

文章编号: 1006-9941(2013)02-0137-15

含能配合物研究新进展

张同来, 武碧栋, 杨利, 周遵宁, 张建国

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

摘要: 含能配合物具有结构稳定、安定性能好、高能钝感等特点, 在起爆药、点火药、含能催化剂领域具有重要的用途。本研究概述了近年来在高氯酸类、叠氮类、硝酸类、硝基酚类等五大类含能配合物的分子结构、耐热性能及感度性能等方面的最新研究结果, 详细阐述了金属离子对含能配合物性能的影响规律, 并展望了含能配合物的发展方向。

关键词: 综述; 高氯酸类配合物; 叠氮类配合物; 硝酸类配合物; 硝基酚类配合物; 分子结构

中图分类号: TJ55; O641

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.001

1 引言

世界各国的科学家们都在一直不断地探索和研究新型的起爆药^[1]。自1628年合成出雷汞并将其用作起爆药以来, 在弹药火工品和民用爆破器材上使用的常规起爆药主要是叠氮化铅(LA)、斯蒂芬酸铅(LTNR)、二硝基重氮酚(DDNP)、四氮烯、二硝基苯并氧化吡啶钾(KDNBF)等单质起爆药, 它们都是起爆药发展历史长河中幸存的佼佼者。尽管它们都具有各自的优点, 获得了工业规模的应用, 但还都不同程度存在自身难以克服的缺点^[2]。例如, LA的起爆能力在所有起爆药中仍然是最强的, 但它对机械刺激敏感、火焰和针刺感度低、在无约束条件下也能实现爆轰、危险性大; LTNR火焰感度高、输出火焰和点火能力强, 但它对静电刺激极为敏感, 静电火花起爆能量仅为 10^{-5} J, 极易导致静电引起的意外爆炸事故; DDNP的制造工艺过程相对简单、直接制造成本较低, 但极限药量大、仅能用于工业雷管装药, 且生产过程产生大量深色废水、对环境污染严重、极不易治理; 四氮烯是一种多氮弱起爆药, 主要作为感度敏化剂作添加使用, 不能单独作起爆药使用; KDNBF是一种猛度较低的点火药, 起爆能力很弱、感度较低、并且晶形不易控制、流散性差、不易成型。

收稿日期: 2013-01-26; 修回日期: 2013-03-13

基金项目: 爆炸科学与技术国家重点实验室(No. QNKT12-02和YBKT 10-05), 应用物理化学重点实验室(No. 9140C3703051105和9140C370303120C37142)

作者简介: 张同来(1960-), 男, 教授, 研究方向为含能材料制备、性能及应用。e-mail: ztlbit@bit.edu.cn

随着航天火工品、导弹火工品以及新型雷管的发展, 武器系统对起爆药剂也提出了越来越高的使用要求, 人们对起爆药的研究重点逐渐转向耐热类和高能钝感类起爆药的合成。一种新型起爆药至少应具有足够的起爆能力、适当的感度、高度的安定性、流散性和压药性等多项苛刻要求, 而在制备方面要求原材料广泛易得、生产工艺简便易行、操作安全性、重现性好以及“三废”尽可能少或易于治理无污染等。因此, 在所有研究的新型含能材料中, 满足起爆药使用要求的就极少了, 而含能配合物由于具有特殊的稳定性, 很自然就成为了探索起爆药类物质的重要方向。

为了研究新型、高性能的起爆药和点火药, 我们以含能配合物为主攻方向, 设计的含能配合物分子结构为 $[M(L)_x](A)_y$ 或者 $[M(L)_x(A)_y]$, 其中M为s I A区: K, Cs; s II A区: Mg, Ca, Sr, Ba; p区: Pb, Bi; d区: Mn, Fe, Co, Ni; ds区: Cu, Zn, Cd等金属离子; L为高氮直链类配体(如胍、乙二胺、碳酰胍等)或富氮杂环唑类配体(咪唑类、三唑类、四唑类等), 常见的可作为配体使用的化合物如表1所示; A为具有爆炸性的基团, 主要是高氯酸根、叠氮根、硝酸根、硝基酚酸根等。在此基础上, 我们研究和开发了多个系列的新型含能配合物, 本文概述了我们在高氯酸类、叠氮类、硝酸类、硝基酚类和其它类等五大类含能配合物的分子结构、性能研究和应用等方面的研究进展。

2 高氯酸类含能配合物

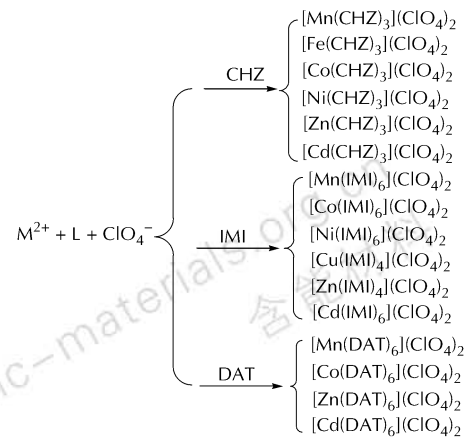
在高氯酸类配合物中, 由于高氯酸根的影响, 配体

极易与中心金属离子配位。高氯酸根含有 4 个氧原子, 氯离子为 +7 价, 是含氧酸盐中酸根离子的最高氧化态, 其标准氧化还原反应方程为 $\text{ClO}_4^- + 8\text{e}^- + 8\text{H}^+ \rightleftharpoons \text{Cl}^- + 4\text{H}_2\text{O}$ ($T=298\text{ K}$), 标准氧化还原电位 $E(\text{ClO}_4^-) = +2.63\text{ V}$, 在所有酸根中, 高氯酸根进行氧化还原反应的能力最强, 由此使得配合物具有非常好的热稳定性、感度和强烈的爆炸性能。高氯酸类含能配合物的合成框图和晶体结构如 Scheme 1 和图 1 所示。

表 1 高氮直链或富氮杂环唑类配体

Table 1 The high-nitrogen compounds of straight-chain and azole ring

ligand L	short form	structure	molecular formula	N content /%
肼	HZ	<chem>H2N=NH2</chem>	<chem>N2H4</chem>	87.42
碳酰肼	CHZ	<chem>NHNH2-C(=O)-NHNH2</chem>	<chem>CON4H6</chem>	62.22
咪唑	IMI	<chem>C1=NC=CN1</chem>	<chem>C3N2H4</chem>	41.15
2-叠氮咪唑	AIM	<chem>N=[N+]=[N-]c1c[nH]c1</chem>	<chem>C3N5H4</chem>	63.61
4-氨基-1,2,4-三唑	ATZ	<chem>Nc1ncn[nH]1</chem>	<chem>C2N4H4</chem>	66.63
3-氨基-1,2,4-三唑	3-ATZ	<chem>Nc1c[nH]n[nH]1</chem>	<chem>C2N4H4</chem>	66.63
3-叠氮-1,2,4-三唑	AZT	<chem>N=[N+]=[N-]c1c[nH]n[nH]1</chem>	<chem>C2N6H2</chem>	76.35
5-氨基四唑	5-AT	<chem>Nc1c[nH]n[nH]1</chem>	<chem>CN5H3</chem>	82.33
5,5'-偶氮四唑	AZTZ	<chem>Nc1c[nH]n[nH]1=N=Nc2c[nH]n[nH]2</chem>	<chem>C2N10H2</chem>	84.32
5-硝氨基四唑	5-NATZ	<chem>O=[N+]([O-])Nc1c[nH]n[nH]1</chem>	<chem>CN6H2O2</chem>	64.61
1,5-二氨基四唑	DAT	<chem>Nc1c[nH]n[nH]1N</chem>	<chem>CN6H4</chem>	83.97
1,1'-二氨基-5,5'-偶氮四唑	DAZT	<chem>Nc1c[nH]n[nH]1=N=Nc2c[nH]n[nH]2</chem>	<chem>C2N12H4</chem>	85.70



Scheme 1 Synthesis diagram of perchlorate coordination compounds

前期研究的高氯酸配合物典型代表是高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)^[3], 由美国 Sandia 国家实验室首先合成, 已应用于 DDT 雷管、SCB 雷管、激光起爆器以及点火元件中。其特点是 DDT 距离比高氯酸·五氨·2-(5-氰基四唑)合钴(III)(CP)短, 输出能量比 CP 高, 机械感度敏感于 CP, 钝感于 LA, 所需外壳约束比 CP 弱, 甚至在塑料管壳中都可以完成 DDT 过程, 并称有望取代 LA。

碳酰肼(carbohydrazide, CHZ)作为一种脂肪族高氮化合物获得了深入广泛的研究, 其可作为含能材料的可燃剂组分以及液体火药、混合炸药的组分。在高氯酸碳酰肼系列配合物^[4-10]中, 三个碳酰肼分子的羰基 O 原子和端基 N 原子分别参与配位, 并呈双齿配位, 且每个碳酰肼分子与中心离子配位形成五元环螯合物, 该五元环上的原子处于同一平面, 而另一肼基游离于配合物结构中, 这就决定了碳酰肼配合物分子结构上的柔韧性, 两个高氯酸根作为外界, 通过库仑力与配位离子形成结构稳定的配合物, 从而增加了整个分子结构稳定性。另外, 中心金属离子和六个配位原子形成扭曲的八面体结构, 分子中存在大量氢键, 提高了配合物的熔点(除高氯酸碳酰肼合铁和高氯酸碳酰肼合铜的初始分解温度为 152.7 °C 和 120.0 °C 外, 其余高氯酸碳酰肼系列配合物的分解点都高于 240 °C)。在 16 种高氯酸含能配合物中, 现已经获得大量使用的两种起爆药, 分别为高氯酸碳酰肼合镉($[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$, GTX)^[4,5]和高氯酸碳酰肼合锌($[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$, GTX)^[9,10]。

GTX 起爆药在 240 °C 以下受热时不发生任何的分解反应, 具有良好的耐热性和安定性。其撞击感度

与太安炸药相当,摩擦感度比 LA 和 DDNP 都低,静电感度远低于目前常用的斯蒂酚酸铅、叠氮化铅等常规起爆药。GTG 起爆药在常压条件下不能稳定燃烧、只有在环境压力大于一定压力值时,才可稳定燃烧,并且实现可靠的燃烧转爆轰。应用情况表明:GTG 起爆药完全可以代替 DDNP 等起爆药,实现起爆药的更新换代;具有装药量少,耐压性强,装配工艺简单,产品质量稳定等特点;可使生产成本下降,从根本上避免 DDNP 生产中产生的废水,具有显著的社会效益,是一种物理化学性能稳定、安定性和相容性好、机械感度适中、爆炸性能优良、综合性能良好的起爆药,可以满足多种工业雷管的使用要求,具有良好的应用前景。

