

文章编号:1006-9941(2018)11-0983-08

富氮稠环含能化合物:平衡能量与稳定性的新一代含能材料

张计传,王振元,王滨燊,梁一红,潘光兴,张嘉恒

(哈尔滨工业大学(深圳),广东 深圳 518005)

摘要: 富氮稠环含能材料是指在富氮稠环化合物骨架上引入硝基和其他含能基团的含能化合物,由于该类化合物在拥有高爆轰性能的同时,兼具相对较低的机械感度和较高的热分解温度,近年来受到国内外含能材料学者的广泛研究和报道。研究显示,得益于富氮稠环骨架 π 电子的离域共振,稠环骨架结构的稳定性显著提高,从而使得富氮稠环含能化合物很好的平衡了含能材料能量与稳定性之间这一自然对立的矛盾,如 4-氨基-3,7-二硝基三唑并-[5,1-c][1,2,4]三嗪 4-氧(DPX-27),其爆速、爆压分别为 $8.97 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 35.4 GPa ,爆轰性能与 RDX 相当,撞击感度和摩擦感度分别为 10 J 和 258 N ,明显低于 RDX;1,2,9,10-四硝基二并吡唑[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]四嗪(TNDPT)的爆速和爆压分别高达 $9.63 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 44.0 GPa ,与 CL-20 相当,机械感度(撞击感度: 10 J ;摩擦感度: 240 N)却显著低于 CL-20。可以看出,富氮稠环含能化合物作为新一代兼具高爆轰性能与良好稳定性的含能材料,正展现出巨大的研究价值和应用潜力。本文简要梳理了近年来发展的经典富氮稠环含能化合物的合成、含能性能、稳定性以及对富氮稠环含能化合物未来发展的展望,从而为从事富氮稠环含能材料研究工作者提供参考。

关键词: 富氮;稠环;含能;稳定性;高性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018210

1 引言

含能材料是指包括炸药、推进剂和烟火剂等一系列蕴含大量可控释放化学能的物质^[1-4],它在国民经济发展和国防工业中有着不可替代的作用。纵观含能材料的发展历程,可大致分为以下三个重要的阶段:(1)公元 9 世纪,中国于唐朝时期发明了黑火药,自此,人类进入黑火药时期;(2)1867 年,瑞典化学家诺贝尔于发明了现代炸药,至此,人类迈入现代炸药时代;(3)现阶段,含能材料研究者不断优化含能化合物分子结构,以追求含能材料在稳定性和能量两方面都有显著提升^[5-6]。然而,尽管含能材料在国防军事和国民经济领域的应用已有近 200 余年的历史,但其发展和迭代

速度仍旧较慢^[7]。这主要是因为含能化合物分子内部,存在着能量-稳定性这一自然对立的矛盾。因此,如何较好的平衡高能量(高爆速、高爆压)和高稳定性(热分解温度高、机械感度低),对于含能材料研究者是一个巨大的挑战^[8-9]。

相对于传统含能化合物,富氮杂环含能化合物(唑类、嗪类含能化合物)因其生成热和氮含量较高,爆轰性能优异,以及分解产物主要是对环境无污染的氮气,近 20 年来受到国内外含能材料研究者的广泛关注和报道^[10-11]。作为富氮杂环含能化合物的一类——富氮稠环含能化合物,与单环、联环类富氮杂环化合物相比,在结构上,富氮稠环化合物拥有更多数量的 $\text{N}=\text{N}$, $\text{N}-\text{N}$, $\text{C}-\text{N}$, $\text{N}-\text{O}$ 等化学键和更高的环张力,使得富氮稠环含能化合物相对于单环、联环等杂环化合物,其拥有更高的生成焓,密度和爆轰性能^[12-16]。与此同时,富氮稠环结构的共平面特性,使得 π 电子更易在此类大平面稠环内离域共振以及更容易在稠环之间产生 $\pi-\pi$ 堆积,因此,富氮稠环这类含能化合物又表现出较低的机械感度和较高的热稳定性^[17]。富氮稠环含能化合物作为杂环化合物的新兴代表,正成为国内外含能材料研究者关注和研究的重点,过去一段时

收稿日期: 2018-07-29; 修回日期: 2018-09-11

网络出版日期: 2018-09-28

基金项目: 国家自然科学基金青年基金(21703218); 深圳市基础研究学科布局资助(JCYJ20151013162733704)

作者简介: 张计传(1987-),男,博士后,主要从事含能材料研究。
e-mail: zhangjichuan@hit.edu.cn通信联系人: 张嘉恒(1986-),男,教授,主要从事含能材料研究。
e-mail: zhangjiaheng@hit.edu.cn

引用本文: 张计传,王振元,王滨燊,等. 富氮稠环含能化合物:平衡能量与稳定性的新一代含能材料[J]. 含能材料,2018,26(11):983-990.

ZHANG Ji-chuan, WANG Zhen-yuan, WANG Bin-shen, et al. Fused-ring Nitrogen-rich Heterocycles as Energetic Materials: Maintaining A Fine Balance Between Performance and Stability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11):983-990.

间以来,大量富氮稠环化合物被设计、合成出来(图1),其中包括一些经典富氮稠环含能化合物,例如,2016年,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 Parrish 等^[18]报道了4-氨基-3,7-二硝基三唑并-[5,1-c][1,2,4]三嗪4-氧化物(5),其爆速、爆压分别为 $8.97 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 35.4 GPa ,撞击感度和摩擦感度仅分别为 10 J 和 258 N ,综合性能优于黑索今(RDX)。2017年,美国爱达荷大学 Shreeve 课题组^[19]报道了1,2,9,10-四硝基二并吡唑[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]四嗪(TNDPT),其爆速和爆压更是分别高达 $9.63 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 44.0 GPa ,撞击感度和摩擦感度仅分别为 10 J 和 240 N 。在爆轰性能与CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷)的情况下,其机械感度远低于CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷)。可以看出,富氮稠环含能化合物作为新一代兼具高性能与良好稳定性的含能材料,正展现出巨大的研究价值和应用潜力。本文简要阐述近年来发展的富氮稠环含能化合物的合成、含能性能、稳定性,并对富氮稠环含能化合物作进一步的展望,从而为含能材料研究人员提供参考和借鉴意义。

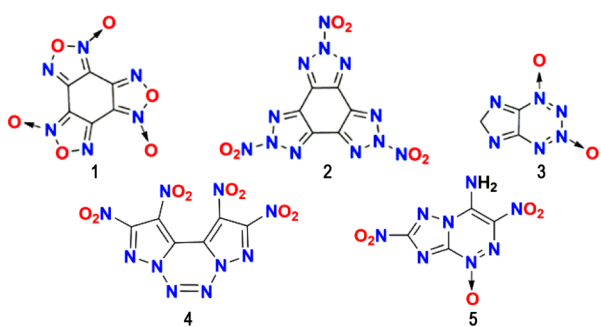


图1 几种经典稠环含能化合物:三氧化呔唑并苯(1);三硝基三唑并苯(2);呔唑-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化氮(3);1,2,9,10-四硝基二并吡唑[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]四嗪(4);4-氨基-3,7-二硝基三唑并-[5,1-c][1,2,4]三嗪4-氧化物(5)

Fig. 1 Fused-ring nitrogen-rich energetic compounds: trinitrotris(triazolo)benzene(1), furazano-1,2,3,4-tetrazine-1,3-dioxide(2), 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]-pyrazole(3), 1,2,9,10-tetranitrodipyrzolo[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]tetrazine(4), 4-amino-3,7-dinitrotriazolo-[5,1-c][1,2,4]triazine 4-oxide(5)

2 含N—O键类富氮稠环化合物

含能化合物的能量来源主要是通过含能化合物骨架上引入含能基团来实现,常见的含能基团为 NO_2 , N_3 , N—O , NHNO_2 等,其中, N—O 键的引入是提高含能化合物能量、密度及氧平衡最直接的方法^[20-21]。随着富氮稠环含能化合物受到的关注和报道

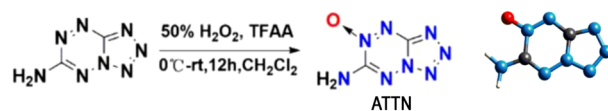
不断增多,在富氮稠环含能化合物上引入 N—O 键也受到越来越多的研究。

2014年,美国爱达荷大学 Shreeve 课题组^[22]以3,5-二氨基呔唑为原料,经过多步反应得到氮氧化前体5,6-二氨基呔唑-[3,4-b]并吡嗪,比较有意思的是,该化合物在三氟乙酸酐和硝酸的作用下,只需一步反应就可完成稠环关环和氮氧化,得到产物为1,2,3-三唑(4,5-e)呔唑(3,4-b)吡嗪-6-氮氧化(TFPO)(Scheme 1),由于 N—O 键与稠环共轭形成大 π 体系,使得该化合物感度较低(撞击感度: 32 J),而热分解温度高达 $281 \text{ }^\circ\text{C}$,爆速和爆压分别为 $8.5 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 32.4 GPa 。较低的感受度和较高的热分解温度,使得该化合物具有较大的应用潜力。



Scheme 1 Synthetic route of TFPO

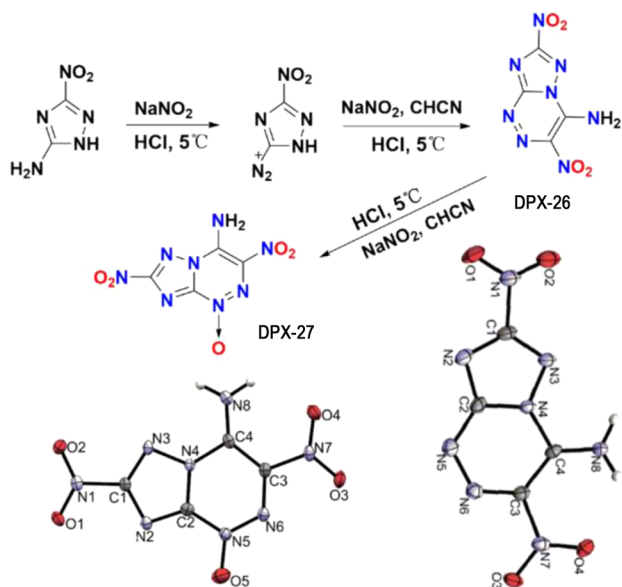
2015年,美国爱达荷大学 shreeve 课题组^[23]采用3-氨基-6-叠氮-1,2,4,5-四嗪的同分异构体6-氨基-四唑并[1,5-b]-1,2,4,5-四嗪,与三氟乙酸酐、双氧水在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下得到其氮氧化产物6-氨基-四唑并[1,5-b]-1,2,4,5-四嗪-7-氮氧(ATTN)(Scheme 2),该化合物的氮含量高达 72.7% ,分解温度为 $185 \text{ }^\circ\text{C}$,其生成热高达 $631.4 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,其密度 $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 相对于氮氧化前体 $1.68 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 有显著提升,与此同时,该化合物的爆轰性能(爆速为 $9.3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 36.4 GPa)优于RDX,与奥克托今(HMX)相当,撞击感度与摩擦感度与RDX相当。简单的合成步骤,优异的爆轰性能,使得该化合物在替代RDX方面,表现出了可期待的前景。



Scheme 2 Synthetic routes of ATTN

2016年,美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 Parrish 等^[18]利用3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑与亚硝酸钠、硝基乙腈先后经过重氮化、缩合和环化反应,最终得到3,7-二硝基-[1,2,4]三唑[5,1-c][1,2,4]三嗪-4-胺(DPX-26),该化合物的密度为 $1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,生成热高达 $387 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,爆速和爆压分别为 $8.7 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 32 GPa ,与RDX爆轰性能相当,然而其IS仅为 29 J ,FS

大于 360 N,属于钝感含能材料,其安全性能远远高于具有同等爆轰性能的 RDX。将 DPX-26 进一步与次氟酸反应,得到氮氧化产物 4-氨基-1,7-二硝基三唑-[5,1-c][1,2,4]三嗪-4-氧化物(DPX-27)(Scheme 3),N—O 键的引入尽管使得 DPX-27 的生成热($378 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)相对 DPX-26 略微降低,由于引入的氮氧键能显著增加化合物的密度,使得 DPX-27 的密度达到 $1.904 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,明显高于 DPX-26 的 $1.860 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。密度的提升,使得 DPX-27 的爆速和爆压更是高达 $8.97 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 35.4 GPa ,高于 RDX,与 HMX 接近,撞击和摩擦感度分别为 10 J 和 258 N,明显高于 HMX。理想的机械感度,优异的爆轰性能,使得 DPX-26 和 DPX-27 均展现出巨大的应用前景。



Scheme 3 Synthetic routes of DPX-26 and DPX-27

在众多含 N—O 键含能基团的富氮稠环化合物中,作为一种经典的 N—O 键修饰的富氮稠环含能化合物,[1,2,3,4]-四并噁[5,6-e]-[1,2,3,4]四嗪-1,3,6,8-四氮氧(TTTO)(Scheme 4)因其对称的结构、优异的理论密度($1.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)以及优异的计算爆轰性能(爆速和爆压分别高达 $9.71 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 43.2 GPa),从 1999 年俄罗斯科学家^[24-26]提出其结构式后,关于它的合成一直备受关注。最终,该化合物于 2016 年被俄罗斯科学家成功合成出来。研究人员从 2,2-联(叔丁基-NNO-氧化偶氮)乙腈出发,通过在生成的偶氮氧离子和叔丁基-NNO 偶氮氧化基团分子内偶联的基础上连续关环,经过长达 10 步的反应,最终得到目标化合物。TTTO 实测的机械感度适中,分解温度为 $186 \text{ }^\circ\text{C}$,通过共晶能够解决其容易吸湿的问

题,有望得以应用。

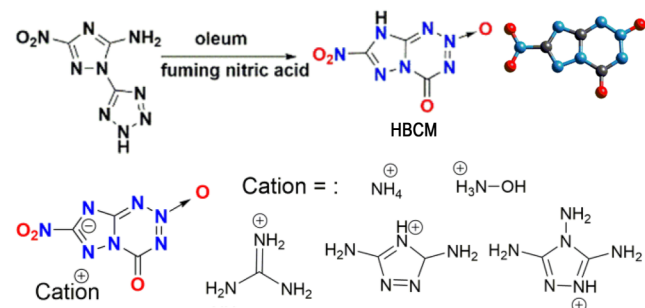


Scheme 4 Synthetic route of TTTO

3 富氮稠环含能离子盐和稠环共晶化合物

不同于单一组分的中性含能分子,含能离子盐和共晶化合物属于双组分化合物,此种组分化合物不仅拥有他们各自单体的性质,同时,又因为新组分(平衡离子和另一共晶组分)的引入,使得含能离子盐和共晶化合物拥有新的特性。新组分的引入,往往使得离子盐和共晶结构中产生新的诸如平面堆积、共轭效应等堆积排列方式和相互作用,从而导致新特性的产生。

对于稠环含能离子盐,由于稠环离子一般为多环共平面结构,且其环面积较单环和联环面积大,因此,更易产生平面 π - π 堆积和共轭等效应,从而导致稠环含能离子盐的稳定性往往优于其对应的中性化合物分子。2015 年,北京理工大学周智明课题组^[27]以 3-硝基-1-(2-氢-四唑)-1-氢-1,2,4-三唑-5-氨基为原料,在发烟硫酸和发烟硝酸混酸条件下,一步反应得到氮氧化稠环化合物 7-硝基-4-氧-4,8-二羟基(1,2,4)三唑(5,1-d)(1,2,3,5)四嗪-2-氮氧化(HBCM)(Scheme 5),尽管中性 HBCM 化合物具有吸湿性,然



Scheme 5 Synthetic routes of HBCM and its derived salts

而,以它为阴离子的含能离子盐在解决吸湿性问题的同时展现出了较为优异的爆轰性能和稳定性,其所构成的多数含能离子盐热分解温度均在 230 °C 以上,对撞击,摩擦和静电均钝感,密度为 1.77~1.97 g·cm⁻³。尤其是羟铵盐的撞击感度大于 40 J,属于钝感含能材料,爆速和爆压分别达 9.07 km·s⁻¹ 和 39.5 GPa,达到了高能量密度化合物的标准。

2015 年,德国慕尼黑大学 Klaöpcke 课题组^[28-29]以碳酸胍为原料,经 2 步合成,得到多氨基稠环化合物 3,6,7-三氨基-7H-[1,2,4]三唑[4,3-b][1,2,4]三唑(TATOT),该化合物爆速高达 8.5 km·s⁻¹,撞击和摩擦均分别大于 40 J 和 360 N,属于钝感含能材料。该化

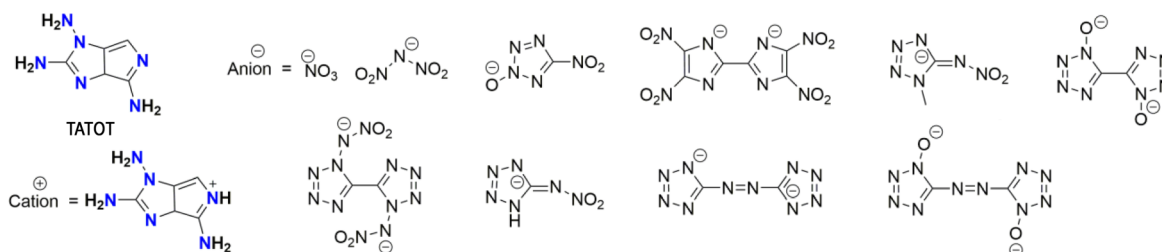


图 2 TATOT 及其盐的结构

Fig.2 Chemical structure of TATOT and its derived salts

鉴于 TATOT 自身优势,以及所成多数盐具有的优异的爆轰性能。2017 年美国 shreeve 课题组^[30]将该稠环阳离子与二硝基(3-(硝仿基)-1H-1,2,4-三唑所成盐(图 3),所得离子盐密度高达 1.90 g·cm⁻³,该含能离子盐的爆速和爆压分别为 9.0 km·s⁻¹,36.6 GPa,撞击和摩擦感度分别为 20 J 和 240 N,其感度相对于阴离子所对应中性化合物有显著的提升。对此,作者采用分子间相互作用模拟软件 NCI 进行解释,理论计算表明,这种带氨基基团的稠环阳离子能够使得晶体以面对面的方式堆积,使得在面面之间能够产生很大区域的 π - π 堆积效应,使得阴阳离子相互作用更加紧密,从而提高化合物的堆积密度,热分解温度并显著降低其机械感度。

2017 年,美国爱达荷大学 Shreeve 课题组研究人员^[31]以盐酸胍为原料,经 4 步反应得到 3,7-二氨基-7H-(1,2,4)三唑(4,3-b)(1,2,4)三唑(DATT)(Scheme 6),该化合物作为氨基稠环阳离子,可以与众多高能量密度硝铵咪唑阴离子成盐。新生成的富氮稠环离子盐在感度和热稳定性上相对于硝铵咪唑中性化合物,都有明显的提升。比如,3,4-二(硝铵)咪唑的分解温度小于 100 °C,其撞击感度也仅为 1 J,与 DATT 稠环阳离子成盐后,其分解温度提高到 167 °C,撞击

感度值也提高到 8 J^[32]。由以上可知,稠环共平面结构和紧密堆积,是导致该类化合物均具有较为优异的稳定性的主要原因,这种规律对于 1,3,5-三嗪稠环衍生物同样适用。2017 合物阳离子与硝酸根离子成盐(图 2),其分解温度高达 280 °C,尽管其爆速高达 9.0 km·s⁻¹,但其撞击感度和摩擦感度分别为 40 J 和 360 N,属于钝感含能材料,是少数具有高爆轰性能硝酸根含能材料。根据化合物费氏弧菌毒性测试标准(Vibrio fischeri NRRL-B-11177),该稠环阳离子对应的中性化合物的最大半有效浓度高达 4.83 g·L⁻¹,其硝酸盐最大半有效浓度(EC50)值是 3.36 g·L⁻¹,二者均远远高于 RDX 的 0.22 g·L⁻¹。(当化合物最大半有效浓度高于 1.0 g·L⁻¹,则认为该化合物无毒)。此外,该阳离子与其他高能量密度、敏感型含能阴离子成多数含能离子盐,在拥有高爆轰性能的同时,均具有相对较低的感度。

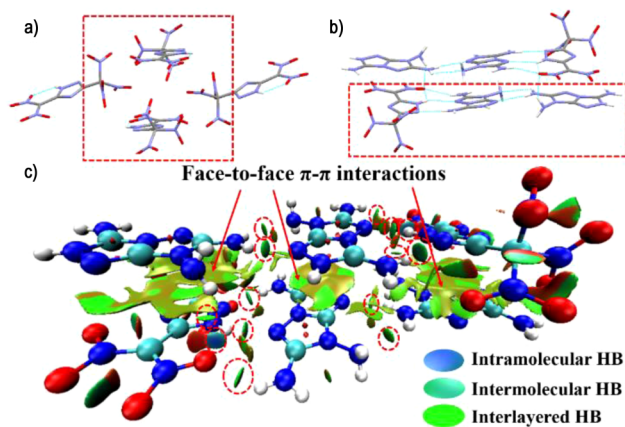
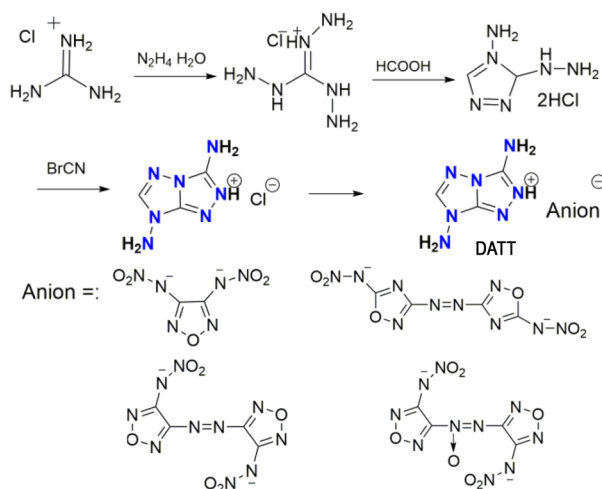


图 3 由二硝基(3-(硝仿基)-1H-1,2,4-三唑硝基组成的笼型结构(a);二硝基(3-(硝仿基)-1H-1,2,4-三唑与阳离子面对面排列堆积(b);TATOT 离子盐的面对面 π - π 堆积 NCI 模拟示意图(c)^[30]

Fig.3 View of the nitro cage comprised of two trinitromethyl groups and two anions (a); view of face-to-face π - π arrangement unit (b); NCI plot of TATOT for the face-to-face π - π arrangement unit (c)^[30]

感度值也提高到 8 J^[32]。

由以上可知,稠环共平面结构和紧密堆积,是导致该类化合物均具有较为优异的稳定性的主要原因,这种规律对于 1,3,5-三嗪稠环衍生物同样适用。2017



Scheme 6 Synthetic routes of DATT and corresponding structure of anions

年,哈尔滨工业大学(深圳)张嘉恒教授同美国爱达荷大学 shreeve 教授合作,共同报道了 2,3,5,6-四硝基-4*H*,9*H*-并吡唑[1,5-*a*:5',1'-*d*][1,3,5]三嗪(TNDPTA)及其含能离子盐^[33],其中该中性化合物及其羟铵盐作为典型的高能量低感度含能材料,它们的密度分别达到 $1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,分解温度分别为 $261 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $221 \text{ }^\circ\text{C}$,其他阳离子复配含能盐分解温度均大于 $207 \text{ }^\circ\text{C}$,机械感度处于可接受的范围。该中性化合物及其羟铵盐爆速分别为 $8.97 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $8.89 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$,撞击和摩擦感度分别为 15 J , 240 N 和 35 J , 360 N 。可以看出,此二者含能材料无论是爆轰性能还是机械感度均优于 RDX。此外,借助 ICSS 模拟软件发现,离域的电子云覆盖了整个三环体系(图 4),从而使得该系列化合物在拥有优异爆轰性能的同时,保持较高的分解温度和较低的机械感度。

在富氮稠环含能化合物骨架上引入含能基团,以及利用富氮稠环结构与其他离子成盐反应,是目前研究富氮稠环含能材料两个最常规的方法。而采用共晶的方法研究富氮稠环含能化合物的报道相对较少。2015 年,美国爱达荷大学 shreeve 课题组^[34]首次将富

氮稠环含能化合物引入到共晶化合物中,分别得到 DDNP 与 3-氨基-1,2,4-三唑、4-氨基-1,2,4-三唑共晶化合物(Scheme 7)。尽管 3-氨基-1,2,4-三唑和 4-氨基-1,2,4-三唑显示弱碱性。由于共晶的作用, DNPP 的酸性中和氨基三唑部分碱性,正如我们期待的那样,该系列共晶分子内部排列方式为面对面 π - π 堆积排布,使得该系列共晶化合物撞击感度和摩擦感度均大于 40 J 和 360 N ,属于钝感含能材料。于此同时,其爆轰性能均与 TATB(三氨基三硝基苯)相当,简单的合成步骤,钝感特性,使得该系列稠环共晶化合物在替代 TATB 方面表现出较好的前景。

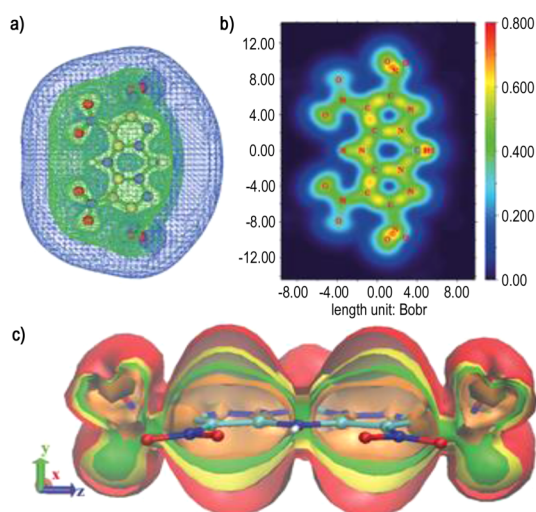
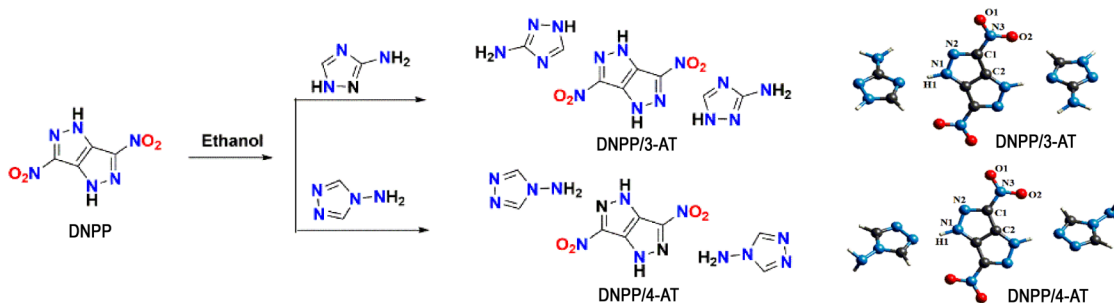


图 4 TNDPTA 的 ICSS_YY 模拟图(a);TNDPTA 的离域电子图构型(b);TNDPTA 的等势图切面(c)^[33]

Fig.4 The ICSS_YY map of TNDPTA (a); pathway of electron delocalization (b); clipping plane for multiple iso-chemical shielding surfaces(c)^[33]

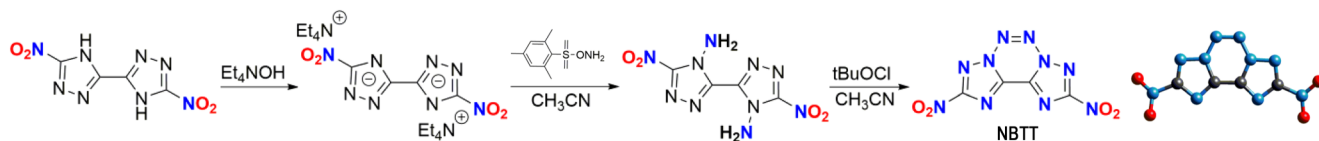
4 稠环四嗪类含能化合物

富氮稠环四嗪类含能化合物作为富氮稠环化合物的一种,由于其氮含量高于其他稠环含能化合物,使得其生成热,能量密度显著高于上述三种常规稠环含能



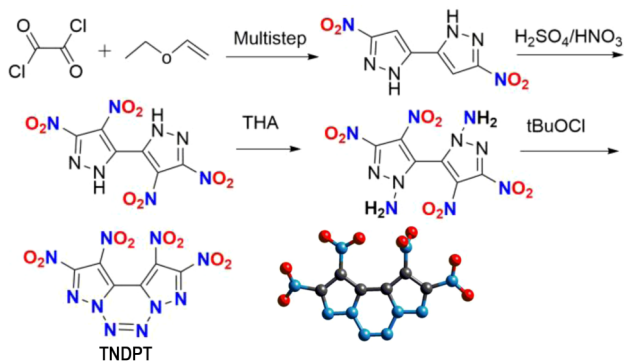
Scheme 7 Cocystal structures of DNPP and 3-amino-1,2,4-triazole/4-amino-1,2,4-triazole

化合物,而且,得益于 π 电子的离域,这类含能化合物的机械感度和热稳定性仍处于一个理想的水平。2015年美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 Parrish 课题组^[35]以5,5-二硝基-2*H*,2*H'*-[3,3'-联(1,2,4-三唑)]为原料,采用二氨基偶氮的方法,经过3步反应得到富氮稠环四嗪类含能化合物1,2,3,4-四嗪,-2,9-二硝基联(1,2,4)三唑[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]四嗪



Scheme 8 Synthetic route of NBTT

随后在2017年,美国爱达荷大学 Shreeve 教授课题组^[19],以草酰氯为原料,得到4,4',5,5'-四硝基-2*H*,2*H'*-3,3'-联吡唑,接着经过氨化和偶氮化,得到1,2,9,10-四硝基联吡唑[1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]四嗪(TNDPT)(Scheme 9),相比于NBTT的138℃的分解温度,该化合物的分解温度达到了233℃,密度更高达1.96 g·cm⁻³,爆速和爆压分别高达9.63 km·s⁻¹和44.0 GPa,与CL-20相当。得益于稠环 π 电子的离域共振,使得该化合物的撞击和摩擦感度分别为10 J和240 N,机械感度远低于CL-20。鉴于该化合物优异的爆轰性能和可接受的机械感度值,该化合物将具有非常大的工业生产和应用价值^[36]。



Scheme 9 Synthetic route of TNDPT

5 总结与展望

综上所述,与传统含能材料相比,富氮稠环化合物因具有较高的生成热和较大的环张力,使得该类化合物具有较为优异的爆轰性能,同时,由于稠环所拥有独特平面结构和 π 电子的离域共振,以及更易产生共轭堆积效应,使得该类化合物在拥有高能量密度的同时,

(NBTT)(Scheme 8),该化合物密度高达1.90 g·cm⁻³,生成热为787 kJ·mol⁻¹,爆速和爆压分别为9.4 km·s⁻¹,38 GPa,爆轰性能超过HMX的同时,撞击感度和摩擦感度分别为5.3 J和92 N,仅与RDX感度值相当,由此可见,富氮稠环四嗪类含能材料的出现,将能够很好的解决含能材料能量与稳定性之间的矛盾,同时该化合物展现出了极大的研究价值和应用潜力。

其机械感度和热稳定性均处于较为理想的水平。这就使得富氮稠环含能化合物在平衡含能材料能量与稳定性方面,展现巨大的优势和应用前景。同时,富氮稠环含能化合物的发展,很好的补充和拓展高能量密度含能材料的研究思路和研究范围。

随着富氮稠环含能材料的合成路线不断优化,稠环化合物的构效关系逐步确立。相信在不久的将来,大量具有高爆轰性能、优异稳定性以及巨大应用前景的富氮稠环含能化合物被含能材料研究人员探索合成出来,以服务于我国国防工业。

参考文献:

- [1] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chem Rev*, 2011, 111(11):7377-7436.
- [2] Yin P, Zhang Q, Shreeve J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials[J]. *Acc Chem Res*, 2016, 49(1):4-16.
- [3] 黄辉,王泽山,黄亨建,等.新型含能材料的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(4): 9-13.
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.
- [4] 阳世清,徐松林,黄亨建,等.高氮化合物及其含能材料[J]. *化学进展*, 2008, 20(4): 526-537.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compounds and their energy material[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526-537.
- [5] Zhang J, Zhang Q, Vo T T, et al. Energetic salts with π -stacking and hydrogen-bonding interactions lead the way to future energetic materials[J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(4): 1697-1704.
- [6] Agrawal J P, Hodgson R D. *Organic Chemistry of Explosives* [M]. New York: John Wiley & Sons, 2007.
- [7] Zhang J, Shreeve J M. 3D Nitrogen-rich metal-organic frameworks: opportunities for safer energetics [J]. *Dalton Trans*,

- 2016, 45(6): 2363-2368.
- [8] Zhang J, Mitchell L A, Parrish D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive energetic materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(33): 10532-10535.
- [9] 张朝阳. 含能材料能量-安全性间矛盾及其低感高能材料发展策略[J]. 含能材料. 2018, 26(1): 2-10.
ZHANG Chao-yang. On the energy and safety contradiction of energetic materials and the strategy for developing low-sensitive high-energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 2-10.
- [10] Yin P, Shreeve J M. *Advances in Heterocyclic Chemistry* [M]. Amsterdam: Academic Press, 2017.
- [11] Huynh M H V, Hiskey M A, Hartline E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazoand azo-1,3,5-triazine[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [12] Chavez D E. *Energetic Heterocyclic N-Oxides* [M]. Berlin: Springer, Cham, 2017.
- [13] Zhang J, Shreeve J M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfuran and its derivatives: an assembly of diverse N-O building blocks for high-performance energetic materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2014, 136(11): 4437-4444.
- [14] Kumar D, Imler G H, Parrish D A, et al. A highly stable and insensitive fused triazolo-triazine explosive (TTX) [J]. *Chem Eur J*, 2017, 23(8): 1743-1747.
- [15] Yin P, He C, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic salts: alliance of pyrazole and 1,2,3-triazole [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(4): 1514-1519.
- [16] 霍欢,王伯周,廉鹏,等. 三种稠环硝胺化合物的爆炸性能估算及其硝化母体化合物的合成[J]. 火炸药学报, 2014, 37(1): 21-30.
HUO Huan, WANG Bo-zhou, LIAN Peng, et al. Estimation of explosive performances for three fused ring nitramine compounds and synthesis of their nitration parent ring compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2014, 37(1): 21-30.
- [17] Zhang J, Parrish D A, Shreeve J M. Thermally stable 3,6-dinitropyrazolo [4,3-c] pyrazole-based energetic materials [J]. *Chem Asian J*, 2014, 9(10): 2953-2960.
- [18] Piercey D G, Chavez D E, Scott B L, et al. An energetic triazolo-1,2,4-triazine and its N-oxide [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(49): 15315-15318.
- [19] Tang Y, Kumar D, Shreeve J M. Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(39): 13684-13687.
- [20] Zhang Y, Parrish D A, Shreeve J M. Synthesis and properties of 3,4,4-trinitropyrazole-1-ol and its energetic salts [J]. *J Mater Chem*, 2012, 22(25): 12659-12665.
- [21] Gobel M, Karaghiosoff K, Klapötke T M. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-Oxide introduction [J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132(48): 17216-17226.
- [22] Thottempudi V, Yin P, Zhang J, et al. 1,2,3-Triazolo [4,5,-e] furazano [3,4,-b] pyrazine 6-oxide—a fused heterocycle with a roving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials [J]. *Chem Eur J*, 2014, 20(2): 542-548.
- [23] Wei H, Zhang J, Shreeve J M. Synthesis, characterization, and energetic properties of 6-Amino-tetrazolo [1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine-7-N-oxide: A nitrogen-rich material with high density [J]. *Chem Asian J*, 2015, 10(5): 1130-1132.
- [24] Rezhikova K I, Churakov A M, Shlyapochnikov V A. A quantum-chemical study of 1,2,3,4,5,6,7,8-octaazanaphthalene and its N-oxides [J]. *Russ Chem Bull*, 1999, 48(5): 870-872.
- [25] Tan B, Huang M, Huang H, et al. Theoretical investigation of several 1,2,3,4-tetrazine-based high-energy compounds [J]. *Propellants Explosive Pyrotech*, 2013, 38(3): 372-378.
- [26] Klenov M S, Guskov A A, Anikin O V, et al. Synthesis of tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-tetraoxide (TTTO) [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55(38): 11472-11475.
- [27] Bian C, Dong X, Zhang X, et al. The unique synthesis and energetic properties of a novel fused heterocycle: 7-nitro-4-oxo-4,8-dihydro-[1,2,4]triazolo[5,1-d][1,2,3,5]tetrazine 2-oxide and its energetic salts [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(7): 3594-3601.
- [28] Klapötke T M, Schmid P C, Schnell S, et al. 3,6,7-Triamino-[1,2,4] triazolo [4,3-b][1,2,4] triazole: A non-toxic, high-performance energetic building block with excellent stability [J]. *Chem Eur J*, 2015, 21(25): 9219-9228.
- [29] Yin P, Zhang J, Parrish D A, et al. Energetic fused triazoles—a promising C—N fused heterocyclic cation [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(16): 8606-8612.
- [30] Dharavath S, Zhang J, Imler G H, et al. 5-(Dinitromethyl)-3-(trinitromethyl)-1,2,4-triazole and its derivatives: a new application of oxidative nitration towards gem-trinitro-based energetic materials [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(10): 4785-4790.
- [31] Tang Y, He C, Imler G H. High-performing and thermally stable energetic 3,7-diamino-7H-[1,2,4]triazolo[4,3-b][1,2,4] triazole derivatives [J]. *J Mater Chem A*, 2017, 5(13): 6100-6105.
- [32] Tang Y, Zhang J, Mitchell L A, et al. Taming of 3,4-di (nitramino) furazan [J]. *J Am Chem Soc*, 2015, 137(51): 15984-15987.
- [33] Yin P, Zhang J, Imler G H, Parrish D A, et al. Polynitro-functionalized dipyrazolo-1,3,5-triazinanes: energetic polycyclization toward high density and excellent molecular stability [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56(30): 8834-8838.
- [34] Zhang J, Parrish D A, Shreeve J M. Curious cases of 3,6-dinitropyrazolo [4,3-c] pyrazole-based energetic cocrystals with high nitrogen content: an alternative to salt formation [J]. *Chem Commun*, 2015, 51(34): 7337-7340.
- [35] Kaihoh T, Itoh T, Yamaguchi K, et al. First synthesis of a 1,2,3,4-tetrazine [J]. *J Chem Soc Chem Commun*, 1988, 0: 1608-1609.
- [36] 张弛,陈沫,陈湘,等. 稠环类 1,2,4,5-四嗪衍生物结构和性能的理论研究[J]. 含能材料. 2017, 25(4): 273-281.
ZHANG Chi, CHEN Mo, CHEN Xiang, et al. Theoretical study on structure and properties of polycyclic derivatives of 1,2,4,5-tetrazine based high energy density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 273-281.

Fused-ring Nitrogen-rich Heterocycles as Energetic Materials: Maintaining A Fine Balance Between Performance and Stability

ZHANG Ji-chuan, WANG Zhen-yuan, WANG Bin-shen, LIANG Yi-hong, PAN Guang-xing, ZHANG Jia-heng

(Harbin Institute of Technology(Shenzhen), Shenzhen 518005, China)

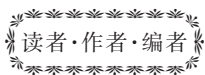
Abstract: Nitrogen-rich fused-ring energetic materials are a kind of energetic compounds with incorporating nitro and other energetic functional groups into the nitrogen-rich fused-ring heterocycle skeletons. Due to the excellent properties including high detonation properties, low sensitivity and high decomposition temperature, these nitrogen-rich fused-ring energetic materials have attracted wide research interest in the domestic and foreign scholars of energetic materials. The studies reveal that the stability of fused-ring skeleton has been significantly increased owing to the delocalization and resonance of π -electrons in nitrogen-rich fused-ring skeletons. For example, the detonation properties of 4-amino-3, 7-dinitrotriazolo-[5, 1-c][1, 2, 4] triazine 4-oxide (DPX-27) is comparable to RDX with detonation velocity and detonation pressure of $8.97 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ and 35.4 GPa , respectively. But its impact and friction sensitivities are 10 J and 258 N , respectively, obviously lower than those of RDX. For 1, 2, 9, 10-tetra-nitrodipyrzolo[1, 5-d: 5', 1'-f][1, 2, 3, 4]-tetrazine (TNDPT), its detonation velocity and detonation pressure are separately $9.63 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ and 44.0 GPa , as high as those of CL-20. Moreover, its mechanical sensitivities (IS: 10 J , FS: 240 N) are obviously lower than CL-20. We can find that, as a new generation of energetic materials, nitrogen-rich fused-ring energetic materials can well balance the conflict between high stability and high detonation performance, showing great scientific and applied potentials. In this paper, the authors review the synthesis, detonation properties, stability and outlook of nitrogen-rich fused-ring energetic materials, which will provide some references for the subsequent study.

key words: nitrogen-rich; fused-ring; energetic material; stability; high-performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018210



高能材料设计与合成国防科技创新团队招聘启事

一、团队简介

高能材料设计与合成国防科技创新团队依托于北京理工大学高能量密度材料教育部重点实验室,由庞思平教授担任团队负责人,目前有博士生导师4名。近年来团队在《J. Am. Chem. Soc.》,《Angew. Chem. Int. Ed.》,《J. Mater. Chem. A》,《Chem. Mater.》等国际顶级期刊发表多篇研究论文。团队先后承担自然科学基金等多个项目。

课题组瞄准国家重大战略需求方向,鼓励对领域前沿开展多学科交叉研究,致力于创新性工作提供宽松氛围。目前团队科研经费充足,测试仪器齐全,课题组教师具有良好的基础研究与工程应用背景。此外学院新建成的先进材料分析测试中心将为高效的开展科研实验工作提供了进一步的支持和保障,现面向国内外长期招聘研究生及博士后。

二、研究领域:新型含氮化合物合成方法研究;含能MOF材料;反生物战剂类杀菌材料;钝感高能材料和固体推进剂

三、应聘条件:具备有机化学,材料化学和物理化学等相关学科背景和较强中英文书面和口头表达能力,积极进取,富有创新精神。

四、工作地点:北京市海淀区北京理工大学中关村校区

五、博士后待遇:

提供有竞争力的待遇(年薪25-35万元,特别优秀者面议),享受五险一金。解决博士后在北京落户、子女入托入学等生活问题。推荐表现优秀的博士后进入领域内的国际知名课题组进行继续深造,或协助申请北京理工大学特聘研究员(博士生导师)和特聘副研究员(硕士生导师)岗位。

六、研究生招生

“申请审核-考核制”博士研究生招生要求:

1. 已获得硕士学位或即将获得硕士学位。2. 需要两名与报考学科相关的副教授(或相当职称)及以上职称的专家推荐。

本科推免生/直博生的招生要求:

1. 具有报送资格的本科生(推免生)。2. 专业背景为化学,材料或物理等相关学科。

欢迎感兴趣的同学提前联系,课题组将为符合条件的申请人提供全方位的指导与帮助。

七、联系方式

何老师:010-68918911

请感兴趣的同学将个人简历以电子邮件方式发送至:chunlinhe@bit.edu.cn(何春林),邮件标题请注明“申请位置”+“姓名”。