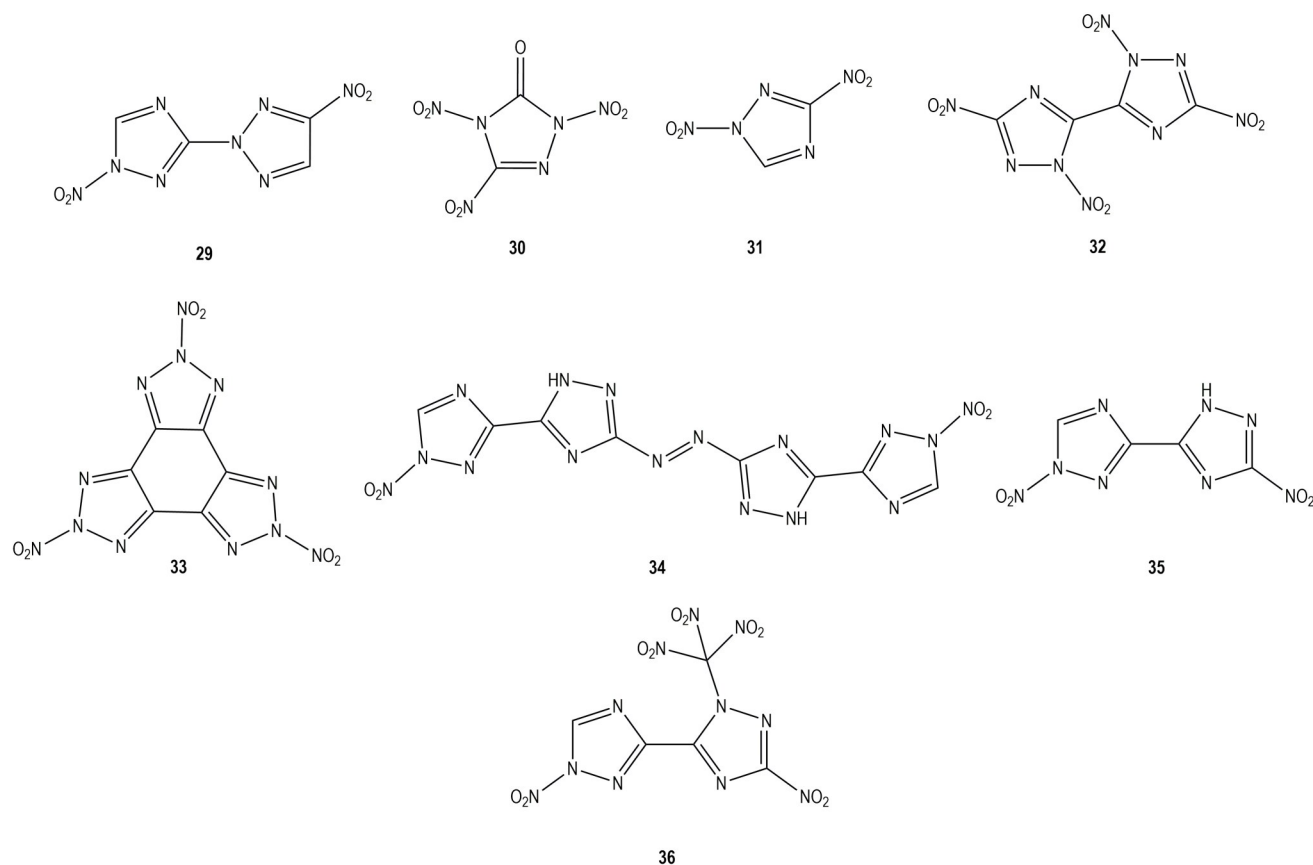


图 3 含 N—NO₂三唑类含能化合物

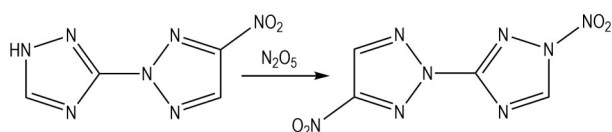
Fig.3 N—NO₂ based triazole energetic compounds

表 3 含 N—NO₂三唑类含能化合物的性能

Table 3 The properties of N—NO₂ based triazole energetic compounds

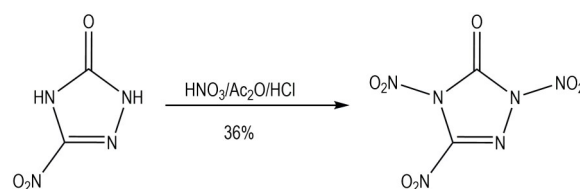
compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_v / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	P / GPa	IS / J	FS / N	$OB / \%$	ref.
29	—	1.82	515.6	8980	—	—	—	-35.4	41
30	264	2.08	338.7	8795	40.14	—	250	21.8	42
33	38	1.82	710	8376	31.2	3	—	-28.0	46
34	166	1.78	1370	8421	29.8	39	>360	-24.7	47
35	173	1.87	398.0	8656	31.3	22	>360	-7.1	46
36	136	1.90	510.2	9254	37.7	11	250	19.2	46

Note: T_d is the temperature of initial decomposition; ρ is the actual density; $\Delta_f H$ is the theoretical heats of formation; D_v is the theoretical detonation velocity; P is the theoretical detonation pressure; IS is the impact sensitivity; FS is the friction sensitivity.

