

文章编号:1006-9941(2021)12-1216-13

# 分子笼在新型含能化合物制备中的应用进展

郭松松,丁可伟,卜建华,屈晨曦,刘红利,张敏,葛忠学

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

**摘要:** 高张力键或高能化学键是构成颠覆性含能材料的重要基元,但由于难形成、易断裂,它们的构筑一直是化学与含能材料领域中的一个难题。利用分子笼独特的内部空间“协助”构筑此类化学键为相关研究提供了一条可行的路线,并且已经付诸实践。本文归纳了分子笼的“限域效应”、弱相互作用及电子传输等特性,探讨了其在阻止氧气氧化 $P_4$ 等高张力材料、稳定芳基五唑等高活性物质、富集 $NaN_3$ 等反应物以加速反应、改变反应路径等过程中的作用,梳理了分子笼在这些过程中扮演的“防火墙”、“稳定剂”、“加速器”、“搬道工”等角色,为分子笼在 $TdN_4$ 等新型含能化合物的制备与能量可控释放研究提供借鉴。同时,也指出了今后研究的重点方向:设计、合成新型高效的分子笼;开发良好的表征分子笼复合物的方法手段;加强多重环境响应分子笼与含能材料的复合与释放研究。

**关键词:** 分子笼;新型含能化合物;分子容器;纳米反应器

中图分类号: Tj55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021047

## 1 引言

追求能量水平更高、综合性能更优的含能化合物是含能材料研究发展永恒的目标。随着含能材料的发展,颠覆性含能材料<sup>[1-6]</sup>日益成为这一领域的研究热点。在颠覆性含能化合物中存在不少由高张力键或高能化学键构成的化合物,由于蕴含大量的键能,这类化合物往往存在成键困难、稳定性差等问题,如 $N_4$ 立方烷( $TdN_4$ )尽管理论上早已预测其具有优异的性能,但到目前为止 $TdN_4$ 的研究仍局限于探索阶段<sup>[7]</sup>;五唑环结构是构成全氮结构的重要结构单元,虽已获得样品<sup>[8-12]</sup>,并初步开展了应用基础研究<sup>[13-14]</sup>,但存在着成环效率不高<sup>[15]</sup>、难衍生化<sup>[16-17]</sup>等问题。因此,亟须开发出新思路、新方法以应对上述挑战。

分子笼是一类具有三维笼状结构的分子,能够容纳其它分子且不会坍塌。它由有机分子单独或者与金

属阳离子等通过自组装形成。分子笼的限域空腔结构中往往存在着大量的氢键、离子键、 $\pi$ - $\pi$ 堆积等弱相互作用,使其不仅可以强化物理化学过程,如增浓作用、疏水作用、稳定作用等<sup>[18-19]</sup>;还可以诱导主-客体化学催化反应。在过去30多年里,分子笼在稳定活性组分、分子识别、催化反应等领域取得了卓越的成就<sup>[20-28]</sup>,已成为超分子化学领域的重要研究方向,如近期美国印第安纳大学的Flood课题组<sup>[23]</sup>设计、合成了富含极化C—H键的分子笼,实现了对氯离子的高度特异性识别和捕捉,为海水淡化、废水再利用等提供了新思路、新策略。

含能材料科学家也将分子笼引入到了含能材料领域,以期达到“他山之石可以攻玉”的效果<sup>[24]</sup>。利用分子笼空腔内大量的弱相互作用、“限域效应”、可传输电子等特性,改变了环加成反应路径,提高了唑类化合物的合成效率<sup>[25]</sup>,制备了 $N_8$ 类化合物<sup>[26]</sup>。此外,分子笼还可以用于检测传统探测方法难以捕捉的非芳香类爆炸物,实现对其痕量、快速的检测<sup>[27]</sup>。研究以分子笼在新型含能化合物制备中的功能为主线,对近些年关于分子笼在含能化合物制备中的应用进行了综述,探讨了反应过程中反应物与分子笼间的作用机制,希望能为 $TdN_4$ 等新型含能化合物的合成、稳定化提供一种新的研究思路。

收稿日期:2021-03-06;修回日期:2021-04-22

网络出版日期:2021-05-20

作者简介:郭松松(1991-),男,博士,助理研究员,主要从事含能材料合成研究。e-mail:13980021896@163.com

通信联系人:葛忠学(1966-),男,博士,研究员,主要从事含能材料的合成及工艺研究。e-mail:gzx204@sina.com

引用本文:郭松松,丁可伟,卜建华,等.分子笼在新型含能化合物制备中的应用进展[J].含能材料,2021,29(12):1216-1228.

GUONG Song-song, DING Ke-wei, BU Jian-hua, et al. Review on the Molecular Cage in the Preparation of Novel Energetic Compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(12):1216-1228.

## 2 分子笼作为“分子容器”

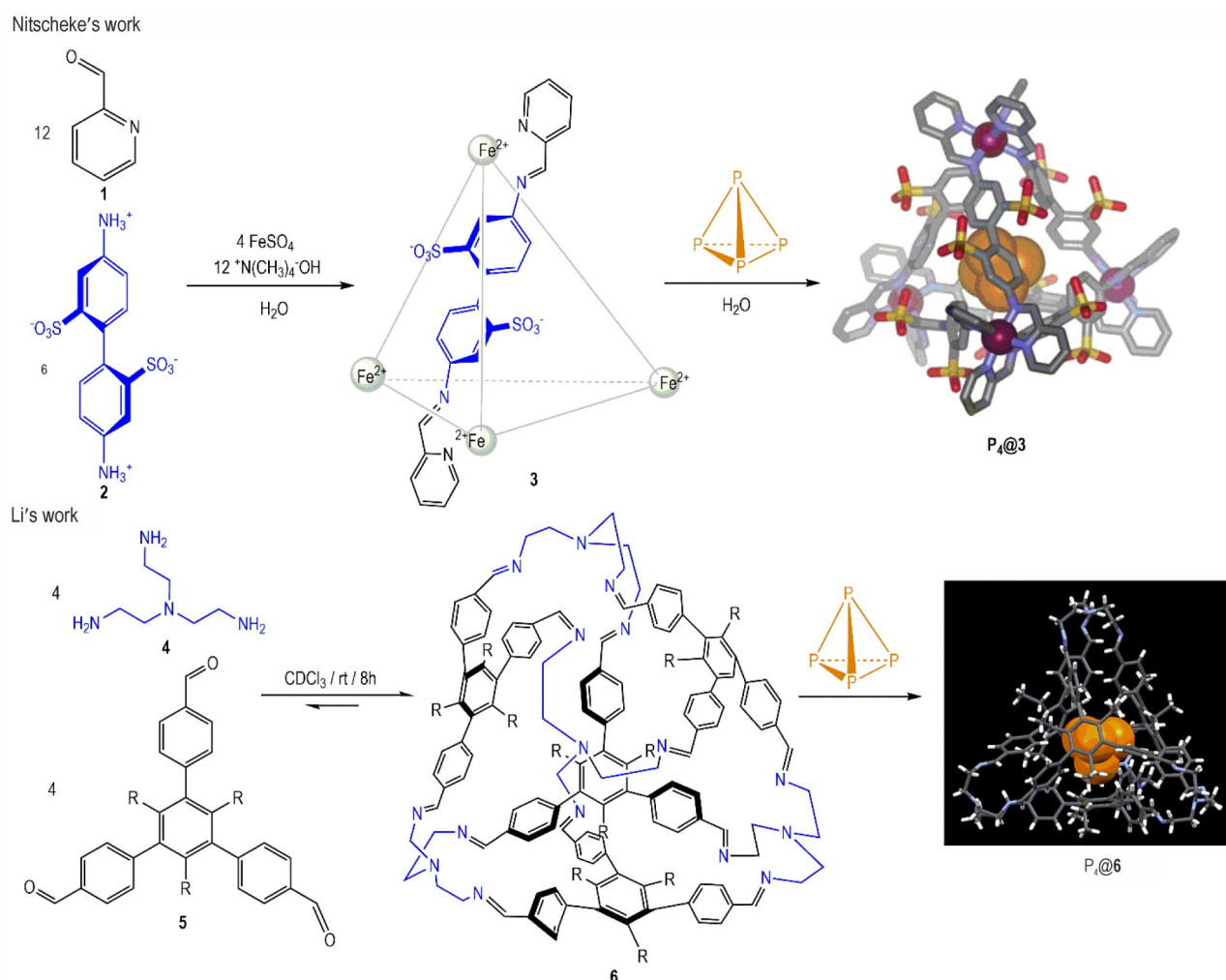
### 2.1 高张力笼状化合物的“防火墙”

高张力笼状化合物由多个张力环稠合而成,通过键长、键角的形变将内能贮存在分子中,一旦分子中某根化学键被打破,整个分子就很快破碎释放出很大的能量<sup>[28]</sup>,因此这类化合物具有很高的燃烧热值。四面体白磷分子( $P_4$ )就是一种重要的高张力笼状化合物。在 $P_4$ 分子中,P—P键的夹角为 $60^\circ$ ,张力较大,使得P—P键极为脆弱,键能大约 $200 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[29]</sup>;与此同时,在 $P_4$ 的氧化产物中P—O键很强,其键能为 $330\sim 650 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[30]</sup>,但白磷在空气中极易猛烈自燃,极大的限制了相应的应用研究。因此,白磷稳定储藏及可控释放是人们关注的一个热点。

2009年,英国Nitscheke课题组<sup>[31]</sup>利用2-吡啶甲醛**1**与二元胺类化合物**2**衍生的席夫碱和 $\text{FeSO}_4$ 通过自组装,形成四面体空腔结构**3**,利用该结构作为分子

