

文章编号: 1006-9941(2017)10-0873-08

芳香耐热含能化合物合成研究进展

张俊林^{1,2}, 周 静¹, 毕福强¹, 霍 欢¹, 胡怀明², 王伯周¹

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 西北大学化学与材料科学学院, 陕西 西安 710127)

摘 要: 芳环体系稳定性高, 耐热含能化合物骨架多为芳环结构。根据环系不同对芳香耐热含能化合物进行分类, 对单环、并环和偶联多芳环三类含能化合物的合成及性能进行综述。在全面总结近年来单环、并环和偶联多芳环三类不同结构的芳香耐热含能化合物合成研究的基础上重点介绍了部分耐热性能突出的共轭型含能化合物的合成, 同时讨论了分子结构与热稳定性之间的构效关联, 并对芳香耐热含能化合物的研究前景进行了展望。

关键词: 合成; 共轭; 偶联; 氢键; 稳定化; 耐热

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.014

1 引言

含能化合物是实现高能毁伤和高强推进作用的能量源泉^[1-3]。在核武器、空间探测及深井爆破等领域, 含能化合物需要面对高温使用环境, 因此要求化合物必须具有较高的熔点、较低的蒸汽压和良好的耐热性能, 在经历长时间加热后依然能够可靠完成爆轰反应^[4]。芳基稳定性高, 耐热含能化合物骨架多为芳环结构, 在此基础上通过分子设计利用不同的稳定化效应可有效实现化合物耐热性能的提升。目前芳香耐热含能化合物设计采用的稳定化效应主要有两类: 一是在硝基芳环中引入氨基结构, 利用分子间及分子内的氢键作用, 提升分子晶格能与热稳定性^[5-6]; 二是利用共轭体系进行稳定, 通过离域能及 π - π 堆积作用的增强来提升化合物的热稳定性^[7]。此外, 将含能化合物转化为对应的盐类, 也能够一定程度上提升化合物的耐热性能^[8]。

为了推动耐热含能化合物研究, 以单环、并环及偶联多芳环结构进行分类, 总结了芳香耐热含能化合物的研究进展, 对不同结构耐热含能化合物的合成研究进行梳理, 重点介绍近年来部分耐热性能突出的共轭

型含能化合物的合成, 为新型耐热含能化合物的设计制备提供借鉴。

2 单环耐热含能化合物

单环体系含能化合物的共轭稳定化效应有限, 故多通过在硝基芳环中引入氨基^[9], 利用氨基与硝基间氢键作用来增强化合物的整体热稳定性。三氨基三硝基苯 (TATB) 和 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡嗪 (LLM-105) 是目前最为重要的单环耐热含能化合物。

TATB 含三组以交错方式排列的氨基和硝基, 充分利用了氢键的稳定化效应, 常温下为黄色粉状晶体, 熔点 330 °C, 爆速为 7970 m·s⁻¹。由于氢键拉近了分子间的距离, 晶体密度达到了 1.94 g·cm⁻³^[10]。TATB 早期合成方法较多^[11-12], 多利用含有易离去基团 (主要是卤素) 的芳环进行硝化, 所得产物中易离去基团在氨的亲核进攻下被取代生成 TATB。Pagoria 等^[13-14] 利用硝基芳环与氨基亲核试剂 (VNS 试剂) 直接进行 VNS 反应改进了 TATB 的合成, 实现了无卤素的 TATB 合成 (Scheme 1)。

LLM-105 是目前能量性能最为优异的单环耐热含能化合物, 密度 1.91 g·cm⁻³, 爆速 8590 m·s⁻¹, 能量水平较 TATB 高出近 15%, 加之其热分解峰温接近 350 °C, 可作为高性能耐热炸药^[15]。LLM-105 的分子中 1-氧吡嗪的结构有效的提升了分子密度及能量水平^[16], 但同时也增加了合成难度。合成 LLM-105 的方法主要分为两种, 一是首先合成 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪 (ANPZ)^[17], 之后进行氮氧化反应^[18]; 二

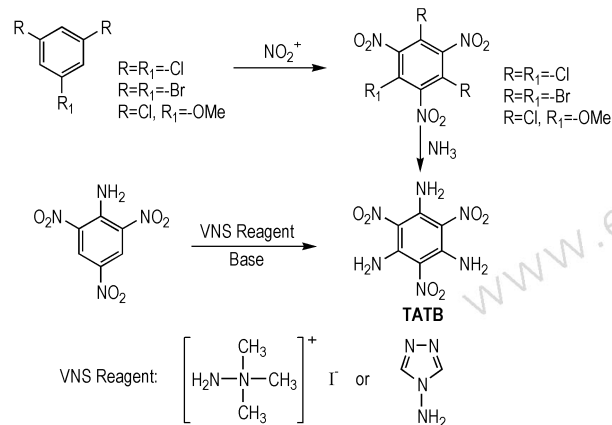
收稿日期: 2017-04-20; 修回日期: 2017-05-29

基金项目: 国家自然科学基金资助 (21503162)