Scheme 12 Synthesis of compound 29^[41]

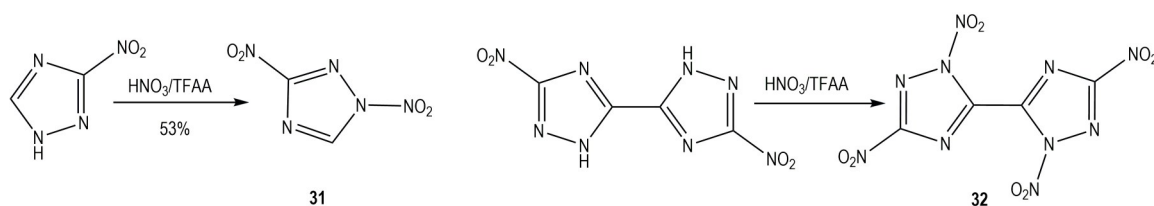
硝化体系均未能合成化合物 29, 当在二氯甲烷(CH₂Cl₂)溶剂下使用硝化效率高且底物普适性广的N₂O₅可引入N—NO₂条件可引入化合物 29。该反应研究说明部分结构对硝化条件的强选择性。该化合物晶体密度(1.82 g·cm⁻³)优良, 生成热(515.6 kJ·mol⁻¹)较高, 具有较高的爆轰性能。

按照 Scheme 13 的方法, Jadhav 等^[42]使用HNO₃·Ac₂O和HCl的混酸体系, 在混酸的酸性环境下对5-硝基-2,4-二氢-3H-1,2,4-三唑-3-酮(NTO)进行硝化, 得到了2,4-二硝基-5-硝基-1,2,4-三唑-3-酮(DTNT, 化合物 30)。DTNT的撞击感度的 $h_{50\%}$ 为80 cm, 摩擦感度为250 N, 在相同的测试条件下, DTNT拥有比RDX和HMX更优秀的机械感度。与

Scheme 13 Synthesis of compound 30^[42]

NTO相比, N—NO₂的引入对化合物的爆速具有正向影响($D_{V\text{NTO}}=7540\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $D_{V\text{30}}=8795\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)^[43], 且化合物 30 的氧平衡达到 21.8%, 同时密度提高至 2.08 g·cm⁻³。DTNT的正氧平衡使其可用作推进剂中的氧化剂或高能添加剂。

尹平等^[44]报道了在HNO₃/TFAA条件下合成得到1,3-二硝基-1H-1,2,4-三唑(化合物 31)和1,1',3,3'-四硝基-双1,2,4三唑(化合物 32)^[45](Scheme 14)。化合物 31 结构上的N—NO₂不稳定, 在湿度较大的环境下, 会发生水解。与化合物 31 相比, 化合物 32 缺少氢键弱相互作用稳定性更差, 从而无法获得其相关性能数据。

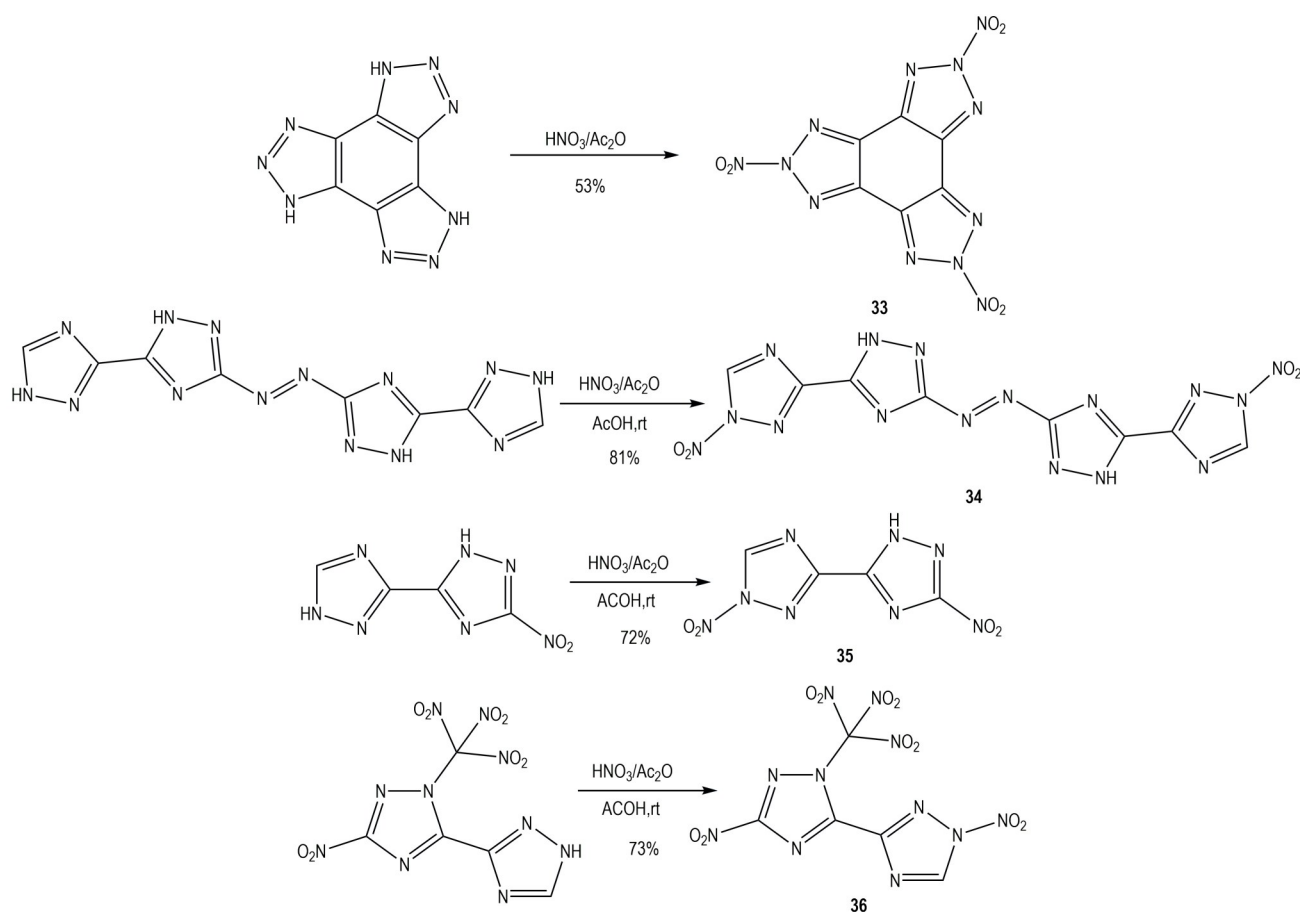
Scheme 14 Synthesis of compounds 31 and 32^[44-45]

