

文章编号: 1006-9941(2016)01-0001-09

含能分子合成最新进展

田均均, 张庆华, 李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所含能材料基因科学研究中心, 四川 绵阳 621999)

摘要: 从含能分子设计、合成策略与路线优化、性能评价等角度对过去两年来含能材料合成领域的最新进展进行了简要综述。梳理了含能分子(含能离子盐和共价型含能分子)合成研究的发展方向与趋势。指出以下几点是今后研究的重点方向: 通过硝胺化、羟基化以及 N→O 化等策略实现富氮杂环类含能离子盐的靶向合成、定向调控含能离子盐的结构和性能; 注重于设计合成高氮含量的稠环结构、桥连骨架、以及共轭平面离域大 π 键结构的含能分子; 加强新型 B 基含能分子的制备与性能研究; 将极端条件下的合成技术如超低温合成、超临界合成等充分应用于含能分子设计与合成中。

关键词: 含能分子; 设计与合成; 含能离子盐; 无氯氧化剂

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.001

1 引言

含能材料是武器装备的核心材料之一,是常规武器系统实现高效毁伤的最终载体,也是核武器的初始能量来源。含能材料的性能与武器性能密切相关,是决定武器先进性的关键因素之一,因此,世界各主要国家均十分重视新型含能材料的研发。一般来说,新型含能材料研发可分三个层面开展,即分子层面、晶体层面和配方层面;其中单质含能分子的性能将极大地影响和决定材料的最终效能,因此新型单质含能分子的创制就显得尤为重要。经过多年的发展,含能分子创制形成了以分子设计、能量预评估、合成路线设计与优化、合成、表征、以及性能测试与评估等为主的几个主要阶段,其中基于能量与感度相互协调的分子设计和合成是整个创新过程的核心。

能量水平的提升一直是含能材料发展的动力源泉,能量更高的含能材料将极大促进武器发射能力、精确打击能力,实现武器的小型化,增强机动性和毁伤威力,甚至推动新一代武器系统的变革和战争模式的改变。围绕提升材料能量的诉求,从分子层面形成了三

种主要的设计策略:(1)通过氧化基团和可燃骨架燃烧获取能量,代表性化合物为三硝基甲苯(TNT),硝基胍(NG),黑索今(RDX)等;(2)在此基础上,人们利用环状或笼状分子骨架的高张力能进一步提升分子的能量水平,代表性化合物为六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20),八硝基立方烷(ONC)等;(3)近年来,人们发现富氮杂环中的 N—N 和 N=N 键赋予骨架更高的生成焓和能量密度,从而引发了新一轮富氮杂环类含能分子的研究热潮。基于越来越先进的设计理念和策略,含能化合物的能量也得到了不同程度的提升。然而,在能量水平大幅度提高的同时,含能分子的稳定性和安全性也急剧下降,如何采用合理的分子设计理念和先进的合成技术,在含能分子能量提高的同时,满足武器系统对装填弹药安全性的要求,是新一代含能分子设计的主要挑战之一。除此之外,有应用前景的含能分子还需要具备良好的相容性、环境友好性、低成本、易大规模合成等特征。本文将就过去两年来含能材料合成领域中的一些特色创新和最新进展进行简要总结,希望为含能分子合成领域的研究人员提供借鉴和参考。

2 含能离子盐

为了协调含能分子能量和感度的内在矛盾,同时满足新一代含能材料对其高通量设计和制备技术的要求,近年来兴起的富氮类含能离子盐已发展为含能材料基础研究的热点之一。与传统含能分子相比,富氮

收稿日期: 2015-12-11; 修回日期: 2015-12-21

基金项目: 中国工程物理研究院发展基金面上项目(2014B0302039); 国家自然科学基金(11472251, 11502246)

作者简介: 田均均(1987-),男,助理研究员,主要从事炸药分子合成与性能研究。e-mail: june_tian@caep.cn

通信联系人: 张庆华(1979-),男,研究员,主要从事炸药与推进剂分子合成研究。e-mail: qinghuazhang@caep.cn

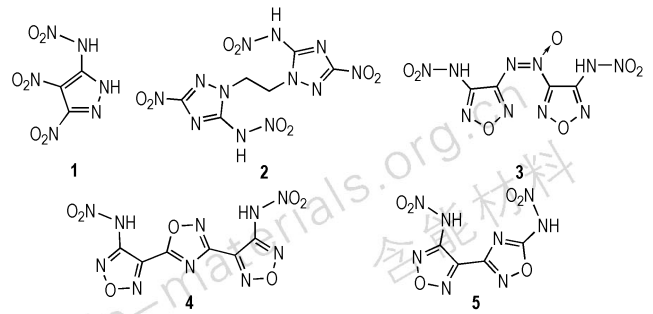
杂环类离子盐有如下特点: (1)从能量角度,富氮杂环通常含有大量的“N—N”、“N=N”等化学键,从而赋予骨架较正的生成焓,在一定程度上保证了其能量水平;此外,离子间的强静电作用有助于正负离子及晶胞之间的紧密堆积,进而提高了晶体密度和能量密度; (2)从感度角度,与共价型含能分子相比,含能离子盐通过内部阴阳离子间的强静电作用和离子间“空穴”缓冲力,大大增加了材料内部的相互作用力,进而降低了材料的感度; (3)从设计角度,含能阴阳离子的合理组合和搭配,有可能在分子的能量与安全性之间实现更好的平衡,从而使得高能低感含能分子的构建成为可能; (4)从合成角度,含能离子盐通常是在传统富氮杂环基础上进行硝胺化、*N*-羟基化等获得含能阴离子前体,进而与富氮阳离子一步酸碱或复分解交换形成离子盐,合成路线简单。因此,富氮类含能离子盐成为分子合成研究的热点领域。

2.1 硝胺类含能离子盐

2.1.1 C-硝胺离子盐

氨基作为氢键供体广泛存在于低感含能分子之中。尽管氨基对分子的安全性起到积极的改善作用,但通常是以氧平衡的降低和能量的损失为代价。氨基的硝胺化反应则可以使得分子的能量得到一定的补偿,然而由于硝基的强拉电子作用,使得氨基剩余氢原子显示较强的酸性,制约了该类分子的应用前景。通过复分解反应或酸碱平衡的策略,可有效解决酸性氢带来的问题,理论上可以“量体裁衣”合成出结构丰富的新型富氮含能离子类分子,为发展新型高能低感炸药提供了更多可能。