笼成功实现了空气中白磷分子的稳定化,拉开了这类研究的序幕。当**3**的水溶液接触到白磷固体时,会立刻吸收白磷分子形成 $P_4@3$ 分子笼复合物(Scheme 1),这种 $P_4@3$ 分子笼复合物不仅具有一定的水溶性,而且可以在空气中稳定暴露4个月。进一步研究发现白磷的体积小于分子笼**3**的内腔体积,白磷氧化物的体积大于分子笼**3**的内腔体积,正是凭借这种“尺域效应”分子笼**3**抑制了白磷分子的氧化反应。当向 $P_4@3$ 分子笼复合物溶液中加入苯后,白磷分子会被释放出来,继续与氧气、水反应生成磷酸。

2017年,浙江大学李昊课题组<sup>[32]</sup>利用多元胺**4**、多元醛**5**设计、合成了有机分子笼**6**,首次实现了纯有机电中性分子笼**6**对不稳定客体分子 $P_4$ 的包结和稳定化。研究发现在形成 $P_4@6$ 复合物时,反应溶剂分子会与白磷分子竞争,只有选取本身尺寸大于分子笼空腔体积的溶剂,才能保证白磷分子与分子笼**6**形成 $P_4@6$ 复合物(Scheme 1)。这些规律都将为以后设计、合成



Scheme 1 Synthesis of tetrahedral cage **3**, **6** and subsequent incorporation of  $P_4$ <sup>[31-32]</sup>

“分子笼”用于超分子催化和化学反应、不稳定中间体的结构鉴定等奠定基础。

同年,西北大学吴彪课题组<sup>[33]</sup>通过多取代苯 **7** 与磷酸根的诱导自组装形成四面体阴离子分子笼 **8**, 并利用这种阴离子型分子笼对  $P_4$  进行了封装, 稳定性测试结果发现经过封装处理后的  $P_4$  (Scheme 2) 在空气中、光照下都可以稳定存在。通过向反应体系中加入酸或碱可使分子笼 **8** 可控的释放  $P_4$  分子, 从而达到对  $P_4$  参与的反应进行调控。值得一提的是, 这一体系也适用于四面体  $As_4$  分子。进一步结合计算化学研究发现反应动力主要来自两方面: (1) 主客体的尺寸匹配效应, 计算表明分子笼 **8** 空腔为  $229 \text{ \AA}^3$ ,  $P_4$ 、 $As_4$  体积计算结果分别为  $124 \text{ \AA}^3$  和  $140 \text{ \AA}^3$ ; 分子笼 **8** 中含有多个芳香环, 与  $P_4$ 、 $As_4$  可形成大量的  $\sigma-\pi$  和  $LP-\pi$  键, 从而增强复合物的稳定性。

与四面体  $P_4$ 、 $As_4$  类似,  $N_4$  立方烷 ( $TdN_4$ ) 也是一种高张力笼状化合物, 而且量子化学计算预测:  $TdN_4$  加速金属的能力是 HMX 的 3 倍, 若作为推进剂使用比冲约为  $430 \text{ s}$ , 具有优异的应用前景<sup>[34]</sup>。但是  $TdN_4$  稳定性很差, 到目前为止还没有成功获得稳定的  $TdN_4$  的报道<sup>[35]</sup>。正如上文所述, 既然分子笼可以稳定四面体  $P_4$ 、 $As_4$  等高张力笼状化合物, N、P、As 同族,  $P_4$ 、 $As_4$  与  $N_4$  结构也类似, 都为四面体。于是, 西安近代化学研究所刘英哲<sup>[36]</sup>等以四面体 **3** 为分子笼, 开展了分子笼

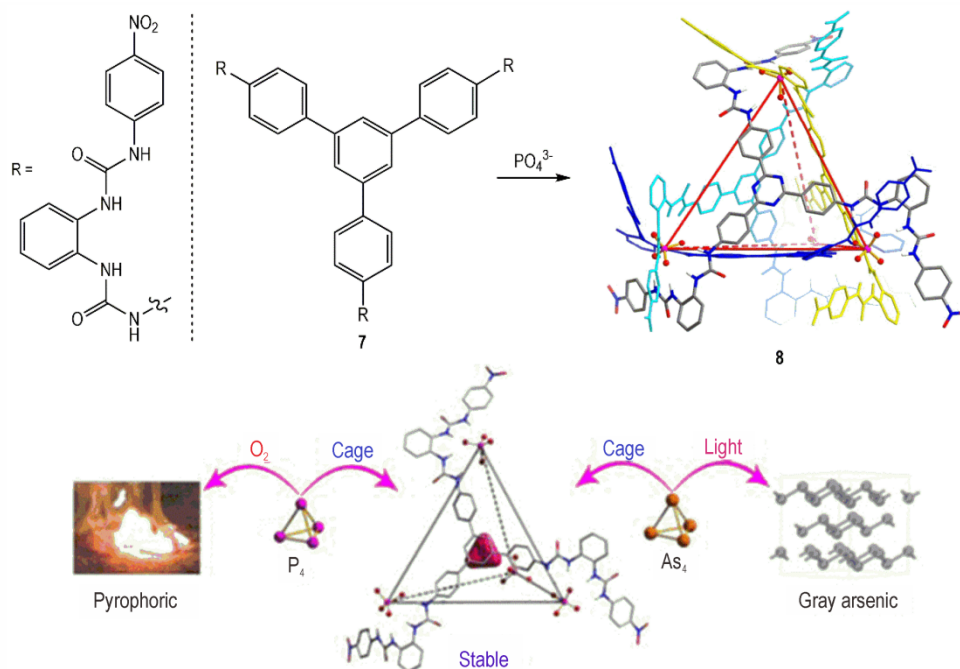
中  $TdN_4$  稳定性的理论研究。发现  $TdN_4@3$  比分子笼 **3** 封装  $TdN_4$ 。此外, 他们还分析了相应过程中的结构变化和主要驱动力, 阐明分子笼 **3** 储存及可控释放  $TdN_4$  的作用机理, 这些都将为全氮材料的合成、能量储存及可控释放提供理论基础与依据。

## 2.2 高活性中间产物的“稳定剂”

分子笼除了利用特定“尺寸效应”稳定高张力化合物外, 还可以结合静电作用力捕获、稳定一些特殊结构, 例如高活性反应中间体。1995 年, Fujita 课题组<sup>[37-38]</sup>发现在金属有机分子笼 **9** 的稳定下, 极易分解的环状三聚硅醇 **11** 在  $100 \text{ }^\circ\text{C}$  下都可稳定存在 (Scheme 3)。近日, 郑安民等研究小组<sup>[39]</sup>利用类似的策略在室温下成功的实现了高活性物种碳正离子的稳定化、表征及动态演变过程的捕捉, 为其它高活性物种的表征、监测提供实验和理论指导。

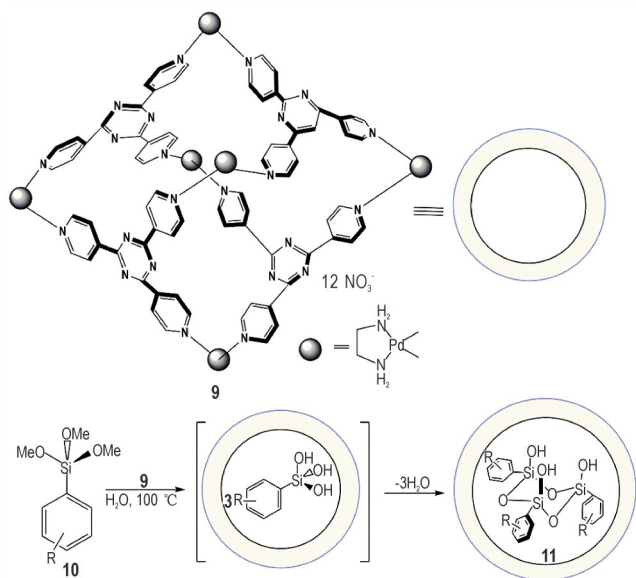
芳基五唑是目前全氮化合物的研究热点  $N_5$  离子盐<sup>[8-14, 40-43]</sup>的重要中间体, 但是该类化合物稳定性极差, 需要在低温下合成、保存, 给后续去芳基化研究带来很大不便<sup>[44-46]</sup>。本研究小组等将分子笼引入到了芳基五唑的稳定化研究中, 发现环四磷腈类化合物与  $Ag^+$ 、 $Co^{2+}$ 、 $Ni^{2+}$  等金属离子形成的分子笼对 N, N-二甲基苯基五唑有稳定作用。

北京理工大学张汝波教授<sup>[47]</sup>等将葫芦脲、碳纳米

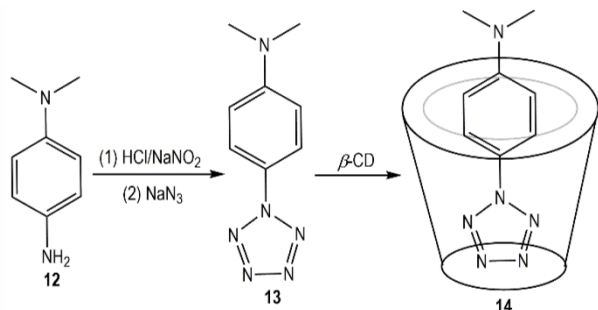


**Scheme 2** Illustration of the assembly of tetrahedral anion cages **8** and their encapsulation of white phosphorus ( $P_4$ ) or yellow arsenic ( $As_4$ )<sup>[33]</sup>