如 Scheme 15 所示, Venugopal^[46]报道在HNO₃/Ac₂O的条件下硝化得到2,5,8-三硝基-5,8-二氢-2H-苯并[1,2-d:3,4-d':5,6-d'']三([1,2,3]-三唑)(化合物 33)。因为含有稠环骨架结构, 该化合物拥有很高的正生成热(710 kJ·mol⁻¹)和爆压(31.2 GPa)。但由于1,2,3-三唑结构中的连氮结构, 该化合物的热分解温度较低(38 °C), 只能在低温下稳定存在。在室温下存放几天后, 该化合物中的一个N—NO₂的键会断裂, 分解为二硝基化合物。

杨红伟等^[47]在HNO₃/Ac₂O条件下合成了1,2-双(1-硝基-1H,2'H-[3,3'-双(1,2,4-三唑)]-5'-基)二氮烯(化合物 34)、1,5'-硝基-1H,2'H-3,3'-双(1,2,4-三唑)(化合物 35)和1,5'-二硝基-2'-(三硝基甲基)-1H,2'H-3,3'-双(1,2,4-三唑)(化合物 36)。由于分子结构共面, 分子面面堆积导致晶体中存在大量的 π - π 相互作用, 故化合物 34 拥有较低的机械感度(39 J, 360 N)。同时化合物 34 中含有一个N=N键和较多N—N键, 键能较高, 故而拥有极高的生成焓

(1370.45 kJ·mol⁻¹), 较高的爆速(8421 m·s⁻¹)。化合物 35 表现出较好的热稳定性(173 °C)和良好的爆轰性能(8656 m·s⁻¹, 31.3 GPa)。由于引入的N—NO₂和硝仿基团的键离解能相对较差, 化合物 36 的热分解温度较差, 仅为 136 °C, 但其具有比HMX高的爆轰性能(9254 m·s⁻¹, 37.7 GPa)和适中的感度(11 J, 250 N)。

从合成方法可以总结出, 大多数的三唑骨架可以通过HNO₃/Ac₂O和HNO₃/TFAA的条件引入N—NO₂, 还有少数可以使用N₂O₅条件。在性能上, 由于三唑本身的高氮量, 所构建的化合物大部分具有较高的生成焓、密度以及爆轰性能。但是, 三唑中的N—NO₂稳定性较差, 尤其是1,2,3-三唑, 容易分解或键断裂, 从而导致化学稳定性和热稳定性较差, 报道的化合物种类较少, 可以考虑构建更加稳定的三唑骨架结构, 获得稳定的N—NO₂化合物。因此, 对于三唑骨架, 含N—NO₂类化合物能量与稳定性平衡等方面存在较大的挑战。



Scheme 15 Synthesis of compounds 33–36^[46–47]

4 六元杂环骨架类含能化合物

除唑类结构中含有NH位点可引入硝基外,部分不饱和六元氮杂环中也存在NH位点,可制备得到类似RDX的亚甲基联N—NO₂结构。六元杂环相比五元杂环具有更多的氮位点及含能基团修饰位点,部分化合物通过设计可以获得较好的热稳定性和感度,同时拥有较高的密度和爆轰性能。研究整理了在六元氮杂环化合物上引入N—NO₂的12种化合物(图4)并总结了合成方法,其中部分化合物的性能如表4所示。

1948年,Mckay等对环硝基胍类化合物进行硝化研究。其中,通过HNO₃硝化能得到1-硝基-2-硝氨基-1,3-二氮杂环己烯(化合物37)。化合物37为重排得到,该过程存在反应中间体化合物37a。化合物37继续在硝酸条件下硝化会生成1,3-二硝基-1,3-二氮杂环己烷(化合物38)^[48]。1970年,Mckay等发现以2-硝氨基-4-甲基环己-2-烯为原料与7 mol当量HNO₃/Ac₂O混酸体系进行硝化反应得到1,3-二硝基-4-甲基环己酮(化合物39),与2 mol当量硝化反应

可以得到N-(6-甲基-1-硝基-1,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)硝酰胺(化合物40)和N-(4-甲基-1-硝基-1,4,5,6-四氢嘧啶-2-基)硝酰胺(化合物41)的混合物。此外,部分结构在硝化条件下易发生重排,如1,3-二硝基-5-硝酸酯-1,3-二氮杂环己酮(化合物42)的合成^[49]。该工作表明通过调节硝化剂的用量和硝化剂的种类可实现特定目标产物的合成。硝化剂的用量对胍类化合物的硝化产物有着直接影响,剂量较大时,可以使不稳定的亚硝胺基水解成羰基;剂量较小时,生成不稳定的含有硝基胍的硝化产物;硝化剂的种类与硝化产物存在直接关系,硝化能力强的硝化剂通常得到硝基胍类化合物。因此,在研究胍类化合物的硝化反应时,要注意硝化剂种类和用量对硝化结果的影响。

曹晓峰^[50]以1,4,5,8-四氮杂双环-[4,4,0]-癸烷为原料,在酸性离子液体催化下,用N₂O₅直接硝化合成1,4,5,8-四硝基-1,4,5,8-四氮杂环-[4,4,0]-癸烷(TNAD,化合物43)。化合物43含有两个氮杂环,密度为1.80 g·cm⁻³,撞击感度为9.8 J,可用作炸药和推进剂的成分。