C-氨基易于构建且广泛存在于含能分子骨架中,其在100% HNO₃作用下可方便地发生硝胺化反应,其相应含能离子盐的构建和性能研究一直是研究的热点^[1-4]。美国爱达荷大学 Shreeve 等人长期致力于C-氨基的硝胺化反应和相应离子盐的合成与性能研究。过去两年,其课题组又相继完成了吡唑^[5]、桥连三唑^[6]、桥连咪唑^[7-8]等含能骨架的硝胺化反应,并获得了系列含能离子盐。其中代表性化合物 **3** (Scheme 1) 的双羟铵盐计算爆压 42.2 GPa, 计算爆速 9511 m·s⁻¹, 感度与 RDX 相当^[8], 有望成为 RDX 的替代物。该类含有C-硝胺基骨架的含能离子盐表现出较好的能量与感度的协调,且其合成技术相对简单和成熟,深入研究有望获得 RDX 的替代物,未来仍将是含能分子设计与合成研究的热点之一。



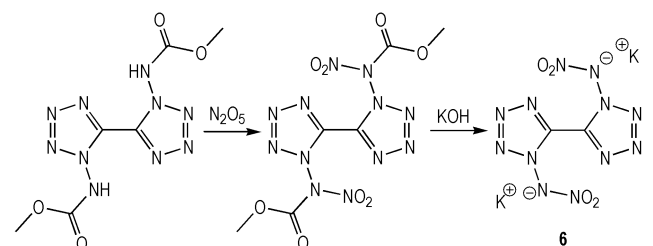
Scheme 1 Energetic C-nitroamino compounds^[5-8]

2.1.2 N-硝胺离子盐

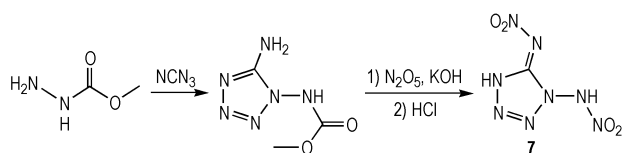
相比于C-硝胺类含能分子,N-硝胺类分子的能量水平更高,合成难度更大,成为最近两年新兴的热点研究方向。N-硝胺结构中包含3个以上直接相连的氮原子链,使得生成焓显著增加,进而显著提升了分子的能量水平;但不利的是,N-硝胺化在追求CHNO分子能量极限的同时,常常伴随稳定性降低和感度极具升高,大大增加了相应硝胺化产物的分离、提纯和表征的危险性和难度。

2014年,德国慕尼黑大学 Klapötke^[9]等人通过胺基保护的策略实现了联四唑分子的N-氨基硝胺化反应(Scheme 2),其相应的双铵盐热分解温度达到210℃,理论计算爆速9510 m·s⁻¹;而其钾盐**6**的感度与叠氮化铅(Pb(N₃)₂)相当,热分解温度240℃,理论计算爆速8330 m·s⁻¹,有望在绿色起爆药领域获得应用。

2015年,Klapötke^[10]等人还通过巧妙的环化反应设计,高效构建了酯保护的1,5-二氨基四唑前体,该前体在五氧化二氮(N₂O₅)的作用下可以成功合成1,5-二硝胺基四唑**7**(Scheme 3)。该化合物常温下单晶密度1.930 g·cm⁻³,理论计算爆速9967 m·s⁻¹,是迄今为止能量最高的CHNO类含能分子之一。然而,该化合物热分解温度较低(110℃),且感度较高(1 J),一定程度上降低了其应用的可能性。

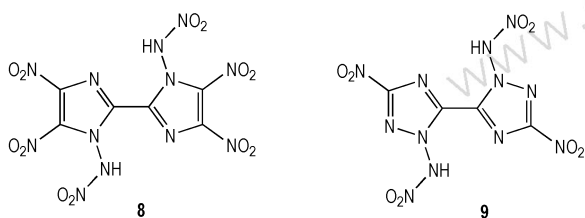


Scheme 2 Synthesis of 1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolate^[9]



Scheme 3 Synthesis of 1,5-di(nitramino)tetrazole^[10]

最近, Shreeve 等人^[11]报道了通过“N—NH₂”直接硝胺化反应获得互联硝基三唑和互联硝基咪唑的硝胺化产物。其中化合物 **8** 的羟铵盐单晶密度为 1.940 g · cm⁻³, 计算爆速 9350 m · s⁻¹ (Scheme 4)。



Scheme 4 *N,N'*-dinitroamino-bis(imidazole) and bis(1,2,4-triazole)^[11]

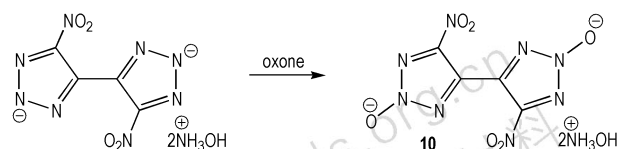
以上研究结果表明, 通过 *N*-氨基的硝胺化反应是获得能量更高含能分子最有效的途径之一, 基于该策略的新型含能分子展示了非凡的爆轰性能。通过离子匹配, 有望获得能量上有所突破且稳定性可接受的新型分子。

2.2 *N*-羟基离子盐

唑环的氮氧化策略不仅能提高分子的能量, 同时也有望降低其感度, 成为获得高能低感含能分子最有效的手段之一。2011 年, Klapötke 等人^[12]设计合成了 5-叠氨基-四氮唑及其氮氧化物。通过对比其含能离子盐的性能可以得出, 氮氧化使得分子的爆速提高 270 ~ 500 m · s⁻¹, 而感度却有所降低。2013 年, 南京理工大学肖鹤鸣等人通过计算化学研究了联四唑-氮氧化物和相应的离子盐的爆轰性能, 表明除生成焓有所降低外, 密度和爆轰性能均有所提高^[13]。因此, 唑环的氮氧化方法获得氮羟基化合物, 是一种提高分子能量、降低分子感度进而提升综合性能的有效手段。