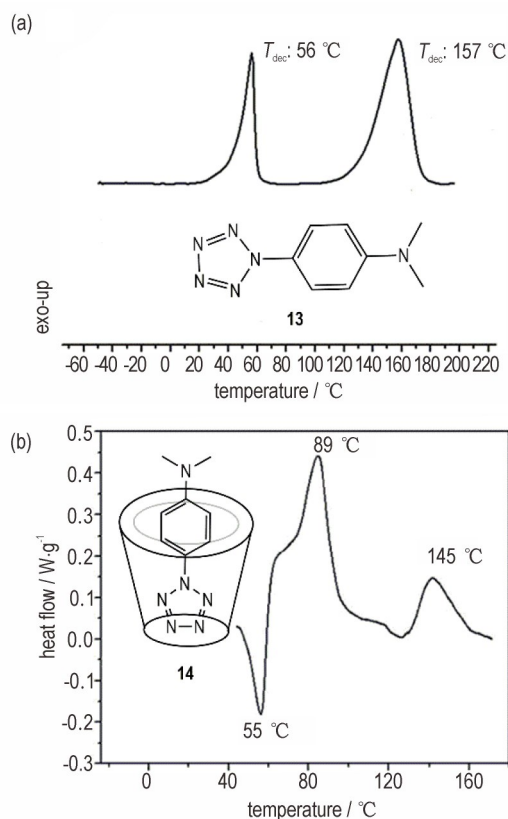
管、环糊精等有机分子笼引入到了芳基五唑稳定化研究中,在弱作用力下,*N,N*-二甲基苯基五唑 **13**与 $\beta$ -环糊精等分子笼形成主客体复合物 **14**(Scheme 4)。通过NMR、差示扫描量热仪(DSC)等对*N,N*-二甲基苯基五唑@ $\beta$ -环糊精等复合物进行表征、测试,发现*N,N*-二甲基苯基五唑 **13**芳环上氢的化学位移向高场移动;分子笼对*N,N*-二甲基苯基五唑 **13**有稳定作用,其中 $\beta$ -环糊精效果最佳,热分解温度由56°C增长到89°C<sup>[47-48]</sup>(如图1)。进一步理论计算表明:促使芳基五唑进入 $\beta$ -环糊精的主要动力是氢键、CH- $\pi$ 和特殊的C<sub>sp2</sub>-H...H-C<sub>sp3</sub>等弱作用力;芳基五唑进入分子笼后,分解能垒变高,芳基五唑变得更加稳定(如图2)。虽然该工作仅研究了分子笼对*N,N*-二甲基苯基五唑稳定化及作用机制,但作者同时从理论和实验两方面证明了分子笼可以稳定芳基五唑,将为苯基五唑<sup>[49]</sup>、4-羟基苯基五唑<sup>[50]</sup>、3,5-二甲基-4-羟基苯基五唑<sup>[8]</sup>等N<sub>5</sub>阴离子盐前体的芳基五唑的稳定化提供重要指导。



**Scheme 3** Stabilization of trialkoxysilanes within molecular cage **9** in water

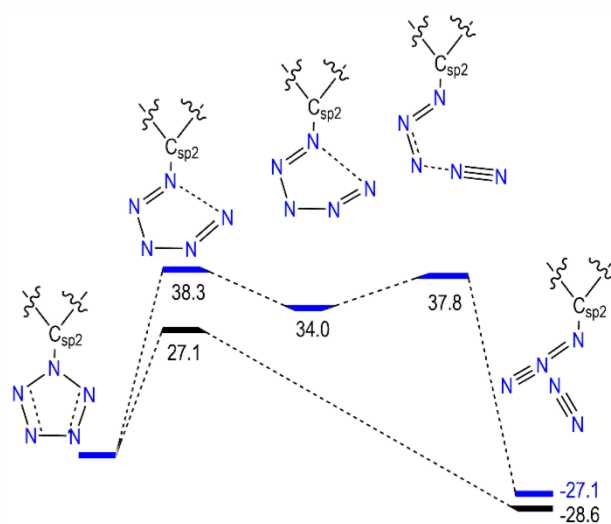


**Scheme 4** The synthesis and stabilization of pentazolate@ $\beta$ -CD



**图 1** (a) 芳基五唑 **13** 的 DSC 谱图; (b) 芳基五唑@ $\beta$ -CD **14** 的 DSC 谱图<sup>[47-48]</sup>

**Fig.1** (a) DSC plots of the aryl pentazole **13**; (b) DSC plots of the aryl pentazole@ $\beta$ -CD **14**<sup>[47-48]</sup>



**图 2** 在游离态(黑色)和 **B3** 束缚态(蓝色)的初步分解能量谱研究<sup>[47]</sup>

**Fig.2** The selected energetic profiles for the primary decomposition of the aryl pentazole in the isolated (in black) and **B3** bound states (in blue)<sup>[47]</sup>

### 2.3 痕量含能化合物的“检测器”

分子识别是超分子化学研究的基础内容,也是分子笼的重要特性。通过在分子笼内腔引入氨基、羟基等官能团,可实现分子笼对特定分子的高效识别与检测<sup>[23,51]</sup>。2012年,崔勇课题组<sup>[52]</sup>利用吡啶修饰的Salan手性配体 **15** 与  $ZnCl_2$  一锅法组装形成具有多孔结构的螺旋体分子笼 **16** (Scheme 5)。这种螺旋分子笼 **16** 在溶液中可以 D/L-丙氨酸进行手性识别,选择性因子可达 3.69 (如图 3); 进一步研究表明这种高度识别作用来源于分子笼 **16** 上裸露的氨基及其本身的刚性。

含能材料科学家也将分子笼的这一特性应用到了含能化合物的检测中了。2015年,李广涛教授课题组<sup>[27]</sup>将金属分子笼 (Cu-MOP) 与离子体基板进行结合,在溶液相中实现了对痕量的 RDX、HMX 等脂肪族硝基爆炸物的高灵敏探测,机理如图 4 所示。基于实验和密度泛函理论,作者认为在传感器对爆炸物识别过程中,分子笼不仅可以依靠尺寸效应赋予传感器较好的选择性,还可以利用其空腔中存在的氨基和铜离子簇同时赋予分子笼电荷转移和布朗斯特酸-碱相互作用,进而大大增强主-客体之间

的相互作用,提高该传感器的灵敏度。这种策略为未来爆炸物的检测提供了新思路和发展方向,具有重要的意义。

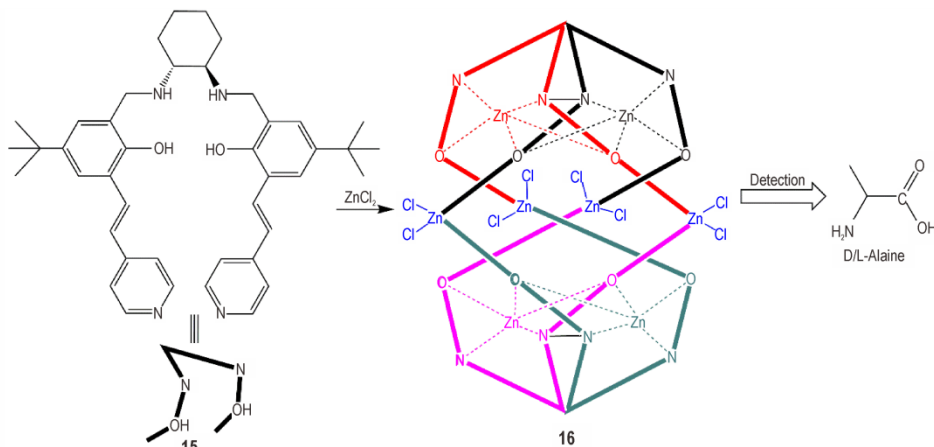
## 3 分子笼作为纳米反应器

### 3.1 分子笼作为反应速率的“加速器”

当分子笼加入到反应体系时,反应物可以进入分子笼的空腔中形成复合物。这种复合物的寿命可达数毫秒至数秒,足够完成绝大多数的反应,从而使得反应物在分子笼中的浓度高于均相溶液中的浓度,进而极大的提高反应速率<sup>[22]</sup>。

1997年麻省理工学院的Rebek课题组<sup>[53]</sup>报道了利用分子笼加速 Diels-Alder 反应。对苯醌 **18** 和环己二烯 **19** 反应一周,利用 NMR 表征反应体系发现无明显产物生成。当加入分子笼 **17**<sup>[54]</sup> (Scheme 6) 后,反应速率提高 200 倍。分子笼的空腔尺寸、反应物浓度等动力学计算表明分子笼对反应物的富集作用促使了反应速率的提升。

分子笼除了通过上述富集作用提高反应速率外,



Scheme 5 Assembly of helicate cage **16**

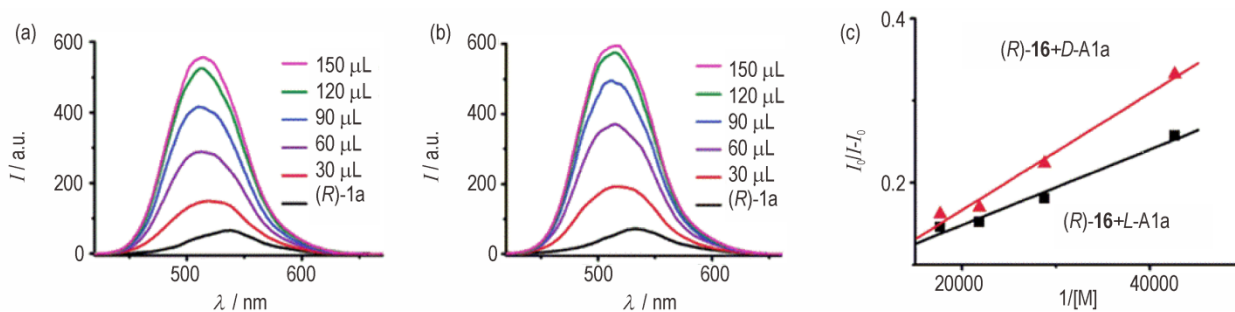


图 3 (a) 用 *D*-Ala ( $1 \times 10^{-3}$  M) 滴定 (*R*)-**16** ( $1.0 \times 10^{-5}$  M in THF) 的荧光增强; (b) 用 *L*-Ala ( $1 \times 10^{-3}$  M) 滴定 (*R*)-**16** ( $1.0 \times 10^{-5}$  M in THF) 的荧光增强; (c) (*R*)-**16** 与 *D*-Ala、*L*-Ala 的 Benesi-Hildebrand 图<sup>[52]</sup>