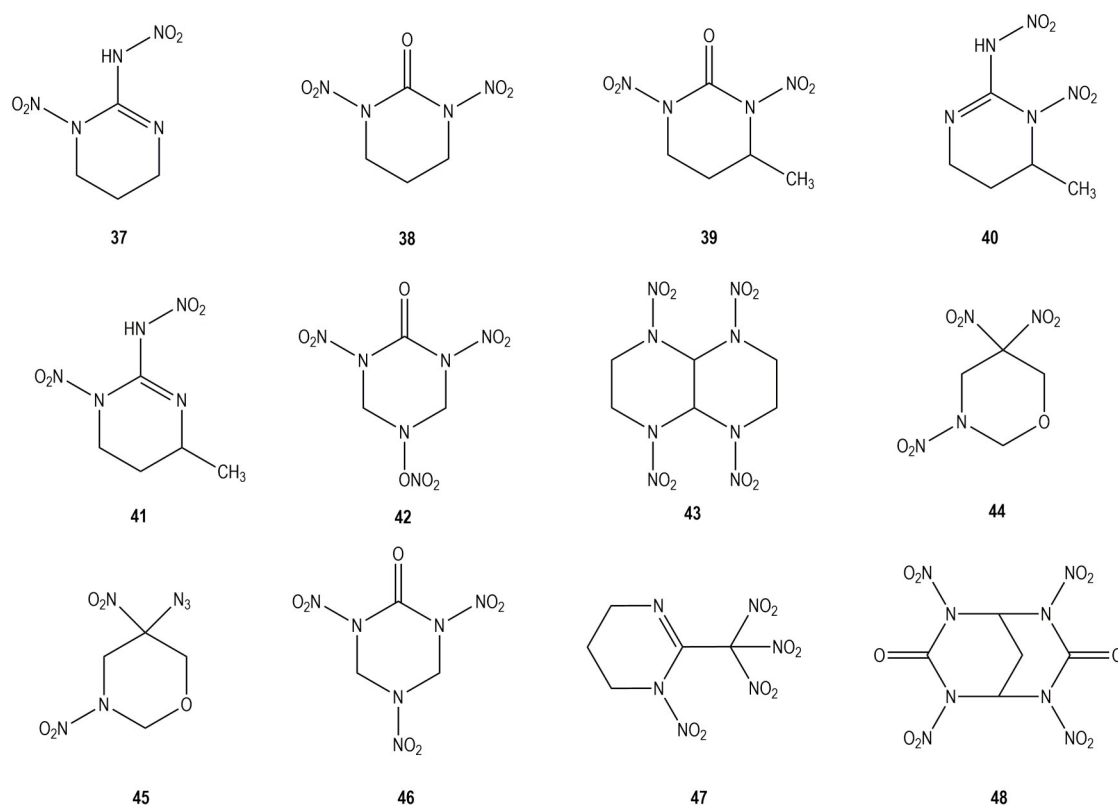

 图4 含N-NO₂六元氮杂环类含能化合物

 Fig.4 N-NO₂ based six-membered nitrogen heterocyclic energetic compounds

 表4 含N-NO₂六元氮杂环类含能化合物的性能

 Table 4 The properties of N-NO₂ based six-membered nitrogen heterocyclic energetic compounds

compound	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D_v / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	P / GPa	IS / J	FS / N	$OB / \%$	ref.
43	—	1.80	276.2	8530	32.1	9.8	—	-44.7	50
44	231	1.78	-249	8322	31	38	>360	-28.8	51
45	158	1.56	87	7495	22	26	320	-44	51
46	211	1.93	145.6	9095	40.2	—	—	-6.8	52-54
47	135	1.78	319.3	8733	35	13.7	120	0	19
48	255	1.93	-81.39	9034	39.4	—	—	-9.5	20

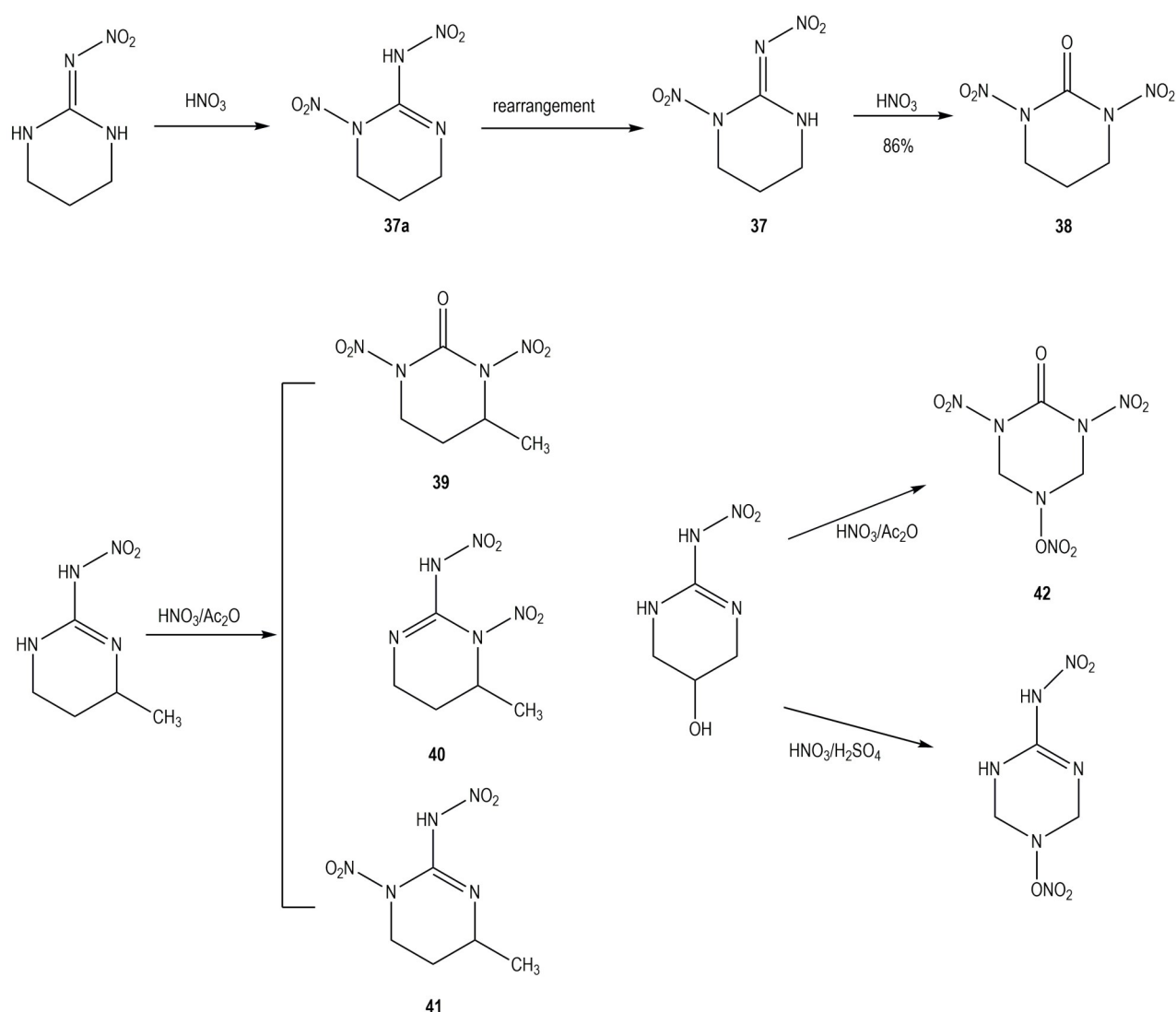
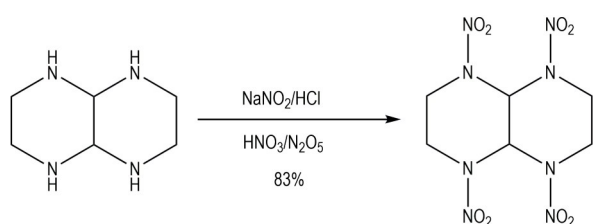
Note: T_d is the temperature of initial decomposition; ρ is the actual density; $\Delta_f H$ is the theoretical heats of formation; D_v is the theoretical detonation velocity; P is the theoretical detonation pressure; IS is the impact sensitivity; FS is the friction sensitivity.