GTX 含能配合物的中心是锌离子,是一种不含有毒重金属元素的环保型起爆药。使用晶型控制技术得到的 GTX 起爆药晶形规整、流散性好、纯度高,晶体假密度达到 $0.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 以上。GTX 起爆药热稳定性好,在 $270 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下不发生热分解反应,具有很强的起爆威力,生产工艺简单,操作方便,从根本上解决起爆药领域存在的有毒重金属和废水污染严重的问题,适合于工业化生产和应用。因此,GTX 起爆药具有可靠、安全、实用等特点,是一种具有很好发展前途的起爆药。

在高氯酸碳酰肼配合物的研究中发现,高氯酸碳酰肼合铁(II) ($[\text{Fe}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$, GTT)^[10] 的 DSC 热分解过程中只有一个尖锐的放热峰,峰顶温度为 $177.6 \text{ }^\circ\text{C}$,热安定性较差。在 70° 摆角、 1.23 MPa 表压条件下,干态和湿态的 GTT 摩擦发火率都是 100%。在压制撞击感度和火焰感度测试用火帽时,就会发生爆炸,对外界机械刺激极为敏感。另外,GTT 有自爆现象,说明该物质不易稳定存在,在微弱的外界干扰下都会发生快速的分解乃至爆炸。

近年来,咪唑类化合物作为高氮配体的含能配合物获得了探索性研究,并已经获得了六种高氯酸咪唑配合物(Cu、Co、Ni、Mn、Zn 和 Cd)^[11-14],咪唑环在这些配合物中作为单齿配体,均是以咪唑环上 N 原子与中心金属离子配位,形成扭曲八面体结构。高氯酸咪唑配合物在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上开始放热,均有剧烈的放热过程,但对摩擦、撞击、火焰均不敏感,不适合作为起爆药剂。由于其燃烧热较高,可以探讨在含能材料领域的其它应用。

在高氮四唑环类化合物中,1,5-二氨基四唑(DAT)是已经批量制备出的结构最稳定、含氮量最高的高氮配体。已经制备出了高氯酸六(1,5-二氨基四唑)合锰、钴、锌、镉等配合物^[16-19],这四个配合物具有类似的晶体结构,都属于三方晶系,中心金属离子都是与来自 6

个 DAT 分子中环上 N 原子中心离子配位,形成略微畸变的八面体结构。高氯酸根的 4 个氧原子可以与 4 个不同分子的 DAT 分子的氨基形成分子间氢键,从而将不同的分子单元键合形成晶体结构。热分解研究发现,在这四个配合物中,只有 $[\text{Zn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 是先熔化再发生剧烈分解,其余三种配合物在受热到一定温度时直接发生分解反应,分解过程都是分三步进行的。这 4 种高氯酸 DAT 配合物的第一步分解都很剧烈,并伴随快速质量损失过程。根据第一个放热分解峰起始温度的高低,得到它们的热稳定性由低到高的次序为: $[\text{Zn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2 < [\text{Mn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2 < [\text{Co}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2 < [\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 。四种高氯酸 DAT 配合物都具有较高的机械感度,在含能材料中具有潜在发展应用前景。

研究得到的高氯酸类配合物的分子具有多样性,获得的分子结构如图 1 所示。

3 叠氮类含能配合物

叠氮根(N_3^-)的标准氧化还原反应方程为 $\text{HN}_3 - 1\text{e}^- \rightleftharpoons 1.5\text{N}_2 + \text{H}^+$ ($T=298 \text{ K}$),标准氧化还原电位 $E(\text{N}_3^-) = +1.55 \text{ V}$,其氧化还原能力比高氯酸根弱。由于叠氮根(N_3^-)的桥连方式不同,所具有的配位多样性使得 N_3^- 与金属离子配位后可以形成一维、二维及三维的配合物,使之具有独特的稳定性和强烈的爆炸性。

叠氮根的配位方式可分为:a) 一个中心金属离子上只配合一个叠氮根;b) 叠氮根通过两端的氮原子与两个金属离子桥连(End-to-End, $\mu-1, 3$) 配位;c) 叠氮根通过同一个氮原子与两个金属原子桥连(End-On, $\mu-1, 1$) 配位;d) 其它桥连方式,如: $\mu-1, 1, 1$ 和 $\mu-1, 1, 3$ 。桥连配位方式如表 2 所示。叠氮类含能配合物的合成框图如 Scheme 2 所示,获得的含叠氮根的配合分子结构如图 2 所示。

在叠氮类配合物的研究中,朱顺官等^[20]以硝酸镍、水合肼及氯化钠为原料,合成出了叠氮肼镍,测试结果表明,该药剂具有较强大的起爆能力和很高的火焰感度,机械感度低,可以满足工程雷管的使用要求。盛涤纶等^[21]合成了高氯酸·四氨·双叠氮基合钴(III), $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2](\text{ClO}_4)$ (简称:DACP),DACP 具有合成工艺比 BNCP 简单,污染少,爆速高,爆热及比容都比常用起爆药高等优点,据认为 DACP 可以代替 D·S 共晶起爆药、K·D 起爆药、DDNP 等用于工程雷管。

选用高氮直链配体肼(HZ)、乙二胺(en)和碳酰

胍(CHZ)等为研究对象,研究和公开发表了6种叠氮配合物晶体,所用配体都呈现为双齿配位,而叠氮根配位方式为 $\mu-1$ 、 $\mu-1,1$ 和 $\mu-1,3$ 三种模式^[22-27]。以 $[\text{Zn}(\text{HZ})_2(\text{N}_3)_2]_n$ 配合物^[24]为例,两个叠氮根具有线性和不对称的特点,胍分子与Zn离子形成一个“Z”字形结构,Zn离子的配位模式为正八面体结构。配合物通过中心Zn离子和二个胍基组成的六元环,形成了沿a轴方向的以 $\text{Zn}\cdots\text{Zn}$ 金属离子为中心相互平行的一维链状结构,胍分子作为二齿配体与Zn离子

配位,形成“椅式”六元螯合环,这种形式的螯合环张力最小、结构最稳定。由这类六元螯合环形成的一维链状结构,在很大程度上提高了分子结构的稳定性。叠氮胍锌的DSC热分解过程表现为1个明显的吸热峰和2个连续的放热分解过程。吸热峰的峰顶温度为232.0℃,两个连续的放热峰的峰顶温度为286.7℃和333.7℃。对该配合物分子结构的解析明确地回答了胍分子在含能配合物中的结合形式问题,为设计和研究这类配合物提供了重要的结构信息。

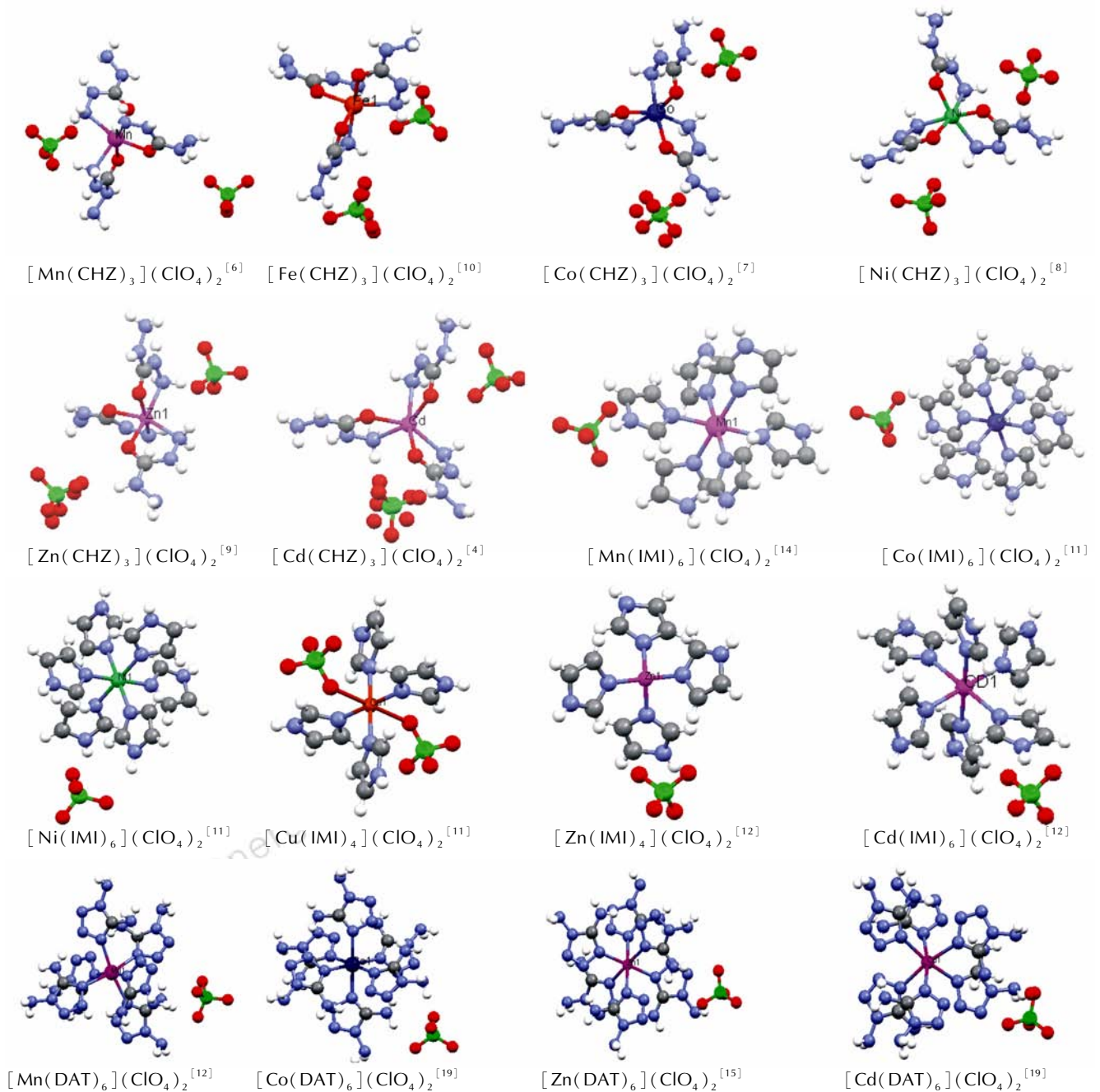


图1 高氯酸类含能配合物的晶体结构

Fig.1 The crystal structures of perchlorate coordination compounds

表 2 叠氮根的桥连方式

Table 2 The coordination modes of the azido ligand

No.	coordination modes
a	
b	μ -1, 3 (EE)
c	μ -1, 1 (EO)
d	μ -1, 1, 3

$M^{2+} + L + N_3^-$	Coordination Mode	Compound
		$Pb(N_3)_2$
	HZ	$\{ [Zn(N_2H_4)(N_3)_2]_n, [Cd_2(N_2H_4)_2(N_3)_4] \}$
	en	$\{ Co(en)_2(N_3)_2(NO_3), [Cu_2(en)_2(N_3)_4]_n, Cd(en)(N_3)_2 \}$
	CHZ	$Mn(CHZ)_2(N_3)_2 \cdot 3H_2O$
	IMI	$\{ Ni(IMI)_4(N_3)_2, Cu(IMI)_4(N_3)_2, [Cd(IMI)_2(N_3)_2]_n \}$
	ATZ	$\{ [Mn(ATZ)_2(N_3)_2]_n, [Zn_3(ATZ)_6(N_3)_6] \cdot 2H_2O \}$
	DAT	$[Cd(DAT)_2(N_3)_2]_n$

Scheme 2 Synthesis diagram of azide coordination compounds

另外,采用咪唑(IMI)、4-氨基-1,2,4-三唑(ATZ)和1,5-二氨基四唑(DAT)等唑类高氮杂环化合物为配体又获得了6种叠氮类配合物产品和晶体^[23,28-30]。配体ATZ以单齿或双齿模式与中心金属离子配位,配体DAT仅以单齿模式与中心金属离子配位,叠氮根以单齿或双齿模式与中心金属离子配位。其中,叠氮氨基三唑合锰($[Mn(ATZ)_2(N_3)_2]_n$)和叠氮氨基三唑合锌($[Zn_3(ATZ)_6(N_3)_6] \cdot 2H_2O$)^[28]对机械刺激不敏感,而叠氮咪唑合铜($Cu(IMI)_4(N_3)_2$)^[29]、叠氮咪唑合镍($Ni(IMI)_4(N_3)_2$)^[29]和叠氮二氨基四唑合镉($[Cd(DAT)_2(N_3)_2]_n$)^[30]三种配合物具有较高的感度,是值得研究的含能配合物。

4 硝酸类含能配合物

硝酸类含能配合物中,硝酸根在爆炸反应过程中由

N^{+5} 最多能被还原成 N^0 ,其标准氧化还原反应方程为 $NO_3^- + 5e^- + 6H^+ \rightleftharpoons 0.5N_2 + 3H_2O$ ($T = 298 K$),标准氧化还原电位 $E(NO_3^-) = +1.26 V$,其氧化还原能力比高氯酸根、叠氮根弱,故硝酸类含能配合物的爆炸威力弱、起爆能力差。硝酸类含能配合物的合成框图如Scheme 3所示,典型配合物分子晶体结构如图3所示。

由于硝酸类含能配合物在水中溶解度大,很难得到结晶产品,故研究获得的这类配合物分子结构较少。同时,由于硝酸类含能配合物的爆炸威力弱,能够获得应用的品种很少。目前只有硝酸胛镍(NHN)获得了生产使用,它是在强碱性条件下合成得到的一种碱式镍配合物,反应体系酸碱度对配合物的结构和组成、产物纯度和性能都有显著影响,至今没有获得硝酸胛镍的单晶和解析出分子结构。 NHN ^[31]是一种淡玫瑰紫色结晶,具有机械感度低、耐压性好、综合经济效益好等特点,但其起爆能力偏低,对RDX的极限起爆药量约为150 mg。

在研究过程中,成功地获得了硝酸胛锌($[Zn(HZ)_2(NO_3)_2]_n$)^[32]的晶体结构,其中 $Zn(II)$ 离子与两个 NO_3^- 中O原子、四个胛配体的N原子配位形成具有中心对称性的、拉长畸变的六配位八面体构型。胛分子配体作为双齿桥连配体同时与两个相邻的 $Zn(II)$ 离子配位,在两个 $Zn(II)$ 与两个胛分子之间就形成了一个立体六元环,两个胛分子配体的非氢原子具有良好的共面性,形成了稳定性好的椅式构型,表现为硝酸胛锌具有很高的稳定性。该椅式构型以 $Zn(II)$ 为结点,沿c轴方向延伸成一维链状构型,并通过分子内和分子间氢键、静电引力和库仑力构成三维的空间网状构型。硝酸胛锌的DSC热分解过程由1个吸热过程和2个放热过程组成,吸热过程的峰顶温度为222 °C,放热峰顶温度分别为284 °C和295 °C。硝酸胛锌具有较高的撞击和摩擦感度,其它应用性能有待深入研究。

对于CHZ系列的研究中,获得了硝酸碳酰胛锌($[Zn(CHZ)_3](NO_3)_2$)^[32,33]和硝酸碳酰胛锰($[Mn(CHZ)_3](NO_3)_2$)^[32,33]的晶体结构,分子结构解析结果发现,中心金属离子 $Zn(II)$ 、 $Mn(II)$ 均表现为六配位构型,碳酰胛表现为双齿配体,通过羰基O原子和一个胛基端位N原子与中心离子配位,在每个分子中有三个稳定的五元配位螯合环结构,这三个五元螯合环在空间几乎成90°分布,相互之间的空间位阻最小,使分子具有较高的稳定性。两种配合物的DSC分解过程主要放热峰顶温度分别为324 °C和242 °C,但对机械刺激不敏感。

对于咪唑类系列的研究中,得到了硝酸咪唑镍

($[\text{Ni}(\text{IMI})_6](\text{NO}_3)_2$)^[13] 配合物的晶体结构, 其中心金属离子 Ni^{2+} 和六个咪唑分子呈单齿配位, 形成畸变的八面体构型。其 DSC 分解过程分别有一个吸热峰和放热峰, 其峰顶温度分别为 236 °C 和 408 °C, 感度性能研究表明对外界机械作用不敏感。

对于 DAT 系列的研究中, 制备得到了硝酸二氨基四唑合镉($[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$)^[34,35] 配合物的晶体结构。其分子结构解析结果发现, DAT 分子的 4-位 N 作为配位原子, 只表现为单齿配体, 有 6 个 DAT 分子参

与中心离子 Cd^{2+} 配位, 形成畸变的六配位八面体构型, DAT 与 Cd^{2+} 形成的配阳离子与硝酸根结合成盐, 形成稳定的分子结构, 并且在单个分子结构内部不存在氢键作用, 分子之间通过氢键形成空间三维的网状结构。 $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$ 的 DSC 曲线上有两个尖锐的热效应峰, 首先是一尖锐的吸热峰, 由 $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$ 晶体熔化所致, 该熔化峰的起始温度为 203 °C, 峰顶温度为 216 °C; 放热峰在吸热峰结束时即开始, 峰顶温度为 242 °C, 放热结束于 266 °C。

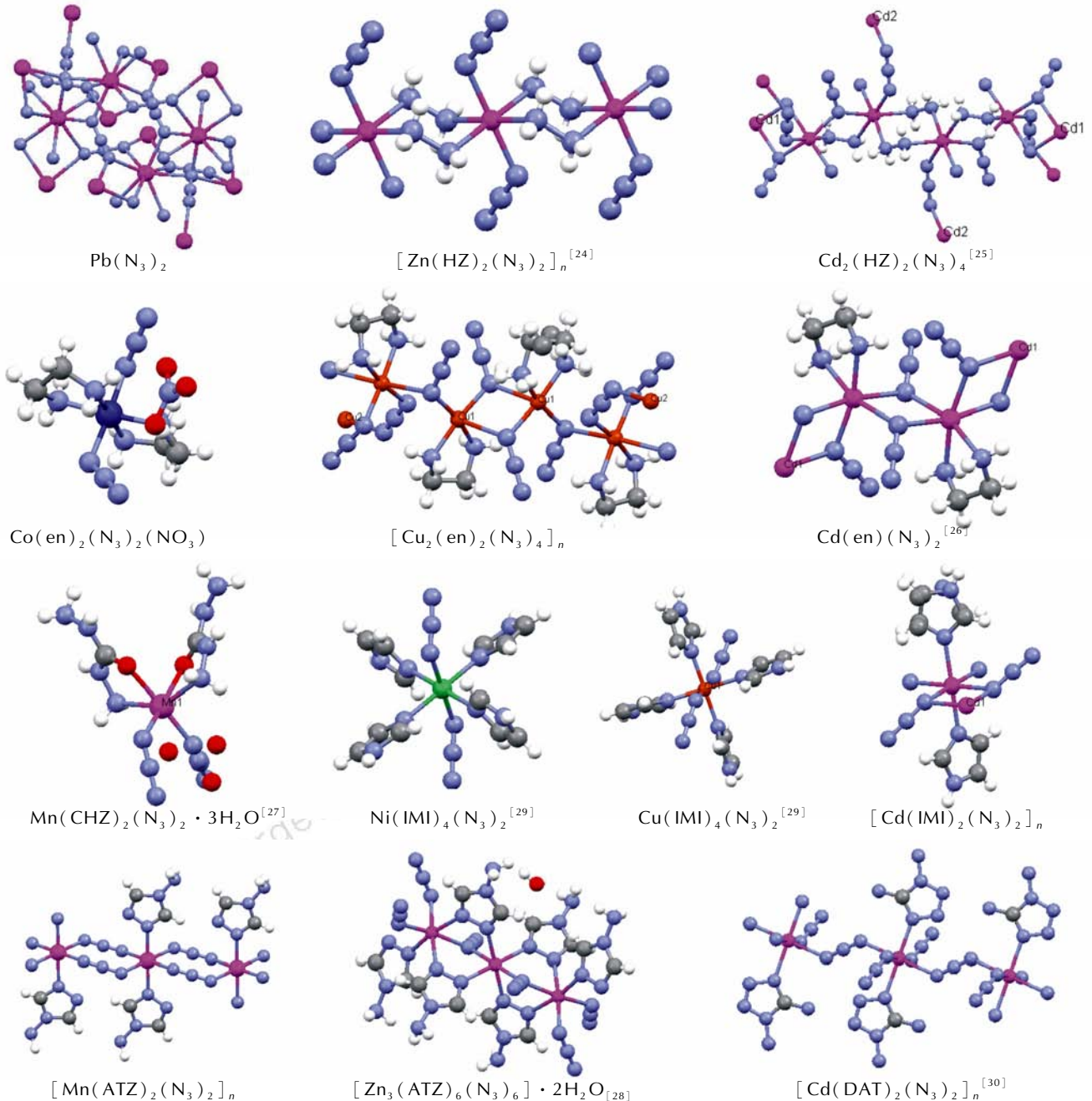
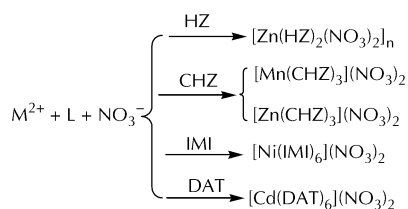


图 2 叠氮类含能配合物的晶体结构

Fig. 2 The crystal structures of azide coordination compounds

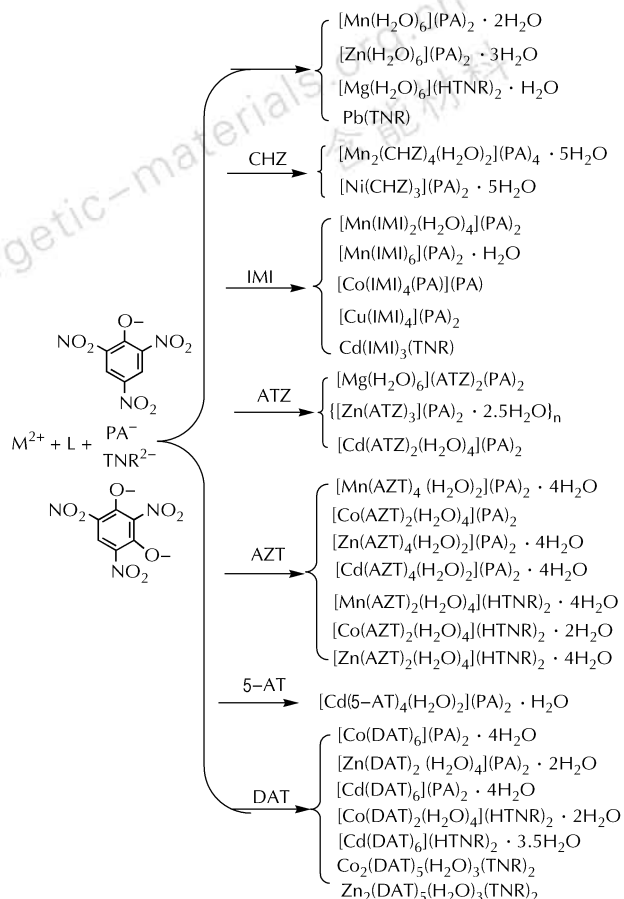


Scheme 3 Synthetic diagram of nitrate coordination compounds

5 硝基酚类含能配合物

在多硝基多酚配合物中,主要有苦味酸(PA)配合物、斯蒂酚酸(TNR)配合物和三硝基均苯三酚(TNPG)配合物^[36,37]。此类配合物常带有多个结晶水和/或配位水分子,直接影响了配合物的热稳定性、相容性和感度。对不含结晶水和配位水的硝基酚类配合物,共同特点是热感度和火焰感度高,易发火,并且输出具有很高能量的火焰,主要用作点火药。多硝基酚类含能配合物的合成框图如 Scheme 4 所示,代表性的晶体结构如图 4 所示。在所有多硝基酚配合物中,苦味酸钾(2,4,6-三硝基酚钾,KPA)和斯蒂芬酸铅(LTNR)是典型的、具有重要用途的硝基酚类配合物。KPA^[38]是一种耐热炸药和性能良好的单质点火药、延期药和哨音剂,其主要特点是耐热性好、分解温度高达 359 °C、50%发火的火焰感度 38 cm、静电感度很低、燃烧稳定、与相关材料的相容性很好,现可满足于多种火工品和民用爆炸物品的使用要求,已获得了工业化生产使用。LTNR 是一种典型的、高感度、高危险的弱起爆药,主要用作点火药剂、击发药组分,该

药火焰感度好,机械感度、静电火花感度和静电积累量都非常高。该药剂适合与叠氮化铅混合后用作雷管起爆药装药。在击发药、针刺药和电点火头中,主要用作引燃,单独使用时,要密切注意防止由静电引起的意外爆炸。



Scheme 4 Synthetic diagram of polynitrophenol compounds

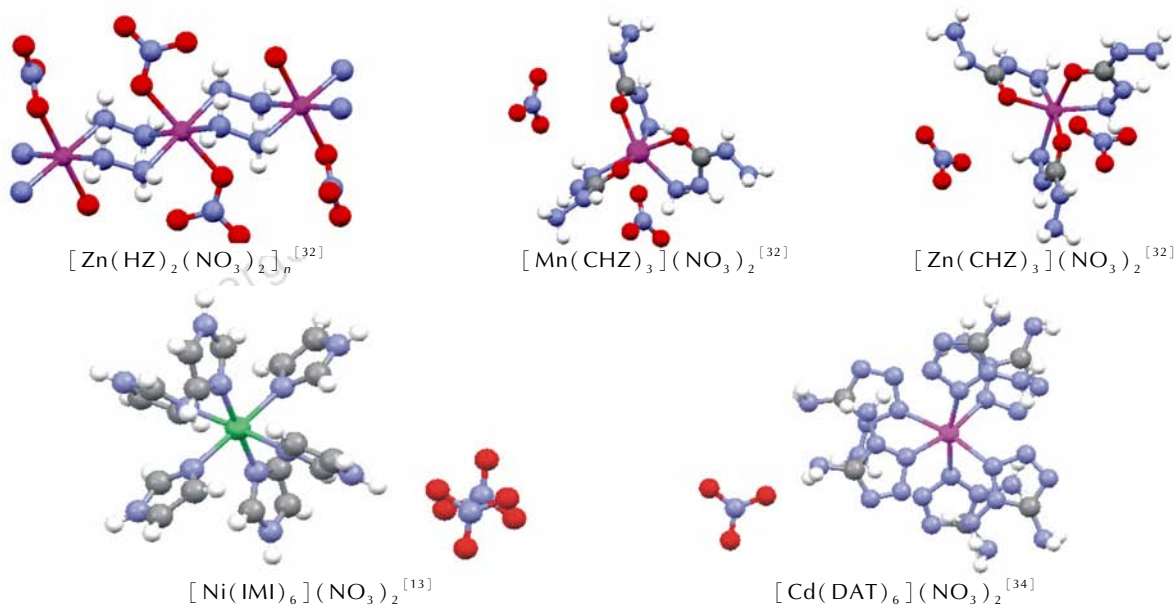
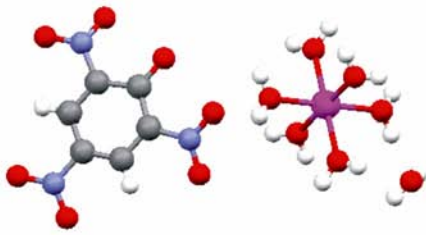
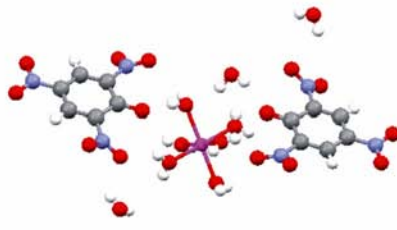
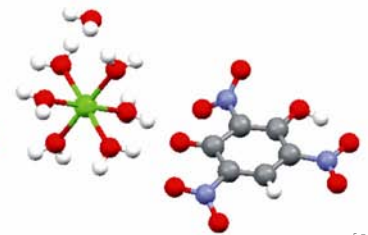
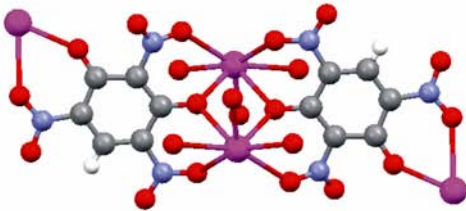
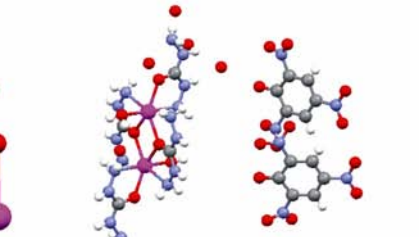
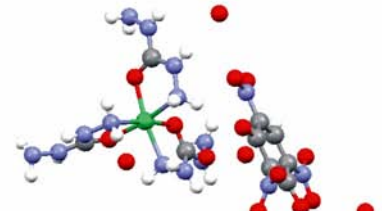
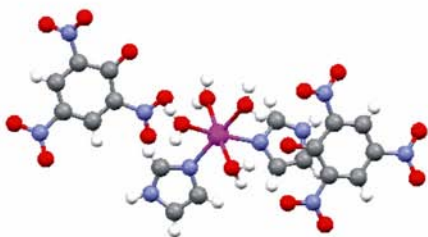
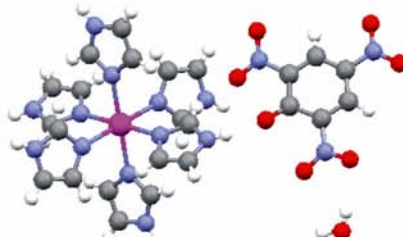
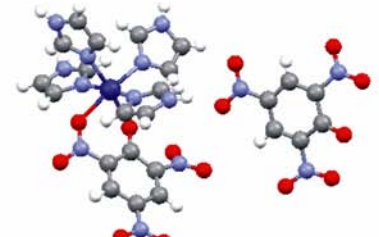
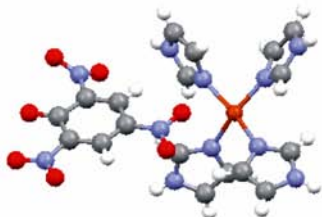
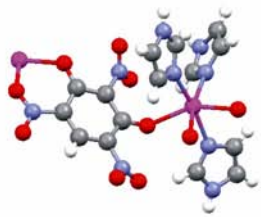
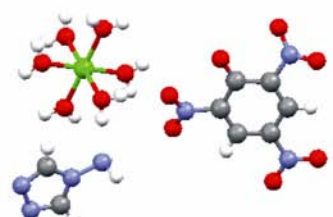
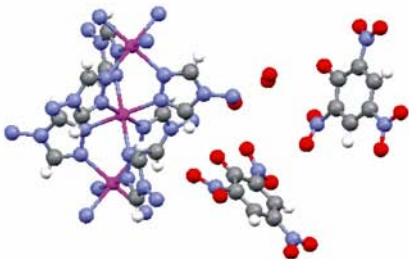
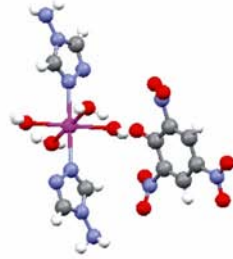
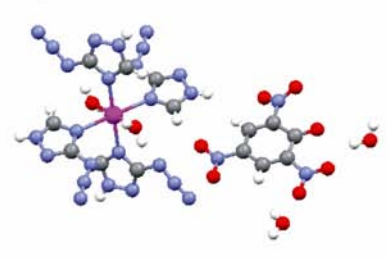
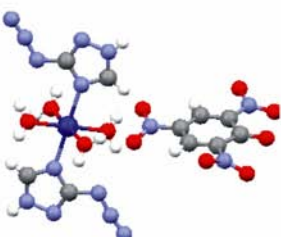
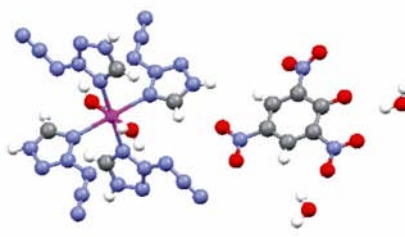
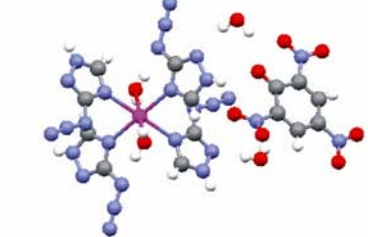


图 3 硝基酚类含能配合物的晶体结构

Fig. 3 The crystal structures of nitrate coordination compounds


 $[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

 $[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PA})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$

 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HTNR})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}^{[56]}$

 $\text{Pb}(\text{TNR})$

 $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[39]}$

 $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{TNR}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}^{[41]}$

 $[\text{Mn}(\text{IMI})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2^{[11]}$

 $[\text{Mn}(\text{IMI})_6](\text{PA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$

 $[\text{Co}(\text{IMI})_4](\text{PA})^{[42]}$

 $[\text{Cu}(\text{IMI})_4](\text{PA})_2^{[43]}$

 $\text{Cd}(\text{IMI})_3(\text{TNR})^{[12]}$

 $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ATZ})_2(\text{PA})_2^{[28]}$

 $\{[\text{Zn}(\text{ATZ})_3](\text{PA})_2\}_n \cdot 2.5\text{H}_2\text{O}^{[28]}$

 $[\text{Cd}(\text{ATZ})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2^{[49]}$

 $[\text{Mn}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[44]}$

 $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2^{[44]}$

 $[\text{Zn}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[54]}$

 $[\text{Cd}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}^{[55]}$

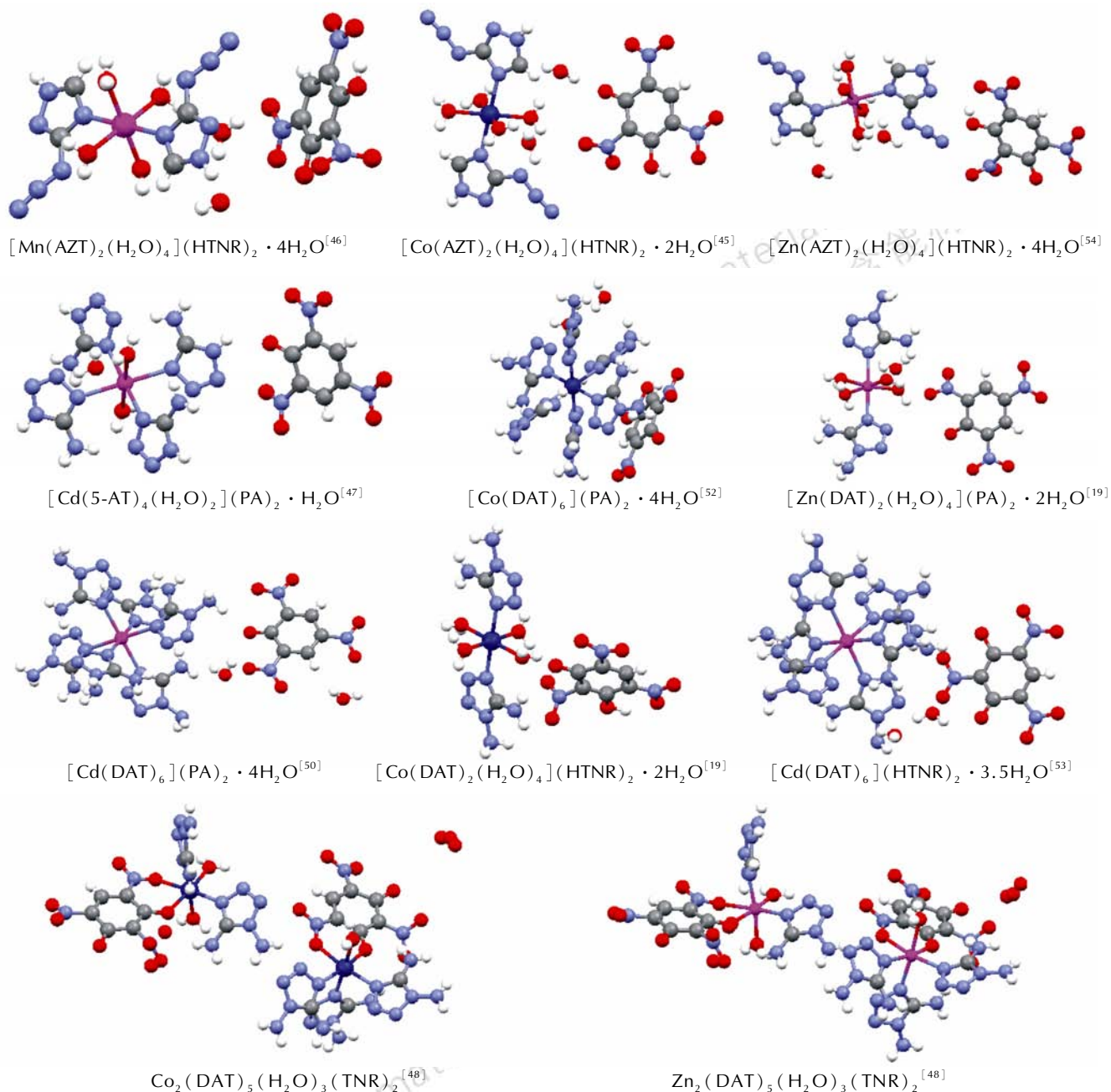


图4 多硝基酚类含能配合物的晶体结构

Fig.4 The crystal structures of polynitrophenol coordination compounds

制备硝基酚配合物常用方法是:先将碳酸金属盐粉末和硝基酚水悬浮液反应得到硝基酚金属盐水溶液,再将配体滴加入硝基酚金属盐水溶液中,在一定温度和搅拌条件下反应得到目标配合物。

研究试验了以碳酰肼、咪唑、4-氨基-1,2,4-三唑、5-氨基四唑和1,5-二氨基四唑为配体,制备得到了25种多硝基酚类配合物的产品和晶体结构^[35-55]。研究发现:这类配合物分子和晶体结构中,通常都带有大量的结晶水和配位水,这些配位水和结晶水受热易脱去、直

接影响了这些配合物的结构稳定性,也就影响了其使用性能。已报道的部分多硝基酚类含能配合物中,大多具有较好的火焰感度和较高的燃烧热,特别是苦味酸咪唑合钴($[\text{Co}(\text{IMI})_4(\text{PA})](\text{PA})$)^[42]和苦味酸咪唑合铜($[\text{Cu}(\text{IMI})_4](\text{PA})_2$)^[43]这两个配合物不含有毒重金属元素、不含结晶水和配位水,具有明显的结构优势,具有进一步探讨其在含能材料领域的其它应用的必要性。

为探究硝基酚类配合物含有大量结晶水和配位水的原因,研究了苦味酸锰($[\text{Mn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$)、

苦味酸锌($[\text{Zn}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{PA})_2 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$)和斯蒂芬酸镁($[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{HTNR})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$)^[56]的晶体结构,发现这些配合物的配离子都是由中心金属离子和6个水分子配位形成的水合离子,由于在此类配合物中,配体的配位能力弱,或由于空间效应而不能取代水合离子中的配位水,导致了产物分子结构中存在多个配位水,同时这些配合物的晶体中也存在有不等量的结晶水。这样的结构分析结果,推翻了以往认为的此类配合物晶体中所含水分子全都为结晶水的假设,从这类配合物的晶体分析结果也可以看出,配体是需要与水分子进行竞争反应、取代水分子而形成多硝基酚类配合物。另外,在合成路线研究中,常规的方法只能得到苦味酸四水二咪唑合锰配合物($[\text{Mn}(\text{IMI})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$)。但是,我们通过乙酸金属盐和配体咪唑首先进行配位反应,再加入苦味酸锂溶液取代乙酸根的方式,成功地制备出了一水合苦味酸六咪唑合锰($[\text{Mn}(\text{IMI})_6](\text{PA})_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$),该合成途径为制备其它多硝基酚类配合物提供了宝贵经验。

6 部分其它酸根的含能配合物

四氮唑乙酸(HTZA)具有很强的配位能力,我们进行了大量系统地研究^[57-61]。实验研究表明,参加配位的原子主要为羰基O原子和唑环N原子,当中心离子半径比较小时,由于空间效应配体不易取代配位水而形成配合物,故配合物分子中通常有配位水分子存在;随着配合物中心离子半径的变大,四氮唑乙酸的配位越来越容易;唑环N原子配位能力较羰基O原子弱,仅在配合物 $[\text{K}_2(\text{TZA})_2(\text{H}_2\text{O})]_n$ 、 $[\text{Cu}(\text{TZA})_2]_n$ 、 $[\text{Pb}(\text{TZA})_2]_n$ 和 $[\text{Bi}(\text{TZA})_3]_n$ 中有M-N配位键的存在,这些规律的获得为配合物相应性质的解释提供了理论支持。用模型推进剂进行燃烧催化实验结果证实, $[\text{Cu}(\text{TZA})_2]_n$ 使得RDX的热分解峰向低温区移动16.4℃,并且使得放热峰峰形变的尖锐; $[\text{Pb}(\text{TZA})_2]_n$ 和 $[\text{Bi}(\text{TZA})_3]_n$ 使得RDX的放热分解速度加快、放热峰形变的尖锐,为这些配合物在推进剂配方中的应用提供了参考。

盛涤伦等^[62]大量研究以5-硝基四唑(5-NT)的铜、钴、镍系列配阴离子研制的配合物,由于不含有毒重金属,有望用作新型绿色起爆药。 $(\text{NH}_4)_2[\text{FeII}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 和 $(\text{NH}_4)_2[\text{CuII}(\text{NT})_4(\text{H}_2\text{O})_2]$ 的摩擦感度、静电火花感度较低,据报道美国已将其应用于铝壳火帽中,通过电点火起爆猛炸药。结果表明,25 mg的铜盐与铁

盐化合物能够使主装药起爆达到稳定爆轰。

5,5'-偶氮四唑(AZTZ)可以作为二价配阴离子,两个四唑环上的N原子都可作为配位原子,使得5,5'-偶氮四唑阴离子具有多种配位模式。目前,其含能离子盐已有大量的研究报告^[63-67]。AZTZ配合物虽然大都含有结晶水,但对双基推进剂具有燃烧催化作用。另外,董文等^[68]用乙二胺配位得到了六种偶氮四唑配合物,虽未对其进行感度性能测试,但为制备绿色环保含能材料提供另一种思路。

7 含能配合物中金属离子的影响

通过上述大量的研究结果表明,相同的配体和酸根条件下,中心金属离子不同时配合物的性质和性能差别非常大,在多年研究中获得的结果和经验可综合叙述如下:

碱金属形成的含能配合物,以K、Rb和Cs形成的配合物具有良好的热感度、燃烧性能和点火能力,可作点火药和短延期药使用^[38,58,70]。Li和Na形成的配合物在水中的溶解度很大,不易得到具有良好晶形的产物,不能作产品使用,主要将其水溶液作为反应中间体使用。

碱土金属形成的配合物中,镁(II)离子主要以六水合镁离子形式存在^[56],各类镁盐在水中都具有非常好的溶解度和较大范围的低温度系数。因此,镁盐主要作为中间体以复分解反应原理制备其它配合物。钙(II)、锶(II)和钡(II)为中心离子的含能配合物中,通常都含有较多的配位水和结晶水分子,影响了配合物结构稳定性和燃烧性能,应用性能差^[69]。其中,只有斯蒂芬酸钡(II)具有实际应用价值,作为点火药、延期药和击发药组分获得了应用。

过渡金属形成的含能配合物主要形成六配位八面体构型的配位离子,以第四周期B族元素和VIII族元素形成的配合物具有重要的研究价值和应用价值。主要是因为这类金属对含氧酸根离子的快速分解、配体的燃烧具有选择性的催化作用,易使配合物的分解过程快速转为急剧的分解过程、燃烧过程、或爆轰过程,实现爆轰波输出。其中:锰(II)最易形成配合物,但其催化作用较弱,这类配合物没有在含能材料中获得应用^[6,11,12,14,27,32,39,44,46]。铁(II)是普通存在和最常见金属离子,但早期对铁元素在含能配合物的研究较少。近些年来,为了研究绿色环保型的含能配合物,对铁(II)离子开展了较深入细致的研究,但发现铁(II)离子易形成感度高、危险性大和不易控制的配合物,容易导致意外爆炸事故,在铁离子含能配合物的研究过程中应切实

注意安全问题的^[10]。钴具有两种价态,以+2价为常规稳定态^[7,11,19,42,44,45,48,52],+3价是通过特殊控制条件氧化Co(II)得到的高价氧化态^[3],氧化反应工艺过程长、反应条件不易控制,故Co(III)价态的含能配合物不是重点发展方向。由于钴离子极易与多氮化合物形成配合物,在含能配合物研究和应用领域具有重要的作用,同时钴离子对含能配合物的分解过程具有显著的催化作用,钴类配合物爆炸威力大、作功能力强。但由于钴在自然界中丰度低、储量少、价格高,含钴配合物不适合工业规模大批量生产使用。镍(II)与具有孤电子对原子的化合物易形成含能配合物^[8,11,13,29,41],但镍配合物晶体生长过程不易控制、晶形不规则,导致了产物的流散性差,不易满足火工药剂使用要求。铜具有+1价和+2价两种价态,形成的配位离子有四配位平面构型(或偏四面体)和六配位八面体构型两种情况^[11,29,43]。由于铜的某些状态的化合物在含能配合物的热分解过程具有很强的催化作用,使得配合物的热分解过程极易转成燃烧和/或爆炸过程,表现为铜配合物的感度高、危险性大。在研究和探索新的铜配合物的过程中易发生意外爆炸,已经导致了多次事故,故研究含铜配合物时,应切实注意安全防护问题。锌(II)易形成六配位八面体构型的配合物^[9,12,15,19,24,28,32,48,54],由于锌对配合物分解催化作用较弱,锌的配合物大多没有爆炸性能,故对锌类含能配合物研究报道较少。但令人意外的是,GTX配合物却表现出了超强的燃烧和爆炸性能,作为环保型起爆药获得了工业规模的生产使用^[9]。镉(II)易与多种含能化合物形成含能配合物^[4,12,19,25,26,30,34,47,49,50,53,55],主要是六配位八面体构型,以叠氮化镉和高氯酸三碳酰肼合镉(GTG)为高能起爆药的典型代表,具有晶形好、流散性好、感度低、起爆能力强、输出爆炸威力大等特点。但是,考虑到镉元素的毒性和对环境的污染,含镉配合物的探索、研究和应用受到了一定的影响。

重金属含能配合物中常用的和最重的代表是铅离子和铋离子的配合物^[60,61,71],这两种元素易形成配位聚合物,提高了配合物的密度和能量水平,同时由于这两种元素的化合物对燃烧和爆炸过程具有非常显著的催化作用,成为了起爆药和含能催化剂中使用的重要元素。其中,叠氮化铅、斯蒂酚酸铅、雷索辛酸铅就是起爆药和催化剂的典型代表。但是,铅带来的毒性和严重的环境污染已经到了令人难以忍受的程度,探索高性能的无铅含能配合物、彻底消除铅在含能材料的使用成为当前重要的研究任务。铋类含能配合物是近些年来获得青睐的新材料,它在含能催化剂方面展现出

了特殊的优越性能,已经获得了重要的使用。虽然铋与铅是相邻的重金属元素,但铋却是无毒无污染的重金属,并应用在了人类使用的医药中。但是,由于铋的无机盐在水中的溶解度低、需要在极强酸性的溶液中才能完全溶解,严重地限制了铋含能配合物的制备研究,所得到的铋含能配合物的分子结构很少。

上述分析表明,每种金属离子形成含能配合物时都具有各自的特性,在设计含能配合物时,应以目标化合物的使用性能作为第一目标来选择合适的金属离子,其它副作用只能在使用和发展过程解决即可,这样才能有助于制备出能够满足使用目标的要求的新型含能配合物。

8 展 望

(1) 研究人员已经制备出了多种类的含能配合物,为更好地加以开发利用,需要对这些配合物的各种性能加以深入研究。

(2) 需要加大对高氮杂环化合物为配体的绿色、高能、起爆药的设计、合成与应用基础研究,全面挖掘其应用潜力。

(3) 在未来的研究过程中,通过计算化学方法设计出具有预期高性能的含能配合物分子,使用现代合成手段制备出配合物,应用新型测试手段表征含能配合物的性质和性能,为发展具有优良性能的含能配合物、改进常规火炸药的性质、激发出常规火炸药的潜能而进行不断的探索。

参考文献:

- [1] Giles J. Green explosives: Collateral damage[J]. *Nature*, 2004, 427(6975): 580-581.
- [2] 盛涤伦,朱雅红,蒲彦利. 新一代起爆药设计与合成研究进展[J]. *含能材料*, 2012, 20(3): 263-272. SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, PU Yan-li. Development of a new-generation primary explosives designing and synthesis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 263-272.
- [3] 盛涤伦,马凤娥,孙飞龙,等. BNCP起爆药的合成及其主要性能[J]. *含能材料*, 2000, 8(3): 100-103. SHENG Di-lun, MA Feng-e, SUN Fei-long, et al. Study on synthesis and main properties of BNCP [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(3): 100-103.
- [4] 魏昭荣,张同来,吕春华,等. $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的制备和分子结构研究[J]. *无机化学学报*, 1999, 15(4): 482-486. WEI Zhao-rong, ZHANG Tong-lai, Lü Chun-hua, et al. A study of preparation and molecular structure of $[\text{Cd}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chinese Journal of inorganic chemistry*, 1999, 15(4): 482-486.
- [5] 张同来,魏昭荣,吕春华,等. GTG起爆药性能研究[J]. *爆破器材*, 1999, 28(3): 16-19.

- ZHANG Tong-lai, WEI Zhao-rong, Lü Chun-hua, et al. Researches on the primary explosive GTG [J]. *Explosive Materials*, 1999, 28(3): 16–19.
- [6] 张建国, 张同来, 魏昭荣, 等. $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的制备、晶体结构及应用研究 [J]. *高等学校化学学报*, 2001, 22(6): 895–897.
- ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, WEI Zhao-rong, et al. Studies on preparation, crystal structure and application of $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2001, 22(6): 895–897.
- [7] 吕春华, 张同来, 任陵柏, 等. $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的制备、分子结构及爆炸性能研究 [J]. *火炸药学报*, 2000, 23(1): 32–34.
- Lü Chun-hua, ZHANG Tong-lai, REN Ling-bai, et al. Preparation, molecular structure and explosive properties of $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2000, 23(1): 32–34.
- [8] 孙远华, 张同来, 张建国, 等. 高氯酸碳酰肼钴、高氯酸碳酰肼镍快速热分解反应动力学 [J]. *物理化学学报*, 2006, 22(6): 649–652.
- SUN Yuan-hua, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Kinetics of flash pyrolysis of $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ and $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2006, 22(6): 649–652.
- [9] 齐书元, 李志敏, 张同来, 等. 含能配合物 $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 的晶体结构、热行为及感度性能研究 [J]. *化学学报*, 2011, 69(8): 138–143.
- QI Shu-yuan, LI Zhi-min, ZHANG Tong-lai, et al. Crystal structure, thermal analysis and sensitivity property of $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(8): 138–143.
- [10] 齐书元. 高氯酸三碳酰肼合锌的制备、性能及应用研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2010.
- QI Shu-yuan. Study on preparation, properties and application of zinc tri(carbohydrazide) perchlorate [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2010.
- [11] 凡庆涛. 咪唑类含能化合物的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
- FAN Qing-tao. Studies on imidazole-based energetic compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.
- [12] 高福磊. 咪唑类配合物的制备、表征及性能 [D]. 北京: 北京理工大学, 2009.
- GAO Fu-lei. Synthesis and properties of imidazole energetic complexes [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2009.
- [13] WU Bi-dong, WANG Shi-wei, YANG Li, et al. Preparation, crystal structures and thermal decomposition of two novel energetic compounds $\text{Ni}(\text{IMI})_6(\text{L})_2$ ($\text{L} = \text{ClO}_4^-$ and NO_3^-) and one carbonate compound $\text{Ni}(\text{IMI})_6(\text{CO}_3) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{IMI} = \text{Imidazole}$) [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2011, 637(14–15): 2252–2259.
- [14] 任雁, 严英俊, 杨利, 等. $[\text{Mn}(\text{IMI})_6](\text{ClO}_4)_2$ 的合成、晶体结构及感度 [J]. *火炸药学报*, 2009, 32(6): 15–19.
- REN Yan, YAN Ying-jun, YANG Li, et al. Synthesis, crystal structure and sensitivity of $[\text{Mn}(\text{IMI})_6](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 15–19.
- [15] 尚静, 张建国, 崔燕, 等. 含能配合物 $[\text{Zn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{DAT} = 1,5$ -二氨基四唑) 的合成、晶体结构及性质 [J]. *化学学报*, 2010, 68(3): 233–238.
- SHANG Jing, ZHANG Jian-guo, CUI Yan, et al. Synthesis, crystal structure and properties of an energetic compound $[\text{Zn}(1,5\text{-diaminotetrazole})_6](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(3): 233–238.
- [16] 齐书元, 张同来, 杨利, 等. 1,5-二氨基四唑及其系列化合物研究进展 [J]. *含能材料*, 2009, 17(3): 486–490.
- QI Shu-yuan, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Progress in 1,5-diamino-1H-tetrazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 486–490.
- [17] 齐书元, 张建国, 张同来, 等. 含能配合物 $[\text{Mn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 的合成、晶体结构、热行为及感度性质 [J]. *高等学校化学学报*, 2009, 30(10): 1935–1939.
- QI Shu-yuan, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Synthesis, crystal structure, thermal behavior and sensitivity properties of new energetic compound $\text{Mn}(\text{DAT})_6(\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2009, 30(10): 1935–1939.
- [18] CUI Yan, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Synthesis, structural investigation, thermal decomposition mechanism and sensitivity properties of an energetic compound $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{DAT} = 1,5$ -diaminotetrazole) [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160(1): 45–50.
- [19] 崔燕. 1,5-二氨基四唑和 3-叠氮-1,2,4-三唑类含能配合物的研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
- CUI Yan. Study on energetic coordination compounds of 1,5-diaminotetrazole and 3-azido-1,2,4-triazole [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.
- [20] 朱顺官, 徐大伟, 曹仕瑾, 等. 高威力配合物起爆药——叠氮胍镍 [J]. *爆破器材*, 2005, 34(5): 17–19.
- ZHU Shun-guan, XU Da-wei, CAO Shi-jin, et al. A high powerful primary explosive——nickel hydrazine azide [J]. *Chinese Journal of Explosive Materials*, 2005, 34(5): 17–19.
- [21] 盛涤伦, 马凤娥, 张裕峰, 等. 钴(III)配合物 $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{ClO}_4$ 晶体结构及激光化学感度 [J]. *含能材料*, 2009, 17(6): 694–698.
- SHENG Di-lun, MA Feng-e, ZHANG Yu-feng, et al. Crystal structure and laser sensitivity of cobalt(III) complex $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{N}_3)_2]\text{ClO}_4$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(6): 694–698.
- [22] 刘振华. 叠氮类高氮含能配合物研究(I) [D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
- LIU Zhen-hua. Study on azide nitrogen-high energetic coordination compounds(I) [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.
- [23] 武碧栋. 叠氮类高氮含能配合物研究(II) [D]. 北京: 北京理工大学, 2010.
- WU Bi-dong. Study on azide nitrogen-high energetic coordination compounds(II) [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2010.
- [24] WU Bi-dong, YANG Li, WANG Shi-wei, et al. Preparation, crystal structure, thermal decomposition and explosive properties of a novel energetic compound $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)_2]_n$: a new high-nitrogen material ($\text{N} = 65.60\%$) [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2011, 637(3–4): 450–455.
- [25] LIU Zhen-hua, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Studies on three-dimensional coordination polymer $[\text{Cd}_2(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)_4]_n$: crystal structure, thermal decomposition mechanism and explosive properties [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154(1–3): 832–838.

- [26] YANG Li, WU Bi-dong, ZHANG Tong-lai, et al. Preparation, crystal structure, thermal decomposition and explosive properties of $[\text{Cd}(\text{en})(\text{N}_3)_2]_n$ [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2010,35(6): 521–528.
- [27] 刘振华, 张同来, 张建国, 等. $\text{Mn}(\text{CHZ})_2(\text{N}_3)_2$ 配合物的合成、晶体结构与热分解研究 [J]. *含能材料*, 2008,16(6): 663–668.
- LIU Zhen-hua, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Preparation crystal structure and thermal decomposition mechanism of $\text{Mn}(\text{CHZ})_2(\text{N}_3)_2$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008,16(6): 663–668.
- [28] 王士卫. 新型唑类配合物的制备、表征及性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2012.
- WANG Shi-wei. Studies on synthesis, characterization and properties of novel azole-based coordination compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology. 2012.
- [29] WU Bi-dong, WANG Shi-wei, YANG Li, et al. Preparation, crystal structures, thermal decomposition and explosive properties of two novel energetic compounds $\text{M}(\text{IMI})_4(\text{N}_3)_2$ ($\text{M} = \text{Cu}$ and Ni , $\text{IMI} = \text{Imidazole}$): the new high-nitrogen materials ($\text{N} > 46\%$) [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011: 2616–2623.
- [30] TANG Zhan, ZHANG Jian-guo, LIU Zhen-hua, et al. Synthesis, structural characterization and thermal analysis of a high nitrogen-contented cadmium (II) coordination polymer based on 1,5-diaminotetrazole [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2011, 1004(1): 8–12.
- [31] ZHU Shun-guan, WU You-chen, ZHANG Wen-yi, et al. Evaluation of a new primary explosive: nickel hydrazine nitrate (NHN) complex [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1997,22(6): 317–320.
- [32] 马桂霞. 硝酸盐高氮含能配合物的制备及性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2004.
- MA Gui-xia. Study on the preparation and properties of nitrate energetic compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology. 2004.
- [33] 黄辉胜, 张同来, 张建国, 等. 硝酸碳酰肼合钴、镍、铜含能配合物结构和性质的理论研究 [J]. *化学学报*, 2010,68(4): 289–293.
- HUANG Hui-sheng, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Theoretical studies on the structures and properties of energetic complexes: cobalt, nickel and copper carbohydrazide nitrates [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010,68(4): 289–293.
- [34] ZHANG Jian-guo, LI Jing-yu, ZANG Yan, et al. Synthesis and characterization of a novel energetic complex $\text{Cd}(\text{DAT})_6(\text{NO}_3)_2$ ($\text{DAT} = 1,5\text{-diamino-tetrazole}$) with high nitrogen content [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010,636(6): 1147–1151.
- [35] 臧艳. 1,5-二氨基四唑及其含能化合物研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
- ZANG Yan. Study on 1,5-diaminotetrazole and their energetic coordination compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2008.
- [36] WU Bi-dong, ZHANG Tong-lai, TANG Shi-Min, et al. The environmentally friendly energetic salt (ATZ) (TNPG) based on 4-amino-1, 2, 4-triazole (ATZ) and trinitrophenol (TNPG) [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2012,638(14): 2347–2352.
- [37] 唐时敏. 三硝基均苯三酚系列化合物研究 (II) [D]. 北京: 北京理工大学, 2012.
- TANG Shi-min. Researches on a series of trinitrophenol compounds (II) [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2012.
- [38] 汤焜, 杨利, 严英俊, 等. 晶形控制剂在苦味酸钾合成中的应用 [J]. *火炸药学报*, 2009,32(16): 28–30,34.
- TANG Zhan, YANG Li, YAN Ying-jun, et al. Application of crystal modifier in the synthesis of nitrophenol potassium salts [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009,32(16): 28–30,34.
- [39] 吕春华, 张同来, 魏昭荣, 等. $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ 的制备和分子结构研究 [J]. *无机化学学报*, 1999,15(3): 109–114.
- Lü Chun-hua, ZHANG Tong-lai, WEI Zhao-rong, et al. A study of preparation and molecular structure of $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_4 \cdot 10\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 1999,15(3): 109–114.
- [40] 张同来, 吕春华, 乔小晶, 等. $[\text{Mn}_2(\text{TNR})_2(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成和晶体结构 [J]. *结构化学*, 1999,18(6): 432–436.
- ZHANG Tong-lai, Lü Chun-hua, Qiao Xiao-jing, et al. Preparation and crystal structure of $[\text{Mn}_2(\text{TNR})_2(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})_4] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 1999, 18(6): 432–436.
- [41] 吕春华, 张同来, 张建国, 等. $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{TNR}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ 的制备、晶体结构和热分解机理 [J]. *高等学校化学学报*, 2000,21(7): 1005–1009.
- Lü Chun-hua, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition mechanisms of $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{TNR}) \cdot 5\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2000,21(7): 109–114.
- [42] WU Bi-dong, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Preparation, crystal structure and thermal decomposition of the novel energetic compound $[\text{Co}(\text{IMI})_4(\text{PA})](\text{PA})$ ($\text{IMI} = \text{Imidazole}$ and $\text{PA} = \text{Picrate}$) [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2013, 639(1): 163–168.
- [43] WANG Shi-wei, WU Bi-dong, YANG Li, et al. Synthesis, crystal structure, thermal decomposition and sensitive properties of a new complex: $[\text{Cu}(\text{IMI})_4](\text{PA})_2$ [J]. *Chemical Research in Chinese Universities*, 2012, 28(4): 585–589.
- [44] WU Bi-dong, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Two environmentally friendly energetic compounds $[\text{Mn}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$ Based on 3-Azido-1,2,4-triazole (AZT) and picrate (PA) [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(8): 1261–1268.
- [45] 冯金玲, 张建国, 李志敏, 等. 高氮含能配合物 $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构及性质 [J]. *化学学报*, 2010,68(24): 2493–2499.
- FENG Jin-ling, ZHANG Jian-guo, LI Zhi-min, et al. Synthesis, crystal structure and properties of a novel high-nitrogen energetic complex $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010,68(24): 2493–2499.
- [46] 冯金玲, 张建国, 张同来, 等. $[\text{Mn}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构、热行为及感度性质 [J]. *物理化学学报*, 2010,26(9): 2410–2416.
- FENG Jin-ling, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Synthesis, crystal structure, thermal behavior and sensitivity of $[\text{Mn}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010,26(9): 2410–2416.

- [47] 张建国, 张同来, 郁开北. $[\text{Cd}(\text{ATZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成、晶体结构和热分解机理研究 [J]. 化学学报, 2001, 59(1): 84–90.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, YU Kai-bei. Studies on synthesis, crystal structure and thermal decomposition mechanism of cadmium complex $[\text{Cd}(\text{ATZ})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2001, 59(1): 84–90.
- [48] LIANG Yan-hui, ZHANG Jian-guo, CUI Yan, et al. Two novel nitrogen-rich energetic coordination compounds $\text{M}_2(\text{DAT})_5(\text{H}_2\text{O})_3(\text{TNR})_2$ ($\text{M} = \text{Zn}$ and Co): synthesis, characterization, thermal properties and sensitivity [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2012, 31(3): 327–338.
- [49] WANG Shi-wei, YANG Li, FENG Jin-ling, et al. Synthesis, crystal structure, thermal decomposition and sensitive properties of two novel energetic cadmium (II) complexes based on 4-amino-1,2,4-triazole [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2011, 637(14–15): 2215–2222.
- [50] Li Zhi-Min, ZHANG Jian-guo, Cui Yan, et al. A novel nitrogen-rich cadmium coordination compound based on 1,5-diaminotetrazole: synthesis, structure investigation and thermal properties [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 2010, 55(9): 3109–3116.
- [51] FENG Jin-ling, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Synthesis, crystal structure, thermal behavior and sensitivity of $\text{Mn}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Acta Physico-Chimica Sinica*, 2010, 26(9): 2410–2416.
- [52] CUI Yan, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. Preparation, crystal structure and thermal analyses of a nitrogen-rich coordination compound $\text{Co}(\text{DAT})_6(\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(11): 2029–2034.
- [53] CUI Yan, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Synthesis, structural investigation and thermal analyses of a novel coordination compound $\text{Cd}(\text{DAT})_6(\text{HTNR})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ ($\text{DAT} = 1,5$ -diaminotetrazole, $\text{H}_2\text{TNR} = \text{Styphnic acid}$) [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 889: 177–185.
- [54] CUI Yan, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Synthesis, crystal structure, thermal decomposition and sensitivity properties of $\text{Zn}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Zn}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4(\text{HTNR})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2008, 26(11): 2021–2028.
- [55] CUI Yan, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Preparation, molecular structure, and thermal analyses of a novel coordination compound $\text{Cd}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2(\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{AZT} = 3$ -azido-1,2,4-triazole, $\text{PA} = \text{picrate}$) [J]. *Structural Chemistry*, 2008, 19(2): 269–278.
- [56] 张建国, 张同来, 杨利, 等. $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TNR})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的制备与分子结构研究 [J]. 含能材料, 2001, 9: 179–182.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Study on preparation and molecular structure of $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{TNR})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(4): 179–182.
- [57] 张国涛. 四氮唑乙酸含能配合物合成、表征及性能研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2010.
ZHANG Guo-tao. Synthesis, Characterizations and Performances of Tetrazole-1-acetate Energetic Coordination Compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2010.
- [58] WU Bi-dong, ZHANG Guo-tao, ZHANG Tong-lai, et al. Preparation, crystal structure, thermal decomposition and explosive properties of $\text{K}_2(\text{TZA})_2(\text{H}_2\text{O})$ ($\text{TZA} = \text{tetrazole-1-acetic acid}$) [J]. *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2011, 30(3): 431–437.
- [59] 汤焜, 张国涛, 张同来, 等. 含能配位聚合物 $[\text{Cu}(\text{tza})_2]_n$ 的晶体结构、热分析、感度和催化性能 [J]. 高等学校化学学报, 2011, 32(8): 1870–1875.
TANG Zhan, ZHANG Guo-tao, ZHANG Tong-lai, et al. Crystal structure, thermal properties, sensitivity test and catalytic activity of energetic compound $[\text{Cu}(\text{tza})_2]_n$ [J]. *Chemical Journal of Chinese Universities-Chinese*, 2011, 32(8): 1870–1875.
- [60] WANG Shi-wei, YANG Li, ZHANG Tong-lai, et al. Synthesis, crystal structure, thermal decomposition, and explosive properties of $[\text{Bi}(\text{tza})_3]_n$ ($\text{tza} = \text{tetrazole acetic acid}$) [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2011, 64: 2583–2591.
- [61] 李志敏, 张国涛, 张同来, 等. 含能配位聚合物 $[\text{Pb}(\text{tza})_2]_n$ 的合成、结构与性能研究 [J]. 化学学报, 2011, 69(10): 1253–1258.
LI Zhi-min, ZHANG Guo-tao, ZHANG Tong-lai, et al. Synthesis, structural investigation and properties of a novel energetic coordination polymer $[\text{Pb}(\text{tza})_2]_n$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(10): 1253–1258.
- [62] 朱雅红, 盛涤伦, 王燕兰, 等. 环保起爆药四(5-硝基四唑)·二水合铁(II)化钠的合成和特性 [J]. 含能材料, 2012, 20(6): 726–730.
ZHU Ya-hong, SHENG Di-lun, WANG Yan-lan, et al. Synthesis and performances of green primary explosive sodium tetra(5-nitrotetrazolate) diaquat ferrate (II) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 726–730.
- [63] Fischer N, Huell K, Klapötke T M, et al. 5,5'-Azoxytetrazolates—a new nitrogen-rich dianion and its comparison to 5,5'-azotetrazolate [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41: 11201–11211.
- [64] Warner K F, Granholm R H. Synthesis of insensitive 5,5'-azotetrazolate salts [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29: 1–6.
- [65] Ciezak J A, Trevino S F. Analysis of the vibrational spectrum of dihydrazinium 5,5'-azotetrazolate dihydrate by electronic structure calculations [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2010, 975(1–3): 23–29.
- [66] Klapötke T M, Sabate C M. New energetic compounds based on the nitrogen-rich 5,5'-azotetrazolate anion $\text{C}_2\text{N}_{10}^{2-}$ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33: 1605–1617.
- [67] Klapötke T M, Sabate C M. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts: a new family of insensitive energetic materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(5): 1750–1763.
- [68] LIN Jiao-min, QIU Yan-xuan, CHEN Wen-bin, et al. Unusual $\pi^- - \pi^-$ stacking interactions between 5,5'-azotetrazolate (AT) anions in six AT based 3d metal photochromic complexes [J]. *Crystengcomm*, 2012, 14: 2779–2786.
- [69] LIU Jun-wei, ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, et al. A new hetero-bimetallic coordination polymer, cesium, and sodium complex of styphnate trihydrate $[\text{CsNa}(\text{TNR})(\text{H}_2\text{O})_3]_n$ [J]. *Structural Chemistry*, 2009, 20(3): 387–392.
- [70] ZHENG Hong, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, et al. Synthesis, X-ray crystal structure and thermal decomposition mechanism of RbHTNR [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2006, 24(7): 845–848.
- [71] ZUO Xiao-li, QIAO Xiao-jing, SUN Yuan-hua, et al. Rapid thermolysis studies of $\text{Pb}_2(\text{TNR})_2(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ and $\text{Cd}(\text{CHZ})_2(\text{TNR})(\text{H}_2\text{O})$ [J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2007, 25(7): 906–909.

Recent Research Progresses in Energetic Coordination Compounds

ZHANG Tong-lai, WU Bi-dong, YANG Li, ZHOU Zun-ning, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

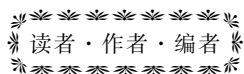
Abstract: Energetic coordination compounds are potential explosive materials with structural stability, high-energy and low sensitivity. All of these compounds have potential applications in ammunition and civil explosives as primary explosive, ignition composition and energetic catalyst. Many achievements of studying on the crystal structures, thermal decomposition properties and explosive properties of the energetic compounds based on perchlorate compounds, azide compounds, nitrate compounds, polynitrophenol compounds and other compounds were briefly summarized and evaluated. The effects of metal ions on properties of energetic coordination compounds were described in detail. Some prospects of the energetic compounds were proposed based on the results involved.

Key words: review; perchlorate compounds; azide compounds; nitrate compounds; polynitrophenol compounds; crystal structures

CLC number: TJ55; O641

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.001



祝贺《含能材料》创刊 20 周年

欣逢《含能材料》创刊 20 周年及出版 100 期庆典,谨致最热情和最诚挚的祝贺!祝它以更加坚实的步伐,走向更加卓有成效的明天!百尺竿头更千丈!

《含能材料》经编辑部同仁及广大读者、作者 20 载的辛勤耕耘,已成为学界一块百花竞放、春意盎然的繁茂园地,深得读者钟爱,也承载和寄托了读者太多的希望和期盼!

我是《含能材料》的忠实读者,它每期发表的论文,我都会过目。有的浏览,有的细读,其中不少佳作让我领略了含能材料的精髓,带我步入含能材料的精彩世界,受益良多。本人的一些论著,有的内容和数据即引自《含能材料》所刊论文,有的思路则受到有关论文的启迪。所以,我至今对刊物的编者和作者满怀感激之情。更令人高兴的是,今天的《含能材料》不仅享誉国内,在国外也有一定影响。

我虽已退休有年,疏于阅读,但浏览每期的《含能材料》,仍是我退休生活中的一爱。

自《含能材料》诞生以来,我有很多年担任刊物的编委和审稿人,因而与编辑部同仁多有交往,深感他(她)们学风严谨,工作认真细致,业务水平上乘,态度可人。他(她)们对每一篇发表的论文,从内容、文字、结构、图表、版面及标准化等诸多方面,都倾注了太多的心血,且刊物经多次改版和扩容,每有令人耳目一新之感。编辑们精益求精的作风,我常引为榜样而自勉。而且,我与《含能材料》长期和谐而愉快的合作,是我珍藏在心里的一份可贵的友谊和回忆,因为这是我们共同成长的历程。

最后,再一次向《含能材料》祝贺,愿它蒸蒸日上,日新又新!

(北京理工大学 欧育湘教授)