Fig.3 (a) Fluorescence enhancement of (*R*)-**16** upon titration with *D*-Ala; (b) Fluorescence enhancement of (*R*)-**16** ( $1.0 \times 10^{-5}$  M in THF) upon titration with *L*-Ala ( $1 \times 10^{-3}$  M); (c) The Benesi-Hildebrand plot<sup>[52]</sup>

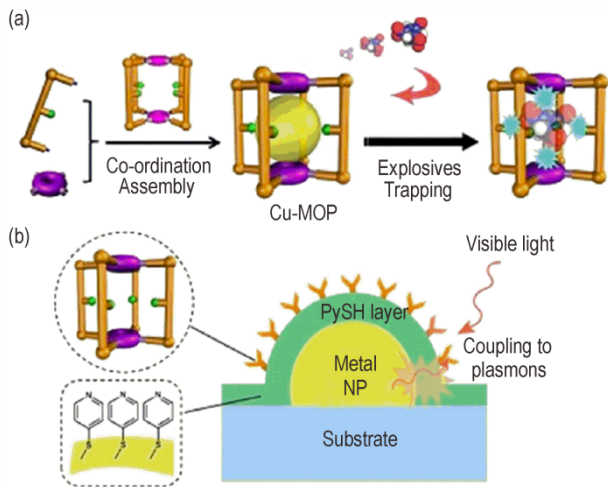
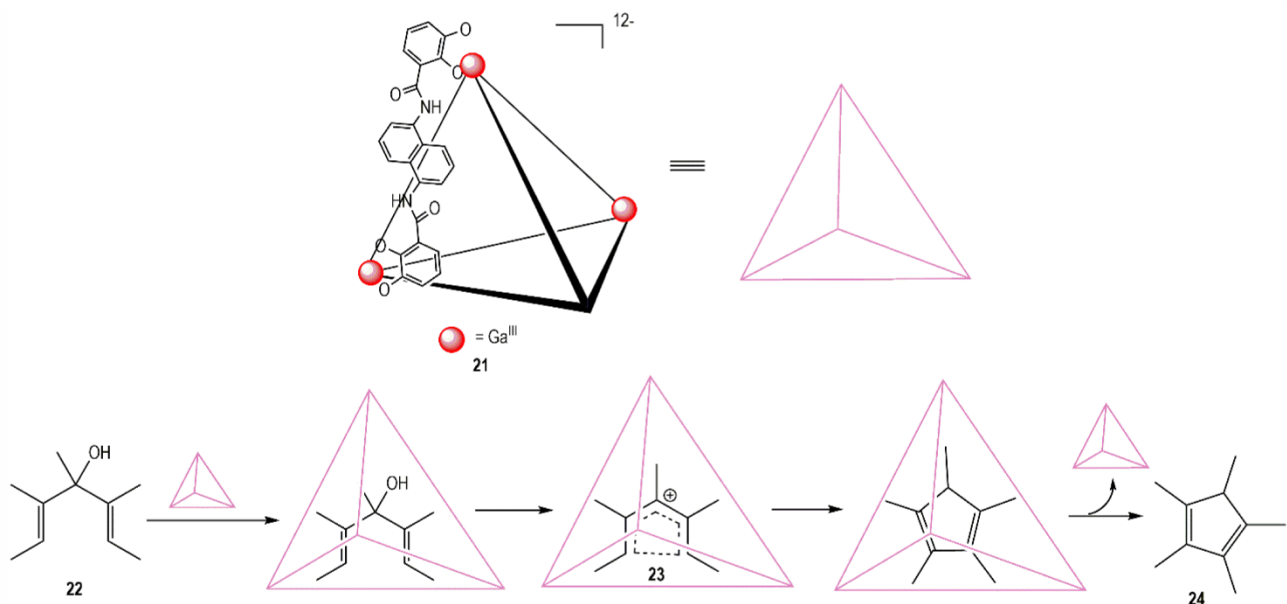


图4 (a)带有可捕捉单分子炸药所需的内环境的MOP笼的合成;(b)MOP修饰的离子体基板的炸药传感器构建<sup>[27]</sup>

Fig.4 (a) The synthesis of the MOP cage with desired inner environment for single-explosive molecule capture, and (b) the construction of the MOP-decorated plasmonic substrate for explosive sensing<sup>[27]</sup>

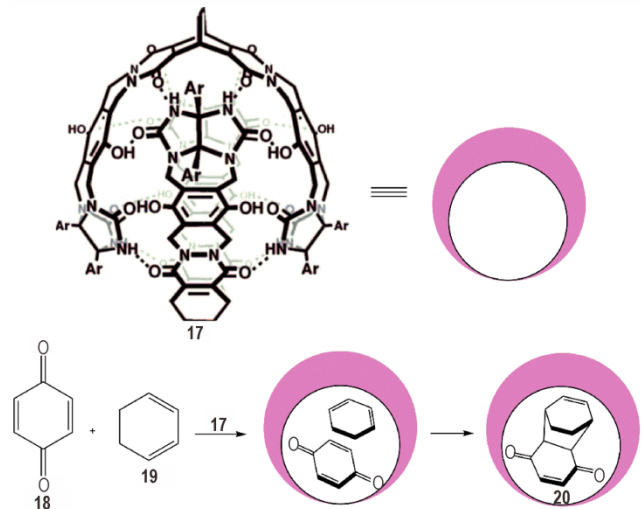
还可以利用其腔体中大量非共价作用对活性中间体起到稳定作用,进而提高反应速率。2010年 Raymond 课题组<sup>[55]</sup>合成了  $\text{Ga}_4\text{L}_6$  阴离子型(带12个负电荷)分子笼 **21**,在分子笼 **21** 的催化下成功的实现了叔醇 **22** 的 Nazarov 环化反应(Scheme 7)。与不加分子笼 **21** 相比,反应速率提高了二百多万倍。研究表明这种高的催化活性是由于叔醇分子 **22** 在负电荷的包围下更容易质子化,且质子化反应后的阳离子中间体 **23** 受到阴离子分子笼 **21** 的稳定,寿命延长从而促进下一步环



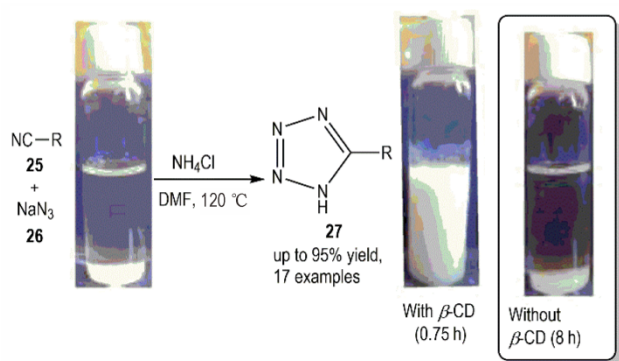
Scheme 7 The mechanism of the Nazarov cyclization catalyzed by the  $\text{Ga}_4\text{L}_6$

化反应的进行,最终大幅度提高反应速率。

2013印度北马哈拉施特拉大学 Dalal 课题组<sup>[56]</sup>将分子笼引入到四唑类化合物的合成中。发现在  $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD)的催化下,腈 **25** 与叠氮化钠 **26** 间的 [3+2] 环加成反应时间可以由 8 h 缩短至 0.75 h (Scheme 8),而且分子笼  $\beta$ -CD 可以被多次重复利用催化效果不受影响,从而使得四唑类化合物 **27** 的合成变得更加高效、绿色。利用核磁等手段对该反应机理研究发现: $\beta$ -CD 的加入不仅可以对腈 **25** 与叠氮化钠 **26** 有富集效应,还可以通过与腈类化合物 **25** 间的氢键作用使其更加极化,更利于叠氮化钠的进攻,从而提高反应速率,完成四唑类化合物的高效构建。