王伯周等^[51]在HNO₃/TFAA条件下反应生成含能化合物3,5,5-三硝基-1,3-噁嗪烷(TNTON,化合物44)和5-叠氨基-3,5-二硝基-1,3-噁嗪烷(ADTON,化合物45)。由于取代基的不同,这两种高能分子显示出不同的物理性质。与叠氨基取代的化合物45相比,硝基取代的化合物44拥有更高的密度。此外,化合物44具有出良好的热稳定性(231℃)和优异的机械感度(38 J, 360 N)。化合物45具有较低的玻璃化转变温度,为-46℃。由于较低的密度(1.56 g·cm⁻³),其爆速仅为7495 m·s⁻¹。

Rindone 等多个团队^[52-54]对合成1,3,5-三硝

基-1,3,5-三嗪-2-酮(化合物46)的方法进行了优化,将HNO₃/TFAA硝化体系改为HNO₃/Ac₂O硝化。该方法产率高、纯度高、用时少,合成工艺优良。化合物46上羰基的 π 电子及硝基中的N原子上的p电子与硝基形成p- π 共轭大 π 键,增强了分子间相互作用。此外,化合物46中羰基的引入增强了分子间氢键作用。因此,与RDX相比,化合物46具有更高的密度及爆轰性能,密度达到1.93 g·cm⁻³,爆速达到9095 m·s⁻¹。

许元刚等^[19]报道了在HNO₃/Ac₂O条件下制备1-硝基-2-(三硝基甲基)-1,4,5,6-四氢嘧啶(化合物47)。

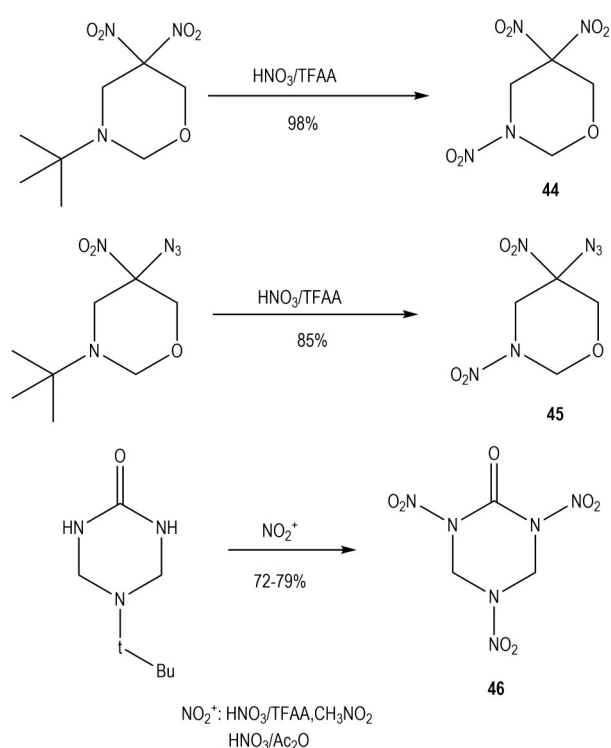
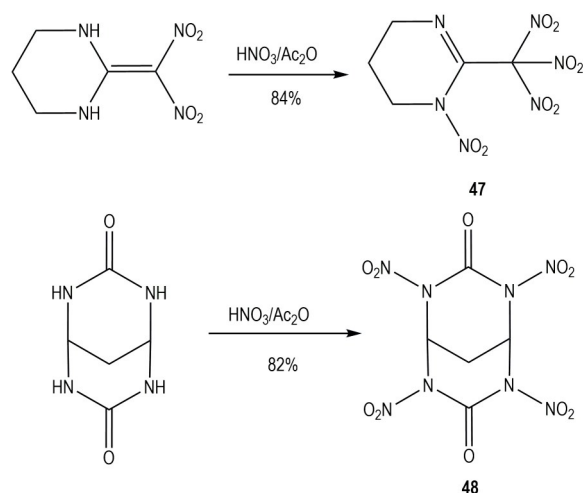
Scheme 16 Synthesis of compounds 37-42^[48-49]Scheme 17 Synthesis of compound 43^[50]

化合物 47 的分解温度为 135 °C, 爆速为 8733 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 同时表现出较低的撞击感度 (13.7 J)。此外, 化合物 47 达到了零氧平衡, 释放大量的同时对环境友好。由于熔点低于 110 °C (106.6 °C), 有作为熔铸炸药使用的潜质。

Agrawal 等^[20]在 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 条件下合成了 2,4,6,8-四硝基-2,4,6,8-四氮杂双环[3.3.1]壬烷-3,7-二酮 (TNPDU, 化合物 48)。化合物 48 为六元环状结

构, 环张力小, 结构较稳定, 因此不易发生水解, 在中性和酸性介质中能够稳定存在。化合物 48 具有较高的热稳定性 (255 °C) 和爆轰性能 (9034 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 39.4 GPa), 在推进剂和炸药配方领域存在潜在应用。