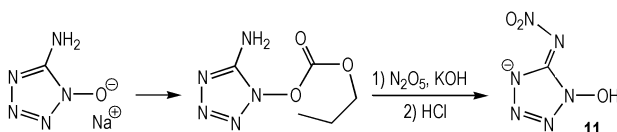
三唑可分为 1,2,4-三唑和 1,2,3-三唑, 其中 1,2,3-三唑骨架拥有三个连续的氮原子, 其生成焓高于 1,2,4-三唑, 因而能量水平较高; 但是有趣的是, 其稳定性也优于后者。因此, 1,2,3-三唑骨架更好地实现了能量与稳定性的平衡。2015 年美国爱达荷大学 Shreeve 等人^[14]研究了互连 1,2,3-三唑的氮羟基化反应 (Scheme 5), 其双羟铵盐的计算爆速达到

9171 m · s⁻¹, 有望作为 RDX 的替代物。



Scheme 5 “*N*-oxidation” of 4,4'-bis(5-nitro-1,2,3-2*H*-triazole)^[14]

四唑的氮羟基化反应已有较深入的研究, 有较强应用前景的 5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵 (TKX-50) 即为互联四唑氮羟基双羟铵盐。然而, 四唑类结构含有易被氧化基团, 如氨基、硝胺基时, 直接的氮氧化反应通常不能获得相应的产物^[15]。2015 年, Klapötke 等人^[16]通过合理的反应路线设计, 实现了 5-硝胺基四唑-1-氢氧化物的制备, 其对应的双胍基离子盐感度与 RDX 相当, 计算爆速高达 9842 m · s⁻¹, 是一种潜在的高能炸药分子 (Scheme 6)。



Scheme 6 Synthesis of 5-nitriminotetrazole 1-oxide^[16]

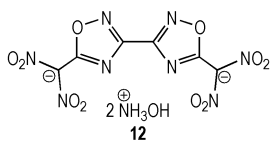
2.3 偕二硝基含能离子盐

硝仿基团 (—C(NO₂)₃) 是一种重要的富氧含能基团, CO₂ 氧平衡为 +42.6%, 其结构单位质量产生的放热量, 比其它含氧基团更高。由于其正的氧平衡和多硝基结构, 在分子中引入硝仿可显著提高分子的能量水平^[17]。但与此对应的是产物分子的感度也随之增加, 而且普遍较低的热稳定性也制约了该类化合物的应用。当硝仿基团脱掉一个硝基, 即获得偕二硝基结构。由于两个硝基的强拉电子作用, 使得其碳原子上的氢酸性增强, 从而用于构建新型含能离子盐, 因而也是近年来含能材料研究的热点之一。

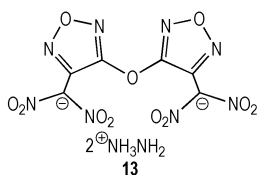
2014 年 Klapötke 等人^[18]合成了桥联异唑啉偕二硝基化合物, 其相应的羟铵离子盐 **12** 室温下密度高达 1.956 g · cm⁻³, 是当时已知密度最大的 CHNO 类含能离子盐之一, 计算爆速 8935 m · s⁻¹, 爆压高达 39.4 GPa, 展现出较高的能量水平 (Scheme 7)。

西安近代化学研究所赵风起等人常年从事醚类咪唑化合物的研究。2015 年, 该课题组^[19]报道合成了醚类咪唑分子的双偕二硝基化合物, 其双胍基盐 **13**

的计算爆速达到 $9049 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (Scheme 8)。



Scheme 7 5,5'-dinitromethyl-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazolate)^[18]



Scheme 8 Oxy-bridged bis(dinitromethyl) furazan^[19]

此外,偕二硝基的负离子还易于与氟化试剂反应,方便构建氟化偕二硝基甲基团。虽然该基团能量水平比硝仿略低,但却显示出更优的热力学稳定性和更低的感度,展示了一定的应用前景。

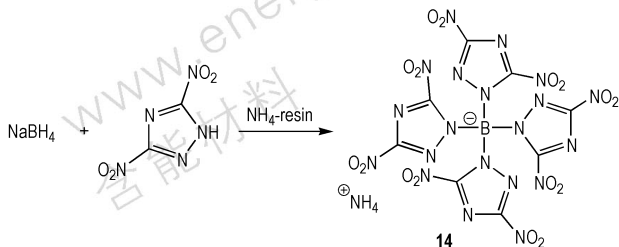
2.4 硼基含能离子盐

当前,新型含能分子创制呈现出一些新特点,除CHNO外的元素如F、B、Al等也尝试被引入含能骨架中,使得新型分子结构不断涌现,含能分子的组成也不断被丰富,并有效改变了传统含能材料的储-释能特性。其中,B原子由于外层电子的特殊结构和高热值的特点,可以有效提高分子的爆热、爆温和做功能力,在推进剂领域中展现出较好的应用潜力。

2.4.1 推进剂氧化剂

在固体推进剂中,高氯酸铵(AP)是使用最广泛的氧化剂,用于在缺氧条件下为铝粉燃烧提供氧组分。然而,AP燃烧产生大量氯化氢气体,不仅严重污染环境,而且导致了导弹发射时的高特征信号。因此,发展新型无氯氧化剂是含能材料领域最迫切的要求之一。

2014年,美国南加利福尼亚大学Christe等人^[20]报道了硼氢化钠与酸性富氧含能杂环发生反应,构建以硼中心四配位的含能离子铵盐**14**(Scheme 9)。该



Scheme 9 Synthesis of ammoniumtetrakis(3,5-dinitro-1H-1,2,4-triazolyl)borate^[20]

含能离子盐合成方便,具有良好的水解稳定性和热力学稳定性,能量水平高于AP,感度可通过含能杂环配体进行调节。虽然**14**的氧平衡不如AP,但其更高的能量水平和氮含量可弥补该氧平衡的缺陷,其计算比冲(I_{sp})与AP相当。因此,研究不同的含能富氮含能分子与硼氢化钠的反应从而构建新型无氯氧化剂可能是未来一段时间含能材料研究的热点方向之一。

2.4.2 自燃型离子推进剂燃料

在双组元液体推进剂领域,液体燃料主要采用剧毒的胍类衍生物,导致高的操作成本和较高的安全事故风险。离子型燃料具有较低的蒸汽压,更宽的液体范围,和更良好的热力学稳定性,是理想的胍类衍生物的替代物。2008年,美国爱德华兹空军实验室发现,二胍胺类离子液体与强氧化剂(如红色发 HNO_3 、 N_2O_4 等)接触可迅速自发点火,表现出与胍类燃料相似的自燃特性^[21-22]。

鉴于硼氢键的还原性,其与氧化剂接触时,展示了良好的自燃性能。2014年,中国农业大学高海翔等人^[23]和美国爱达荷大学Shreeve教授等人合作^[23],成功制备了一类 $[\text{BH}_4]^-$ 阴离子的自燃离子液体(Scheme 10),与100% HNO_3 接触可快速自燃,点火延迟时间可缩短至2 ms。最近,化工材料研究所张庆华^[24]等人还设计合成了一类基于有机超强碱结构和 $[\text{BH}_3\text{CN}]^-$ 阴离子的自燃离子推进剂燃料(Scheme 10),表现出优异的热稳定性和点火性能。在解决了自燃的技术难题后,获得更高 I_{sp} 且更加稳定的离子液体燃料将是该领域的新挑战。



Scheme 10 Hypergolic borohydride ionic liquids^[23-24]

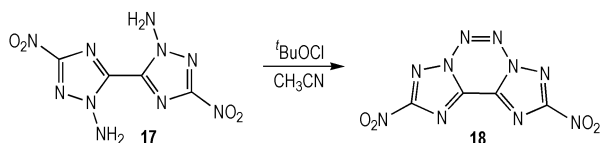
3 共价型含能分子

含能离子盐可通过阴阳离子的有效配对实现分子的高通量合成,特别是最近发现的新型三代含能分子TKX-50和1,1'-二羟基-3,3'-二硝基-5,5'-联-1,2,4-三唑二胍盐(MAD-X1)均为唑类的含能离子型分子。然而含能离子盐本身也存在一些问题,如其吸湿性和相容等研究尚不透彻。而现用的含能化合物多数为CHNO类共价型分子。如果以工程与应用为导向,共价型分子的合成与性能研究应该受到特别的重视。

3.1 桥联合能分子

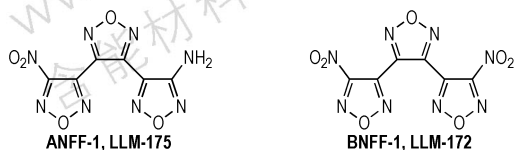
偶氮连接含能单元,可增加含能单元的氮含量和

生成焓,同时减少氢含量和提高氧平衡,是传统的提升含能分子能量水平的策略之一。例如,通过分子间的氧化偶氮反应已构建了二氨基偶氮呋咱(DAAF)等综合性能优异的含能化合物。然而,通过分子内的氧化偶联反应构建芳香性偶氮环骨架还比较少见。最近美国阿拉莫斯国家实验室的 Chavez 等人^[25]实现了分子内双 *N*-氨基的氧化偶氮连接反应,构建了偏四嗪稠环骨架(Scheme 11)。通过反应物 **17** 与产物 **18** 的性能比较可以得出,分子内的氧化偶氮连接使得产物密度提高了 $0.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,生成焓提高了 $261 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,爆速和爆压分别提高 $700 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 6 GPa ,达到 $9400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 38 GPa 。化合物 **18** 的计算爆速接近 CL-20,感度低于 CL-20,虽然其较低的热分解温度制约了其应用的前景,但是通过分子内的 *N*-氨基氧化偶氮的策略实现了较稳定结构偏四嗪环的构建,为我们提供了一条获得更高能量水平含能分子的途径。



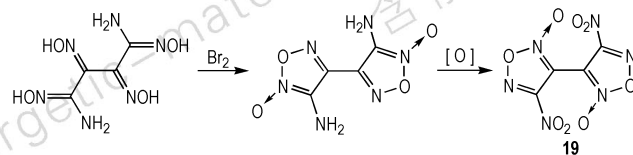
Scheme 11 Synthesis of fused, tricyclic 1, 2, 3, 4-tetrazine^[25]

C, C'-桥联含能骨架也是构建高能量密度含能分子的有效策略之一。DNTF (BNFF) 因为良好的热力学稳定性,较高的密度,中等的感度,自其报道以来就受到了炸药专家的广泛关注,其分子主要结构即为 *C, C'*-连接呋咱骨架。最近美国含能材料研究中心 Pagoria 等人^[26-28]报道了其含能分子 BNFF-1 (LLM-172), ANFF-1 (LLM-175) 的合成与部分性能研究(Scheme 12)。其中 LLM-172 的熔点 $85 \text{ }^\circ\text{C}$,密度 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $8.7 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$; LLM-175 的熔点 $100 \text{ }^\circ\text{C}$,密度 $1.78 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,实测爆速 $8.1 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,热分解温度 $234 \text{ }^\circ\text{C}$,使得有望作为熔铸炸药的流动相载体。两者均具有较低的感度,特别是 LLM-175 满足钝感炸药分子的标准,目前美国 EMC 已经开始两者的合成放大与应用研究。



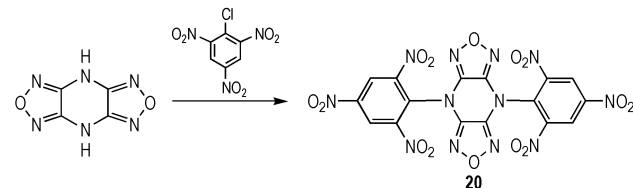
Scheme 12 Molecular structure of LLM-175 and LLM-172^[26-28]

2014 年, Klapötke 等人^[29]通过分子内的成环反应和氧化反应,实现了零氧平衡 *C, C'*-桥联硝基氧化呋咱化合物的合成(Scheme 13)。目标化合物 **19** 虽然不含氢原子,但其单晶密度仍然高达 $2.007 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,计算爆速 $9525 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 41.2 GPa ,是典型的高能炸药分子。



Scheme 13 Synthesis of 4,4'-dinitro-3,3'-bisfuroxane^[29]

中国近代化学研究所葛忠学^[30]等人报道了稠环呋咱骨架与三硝基苯构建新型高耐热含能化合物的例子(Scheme 14),其中化合物 **20** 的热分解温度高达 $415 \text{ }^\circ\text{C}$,为高耐热含能分子的合成提供了思路。

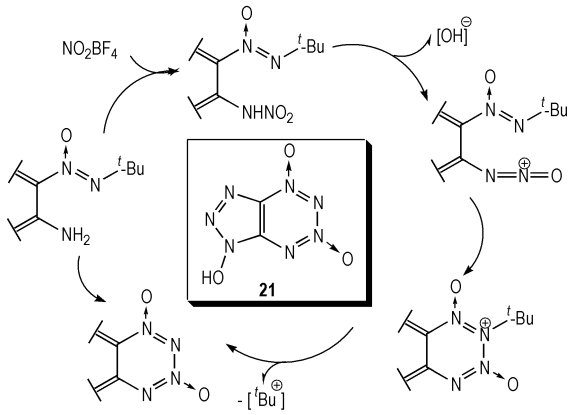


Scheme 14 Synthesis of polynitroaromatic difurazano [3,4-b : 3',4'-e]pyrazines^[30]

3.2 稠环类含能分子

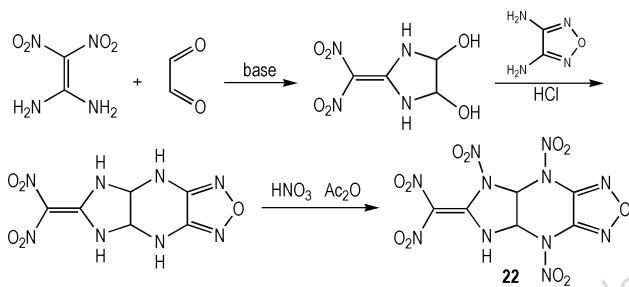
近平面结构的稠环四嗪和稠环呋咱骨架具有高度的电子离域特性和较正的生成焓,一定程度上保证了其高能量水平与稳定性。其缺点在于较长的合成路线和昂贵的成本。如何通过有机骨架构建的手段,简单实现该类型高氮稠环骨架的设计与合成是未来合成高能、高稳定含能分子的主要方向之一。

俄罗斯泽林斯基有机化学研究所 Churakov 等人一直致力于稠环四嗪含能骨架的构建,其研究小组发现“ $\text{NH}-\text{NO}_2$ ”基团在强硝化试剂条件下可获得“ $[\text{N}=\text{N}=\text{O}]^+$ ”阳离子,进而与“ $^t\text{-Bu}-\text{N}=\text{N}=\text{O}$ ”基团发生分子内成环反应,构建稠环氧化四嗪骨架。2014 年,该课题组^[31-33]利用相似的杂环合成策略,成功实现了氮氧化三唑并氧化四嗪化合物的合成(Scheme 15),化合物 **21** 熔点达到 $185 \text{ }^\circ\text{C}$,展现出较好的热力学稳定性^[33],而且该分子含有氮羟基,有望与富氮的阳离子构建新型含能离子盐。基于该构建策略,探索其它 1,3-氧化四嗪稠环含能骨架的合成,可能成为未来创建新一代高能分子的有效途径之一。



Scheme 15 Synthesis of 1-hydroxy-1H-[1,2,3] triazolo [4,5-e][1,2,3,4] tetrazine 5,7-dioxide^[31-33]

2014年,西安近代化学研究所王伯周等人^[34]从1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)和二氨基咪唑(DAF)出发,合成了咪唑并环硝胺类化合物**22**,该化合物的密度高达 $2.020 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速 $9681 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 44.45 GPa ,是已知能量最高的含能分子之一(Scheme 16)。但该化合物稳定较差,在室温下即分解,大大降低了其应用价值。然而该化合物的合成策略却证明了构建富氮含能稠环骨架是提高分子能量水平的有效手段之一,为发展其它能量更高的含能分子提供了借鉴。

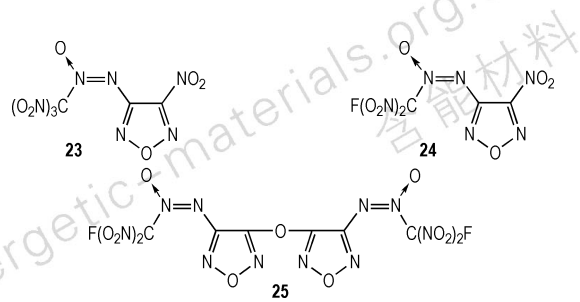


Scheme 16 Synthetic of compound **22**^[34]

3.3 $[(\alpha\text{-NO}_2)_2\text{CF-N}=\text{N}\rightarrow\text{O}]$ 基团的含能分子

$[(\alpha\text{-NO}_2)_2\text{CF-N}=\text{N}\rightarrow\text{O}]$ 基团具有良好的氧平衡和氮含量,与烷基或者芳基连接均展示了良好的热稳定性。俄罗斯泽林斯基有机化学研究所Luk'yanov等人一直致力于该类化合物的合成研究,并试图合成该官能团修饰的新型氧化剂和含能材料。近期,该课题组报道了一系列含有 $[(\alpha\text{-NO}_2)_2\text{CF-N}=\text{N}\rightarrow\text{O}]$ 基团的含能分子,其中化合物**23**的CO氧平衡高达+36%, CO_2 氧平衡+20%,有望作为固体推进剂氧化剂使用;化合物**25**的熔点为 80°C ,热分解温度 235°C ,有望作为熔铸炸药的流动相取代传统的TNT^[35-36]。

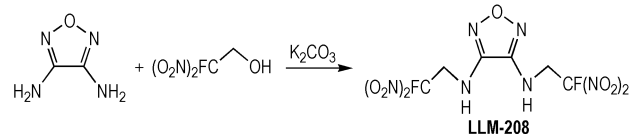
(Scheme 17)开展该类含能基团与其他含能骨架的合成方法学研究,有望获得综合性能优异的无氯氧化剂和高能炸药分子,是未来含能分子创制的方向之一。



Scheme 17 (Polynitromethyl-ONN-azoxy) furazans^[35-36]

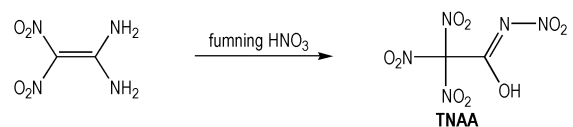
3.4 硝仿类分子

如前所述,硝仿基团具有良好的氧平衡和生成焓,但是主要问题是普遍较低的热分解温度。将硝仿的一个硝基换成F原子,则可使得该类分子的热稳定有所提高。美国含能材料研究中心(EMC)Pagoria等人^[37]最近报道一种新型钝感含能分子LLM-208,该化合物由DAF与氟二硝基乙醇一步反应获得,热分解温度 197°C ,实测爆速 $8.3 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压 33 GPa ,为一种有应用前景的钝感炸药分子(Scheme 18)。



Scheme 18 Synthesis of LLM-208^[37]

2014年,Shreeve等人^[38]通过FOX-7的硝化反应获得了一种新型硝仿基氧化剂TNA,实测密度 $1.87 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$;撞击感度优于AP;热分解温度高于硝仿肼(HNF);计算 I_{sp} 为209 s,高于二硝酰胺铵盐(ADN),是一种有应用前景的AP替代物(Scheme 19)。

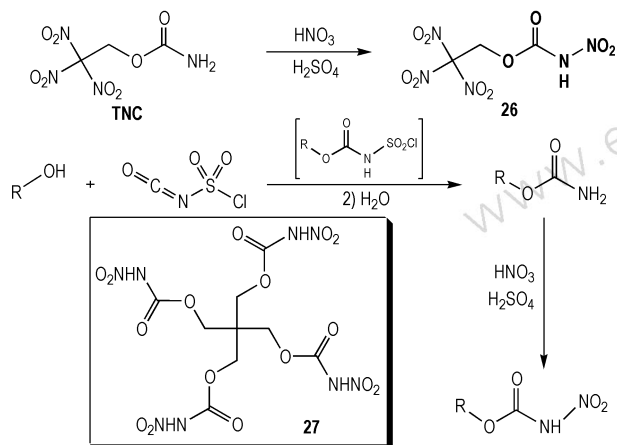


Scheme 19 Synthesis of TNA^[38]

3.5 硝胺基甲酸酯

2014年,德国慕尼黑大学Klapötke等人^[39]报道了TNC的合成新途径,通过一步硝化反应,方便获得新型含能化合物**26**(Scheme 20),该化合物的感度较低(10 J), CO_2 氧平衡达到+14.9%,混合(14% PBAN和10%~16%的Al)比冲为261 s,有望作为新

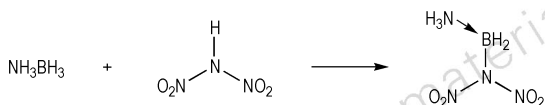
型无氯氧化剂来替代 AP 使用。2015 年, Klapötke 等人^[40] 又进一步改进了该合成方法, 使用高活性且易于操作的氯磺酰基异氰酸酯 (CSI) 为原料与伯醇反应, 高效获得了硝胺基甲酸酯类化合物 **27**。改进后的合成路线与方法, 不仅可以实现更多基于该官能团的新型含能分子的通用构建, 而且也使得其工程放大更加容易, 有一定的工程应用价值。



Scheme 20 Synthesis of energetic nitrocarbamates^[39-40]

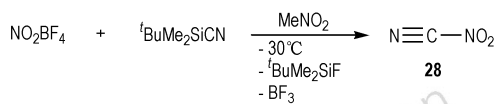
3.6 高比冲含能分子

2015 年, 美国南加州理工大学 Christe 等人^[41] 设计完成硼氨与二硝基酰亚胺氧化还原反应, 首次合成了二硝基酰亚胺的硼胺化合物, 并通过单晶确认其结构 (Scheme 21)。计算研究表明, 该化合物的理论比冲为 333 s, 而作为炸药能量与季戊四醇四硝酸酯 (PETN) 相当。该化合物含有还原性的硼氢键和强氧化性的二硝基胺, 仍展现出较好的稳定性, 从而为设计新型稳定的硼基含能分子提供了借鉴思路。



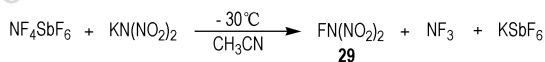
Scheme 21 Synthesis of ammonia-(dinitramido) boranes

2014 年, Christe 等人^[42] 通过分级冷凝的手段成功合成出含能小分子 NC—NO₂ (Scheme 22), 其理论比冲高达 343s, 燃烧产生的热量比 HN₃ 高 17.4%, 达到 2.02 kcal · g⁻¹ (1 kcal=4.187 kJ), 在固体推进剂中展现出良好的应用前景。其同系物三硝基胺的计算密度 1.990 g · cm⁻³, 计算爆速 42.1 GPa, 爆压 9770 m · s⁻¹, 可以推测该化合物作为炸药分子也具有较高的能量水平。



Scheme 22 Synthesis of nitril cyanide^[42]

NF₃ 和 N(NO₂)₃ 均是已知化合物, 特别是 NF₃ 具有良好的稳定性。最近, Christe 等人^[43] 通过核磁和拉曼光谱表征了不稳定含能化合物 FN(NO₂)₂ (Scheme 23)。



Scheme 23 Synthesis of FN(NO₂)₂^[43]

此类小分子含能分子的合成与表征, 为含能化合物的基础结构和稳定性提供了充分的依据, 同时也为设计稳定性更好的新型含能化合物提供了理论和实验依据。

4 总结与展望

含能分子的合成一直是含能材料领域的热点研究之一。在过去的两年里, 德国慕尼黑大学和美国爱达荷大学从基础探索角度开展了大量氮杂环含能离子盐的合成与计算爆轰性能研究, 慕尼黑大学更偏重 N-硝胺化反应研究, 追求含能分子能量的突破; 爱达荷大学则在 C-硝胺化领域持续创新, 寻找能量与感度兼具的 RDX 替代物; 而俄罗斯泽林斯基研究所、美国国家实验室以及中国近代化学研究所侧重于从应用研究的角度, 致力于共价型含能骨架的构建; 特别是美国含能材料研究中心重点开展已知含能分子的路线设计、合成与性能等研究, 开发了 LLM-172, LLM-208 等极具应用前景的含能分子; 俄罗斯泽林斯基研究重点在于开发新的合成方法, 一旦其方法获得突破, 将有望短时间内获得系列性能优良的高能炸药分子; 美国南加州理工大学 Christe 等人的含能小分子和硼基含能材料研究也独具特色。对上述含能材料合成的一些最新进展进行系统梳理和总结, 可以得出如下结论:

(1) 富氮杂环类含能离子盐具有高生成焓的分子骨架, 通过硝胺化、羟基化以及 N→O 化等策略可以实现靶向合成、定向调控含能离子盐的结构和性能, 进而获得兼具高能量与低感度的新型含能材料, 因此仍将是未来一段时间内基础研究的热点; 然而, 离子型含能材料的吸湿性、相容性等尚不明晰, 其准确的能量评估方法仍需进一步建立和完善。

(2) 传统 CNHO 共价型含能分子由于其优异的爆轰和良好的相容性能仍受到炸药合成家的特别重视, 尤其是其在熔铸炸药、高耐热炸药、无氯氧化剂等领域的基础研究将更加深入; 未来该方向的研究应更加注重于设计合成高氮含量的稠环结构、桥连骨架、以及共轭平面离域大 π 键结构的含能分子, 有望在能量获得提高的同时, 稳定性能也较大幅度的提高, 从而较好地满足应用需求。

(3) 在传统碳氢氮氧元素基础上, 其它元素如 F、B、Si 等在新型含能分子构建中的研究价值也正逐渐凸显, 特别是 B 基含能材料的合成研究已发展成为含能材料合成的前沿领域之一, 并展示出良好的应用潜力。未来应进一步关注和加强新型 B 基含能分子的制备与性能研究。

(4) 随着含能材料学科发展的深入, 创建能量更高的含能分子难度越来越大, 传统的有机合成方法不足以完全胜任这一极具挑战性的工作, 应更加重视多学科交叉在新型含能材料创制中的协同促进作用, 注重引入新思想、新合成策略以及极端条件下的合成技术如超低温合成、超临界合成等, 并将其充分应用于含能分子设计与合成中, 以加快下一代含能材料的研发效率。

参考文献:

- [1] Joo Y-H, Shreeve J M. Energetic mono-, di-, and trisubstituted nitroiminotetrazoles[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2009, 48(3): 564-567.
- [2] Joo Y-H, Shreeve J M. High-density energetic mono- or bis(oxy)-5-nitroiminotetrazoles[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, 49(40): 7320-7323.
- [3] Joo Y-H, Shreeve J M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(42): 15081-15090.
- [4] Wang R, Xu H, Guo Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: Synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(34): 11904-11905.
- [5] Yin P, Parrish D A, Shreeve J M. Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: Ternary hydrogen-bond induced high energy density materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137: 4778-4786.
- [6] Yin P, Parrish D A, Shreeve J M. Bis(nitroamino-1,2,4-triazolates): N-bridging strategy toward insensitive energetic materials[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2014, 53: 12889-12892.
- [7] Wei H, He C, Zhang J, et al. Combination of 1,2,4-oxadiazole and 1,2,5-oxadiazole moieties for the generation of high-performance energetic materials[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2015, 54: 9367-9371.
- [8] Zhang J, Shreeve J M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and its derivatives: An assembly of diverse N—O building blocks for high-performance energetic materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 4437-4445.
- [9] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. Potassium 1,1'-dinitramino-5,5'-bistetrazolate: A primary explosive with fast detonation and high initiation power[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2014, 53: 8172-8175.
- [10] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1,5-Di(nitramino)tetrazole: High sensitivity and superior explosive performance[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2015, 54: 10299-10302.
- [11] Yin P, Shreeve J M. From C-nitro to N-nitroamino: Preparation of high-performance energetic materials by introducing nitrogen-containing ions[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2015, 54: 14513-14517.
- [12] Klapötke T M, Piercey D G, Stierstorfer J. The taming of CN_7^- : The azidotetrazolate 2-oxide anion[J]. *Chem. -Eur. J.*, 2011, 17: 13068-13077.
- [13] Xiang F, Wu Q, Zhu W, et al. A comparative theoretical study of heterocycle-functionalized tetrazolate- and tetrazolate-1-oxide-based dianionic salts[J]. *Can J Chem*, 2013, 91: 1233-1242.
- [14] He C, Shreeve J M. Energetic materials with promising properties: Synthesis and characterization of 4,4'-bis(5-nitro-1,2,3-2H-triazole) derivatives[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2015, 54: 6260-6264.
- [15] Fischer D, Klapötke T M, Piercey D G, et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1N-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials[J]. *Chem. -Eur. J.*, 2013, 19: 4602-4613.
- [16] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. 5-Nitriminotetrazole 1-oxide: An exciting oxygen- and nitrogen-rich heterocycle[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2015: 4628-4632.
- [17] Thottempudi V, Gao H, Shreeve J M. Trinitromethyl-substituted 5-nitro- or 3-azo-1,2,4-triazoles: Synthesis, characterization, and energetic properties[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 6464-6471.
- [18] Klapötke T M, Mayr N, Stierstorfer J, et al. Maximum compaction of ionic organic explosives: Bis(hydroxylammonium) 5,5'-dinitromethyl-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazolate) and its derivatives[J]. *Chem. -Eur. J.*, 2014, 20(5): 1410-1417.
- [19] Li H, Zhao F-Q, Wang B-Z, et al. A new family of energetic salts based on oxy-bridged bis(dinitromethyl) furazan: Synthesis, characterization and properties[J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 21422-21429.
- [20] Haiges R, Angeles L, Christie K O. High-performing stable green replacements for ammonium perchlorate: US 0350266[P].
- [21] Schneider S, Hawkins T, Rosander M, et al. Ionic liquids as hypergolic fuels[J]. *Energy Fuels*, 2008, 22: 2871-2872.
- [22] Schneider S, Hawkins T, Rosander M, et al. Liquid azide salts and their reactions with common oxidizers IRFNA and N_2O_4 [J]. *Inorg Chem*, 2008, 47(13): 6082-6089.
- [23] Li S, Gao H, Shreeve J M. Borohydride ionic liquids and borane/ionic-liquid solutions as hypergolic fuels with superior low ignition-delay times[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2014, 53: 2969-2972.
- [24] Zhang W, Qi X, Huang S, et al. Super-base-derived hypergolic ionic fuels with remarkably improved thermal stability[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(41): 20664-20672.
- [25] Chavez D E, Bottaro J C, Petrie M, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic 1,2,3,4-tetrazine ring system[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2015, 54(44): 12973-12975.
- [26] DeHope A, Zhang M, Lorenz K T, et al. Synthesis and small-scale performance characterization of new insensitive energetic compounds [D]. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2015, LLNL-CONF-669680.

- [27] Tsyshkevsky R, Pagoria P, Zhang M, et al. Searching for low-sensitivity cast-melt high-energy-density materials: Synthesis, characterization, and decomposition kinetics of 3,4-bis(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole-2-oxide [J]. *J Phys Chem C*, 2015, 119(7): 3509–3521.
- [28] Pagoria P, Zhang M, Racoveanu A, et al. 3-(4-Amino-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-4-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-1,2,5-oxadiazole [J]. *Molbank*, 2014, 2014(2): 824–828.
- [29] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. Synthesis and characterization of diaminobisfuroxane [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2014, 2014: 5808–5811.
- [30] Liu N, Shu Y-j, Li H, et al. Synthesis, characterization and properties of heat-resistant explosive materials: Polynitroaromatic substituted difurazano[3,4-b:3',4'-e]pyrazines [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 43780–43785.
- [31] Zelenov V P, Voronin A A, Churakov A M, et al. 2-Alkyl-4-amino-5-(tert-butyl-NNO-azoxy)-2h-1,2,3-triazole 1-oxides: Synthesis and reduction [J]. *Russ Chem Bull*, 2014, 63(1): 123–129.
- [32] Voronin A A, Zelenov V P, Churakov A M, et al. Alkylation of 1-hydroxy-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-e][1,2,3,4]tetrazine 5,7-dioxide [J]. *Russ Chem Bull*, 2014, 63(2): 475–479.
- [33] Voronin A A, Zelenov V P, Churakov A M, et al. Synthesis of 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides annulated with 1,2,3-triazoles and 1,2,3-triazole 1-oxides [J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(18): 3018–3022.
- [34] Huo H, Wang B-Z, Lian P, et al. Synthesis of 6-dinitroethylene-4,5,8-trinitro-5,6,7,8-tetraerazine [J]. *Hanneng Cailiao*, 2014, 22: 274–275.
- [35] Luk'yanov O A, Pokhvisneva G V, Ternikova T V, et al. 3,4-Bis(α -nitroalkyl-ONN-azoxy)furazans and some of their derivatives [J]. *Russ Chem Bull*, 2012, 61: 360–365.
- [36] Luk'yanov O A, Pokhvisneva G V, Ternikova T V. Bis(nitro- and polynitromethyl-ONN-azoxy)azoxyfurazans and some of their derivatives [J]. *Russ Chem Bull*, 2012, 61(9): 1783–1786.
- [37] DeHope A, Pagoria P, Parrish D. New polynitro alkylamino furazans [D]. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2013, LLNL-CONF-624954.
- [38] Vo T T, Parrish D A, Shreeve J M. Tetranitroacetimidic acid: A high oxygen oxidizer and potential replacement for ammonium perchlorate [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136: 11934–11937.
- [39] Axthammer Q J, Klapötke T M, Krumm B, et al. The energetic nitrocarbamate $O_2NN(H)CO[OCH_2C(NO_2)_3]$ derived from phosgene [J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2014, 640: 76–83.
- [40] Axthammer Q J, Krumm B, Klapötke T M. Pentaerythritol-based energetic materials related to PETN [J]. *Eur J Org Chem*, 2015, 2015: 723–729.
- [41] Belanger-Chabot G, Rahm M, Haiges R, et al. Ammonia-(dinitramido) boranes: High-energy-density materials [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2015, 54: 11730–11734.
- [42] Rahm M, Bélanger-Chabot G, Haiges R, et al. Nitril cyanide, $NCNO_2$ [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2014, 53(27): 7013–7017.
- [43] Christe K O, Wilson W W, Belanger-Chabot G, et al. Synthesis and characterization of fluorodinitroamine, $FN(NO_2)_2$ [J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2015, 54: 1316–1320.

Recent Advances in Energetic Molecule Synthesis

TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: The latest advances focusing on synthesis of new energetic molecules in past two years have been reviewed from different viewing angle including molecule design, synthetic strategy, reaction pathway optimization, and performance evaluation, etc. This review sorts out the research and development trend in synthesis area of energetic materials (e.g., energetic salts and neutral energetic molecules), and points out promising research directions, including (1) typical strategies including C- or N-nitroamine, N—OH, and gem-dinitro functionalizations will be the most efficient way to synthesize nitrogen-rich energetic salts with desired energy level and sensitivity; (2) more attention should be paid to design and synthesis of high-nitrogen explosive molecules with fused ring, conjugated π structure and bridged frameworks; (3) researches on boron-based explosives have been undervalued and may become the research frontier in the near future; (4) synthetic technologies under extreme conditions such as cryogenic synthesis and supercritical synthesis should be applied to the fields of new energetic materials with improved properties.

Key words: energetic molecule; design and synthesis; energetic salts; chlorine-free oxidizers

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.01.001