Scheme 6 The Diels-Alder reaction catalyzed by the **17**<sup>[53]</sup>



**Scheme 8** The [3+2] dipolar cycloaddition of azide and nitrile catalyzed by  $\beta$ -CD<sup>[56]</sup>

### 3.2 分子笼作为反应路径的“搬道工”

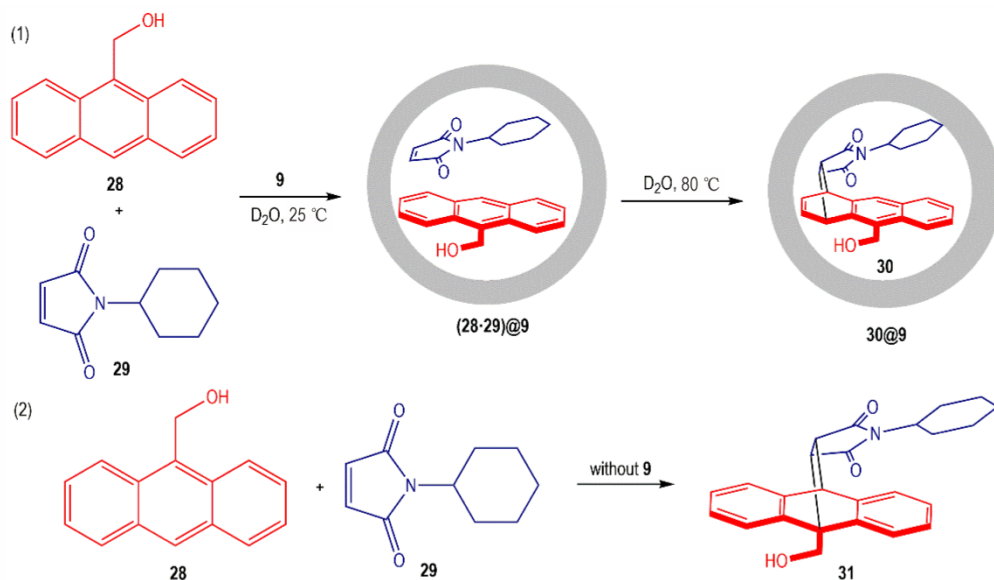
分子笼不仅可以利用其纳米尺寸化学空间强化增强作用、稳定作用、协同作用等物理化学过程以提高反应速率,还可以改变反应中间体的结构,从而改变反应路径,获得新结构。

2006年,日本Fujita教授<sup>[57]</sup>发现在M<sub>6</sub>L<sub>4</sub>分子笼9的催化下,葱28和马来酰亚胺29在进行D-A反应时,主要发生在末端1,4-位而不是通常的9,10-位<sup>[58]</sup>,并且反应速率得到了提高(Scheme 9)。通过深入研究发现:出现这种新奇现象是因为分子笼通过“笼效应<sup>[22]</sup>”拉近了双烯体葱28和亲双烯体马来酰亚胺29的1,4位间的距离(约为0.38 nm左右,与范德华半径之和相当),疏远了马来酰亚胺29与葱28的9,10位间的距离(约0.47 nm)。因此,反应所得产物以1,

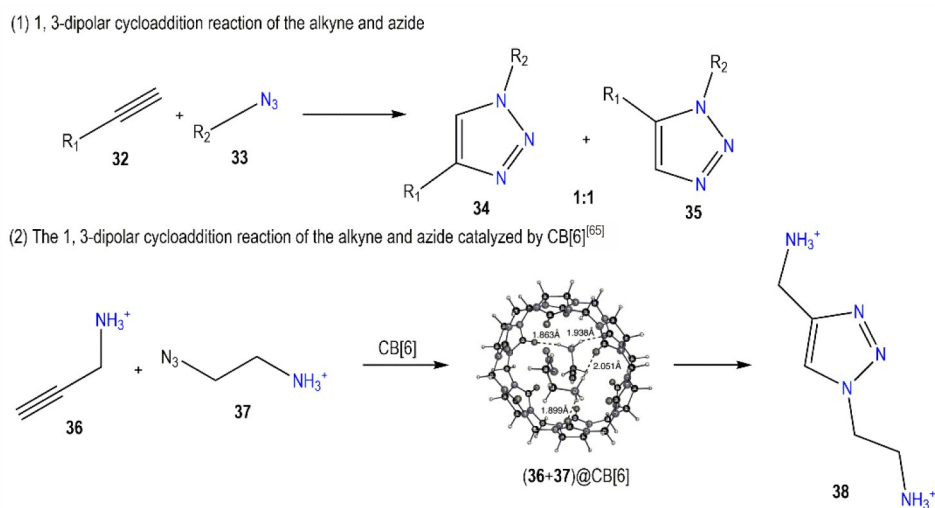
4-加成产物30为主。

由于分子笼具有上述改变反应选择性的功能,而在构建唑类多氮化合物时经常会遇到反应选择性不高等问题,因此含能材料科学家也将分子笼的这一特性引用到唑类化合物的合成中了。

三氮唑类化合物,作为一种重要的多氮化合物,不仅在含能化合物中有着重要的地位<sup>[59-60]</sup>,还广泛应用于药物化学中<sup>[61]</sup>。合成三唑类化合物最直接高效的方法就是利用炔32和叠氮试剂33进行Huisgen-偶极环加成反应,但是该反应的选择性低,几乎会得到1:1的Z/E两种构型的三氮唑类化合物(Scheme 10)<sup>[62]</sup>。为了解决这一问题,Mock小组等<sup>[63-64]</sup>在1989年就将“分子笼”的概念引入到了炔36与叠氮试剂37间的1,3-偶极环加成反应中,以葫芦[6]脲(CB[6])作为分子笼,成功的实现了单一构型的三唑类化合物的合成。通过对炔36、叠氮试剂37和CB[6]的尺寸研究,作者发现:产物的专一性正是由于葫芦[6]脲的腔体空间限制作用选择的;反应效率的提高不仅因为葫芦[6]脲对反应物36、37的富集作用,更因为葫芦[6]脲的腔体作用克服了反应的熵约束,活化了底物。2008年Maseras小组等<sup>[65]</sup>利用计算化学方法研究葫芦[6]脲内叠氮化物与炔之间的1,3-偶极环加成反应时,也证实了这一结论。2002年,J. Chen和J. Rebek等<sup>[25, 54]</sup>利用圆柱形氢键键合的分子笼作为“纳米反应器”,可以提高苯乙炔与苯基叠氮反应速率3000倍。



**Scheme 9** (1) 9-hydroxy-methylantracene (28) and N-cyclohexylphthalimide (29), within cage 9 and the subsequent Diels-Alder reaction leading to syn isomer of 1,4-adduct 30 within the cavity of 9; (2) The Diels-Alder reaction of 9-hydroxy-methylantracene (28) and N-cyclohexylphthalimide (29) without the cage 9



**Scheme 10** The [3+2] dipolar cycloaddition of azide and acetylene catalyzed by the molecular cage<sup>[62,65]</sup>

氨基五唑作为构建全氮化合物的重要结构单元,通过简单的衍生化就可以合成具有特殊性质的全氮含能物种<sup>[40]</sup>。2010年长春应化所廖伍平课题组<sup>[16]</sup>报道了叠氮化钠的环加成反应,首次实现了氨基五唑结构的稳定合成。以叔丁基-硫杂杯[4]芳烃( $H_4TC4A$ )、叠氮化钠、醋酸钴为原料,通过溶剂热一锅法可制得了三种不同结构的超分子笼晶体结构(如图5),其中结构1( $[Co_4(TC_4A)(N_3)_4(N_6H_2)-(CH_3OH)](CH_3OH)_2$ )和结构2( $[Co_8(TC_4A)_2(N_3)_2(N_6H_2)_2(CH_3COO)_4(CH_3OH)_4]-(OH)_2(CH_3OH)_4$ )中都含有氨基五唑环结构;结构3( $[Co_{10}(TC_4A)_4(N_3)_4](CH_3OH)_4$ )是叠氮离子与钴离子形成桥式配位结构。随后西安近代化学研究所卜建华<sup>[66]</sup>等以杯芳烃类化合物为分子笼,开始了溶剂热法合成氨基五唑类化合物的研究,得到了类似的结果。经过进一步研究他们还发现<sup>[67]</sup>在该溶剂热反应过程中,氨基五唑结构单元是动力学控制产物,

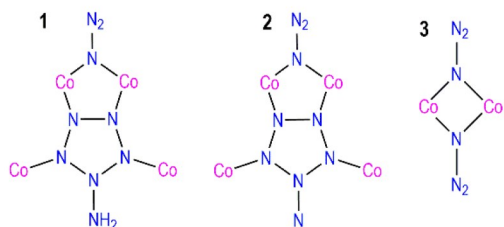
叠氮结构单元是热力学稳定产物。并且通过调控分子笼上活性金属离子与叠氮化物的摩尔比及反应时间,实现了结构3 $[Co_{10}(TC_4A)_4(N_3)_4]-(CH_3OH)_4$ 的纯相超分子晶体合成。

由于合成芳基五唑的中间体存在空间选择性,导致其目前的合成效率不高。因此,西安近代化学研究所郭松松等<sup>[68]</sup>也将分子笼引入到芳基五唑的合成中。利用环糊精、葫芦脲等分子笼的特殊空腔改变重氮盐与叠氮间环加成反应中间体的Z/E比,进而实现芳基五唑的高效合成。经过初步对分子笼的筛选,发现环糊精、葫芦脲等作为分子笼与芳基五唑有较强的相互作用,紫外光谱表现“红移”<sup>[68]</sup>,可以改变芳基五唑的收率。

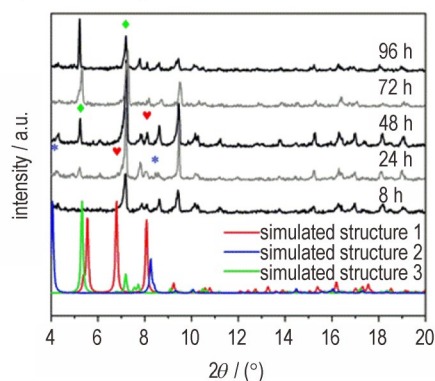
### 3.3 分子笼作为反应的“电子传递员”

分子笼除了利用其空腔效应、氢键等活化客体分子,改变反应路径外,还可以通过其结构上的特殊位点向客体分子传递电子,引发客体分子间发生反应。

(a) Coordination environments of azide structure in compound a-c



(b) XRD patterns of samples



**图5** 不同反应时间下合成的产物的XRD谱图与单晶模拟的结构1~3的XRD谱图对比<sup>[67]</sup>

**Fig.5** XRD patterns of samples obtained in different time in comparison with the simulated XRD pattern of structure 1~3<sup>[67]</sup>



2016年,苏成勇课题组<sup>[69]</sup>利用金属Pd和Ru为连接点与N杂原子配体配位自组装构筑金属八面体笼MOC16作为催化剂,成功的催化了水分子的光解。在反应过程中,金属Ru作为光敏剂,在光照条件下,诱导面上配体电子转移给顶点金属Pd,Pd将电子转移给水分子,此时Pd作为催化剂,加速水光解产氢。紧接着,他们又利用类似的原理实现了萘酚及其衍生物的光催化偶联反应<sup>[70]</sup>(如图6)。

Abou-Rachid等将此类多孔材料的概念引入到全氮化合物的研究中,通过理论计算发现在室温下N<sub>8</sub>分子可以在碳纳米管中稳定存在<sup>[71]</sup>。随后美国Zafar

Iqbal小组第一次在实验上实现N<sub>8</sub>全氮结构的合成<sup>[72]</sup>。他们以叠氮化钠为原料,利用电化学的方法成功的合成了N<sub>8</sub>全氮化合物,并且稳定存在于多层壁碳纳米管中(Scheme 11)。利用红外光谱、拉曼光谱、程序升温脱附等对该N<sub>8</sub>结构进行了表征和性能研究,发现该全氮结构在400℃依然能够稳定存在。2016年,Liu课题组<sup>[73]</sup>通过计算表明:多层壁碳纳米管之所以可以稳定N<sub>8</sub>分子的原因在于多层壁碳纳米管与N<sub>8</sub>分子间存在电荷转移,进而稳定了N<sub>8</sub>结构。随后Zafar Iqbal课题组<sup>[26]</sup>也成功的合成、稳定了N<sub>8</sub>结构。值得一提的是,他们以硼掺杂的石墨烯为主体材料,相比与

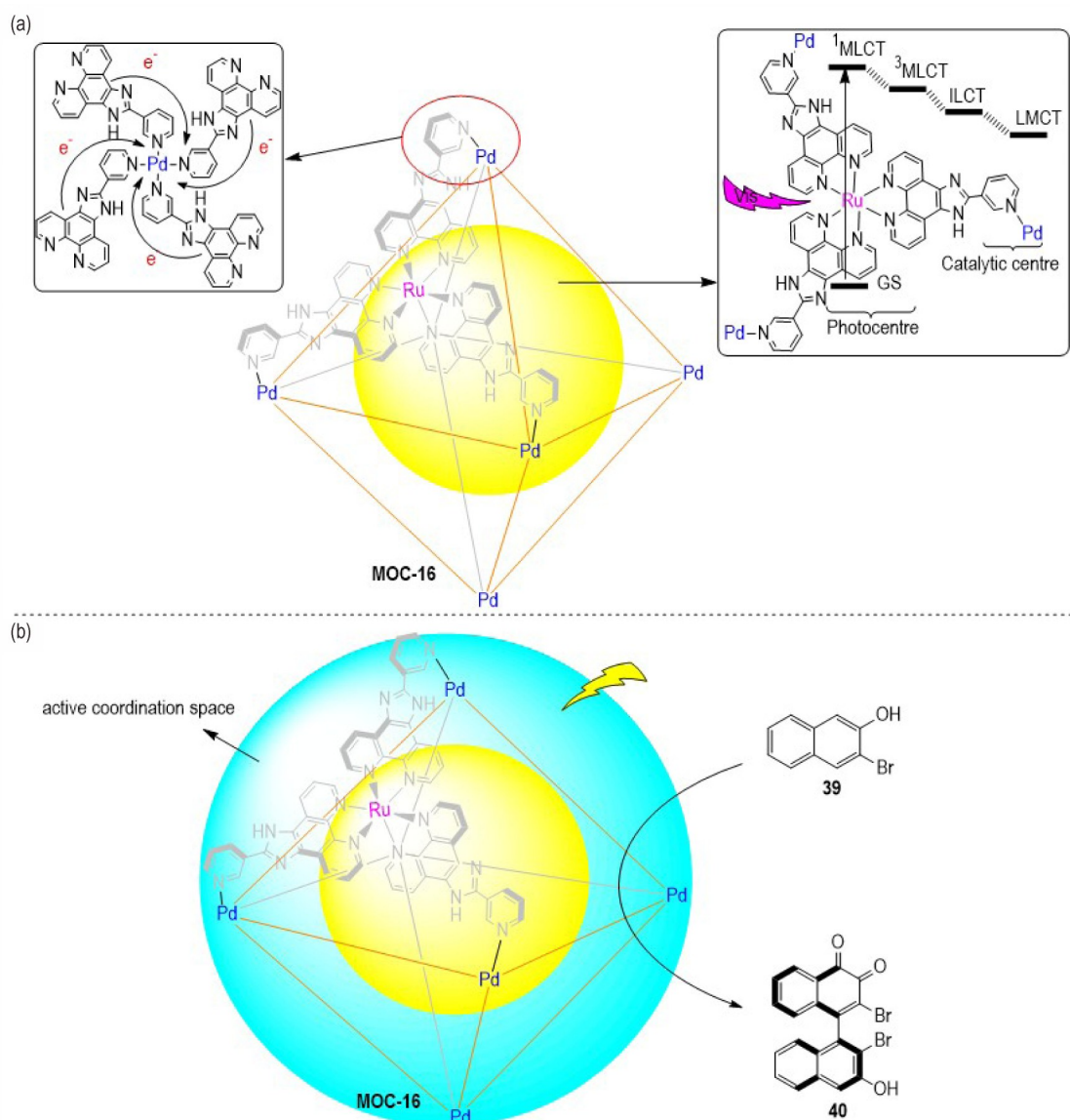
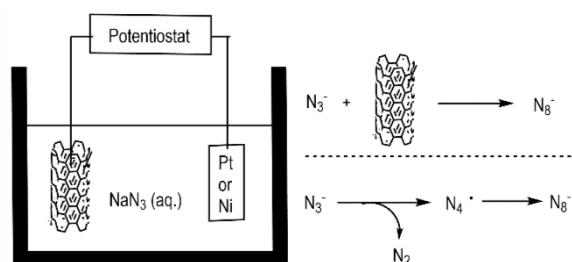


图6 (a) 分子笼MOC-16中水分子的光解反应示意图;(b)分子笼MOC-16中高区域选择性和对映选择性的光引发的二聚反应研究示意图

Fig.6 (a) The photocatalytic hydrogen production with the cage MOC-16; (b) Regio- and enantioselective photodimerization within the confined space of a homochiral ruthenium/palladium heterometallic coordination cage MOC-16

之前纯石墨烯而言,硼的加入增强了主客体分子间的电荷转移能力,从而提高了 $N_8$ 分子的收率,该方法为全氮材料的温和制备提供了新思路。



Scheme 11 The synthesis of  $N_8$  catalyzed by the MWNTs

## 4 展望

综上所述,在近十几年里分子笼已在含能化合物的催化合成、稳定化、检测等领域取得了不少成果,不仅可以被当作分子容器,稳定、捕捉、富集含能化合物;还可以用来充当纳米反应器,提升反应速率,改变反应路径。但是要想利用分子笼的“限域效应”等特性有效合成、稳定 $TdN_4$ 、芳基五唑等新型高能化合物及前体,就需要加强以下方向的研究。

(1)目前用于含能化合物的分子笼依然较少,主要为葫芦脲、环糊精、杯芳烃及其衍生物等,新的、具有高催化活性的分子笼及其合成方法较为缺乏。因此,设计、合成新型高效的分子笼的将是该领域的一个重要研究方向。

(2)目前主要是利用 $^1H$ 、 $^{13}C$  NMR来研究客体含能化合物及其前体与分子笼间的作用机制,较为单一,很难明晰分子笼与含能化合物的作用机制和反应历程。此外,对于C、H含量很低的含能化合物,如全氮类化合物, $^1H$ 、 $^{13}C$  NMR显然已不适用;而目前积累的 $^{15}N$ 全氮类物质的合成方法和 $^{15}N$  NMR数据较少,这些将极大制约分子笼在含能化合物尤其是全氮类化合物的合成研究,亟须加大开发新的表征手段的研究力度。

(3)已报道的关于分子笼在含能化合物应用中的功能主要是分子容器、纳米反应器。事实上,分子笼还有很多功能,如“化合物缓释器”,已在多响应材料、药物靶向治疗等领域大放异彩<sup>[74-76]</sup>。如果能将分子笼的这些应用特性引入到含能化合物的应用中,将可利用pH、光、热、磁等环境因素实现新型含能化合物能量的可控释放。因此,这也将是该领域未来的一个研究重点。

## 参考文献:

- [1] 彭翠枝, 郑斌, 秦洞, 等. 颠覆性含能材料——高风险/高回报的远期战略性基础材料[J]. 含能材料, 2018, 26(3): 198-200. PENG Cui-zhi, ZHENG Bin, QIN Jian, et al. Disruptive energetics—high risk/high payoff far term strategic fundamental materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(3): 198-200.
- [2] 李陶琦, 丁可伟, 许洪光, 等. 铬杂氮团簇 $CrN_n^+$ 的生成及光解[J]. 火炸药学报, 2017, 40(6): 55-58. LI Tao-qi, DING Ke-wei, XU Hong-guang, et al. Formation and photodissociation of Cr-doped nitrogen clusters  $CrN_n^+$  [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2017, 40(6): 55-58.
- [3] 丁可伟, 李陶琦, 许洪光, 等. 激光溅射下四唑环的簇合行为[J]. 火炸药学报, 2019, 42(3): 247-250. DING Ke-wei, LI Tao-qi, XU Hong-guang, et al. Cluster behavior of tetrazole ring under laser ablation [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3): 247-250.
- [4] 朱勇, 丁可伟, 肖川, 等. 含能材料合成中的氮链扩增方法[J]. 火炸药学报, 2021, 44(1): 21-29. ZHU Yong, DING Ke-wei, XIAO Chuang, et al. Amplification methods of nitrogen chains in the synthesis of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2021, 44(1): 21-29.
- [5] 张英豪, 杜志明, 韩志跃, 等. 无氢富氮含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(5): 496-503. ZHANG Ying-hao, DU Zhi-ming, HAN Zhi-yue, et al. Review on nitrogen-rich compounds without hydrogen [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(5): 496-503.
- [6] 李珏成, 靳云鹤, 邓沐聪, 等. 全氮五唑化合物研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 991-998. LI Jue-cheng, JIN Yun-he, DENG Mu-cong, et al. Recent advances in full-nitrogen pentazole compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 991-998.
- [7] Lee T J, Martin J M L. An accurate quartic force field, fundamental frequencies, and binding energy for the high energy density material  $TdN_4$  [J]. *Chemical Physics Letters*, 2002, 357(3-4): 319-325.
- [8] Zhang C, Sun C G, Hu B C, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion  $cyclo-N_5^-$  in  $(N_5)_6(H_3O)_3(NH_4)_4Cl$  [J]. *Science*, 2017, 355: 374-376.
- [9] Xu Y G, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. *Nature*, 2017(549): 78-81.
- [10] Sun C G, Zhang C, Jiang C, et al. Synthesis of  $AgN_5$  and its extended 3D energetic framework [J]. *Nature communications*, 2018(9): 1269-1276.
- [11] Xu Y G, Tian L L, Li D X, et al. A series of energetic  $cyclo$ -pentazolate salts: rapid synthesis, characterization, and promising performance [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2019(7): 12468-12479.
- [12] Zhang W Q, Wang K C, Li J C, et al. Stabilization of the pentazolate anion in a zeolitic architecture with  $Na_{20}N_{60}$  and  $Na_{24}N_{60}$  Nanocages [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2018, 57(10): 2592-2595.
- [13] Wang B S, Liu Y S, Deng M C, et al. From energetic cobalt pentazolate to cobalt@nitrogen-doped carbons as efficient

- electrocatalysts for oxygen reduction[J]. *Science China Materials*, 2019, 62(10): 1403–1411.
- [14] Jin L, Xia H L, Zhang W Q, et al. A promising hydrogen peroxide adduct of ammonium cyclopentazolate as a green propellant component[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020 (8): 12334–12338.
- [15] Ren G H, Liu R Z, Zhou P W, et al. Theoretical perspective on the reaction mechanism from arylpentazenes to arylpentazoles: new insights into the enhancement of *cyclo-N<sub>5</sub>* production[J]. *Chemical Communications*, 2019, (55): 2628–2631.
- [16] Bi Y F, Liao W P, Xu G C, et al. Three *p*-*tert*-butylthiacalix[4] arene-supported cobalt compounds obtained in one pot involving in situ formation of N<sub>6</sub>H<sub>2</sub> Ligand[J]. *Inorganic Chemistry*, 2010, 49(17): 7735–7740.
- [17] Banert K, Pester T. Nucleophilic attack of azide at electrophilic azides: formation of N<sub>6</sub> units in hexazene and aminopentazole derivatives[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(30): 12315–12320.
- [18] Hou Y J, Wu K, Wei Z W, et al. Design and enantioresolution of homochiral Fe(II)-Pd(II) coordination cages from stereolabile metalloligands: stereochemical stability and enantioselective separation[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(51): 18183–18191.
- [19] Wu K, Li K, Chen S, et al. The redox coupling effect in a photocatalytic Ru<sup>II</sup>-Pd<sup>II</sup> cage with TTF guest as electron relay mediator for visible-light hydrogen-evolving promotion[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2020, 59(7): 2639–2643.
- [20] Luo Y C, Chu K L, Shi J Y, et al. Heterogenization of photochemical molecular devices: embedding a metal-organic cage into a ZIF-8-derived matrix to promote proton and electron transfer[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2019, 141(33): 13057–13065.
- [21] Kaphan D M, Levin M D, Bergman R G, et al. A supramolecular microenvironment strategy for transition metal catalysis[J]. *Science*, 2015, 350(6265): 1235–1238.
- [22] 李悦, 阮文娟. 从溶剂笼到分子笼[J]. *大学化学*, 2021, (36): 2011027(1–6).  
Li Yue, Ruan Wen-juan. From solvent cage to molecular cage[J]. *University Chemistry*, 2021, 36, 2011027(1–6).
- [23] Liu Y, Zhao W, Chen C H, et al. Chloride capture using a C–H hydrogen-bonding cage[J]. *Science*, 2019, 365(6449): 159–161.
- [24] 王建, 徐志斌, 孟子晖, 等. 含能化合物的超分子化学研究进展[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(3): 15–21.  
WANG Jian, XU Zhi-bin, MENG Zi-hui, et al. Progress in the study of supramolecular chemistry of energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(3): 15–21.
- [25] Chen J, Rebek J. Selectivity in an encapsulated cycloaddition reaction[J]. *Organic Letters*, 2002, 4(3): 327–329.
- [26] Yao Z H, Hu M C, Iqbal Z, et al. N<sub>8</sub><sup>-</sup> polynitrogen stabilized on boron-doped grapheme as metal-free electrocatalysts for oxygen reduction reaction[J]. *ACS Catalysis*, 2020, 10(1): 160–167.
- [27] Wang G, Shang J, Lan Y, et al. Metal-organic polyhedra cages immobilized on a plasmonic substrate for sensitive detection of trace explosives[J]. *Advanced Functional Materials*, 2015, 25(37): 6009–6017.
- [28] 李艳玲, 冀克俭, 赵晓刚, 等. 高张力笼状化合物四环庚烷的分子结构表征及热裂解[J]. *含能材料*, 2017, 25(8): 622–626.  
LI Yan-ling, JI Ke-jian, ZHAO Xiao-gang, et al. Molecular Structure Characterization and Pyrolysis of High Strain and Caged Structure Compound-Quadricyclane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(8): 622–626.
- [29] Dainton R S. X-X and X-O bond energies of phosphorus, arsenic and antimony and their importance in the kinetics of the oxidation of these elements[J]. *Transactions of the Faraday Society*, 1947, 43: 244–256.
- [30] Lewis P R, Price C. The morphology of (styrene)<sub>x</sub>(butadiene)<sub>y</sub> (styrene)<sub>x</sub> block copolymers[J]. *Polymer*, 1971, 12(4): 258–270.
- [31] Mal P, Breiner B, Rissanen K, et al. White phosphorus is air-stable within a self-assembled tetrahedral capsule[J]. *Science*, 2009, 324(5935): 1697–1699.
- [32] Jiao T Y, Chen L, Yang D, et al. Trapping white phosphorus within a purely organic molecular container produced by imine condensation[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(46): 14545–14550.
- [33] Yang D, Zhao J, Yu L, et al. Air- and light-stable P<sub>4</sub> and As<sub>4</sub> within an anion-coordination-based tetrahedral cage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2017, 139(16): 5946–5951.
- [34] Nguyen M T. Polynitrogen compounds: structure and stability of N<sub>4</sub> and N<sub>5</sub> systems[J]. *Coordination Chemistry Reviews*, 2003, 244(1–2): 93–113.
- [35] Trinquier G, Malrieu J P, Daudey J P. AB initio study of the regular polyhedral molecules N<sub>4</sub>, P<sub>4</sub>, As<sub>4</sub>, N<sub>8</sub>, P<sub>8</sub> and As<sub>8</sub>[J]. *Chemical Physics Letters*, 1981, 80(3): 552–557.
- [36] 刘英哲. 基于分子笼储存及可控释放全氮材料的计算模拟研究[R]. 21403162, 2017.
- [37] Fujita M, Oguro D, Miyazawa M, et al. Self-assembly of ten molecules into nanometre-sized organic host frameworks[J]. *Nature*, 1995(378): 469–471.
- [38] Yoshizawa M, Kusakawa T, Fujita M, et al. Ship-in-a-bottle synthesis of otherwise labile cyclic trimers of siloxanes in a self-assembled coordination cage[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(26): 6311–6312.
- [39] Tang Y X, Chen W, Yi X F, et al. In situ observation of non-classical 2-norbornyl cation in confined zeolites at ambient temperature[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(9): 4581–4587.
- [40] Wang P C, Xu Y G, Lin Q H, et al. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion *cyclo-N<sub>5</sub><sup>-</sup>* and its derivatives[J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47: 7522–7538.
- [41] Yang C, Zhang C, Zheng Z, et al. Synthesis and characterization of *cyclo*-pentazolate salts of NH<sub>4</sub><sup>+</sup>, NH<sub>3</sub>OH<sup>+</sup>, N<sub>2</sub>H<sub>5</sub><sup>+</sup>, C(NH<sub>2</sub>)<sub>3</sub><sup>+</sup>, and N(CH<sub>3</sub>)<sub>4</sub><sup>+</sup>[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(48): 16488–16494.
- [42] 陆明, 许元刚, 王鹏程, 等. N<sub>5</sub><sup>-</sup>与金属离子及有机阳离子的键合作用[J]. *火炸药学报*, 2019, 42(1): 1–5.  
LU Ming, XU Yuan-gang, WANG Peng-cheng, et al. Bonding interaction of N<sub>5</sub><sup>-</sup> with metal ions and organic cations[J]. *Chi-*

- nese Journal of Explosives & Propellants, 2019, 42(1): 1-5.
- [43] 许元刚, 李冬雪, 田丽莉, 等. 含能五唑离子盐的能量性能预估[J]. 含能材料, 2020, 28(8): 718-723.  
XU Yuan-gang, LI Dong-xue, TIAN Li-li, et al. Prediction of the energetic performance of pentazolate salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(8): 718-723.
- [44] 王民昌, 毕福强, 张皋, 等.  $^{15}\text{N}$  标记的苯基五唑的合成、表征及分解反应机理[J]. 火炸药学报, 2012, 35(3): 56-60.  
WANG Min-chang, BI Fu-qiang, ZHANG Gao, et al. Synthesis, characterization and decomposition reaction mechanism of  $^{15}\text{N}$ -labelled phenylpentazoles [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(3): 56-60.
- [45] 毕福强, 许诚, 樊学忠, 等. 对叔丁基苯基五唑的合成及分解动力学[J]. 火炸药学报, 2012, 35(2): 15-18.  
BU Fu-qiang, XU Cheng, FUAN Xue-zhong, et al. Synthesis and decomposition kinetics of *p*-tert-butylphenylpentazole [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2012, 35(2): 15-18.
- [46] 章冲, 胡炳成, 刘成, 等. 对羟基苯基五唑及其衍生物的合成与稳定性[J]. 含能材料, 2016, 24(8): 769-773.  
ZHANG Chong, HU Bing-cheng, LIU Cheng, et al. Synthesis and stability of *p*-hydroxyphenylpentazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(8): 769-773.
- [47] Yang Y Z, Liu X F, Zhang R B, et al. Joint experimental and theoretical studies of the surprising stability of the aryl pentazole upon noncovalent binding to  $\beta$ -cyclodextrin [J]. *Physical Chemistry Chemical Physics*, 2017(19): 31236-31244.
- [48] Yang Y Z, Li Y C, Zhang R B, et al. Thermal stability of *p*-dimethylaminophenylpentazole [J]. *RSC Advances*, 2014, 4: 57629-57634.
- [49] Bazanov B, Geiger U, Carmieli R, et al. Detection of cyclo- $\text{N}_5^-$  in THF solution [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(42): 13233-13235.
- [50] Vij A, Pavlovich J G, Wilson W W, et al. Experimental detection of the pentazole anion [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(16): 3051-3054.
- [51] Zhou L P, Sun Q F. A self-assembled  $\text{Pd}_2\text{L}_4$  cage that selectively encapsulates nitrate [J]. *Chemical Communications*, 2015(51): 16767-16770.
- [52] Xuan W M, Zhang M N, Yan L, et al. A chiral quadruple-stranded helicate cage for enantioselective recognition and separation [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(16): 6904-6907.
- [53] Kang J, Rebek J. Acceleration of a Diels-Alder reaction by a self-assembled molecular capsule [J]. *Nature*, 1997, 385: 50-52.
- [54] Yoshizawa M, Klosterman J K, Fujita M. Functional molecular flasks: new properties and reactions within discrete, self-assembled hosts [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(19): 3418-3438.
- [55] Hastings C J, Pluth M D, Bergman R G, et al. Enzymelike Catalysis of the Nazarov Cyclization by Supramolecular Encapsulat [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(20): 6938-6940.
- [56] Patil D R, Wagh Y B, Ingole P G, et al.  $\beta$ -Cyclodextrin-mediated highly efficient [2+3] cycloaddition reactions for the synthesis of 5-substituted 1H-tetrazoles [J]. *New Journal of Chemistry*, 2013, 37: 3261-3266.
- [57] Yoshizawa M, Tamura M, Fujita M. Diels-Alder in aqueous molecular hosts: unusual regioselectivity and efficient catalysis [J]. *Science*, 2006, 312(5771): 251-254.
- [58] Cheng M F, Li W K. A computational study of the Diels-Alder reactions involving acenes: reactivity and aromaticity [J]. *Chemical Physics Letters*, 2003, 368(5-6): 630-638.
- [59] 杜志明, 张英豪, 韩志跃, 等. 三唑类富氮化合物的研究进展 [J]. 北京理工大学学报, 2016, 36(6): 551-557.  
DU Zhi-peng, ZHANG Ying-hao, HAN Zhi-yue, YAO Qian, Research progress on triazole nitrogen-rich compounds [J]. *Transactions of Beijing Institute of Technology*, 2016, 36(6): 551-557.
- [60] Li X, Sun Q, Lin Q H, et al. [N=N=N]-linked fused triazoles with  $\pi$ - $\pi$  stacking and hydrogen bonds: Towards thermally stable, insensitive, and highly energetic materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021(406): 126817-126823.
- [61] 元子青云, 陈安九, 沈怡雯, 等. 三唑类抗真菌药物临床应用研究进展 [J]. 药学与临床研究, 2018, 26(2): 124-129.  
YUAN Zi-qing-yun, CHEN An-jiu, SHEN Yi-wen, et al. Advances in clinical application of triazole antifungal agents [J]. *Pharmaceutical and Clinical Research*, 2018, 26(2): 124-129.
- [62] Rostovtsev V V, Green L G, Fokin K B, et al. A stepwise Huisgen cycloaddition process: Copper(I)-catalyzed regioselective "ligation" of azide and terminal alkynes [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2002, 41(14): 2596-2599.
- [63] Mock W L, Irra T A, Wepsiec J P, et al. Cycloaddition induced by cucurbituril. a case of Pauling principle catalysis [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1983, 48(20): 3619-3620.
- [64] Mock W L, Irra T A, Wepsiec J P, et al. Catalysis by cucurbituril. the significance of bound-substrate destabilization for induced triazole formation [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1989, 54(22): 5302-5308.
- [65] Carlqvist P, Maseras F. A theoretical analysis of a classic example of supramolecular catalysis [J]. *Chemical Communications*, 2007: 748-750.
- [66] 葛忠学, 肖啸, 卜建华, 等. 一种氨基五唑金属有机配合物的合成方法 [P], ZL 201318002140.9.
- [67] 刘颖雅, 王瑶, 卜建华, 等. 杯[4]芳烃包含富氮超分子晶体的制备 [C]//西安近代化学研究所开放合作创新基金第二届学术论文集 2020.
- [68] 郭松松, 刘红利, 屈晨曦, 等. 几种限域微环境对重氮盐与叠氮化钠的环加成反应影响研究 [C]//西安: 陕西省兵工学会第十五届青年学术交流年会会议论文, 2020.
- [69] Che S, Li K, Zhao F, et al. A metal-organic cage incorporating multiple light harvesting and catalytic centers for photochemical hydrogen production [J]. *Nature Communications*, 2016(7): 13169-13177.
- [70] Guo J, Xu Y W, Li K, et al. Regio- and enantioselective photodimerization within the confined space of a homochiral ruthenium/palladium heterometallic coordination cage [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(14): 3852-3856.
- [71] Ji W, Timoshevskii V, Guo H, et al. Thermal stability and formation barrier of a high-energetic material  $\text{N}_8$  polymer nitro-

- gen encapsulated in (5,5) carbon nanotube[J]. *Applied Physics Letters*, 2009, 95: 021904(1-3).
- [72] Wu Z Y, Benchafia E M, Iqbal Z, et al.  $N_8^-$  polynitrogen stabilized on multi-wall carbon nanotubes for oxygen-reduction reactions at ambient conditions[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(46):12555-12559.
- [73] Liu S J, Yao M G, Ma F X, et al. High energetic polymeric nitrogen stabilized in the confinement of boron nitride nanotube at ambient conditions [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2016, 120(30): 16412-16417.
- [74] Mao D K, Liang Y J, Liu Y M, et al. Acid labile acyclic cucurbit[n]uril molecular containers for controlled release[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56(41): 12614-12618.
- [75] Zhang T X, Zhang Z Z, Yue Y X, et al. A general hypoxia-responsive molecular container for tumor-targeted therapy [J]. *Advanced Materials*, 2020, 32(28): 1908435(1-11).
- [76] Geng W C, Sessler J L, Guo D S. Supramolecular prodrugs based on host-guest interactions [J]. *Chemical Society Reviews*, 2020, 49: 2303-2315.

## Review on the Molecular Cage in the Preparation of Novel Energetic Compounds

GUONG Song-song, DING Ke-wei, BU Jian-hua, QU Cheng-xi, LIU Hong-li, ZHANG Min, GE Zhong-xue

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 71065, China)

**Abstract:** High tension bonds or high-energy bonds are important elements in the formation of disruptive energetic materials, but it's hard to form and easy to break. Their construction has always been a difficult problem in the field of chemistry and energetic materials. By using the unique internal space of molecular cages to "assist" the construction of such chemical bonds provides a feasible route for related research, and has been put into practice. This review summarized "confinement effect", weak interaction, electron transport and other characteristics of molecular cages. It is discussed that it can prevent oxygen oxidation of  $P_4$  and other high-tension materials, stabilize aryl pentazoles and other high active substances, reactants such as  $NaN_3$  to accelerate the reaction, change the reaction path. The roles of molecular cages in these processes, such as "firewall", "stabilizer", "accelerator", "channel remover" and others, were reviewed, which provided references for the preparation of novel energetic compounds such as  $TdN_4$  and the study of controllable energy release. At the same time, it also points out the key direction of future research: design and synthesis of new and efficient molecular cages. developing good characterization methods and means of molecular cage complex. Enhance the composite and release of multi-environment responsive molecular cages and energetic materials.

**Key words:** molecular cages; novel energetic compounds; molecular container; nanoreactor

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2021047

(责编:高毅)