对以上 12 种化合物的合成方法进行总结发现, 由于骨架结构的多样性, 六元杂环的 $\text{N}-\text{NO}_2$ 引入方法较多, 如 HNO_3 、 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 、 $\text{HNO}_3/\text{N}_2\text{O}_5$ 以及 HNO_3/TFAA 等硝化体系均有报道。此外, 部分反应中硝化剂的用量以及硝化剂的种类会影响硝化的结果, 导致最终产物发生变化, 如化合物 37、38、39、40 的合成。因为六元杂环的可修饰位点较五元杂环化合物多, 所以可引入的基团数量也较多, 且结构中的氢较多, 使得结构中存在丰富的氢键网络, 从而使得该类化合物具有较好的热分解温度。但是当在结构中引入如叠氮基或硝仿基这类较敏感或位阻较大的基团, 易导


 Scheme 18 Synthesis of compounds **44–46**^[51–54]

 Scheme 19 Synthesis of compounds **47** and **48**^[19–20]

致化合物分子堆积不紧密,进而降低密度及机械稳定性,如化合物**45**、**47**。由此,在硝化体系的调控、氢键网络的构建以及高能钝感含能基团的引入等方面有较大的发展潜力,值得深入研究。

5 总结与展望

这篇综述整理了48种已报道的咪唑、吡唑、三唑以及六元杂环类含N-NO₂化合物,结果表明N-NO₂的引入及其对性能的影响具有多样性。在唑类化合物

中,一般在HNO₃/Ac₂O条件下可以实现N-NO₂基团的引入。在大部分化合物中引入N-NO₂能够提高密度和爆轰性能,但同时降低了分子的稳定性。部分结构可通过与其他基团搭配,如C-NO₂等可实现能量与安全的平衡。其中大部分结构引入硝基后分子稳定性降低,部分甚至难以稳定存在。因此,如何在氮杂环中引入N-NO₂的同时使其保持较好的稳定性成为需要攻克的一大难关。

通过这48种化合物的合成方法与结构性能分析可以得出以下结论:

(1)对咪唑、吡唑、三唑类化合物均可以在HNO₃/Ac₂O条件下引入N-NO₂。这是因为吡唑、咪唑、三唑具有芳香性,容易进行亲电取代,而硝酸与酸酐的体系降低了体系中NO₂⁺浓度,减弱体系硝化能力,从而减少副反应的发生。此外,HNO₃/TFAA与N₂O₅体系也常用于吡唑和三唑类化合物的硝化。

(2)对于大多数引入N-NO₂的化合物来说,氧平衡、密度以及爆轰性能都有所提高,但同时降低了分子稳定性。通过调节引入N-NO₂数量可以实现化合物性能提高,同时保证较好的分子稳定性,如化合物**21~24**。当结构中同时含硝仿基时化合物均具有较低的热分解温度(<140℃),例如化合物**3~7**。通常含N-NO₂稠环及联环结构比单环结构具有更好的综合性能,如化合物**12**、**16**、**27**。

(3)对于该类化合物,产生弱相互作用也是影响性能的重要因素之一,如化合物**46**中引入硝基后产生的共轭π键及氢键作用。补充前面氢键影响堆积相关部分,或者是共轭相关,比如联环和稠环。

相比C-NO₂,N-NO₂的引入对化合物的稳定性影响更大,在设计这类化合物时需采取一些稳定化策略。在骨架设计方面,使用较稳定的稠环或多元联环骨架,通过大共轭体系来稳定化合物,同时提高化合物能量。由于这类含NH骨架较少,因此针对该类化合物的合成具有一定的挑战。其次,从含能基团层面,尽量与C-NO₂协同作用实现结构稳定性。此外,可设计含邻位氨基结构,通过分子内氢键来进一步稳定化合物分子,这要求对硝化前对氨基进行保护。并尽量在结构中避免引入影响稳定性的较大的基团结合,如位阻较大的硝仿基等。尽管杂环NH硝化N-NO₂含能化合物的设计与合成已引发众多研究者的广泛关注,但相关研究仍存在一定局限。总体而言,杂环NH硝化富氮含能化合物将成为新型含能材料的重要研究方向之一。

随着制备方法的持续优化,以及普适性骨架构建方法和基团定向引入技术的不断发展,相信在不久的将来,含能材料领域的研究者们能够探索并合成出大量具备优异爆轰性能、低感度以及良好热稳定性的 $N-NO_2$ 含能化合物。

参考文献:

- [1] CHINNAM A K, STAPLES R J, SHREEVE J M. HFOX-1-amino-1-hydrazino-2, 2-dinitroethylene as a precursor to trifluoromethyl, dinitro or trinitro-based energetic 1, 2, 4-triazoles[J]. *Organic Letters*, 2020, 23(1): 76–80.
- [2] GAO Hai-xiang, ZHANG Qing-hua, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019)[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(8): 4193–4216.
- [3] WANG Han, LIU Ying-le, LIU Qiang-qiang, et al. Hydrogen bonding distribution and its effect on sensitivity of planar tricyclic polyazole energetic materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 433(1): 134479.
- [4] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J, et al. 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.
- [5] GAO Hai-xiang, SHREEVE J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377–7436.
- [6] HE Chun-lin, TANG Yong-xing, MITCHELL L A, et al. *N*-Oxides light up energetic performances: synthesis and characterization of dinitraminobisfuroxans and their salts[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(23): 8969–8973.
- [7] HU Lu, GAO Hai-xiang, SHREEVE J M. Challenging the limits of nitrogen and oxygen content of fused rings[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(34): 17411–17414.
- [8] HUANG Wei, TANG Yong-xing, IMLER G H, et al. Nitrogen-rich tetrazolo[1, 5-*b*]pyridazine: Promising building block for advanced energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(7): 3652–3657.
- [9] HERVE G, ROUSSEL C, GRAINDORGE H. Selective preparation of 3, 4, 5-trinitro-1*H*-pyrazole: A stable all-carbon-nitrated arene[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2010, 49(18): 3177–3181.
- [10] 宋磊, 王小军, 李永祥, 等. 不敏感炸药 1-甲基-2, 4, 5-三硝基咪唑的合成[J]. 天津化工, 2009, 23(4): 20–23.
SONG Lei, WANG Xiao-jun, LI Yong-xiang, et al. Synthesis of insensitive explosive 1-methyl-2, 4, 5-trinitroimidazole [J]. *Tianjin Chemical Industry*, 2009, 23(4): 20–23.
- [11] 宋磊. 1-甲基-2, 4, 5-三硝基咪唑的合成[D]. 太原: 中北大学, 2010.
SONG Lei. Synthesis of 1-Methyl-2, 4, 5-trinitroimidazole [D]. Taiyuan: North University of China, 2010.
- [12] LUO Yi-ming, ZHENG Wan-wan, WANG Xuan-jun, et al. Nitration progress of nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds: a review[J]. *Molecules*, 2022, 27(5): 1465.
- [13] DAMAVARAPU R, JAYASURIYA K, VLADIMIROFF T, et al. 2, 4-dinitroimidazole-a less sensitive explosive and propellant made by thermal rearrangement of molten 1, 4-dinitroimidazole: U.S. Patent 5387297[P]. 1995.
- [14] SHARNI G P, FASSAKHOV R K, ORLOV P. 2, 4(5)-Dinitroimidazole: U.S. Patent 458553[P]. 1975.
- [15] 曹端林, 刘慧君, 李永祥. 1, 4-二硝基咪唑的合成及其热分解[J]. 火炸药学报, 2005, 28(3): 60–62.
CAO Duan-Lin, LIU Hui-jun, LI Yong-xiang. Synthesis and thermal decomposition of 1, 4-dinitroimidazole [J]. *Journal of Explosives*, 2005, 28(3): 60–62.
- [16] CHAND D, HE Chun-lin, MITCHELL L A, et al. Electrophilic iodination: A gateway to high iodine compounds and energetic materials[J]. *Dalton Transactions*, 2016, 45(35): 13827–13833.
- [17] XIE Chang-peng, PEI Le, CAI Jin-xiong, et al. Imidazole-based energetic materials: A promising family of *N*-heterocyclic framework [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2022, 17(21): e202200829.
- [18] LIU Ning, XIAO Chuan, DUAN Bing-hui, et al. Highly thermostable insensitive energetic polynitrophenyl-Substituted furazan(furoxan)-annelated azepines[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 7129–7137.
- [19] XU Yuan-gang, SHEN Cheng, LIN Qiu-han, et al. 1-Nitro-2-trinitromethyl substituted imidazoles: A new family of high performance energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(45): 17791–17800.
- [20] SIKDER A K, BHOKARE G M, SARWADE D B, et al. Synthesis, characterization and thermal behaviour of 2, 4, 6, 8-tetranitro-2, 4, 6, 8-tetraazabicyclo [3.3.1] nonane-3, 7-dione(TNPDU) and one of its methylene analogues [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, 26(2): 63–68.
- [21] AGRAWAL J P, DODKE V S. Some novel high energy materials for improved performance [J]. *Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie*, 2021, 647(19): 1856–1882.
- [22] PAGORIA P F, MITCHELL A R, JESSOP E S. Nitroureas II. synthesis of bicyclic mono-and dinitrourea compounds[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21(1): 14–18.
- [23] 谭国洪. 几种新的环脲化合物的合成与硝化[J]. 化学世界, 1995, 36(10): 530–537.
TAN Guo-hong. Synthesis and nitration of several novel cyclourea compounds [J]. *Chemical World*, 1995, 36(10): 530–537.
- [24] 孟子晖, 徐光瑞, 徐志斌, 等. 四硝基甘脲二聚体、制备方法及应用. CN 201210414686 X[P], 2015.
MENG Zi-hui, XU Guang-rui, XU Zhi-bin, et al. Tetranitroglycine dimer, preparation method and application. CN 201210414686 X[P], 2015.
- [25] MA Cong-ming, LIU Zu-liang, YAO Qi-zheng. Synthesis and characterization of 5-amino-1, 3, 6-trinitro-1*H*-benzo[d]imidazol-2(3*H*)-one as an energetic material [J]. *RSC advances*, 2014, 4(79): 42215–42219.
- [26] 方银高, 吴国华. 1, 4-二硝基-3, 6-双(三硝基乙基)甘脲的合成及性能[J]. 含能材料, 1997, 5(1): 9–14.
FANG Yin-Gao, WU Guo-hua. Synthesis and Properties of 1, 4-Dinitro-3, 6-bis(trinitroethyl) glycoluril [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 1997, 5(1): 9–14.
- [27] ZHAO Hong-an, HU Rong-zu, YANG De-suo, et al. Kinetics