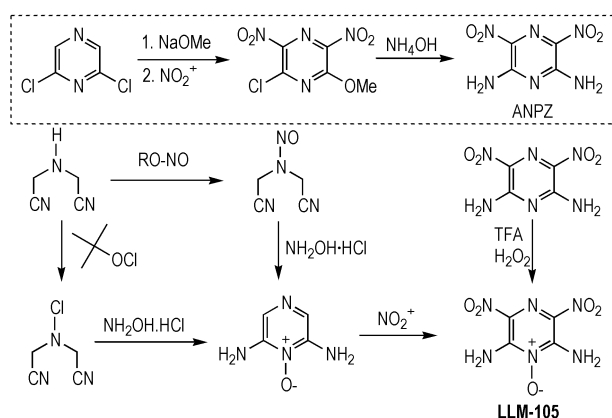
作者简介: 张俊林 (1986-), 男, 工程师, 主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: junlin-111@163.com

通信联系人: 王伯周 (1967-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail: wbz600@163.com

是直接利用缩合反应构建 1-氧吡嗪骨架。Shreeve 等^[19]报道了采用三氟乙酸与过氧化氢体系实现吡嗪骨架氮氧化的研究; Liu 等^[20]则报道了通过盐酸羟胺与双氰基的缩合环化实现 1-氧吡嗪骨架直接构建的研究 (Scheme 2)。



Scheme 1 Synthesis of TATB^[11-14]

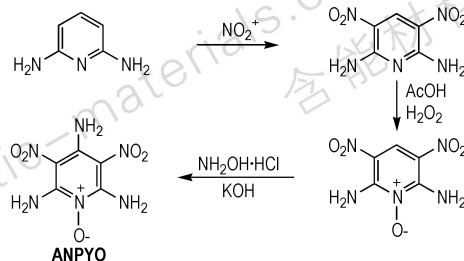


Scheme 2 Synthesis of LLM-105^[17-20]

Ritter 等^[21]通过硝化 2,6-二氨基吡啶获得 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶 (ANPY), Wilson 等^[22]利用过氧乙酸对吡啶氮原子进行氮氧化获得了类似 LLM-105 结构的单环耐热炸药 2,6-二氨基-3,5-二硝基-1-氧吡啶 (ANPYO), 其密度 $1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速 $7840 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 初始分解温度 $290 \text{ }^\circ\text{C}$, 低于 LLM-105 的能量水平。在 ANPYO 基础上, Wilson 等^[23]利用 C-胺化反应进一步制备了 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基-1-氧吡啶, 但其初始分解温度为 $252.7 \text{ }^\circ\text{C}$, 较胺化前有所下降 (Scheme 3)。

单环耐热含能化合物中氢键作用的强弱直接影响着化合物的热稳定性, 以 TATB 体系为例, 随着氨基数目的增加, 化合物中氢键强度不断增加, 热稳定性也不断提升^[2] (图 1)。对比 TATB, LLM-105、ANPYO 及其

衍生物的结构特点与性能可见, 环系骨架中杂原子及 N—O 键的引入提升了化合物的爆轰性能, 但并未显著改进化合物的耐热性能, 表明除氢键作用外, 环系骨架本身的稳定性对化合物耐热性能更具决定性影响。



Scheme 3 Synthesis of ANPYO and its derivative^[21-23]

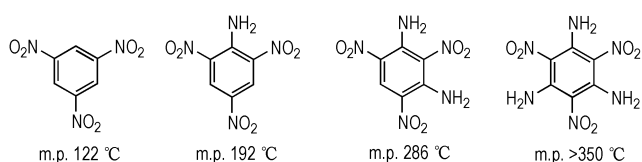


图 1 TATB 及其类似物热分解温度^[2]

Fig. 1 Thermal decomposition temperature of TATB and its analogues^[2]

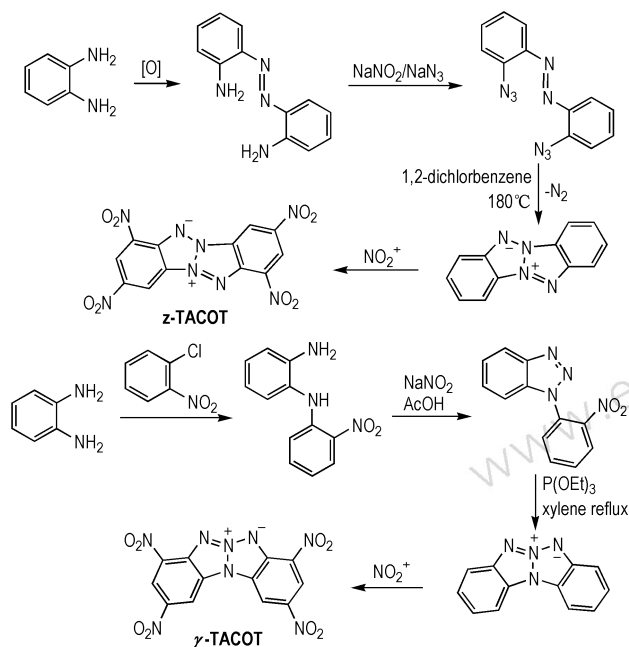
3 并环耐热含能化合物

并环体系含能化合物较单环体系共轭结构增大, 有利于利用离域能提升化合物的热稳定性。此外, 硝基并环体系中引入氨基将进一步增强分子间氢键的稳定化效应。

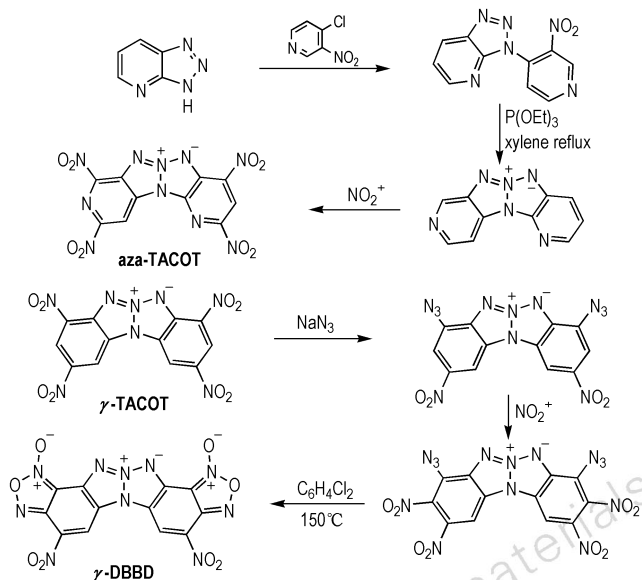
四硝基二苯并-1, 3a, 4, 6a-四氮杂戊搭烯 (TACOT) 是一类结构独特的内盐型含能化合物, 二苯并四氮杂戊搭烯骨架中四个氮原子均位于桥头位置, 组成了四环共轭的平面环系结构, 高度的芳香共轭体系赋予了分子高度的热稳定性, 其中 α -TACOT 分解温度达到 $378 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[24], γ -TACOT 分解温度达到 $400 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[25]。Hatchard 等^[26]报道了通过热环化反应完成 TACOT 并环骨架构建的研究, 反应过程中释放两分子氮气, 最终形成内盐结构 (Scheme 4)。

以 TACOT 合成为基础, Trudell 等^[27]一方面将其中苯环片段替换为吡啶片段, 另一方面则在四环基础上引入两组氧化咪唑, 扩大了共轭体系, 增强了化合物的耐热性能^[28]。但相比 TACOT, 这两类新型内盐结构的热稳定性均低于 TACOT, 其中 aza-TACOT 分解温度为 $342 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[27], 而 γ -DBBD 的分解温度则降至 $274 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[25], 原因可能在于多硝基氮杂环及多硝基苯并氧化咪唑结构片段的热稳定性均低于多硝基苯环结构

片段 (Scheme 5)。



Scheme 4 Synthesis of TACOT^[24-26]

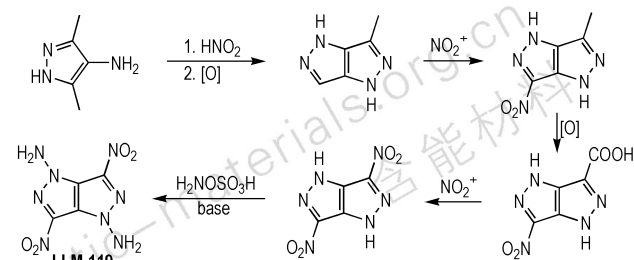


Scheme 5 Synthesis of γ -DBBD^[27]

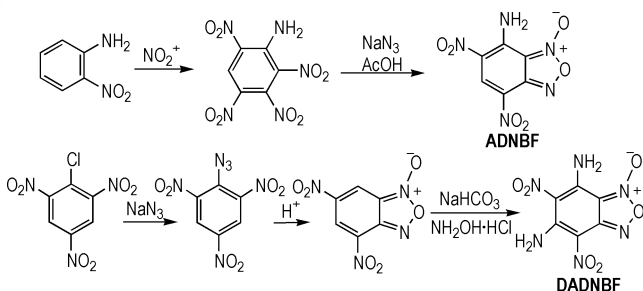
DNPP 为双吡唑并环骨架^[28], 通过吡唑氮的胺化反应可构建 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑 (LLM-119) (Scheme 6), Wang 等^[29]发现 LLM-119 的分解温度为 232 °C, 具有一定的耐热性能。

Norris 等^[30]利用 2-硝基苯胺合成 7-氨基-4,6-二硝基苯并咪唑 (ADNBF), Wang 等^[31]通过 2,4,6-三硝基氯苯合成 5,7-二氨基-4,6-二硝基苯并咪唑 (DADNBF) (Scheme 7), ADNBF 和 DADNBF 在多硝基苯环上引入氨基结构形成分子间氢键实现了较好

的热稳定性, 两化合物的热分解温度分别为 270 °C 及 292 °C^[32]。



Scheme 6 Synthesis of LLM-119^[28-29]



Scheme 7 Synthesis of ADNBF and DADNBF^[30-32]

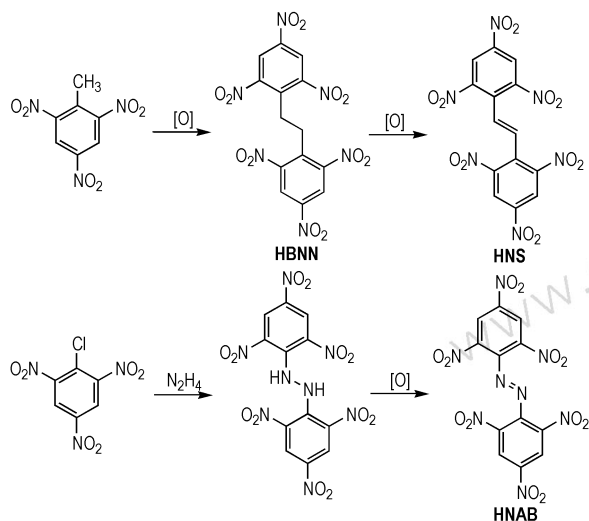
并环体系较之单环体系, 其化合物热稳定性的提升呈现两方面特点: (1) 化合物可以形成独特的内盐结构, 如 TACOT 及其衍生物, 此类有机内盐结构一方面充分发挥成盐效应对化合物热稳定性的显著提升作用, 同时避免了普通酸碱成盐法所带来的吸湿性等问题; (2) 并环化合物结构紧凑, 既通过共轭体系增大提升了热稳定性, 同时避免了骨架过于松散对化合物爆轰性能的不利影响。

4 偶联多芳环耐热含能化合物

偶联芳环体系结构多样, 通过芳基之间的偶联扩展共轭环系提升离域能, 可有效增强化合物稳定性。偶联芳环化合物研究是目前耐热含能化合物研究的主要方向, 通过不同共轭结构的结合可有效设计并获得具有高度耐热性能的化合物结构。

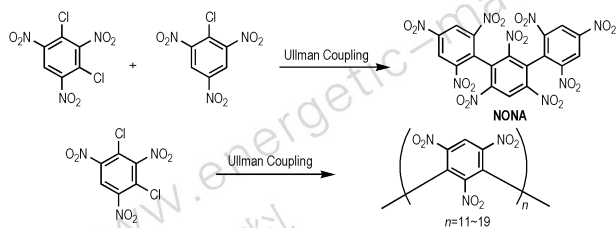
六硝基芪 (HNS) 广泛应用于航空航天及石油开采领域, 曾被制成柔性导爆索用于阿波罗计划中的月震探测^[33]。Gilbert^[34]等及 Lu^[35]等分别通过 2,2,4,4,6,6-六硝基联苯 (HBNN) 在氧气、卤素及高价金属的氧化作用下合成了 HNS, Shipp 等^[36]采用 2-(氯甲基)-1,3,5-三硝基苯直接偶联实现 HNS 的合成 (Scheme 8)。HNS 熔点 317 °C, 分子本身通过烯烃将两个苦基进行偶联形成 14 电子的共轭平面结构, 有效提升了分子的热稳定性^[37]。2,2,4,4,6,6-六硝

基偶氮苯(HNAB)以偶氮实现两组苦基的偶联,形成了与HNS相似的14电子的共轭平面结构,但其熔点仅为221 °C^[38],明显低于HNS,表明偶氮基团用于芳环链接的稳定性低于烯基团。



Scheme 8 Synthesis of HNS and HNAB^[34-38]

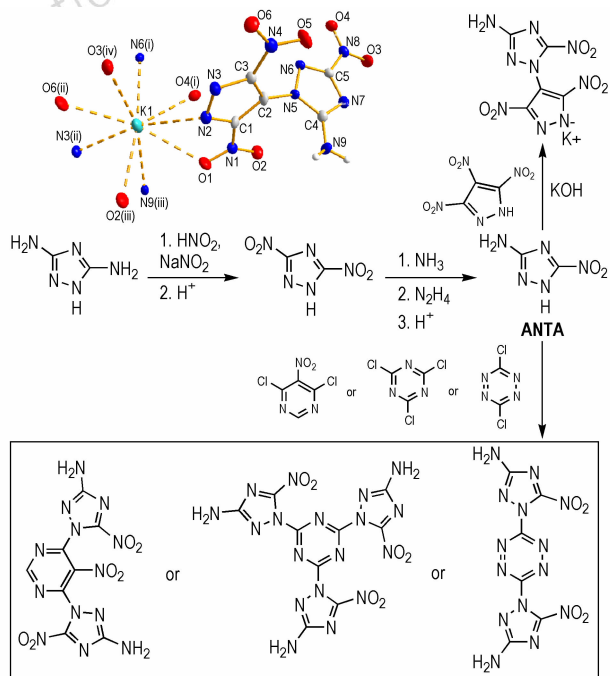
化合物在熔融状态下分解速率大大高于普通固体状态,多硝基苯直接通过单键偶联使分子量大幅增加,显著提升了化合物熔点的同时提升了化合物的热稳定性;同时,多组芳环体系直接相连所形成的共轭体系离域能大幅增加,使化合物热稳定性进一步增强。2,2',2'',4,4',4'',6,6',6''-九硝基-间三联苯(NONA)是典型的多硝基芳环直接偶联形成的耐热含能化合物,Dacons等^[39]通过Ullman偶联^[40]反应高效构建NONA,Redecker等^[41]报道了类似的环系合成应用于更大的共轭体系合成甚至聚合物的合成(Scheme 9)。NONA分子热稳定性突出,分解温度达到440 °C,表明共轭效应提升化合物耐热性能的高效性^[39]。



Scheme 9 Coupling of polynitrobenzene^[39-41]

Pagoria等^[42]以3,5-二氨基-1,2,4-三唑为原料,通过氨基氧化反应合成3,5-二硝基-1,2,4-三唑,5-硝基在肼的选择性还原作用下可生成产物3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)。ANTA熔点238 °C,具备一

定耐热性。Charrue等^[43]和Coburn等^[44]分别通过芳环亲核取代反应将ANTA与不同芳环体系进行偶联,获得了一系列多芳环耐热含能基化合物。ANTA与吡嗪偶联产物热分解温度达到330 °C,与四嗪偶联后化合物热分解温度为260 °C,与三嗪偶联后化合物热分解温度为300 °C。Zhou等^[45]利用ANTA与3,4,5-三硝基吡唑偶联并成盐,获得了新型耐热含能盐(Scheme 10)。

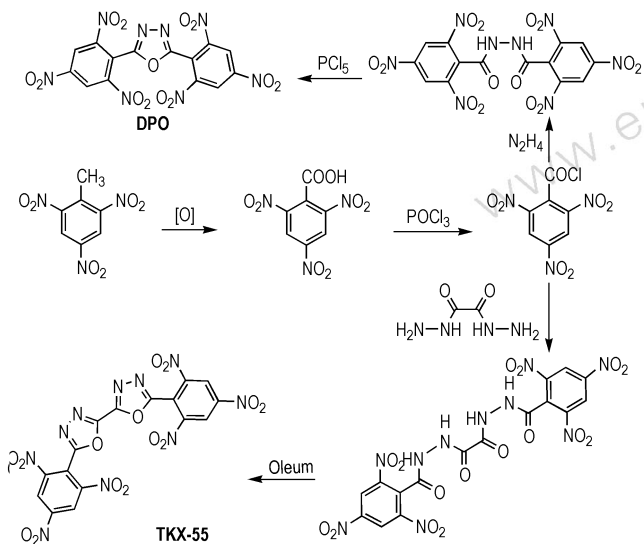


Scheme 10 Synthesis of ANTA and its derivatives^[42-45]

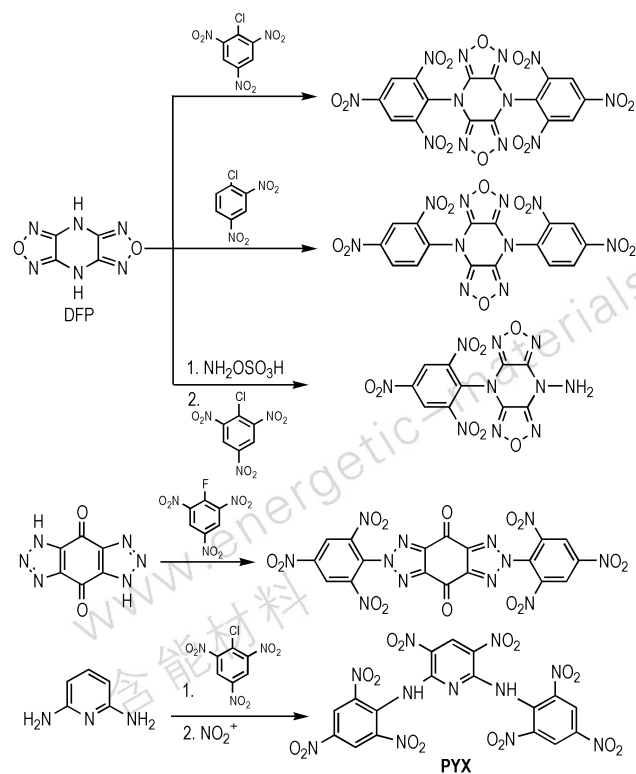
Sitzman等^[46]最早实现了噁二唑偶联的多硝基苯结构:通过噁二唑将两组多硝基苯偶联,分子通过三硝基苯甲酰氯与水合肼缩合后发生脱水环化反应构建了2,5-二硝基-1,3,4-噁二唑(DPO)。DPO热分解温度为342 °C,表明共轭作用有效提升了化合物的热稳定性。Klapötke等^[47]报道了与DPO相似结构的新型耐热含能化合物5,5'-双(2,4,6-三硝基苯基)-2,2'-双(1,3,4-噁二唑)(TKX-55),通过三硝基苯甲酰氯与草酰肼缩合后脱水环化形成两组噁二唑环系(Scheme 11)。TKX-55的共轭体系较之DPO更大,但其热分解温度为335 °C,与DPO相当,原因可能在于两组噁二唑环系直接相连在一定程度上降低了化合物的热稳定性,抵消了共轭体系提升所带来的稳定化效应。

Wang等^[48]将4H,8H-双咪唑并[3,4-b:3',4'-e]吡嗪(DFP)与苦基氯及1-氯-2,4-二硝基苯偶联,获得三类耐热含能化合物,其中与苦基氯偶联产物

热分解温度达到 415 °C,而与 1-氯-2,4-二硝基苯偶联产物分解温度有所降低,为 405 °C,与苦基氯偶联后再进行氮胺化反应所得产物热分解温度仅为 283 °C,表明该化合物中氨基较少,氢键稳定化作用较弱。Coburn 等^[49]利用三唑与苦基氯偶联获得具有高耐热性能的含能化合物 2,6-二苦基[1,2-d][4,5-d']双三唑-4,8-二酮,热分解温度达到 430 °C。Klapötke



Scheme 11 Synthesis of DPO and TKX-55^[46-47]

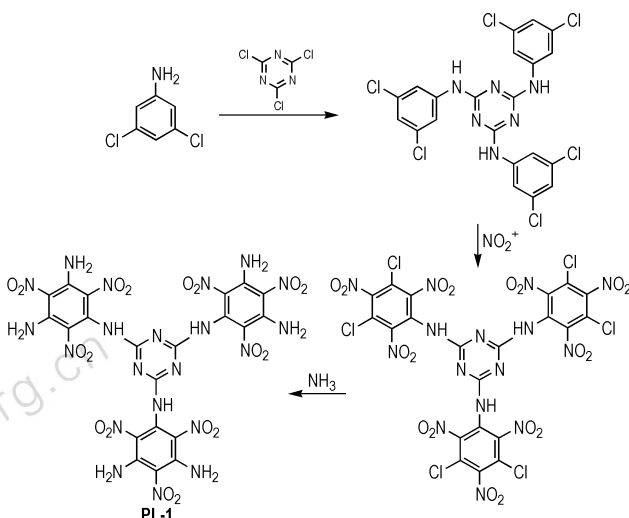


Scheme 12 Synthesis of polynitroaromatic compounds^[48-50]

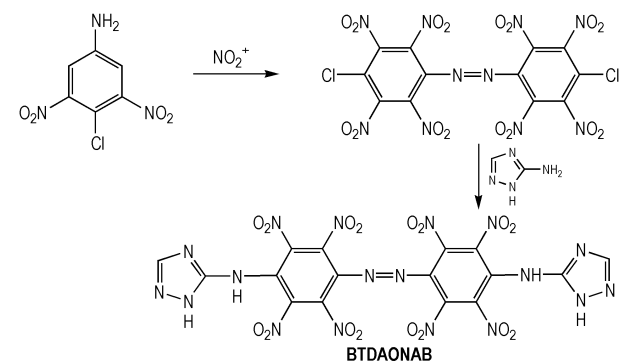
等^[50]将 2,6-二氨基吡啶与苦基氯偶联,对偶联产物进行硝化得到了具有良好耐热性能的含能化合物(2,6-双-(三硝基苯氨基)-3,5-二硝基吡啶(PYX)及其衍生盐,PYX 的热分解温度可达 460 °C(Scheme 12)。

Agrawal 等^[51]通过 3,5-二硝基苯胺与 2,4,6-三氯三嗪偶联后硝化及胺化获得了 2,4,6-三(3',5'-二氨基-2',4',6'-三硝基苯胺)-1,3,5-三嗪(PL-1)分子(Scheme 13)。分子中大量的氢键起到了较强的稳定化作用,因此较为钝感,同时具有较好的热稳定性,分解温度为 335 °C。

Agrawal 等^[52]通过 4-氯-3,5-二硝基苯胺在硝硫混酸的作用下发生一步原位的氧化及硝化反应,获得偶氮基偶联的多硝基氯苯结构,之后氯原子在氨基三唑的进攻性下被取代,获得 *N,N'*-双(1,2,4-三唑-3-基)-4,4'-二氨基-2,2',3,3',5,5',6,6'-八硝基偶氮苯(BTDAONAB),该化合物是目前已报道的耐热性能最高的含能化合物,其热分解温度达到 550 °C,分子中包含较大的共轭体系,有效地发挥了热稳定化效应(Scheme 14)。



Scheme 13 Synthesis of PL-1^[51]



Scheme 14 Synthesis of polynitroaromatic substituted DFP and PYX^[52]

5 结 论

耐热含能化合物骨架多为芳环结构, 根据环系的不同可划分为单环、并环和偶联多芳环三类体系。单芳环含能化合物合成一般对硝基芳环结构进行官能团引入, 其中通过芳环氨基化反应等实现氨基引入是最主要的模式; 并芳环含能化合物通常采用不同环化反应, 将已有的芳环体系进一步扩展, 在此过程中有利于形成独特的内盐结构; 偶联多芳环含能化合物则利用亲核取代等方式将多个芳环体系进行链接, 共轭体系的大小直接取决于偶联芳环的数目。

作为特种用途含能材料, 不断提升化合物的耐热性能始终是耐热含能化合物发展的主要方向。

(1) 单环体系的耐热含能化合物基本依靠氢键的稳定化作用来提升耐热性能, 在目前的结构设计及性能研究基础上进一步实现耐热性能大幅提升的空间较为有限。

(2) 并环体系结构紧凑, 具有比单环体系更强的共轭稳定化效应, 尤其是并环体系可以形成有机内盐结构, 利用成盐效应大幅改进化合物的热稳定性, 是芳香耐热含能化合物应着重发展的研究方向。

(3) 偶联多芳环体系对化合物耐热性能的提升主要依靠共轭体系的扩展, 其偶联单元中稳定性最差的单元通常会直接降低化合物整体的热稳定性, 如何将高度热稳定性的含能单元有效进行链接是该体系化合物设计及合成的主要研究方向。

除此之外, 大分子及聚合物分子通常热稳定性较高, 设计并发展具有类似石墨体系的大共轭含能芳环体系及发展具有强分子间作用力的立体网状含能聚合物结构, 也将是有效提升化合物热稳定性的有效研究思路。

参考文献:

- [1] Zhang Q H, Shreeve J M. Energetic ionic liquids as explosives and propellant fuels: a new journey of ionic liquid chemistry [J]. *Chemical Reviews*, 2014, 114(20): 10527–10574.
- [2] Agrawal J P, Hodgson R D. Organic chemistry of explosives [M]. John Wiley & Sons, UK, 2007.
- [3] Badgular D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials; an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(23): 289–305.
- [4] Yan Q L, Zeman S. Theoretical evaluation of sensitivity and thermal stability for high explosives based on quantum chemistry methods: A brief review [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2013, 113(8): 1049–1061.
- [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]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(14): 4778–4786.
- [6] Zhang J H, Zhang Q H, Vo T T, et al. Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(4): 1697–1704.
- [7] Agrawal J P. Past, present & future of thermally stable explosives [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9(3): 273–290.
- [8] Coburn M D, Jackson T E. Picrylamino-substituted heterocycles. III. 1,2,4-triazoles [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1968, 5(2): 199–203.
- [9] Chhaly L, Pritzkow W. 4-Nitro benzylchloride as a nucleophile in VNS reactions [J]. *Journal Für Praktische Chemie*, 1994, 336(6): 558–560.
- [10] Nandi A K. Assay of the thermally stable, insensitive, high explosive 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11(2): 3–13.
- [11] Agrawal J. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316–328.
- [12] Nandi A K, Kasar S M, Thanigaivelan U, et al. Formation of the sensitive impurity 1,3,5-triamino-2-chloro-4,6-dinitrobenzene in pilot plant TATB production [J]. *Organic Process Research & Development*, 2012, 16(12): 2036–2042.
- [13] Pagoria P F, Mitchell A R, Schmidt R D. 1,1,1-Trimethylhydrazinium iodide: a novel, highly reactive reagent for aromatic amination via vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61(9): 2934–2935.
- [14] 王友兵, 王伯周, 叶志虎, 等. VNS 法合成 TATB [J]. *含能材料*, 2011, 19(2): 142–146.
WANG You-bing, WANG Bou-zhou, YE Zhi-hu, et al. Synthesis of TATB by VNS method [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(2): 142–146.
- [15] Li J S, Huang Y G, Dong H S. Theoretical calculation and molecular design for high explosives; theoretical study on polynitropyrazines and their N-oxides [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(4): 231–235.
- [16] He W D, Zhou G, Wong N B, et al. Intramolecular H-bonds in LLM-105 and its derivatives: a DFT study [J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2005, 723(1–3): 217–222.
- [17] Philbin S P, Millar R W, Coombes R G. Preparation of 2,5-diamino-3,6-dinitropyrazine (ANPZ-I): a novel candidate high energy insensitive explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25(6): 302–306.
- [18] Zuckerman N B, Shusteff M, Pagoria P F, et al. Microreactor flow synthesis of the secondary high explosive 2,6-diamino-3,5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105) [J]. *Journal of Flow Chemistry*, 2015, 5(3): 178–182.
- [19] Wei H, Gao H X, Shreeve J M. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(51): 16943–16952.
- [20] Jing S M, Liu Y C, Liu D C, et al. Research on a new synthesis of LLM-105 using N-nitroso-bis(cyanomethyl) amine, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13(1): 21–32.

- [21] Ritter H, Licht H H. Synthesis and reactions of dinitrated amino and diaminopyridines[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32(2): 585-590.
- [22] Hollins R A, Merwin L H, Nissan R A, et al. Aminonitropyridines and their *N*-oxides [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1996, 3(3): 895-904.
- [23] Hollins R A, Merwin L H, Nissan R A, et al. Aminonitroheterocyclic *N*-oxides-a new class of insensitive energetic materials [J]. *Materials Research Society Symposium Proceeding*, 1996, 418: 31.
- [24] Nair U R, Gore G M, Sivabalan R, et al. Preparation and thermal studies on tetranitrodibenzo tetraazapentalene (TACOT): A thermally stable high explosive [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2007, 143(1-2): 500-505.
- [25] Subramanian G, Eck G, Boyer J H, et al. Synthesis of benzotriazolo[1,2-*a*]benzotriazole derivatives as new high density, insensitive energetic materials [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1996, 61(17): 5801-5803.
- [26] Carboni R A, Kauer J C, Hatchard W R, et al. Aromatic azapentalenes. II. reactions of monobenzo- and dibenzo-1,3*a*,4,6-tetraazapentalenes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1967, 89(11): 2626-2633.
- [27] Balachari D, Trudell M L. Synthesis of new dipyridotetraazapentalenes [J]. *Tetrahedron Letters*, 1997, 38(50): 8607-8610.
- [28] Li Y N, Shu Y J, Wang B Z, 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.
- [29] 李亚南, 唐婷, 廉鹏, 等. 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-]并吡唑的合成、热性能及量子化学研究 [J]. *有机化学*, 2012, 32(3): 580-588.
- LI YAN-nan, TANG Ting, LIAN Peng, et al. Synthesis, thermal performance and quantum chemistry study on 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-*c*]pyrazole [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(3): 580-588.
- [30] Norris W P. US 000476 [P], 1988.
- [31] 王伯周, 霍欢, 李吉祯, 等. 4,6-二硝基-5,7-二氨基苯并氧化呋咱(CL-14)的合成与表征 [J]. *有机化学*, 2011, 31(1): 132-135.
- WANG Bo-zhou, HUO Huan, LI Ji-zhen, et al. Synthesis and characterization of 4,6-dinitro-5,7-diamino benzenefuroxan (CL-14) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 31(1): 132-135.
- [32] 董岩. 多氨基多硝基苯并氧化呋咱及其金属配合物的合成与性能研究 [D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
- DONG Yan. Research on synthesis and performance of polyamino and poly nitro benzofuroxan and their metal complex [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.
- [33] Nair U R, Asthana S N, Rao A S, et al. Advances in high energy materials [J]. *Defence Science Journal*, 2010, 60(2): 137-151.
- [34] Gilbert E E. The preparation of hexanitrostilbene from hexanitrobibenzyl [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1980, 5(6): 168-172.
- [35] Lu T T, Yao K, Mao Y, et al. A novel and efficient synthesis of hexanitrostilbene by *N*-hydroxyphthalimide/FeCl₂-catalyzed aerobic dehydrogenation of hexanitrobibenzyl [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2013, 31(3): 217-223.
- [36] Sollott G P. Conversion of 2,4,6-trinitrobenzyl chloride to 2,2',4,4',6,6'-hexanitrostilbene by nitrogen bases [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1982, 47(12): 2471-2474.
- [37] Rieckmann T, Völker S, Lichtblau L, et al. Investigation on the thermal stability of hexanitrostilbene by thermal analysis and multivariate regression [J]. *Chemical Engineering Science*, 2001, 56(4): 1327-1335.
- [38] 张静, 王娟, 徐海凤, 等. HNAB 的制备及其热分解动力学 [J]. *含能材料*, 2013, 21(1): 7-11.
- ZHANG Jing, WANG Juan, XU Hai-feng. Synthesis and thermal decomposition kinetics of hexanitroazobenzene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 7-11.
- [39] Dacons J C. Nonanitro terphenyl: US, US 3755471 [P], 1973.
- [40] Hassan J, Sévignon M, Gozzi C, et al. Aryl-aryl bond formation one Century after the discovery of the Ullmann reaction [J]. *Chemical Reviews*, 2002, 102(5): 1359-1470.
- [41] Hagel R, Redecker K H. Polynitropolyphenylene, a high-temperature resistant, non-crystalline explosive [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1987, 12(6): 196-201.
- [42] Simpson R L, Pagoria P F, Mitchell A R, et al. Synthesis, properties and performance of the high explosive ANTA [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1994, 19(4): 174-179.
- [43] Charrue P, Laval F, Wartenberg C. Conception, synthèse et caractérisation d'un nouvel explosif insensible et énergétique: Le DANTNP [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 23-26.
- [44] Coburn M D, Hiskey M A, Lee K Y, et al. An improved synthesis of 5-amino-3-nitro-1*H*-1,2,4-triazole (ANTA), a useful intermediate for the preparation of insensitive high explosives [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991, 9(5): 415-428.
- [45] Li C, Zhang M, Chen Q, et al. Three-dimensional metal-organic framework as super heat-resistant explosive: potassium 4-(5-amino-3-nitro-1*H*-1,2,4-triazol-1-yl)-3,5-dinitropyrazole [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(7): 1490-1493.
- [46] Sitzman M E. 2,5-Dipicryl-1,3,4-oxadiazole: a shock-sensitive explosive with high thermal stability (thermally-stable substitute for petn) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1988, 6(1-2): 129-144.
- [47] Klapötke T M, Witkowski T G. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): Thermally stable explosive with outstanding properties [J]. *Chem Plus Chem*, 2016, 81(4): 357-360.
- [48] 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 Advances*, 2015, 5(54): 43780-43785.
- [49] Berlin J K, Coburn M D. Picryl derivatives of benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bistriazole and benzo[1,2-*d*:4,5-*d'*]bistriazole-4,8-dione [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1975, 12(2): 235-237.
- [50] Klapötke T M, Stierstorfer J, Weyrauther M, et al. Synthesis and investigation of 2,6-bis(picrylamino)-3,5-dinitro-pyridine (PYX) and its salts [J]. *Chemistry*, 2016, 22(25): 8619.
- [51] Agrawal J P, Bapat V K, Mehilal, et al. Synthesis and characterization of 2,4,6-tris(3',5'-diamino-2',4',6'-trinitrophenylamino)-1,3,5-triazine (PL-1): a new thermally stable insensitive high explosive [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2000, 18(4): 299-309.
- [52] Agrawal, J P, Sikder A K, Sikder N. *N,N'*-bis(1,2,4-triazol-3-yl)-4,4'-diamino-2,2',3,3',5,5',6,6'-octanitroazobenzene (BTDAONAB): a new thermally stable insensitive high explosive [J]. *Indian Journal of Engineering and Materials Sciences*, 2004, 11(6): 516.

Progress on Synthesis of Heat-resistant Aromatic Energetic Compounds

ZHANG Jun-lin¹, ZHOU Jing¹, BI Fu-qiang¹, HUO Huan¹, HU Huai-ming², WANG Bo-zhou¹

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. College of Chemistry & Materials Science, Northwest University, Xi'an 710127, China)

Abstract: Aromatic structures exhibit high stabilities and most of the heat-resistant energetic compounds are constructed with aromatic moieties. Based on the differences in the ring skeleton, the aromatic heat-resistant energetic compounds were divided into single, fused and coupling aromatic ring systems, and their synthesis and performance were reviewed. On the basis of overall summary for the research progress in the synthesis of heat-resistant aromatic energetic compounds with single, fused and polycyclic structures, the synthesis of some conjugate energetic compounds with good heat resistance were emphatically introduced. Structure activity relationship between molecular structure and thermostability were also discussed. The outlook of prospect on the aromatic heat-resistant energetic compounds were also carried out.

Key words: synthesis; conjugated; coupling; hydrogen bond; stabilization; heat-resistant

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.10.014



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部