- and mechanism of the exothermic first-stage decomposition reaction for 1,5-dimethyl-2,6-bis(2,2,2-trinitroethyl)-4,8-dinitro-1,3,5-triazol-4-ylidene. *Thermochimica Acta*, 2004, 416(1-2): 1-4.
- [28] BOILEAU J, EMEURY J L, KEHREN J. Tetranitroglycoluril, herstellungsverfahren dafuer und verwendung als explosivesivstoff. DE 2435651[P], 1975.
- [29] BOILEAU J, EMEURY J L, KEHERN J. Explosivstoffe auf der basis von dinitroglycoluril. DE 2462330[P], 1976.
- [30] 易文斌, 安乔, 蔡春. 一种1,3,4,6-四硝基甘脲的制备方法. CN 103242319 A[P], 2013.
- YI Wen-bin, AN Qiao, CAI Chun. A preparation method for 1,3,4,6-tetranitroglycine. CN 103242319A[P], 2013.
- [31] 安乔. 甘脲的硝基衍生物的合成研究[D]. 南京: 南京理工大学. 2013.
- AN Qiao. Synthesis of nitro derivatives of glyurea[M]. Nanjing University of Science and Technology. 2013.
- [32] 徐玉东. 基于甘脲的含能材料的合成研究[D]. 北京: 北京理工大学. 2016.
- XU Yu-dong. Synthesis of energetic materials based on glycolurea[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [33] KUMAR D, TANG Yong-xing, HE Chun-lin, et al. Multipurpose energetic materials by shuffling nitro groups on a 3,3'-Bipyrazole moiety[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(65): 17220-17224.
- [34] SHKINEVA T K, KORMANOV A V, BOLDINOVA V N, et al. Synthesis of 4,4'-dinitro-1H,1'H-[3,3'-bipyrazole]-5,5'-diamine[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, 54: 703-709.
- [35] YAN Tin-guo, CHENG Guang-bin, YANG Hong-wei. 1,3,4-Oxadiazole based thermostable energetic materials: Synthesis and structure-property relationship [J]. *New Journal of Chemistry*, 2020, 44(16): 6643-6651.
- [36] YAN Tin-guo, CHENG Guang-bin, YANG Hong-wei. 1,2,4-Oxadiazole-Bridged polynitropyrazole energetic materials with enhanced thermal stability and low sensitivity [J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(10): 1567-1577.
- [37] CAO Wen-li, LI Zhi-min, YANG Jun-qing, et al. Recent advances on the nitrogen-rich 1,2,4-oxadiazole-azoles-based energetic materials [J]. *Defence Technology*, 2022, 18(3): 344-367.
- [38] YADAV A K, GHULE V D, DHARAVATH S. Promising thermally stable energetic materials with the combination of pyrazole-1,3,4-oxadiazole and pyrazole-1,2,4-triazole backbones: Facile synthesis and energetic performance[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14(44): 49898-49908.
- [39] LI Ya-nan, SHU Yuan-jie, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis, structure and properties of neutral energetic materials based on N-functionalization of 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole [J]. *RSC advances*, 2016, 6(88): 84760-84768.
- [40] ZHANG Yi-ying, LI Ya-nan, YU Tao, 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.
- [41] THANGADURAI S, KARTHA K P S, SHARMA D R, et al. Review of some newly synthesized high energetic materials [J]. *Sci Technol Energ Mater*, 2004, 65: 215-226.
- [42] JADHAV H S, TALAWAR M B, DHAVALE D D, et al. Synthesis, characterization and thermolysis of 2,4-dihydro-2,4,5-trinitro-3H-1,2,4-triazol-3-one (DTNTO): A new derivative of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) [J]. *Indian Journal of Engineering & Materials Sciences*, 2005, 12: 467-471.
- [43] RAVI P, BABU B K, TEWARI S P. Theoretical investigations on the structure, density, thermodynamic and performance properties of amino-, methyl-, nitroso- and nitrotriazolones [J]. *Journal of molecular modeling*, 2013, 19: 33-48.
- [44] YIN Ping, SHREEVE J M. From N-nitro to N-nitroamino: preparation of high-performance energetic materials by introducing nitrogen-containing ions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(48): 14513-14517.
- [45] YIN Ping, SHREEVE J M. Nitrogen-rich azoles as high density energy materials: reviewing the energetic footprints of heterocycles [M]. American: *Advances in Heterocyclic Chemistry*, 2017, 121: 89-131.
- [46] THOTTEMPUDI V, FOROHR F, PARRISH D A, et al. Tris (triazolo) benzene and its derivatives: High-density energetic materials [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2012, 51(39): 9881-9885.
- [47] YAN Tin-guo, YANG Hong-wei, CHENG Guang-bin. Unsymmetrical functionalization of bis-1,2,4-triazoles skeleton: exploring for promising energetic materials [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 6492-6500.
- [48] MCKAY A F, WRIGHT G F. The Nitration Products of 2-Nitramino-Δ²-1,3-diazacycloalkenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1948, 70(12): 3990-3994.
- [49] MCKAY A F, MANCHESTER D F. The nitration products of some substituted 2-nitramino-1,3-diazacycloalkenes-2 [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1949, 71(6): 1970-1973.
- [50] CAO Xiao-feng, LI Bin-dong, WANG Min. An efficient method to synthesize TNAD by the nitration of 1,4,5,8-tetraazabicyclo-[4,4,0]-decane with N₂O₅ and acidic ionic liquids [J]. *Chinese Chemical Letters*, 2014, 25(3): 423-426.
- [51] XUE Qi, BI Fu-qiang, ZHAI Lian-jie, et al. Synthesis, characterization and performance of promising energetic materials based on 1,3-oxazinane [J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(7): 913-918.
- [52] FU Quan-jun, ZHU Chun-hua, FU Xia-yun. On the synthesis, structure and properties of spiro-nitramines and spiro-nitrosamines [J]. *Acta Armamentaria*, 1992, 1: 28-35.
- [53] HUANG D S, RINDONE R R. Preparation of 2,4,6-trinitro-2,4,6-triazacyclohexanone: US 5391736[P], 1995.
- [54] 周诚, 周彦水, 王伯周, 等. 1,3,5-三硝基-六氢化-1,3,5-三嗪-2(1H)-酮 (Keto-RDX) 新法合成, 晶体结构和热性能研究 [J]. *有机化学*, 2012, 32(1): 75.
- ZHOU Cheng, ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, et al. New synthesis, crystal structure and thermal properties of 1,3,5-trinitro-hexahydro-1,3,5-triazine-2(1H)-ketone (Keto-RDX) [J]. *Organic Chemistry*, 2012, 32(1): 75.

Review on $N\text{—NO}_2$ Type Nitrogen-Rich Energetic Compounds Based on Nitration of Heterocyclic NH Groups

XUE Meng-xin, HU Lu

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: As a typical energetic substituent, $N\text{—NO}_2$ group exhibits high work capacity and is fundamental to the energy release of typical explosives such as RDX, HMX, and CL-20. Nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds have garnered extensive research interest due to their high enthalpy of formation, high density, and environmental compatibility. However, the introduction of $N\text{—NO}_2$ is significant challenging due to the varying electrophilic reactivity of the NH sites in nitrogen-rich frameworks and the metastable structures of the energetic molecules. Therefore, summarizing the synthesis reactions and properties of various nitrogen-rich frameworks containing $N\text{—NO}_2$ is of great importance for the development of novel energetic materials with practical applications. This review categorizes nitrogen-rich energetic frameworks and summarizes the synthesis and properties of $N\text{—NO}_2$ in imidazole, pyrazole, triazole, and six-membered nitrogen-rich energetic heterocyclic compounds. The future development potential and research trend of nitrogen-rich energetic compounds with $N\text{—NO}_2$ nitration of heterocyclic NH groups are also prospected, so as to provide a valuable reference and guidance for the skeleton design, multi-functional group synergistic effect and synthesis of new $N\text{—NO}_2$ based energetic materials.

Key words: energetic materials; nitrogen-rich heterocycles; heterocyclic NH; $N\text{—NO}_2$ group; nitration reaction

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025026

Grant support: National Natural Science Foundation of China(No. 22205020)

(责编: 姜梅)

图文摘要:

