

文章编号:1006-9941(2022)11-1177-10

亚氨基桥联的富氮杂环化合物研究进展

周治宇^{1,2}, 廖思丞², 刘天林², 张庆华^{1,2}

(1. 西南石油大学化学化工学院, 四川 成都 610500; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 桥联富氮杂环化合物具有丰富的多样性, 良好的热稳定性和优异的能量密度, 是潜在的高能量密度材料, 受到了国内外学者的广泛研究和报道。其中, 亚氨基(—NH—)作为桥联单元, 不仅能提高化合物的生成焓和能量密度, 还能通过桥联的亚氨基形成氢键而降低感度, 构建高能低感含能材料。本文介绍了亚氨基桥联富氮杂环化合物及其盐的研究进展, 综述了这些含能化合物的制备方法、理化性质和爆轰性能, 对亚氨基桥联富氮杂环化合物未来的发展潜力和重点研究方向进行了展望, 从而为亚氨基桥联富氮杂环化合物的设计与合成提供借鉴和参考。

关键词: 亚氨基; 桥联; 富氮杂环; 含能材料

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2022013

0 引言

含能材料(energetic materials)是武器实现毁伤的能量来源, 是发展先进武器装备的根基。传统含能材料如TNT(2, 4, 6-三硝基甲苯)、RDX(黑索今)、HMX(奥克托今)、CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷)等多硝基化合物的能量来源多为分子内有机骨架的氧化燃烧及环状笼型分子的环张力。富氮杂环化合物作为新型含能材料, 具有氮含量高、碳氢含量低的特点, 结构中含有的高能N—N键、C—N键以及环张力, 使其普遍具有高的正生成焓, 在传统含能材料的基础上可以通过高生成焓进一步提升能量, 并且氮杂环普遍具有良好的热稳定性。同时, 高氮低碳氢含量能够使其更易达到氧平衡, 分解产物多为环境友好的氮气, 是理想的高能量密度材料^[1-6]。

目前富氮杂环化合物的研究主要集中在多氮稠环

和联环含能材料上, 其中, 联环骨架以结构多样、制备相对简单的特点受到了广泛的关注与研究。联环含能材料通常可以通过直连^[7]或—CH₂—(亚甲基)、—NH—(亚氨基)、—NH—NH—(胍基)^[8]、—N=N—(偶氮基)^[9]、—N=N(O)—(偶氮氧基)^[10]、—N=N—N=N—(双偶氮基)以及杂环^[11]等桥联基团将2个甚至多个氮杂环相连, 通过连接单元连接多个环结构可有效提高生成焓和密度, 并拓展出多个衍生位点, 丰富了含能材料的底物结构。亚氨基桥联是一种优异的桥联方式, 亚氨基的存在一方面有利于形成分子内和分子间氢键, 从而增强分子间弱相互作用力, 并形成紧密堆积提高化合物的密度; 另一方面可以通过氮上的孤对电子和相连的杂环形成 δ - π 超共轭进而提高化合物的稳定性, 能有效缓解能量与感度之间的矛盾^[12]。因此, 亚氨基桥联策略是获得高能低感含能化合物的有效方法之一。

本文以唑类(主要为四唑、吡唑、三唑、噁二唑等)和噁类(主要为1, 2, 4, 5-四噁)为骨架结构单元, 以亚氨基(—NH—)为桥联结构单元, 讨论归纳了亚氨基桥联富氮杂环化合物的制备方法、理化性质和爆轰性能, 为该类含能化合物后续的研究和发展提供参考。

1 基于唑类的亚氨基桥联富氮杂环化合物

目前报道的富氮杂环化合物主要是以高氮含量的

收稿日期: 2022-01-13; 修回日期: 2022-03-07

网络出版日期: 2022-06-13

基金项目: 国家自然科学基金面上项目(22175161, 21875228)

作者简介: 周治宇(1996-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: zhouzy5@163.com

通信联系人: 刘天林(1986-), 男, 副研究员, 主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: hollandtian@caep.cn

张庆华(1979-), 男, 研究员, 主要从事含能分子设计与合成研究。e-mail: qinghuazhang@caep.cn

引用本文: 周治宇, 廖思丞, 刘天林, 等. 亚氨基桥联的富氮杂环化合物研究进展[J]. 含能材料, 2022, 30(11):1177-1186.

ZHOU Zhi-yu, LIAO Si-cheng, LIU Tian-lin, et al. Review on Imino-bridged Nitrogen-rich Heterocyclic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(11):1177-1186.

唑类和嗞类为骨架,其中唑类骨架以结构多样、易制备、稳定性好等优点得到了广泛的关注与研究。唑类杂环骨架也是构成亚氨基桥联富氮杂环化合物的主要结构单元之一。

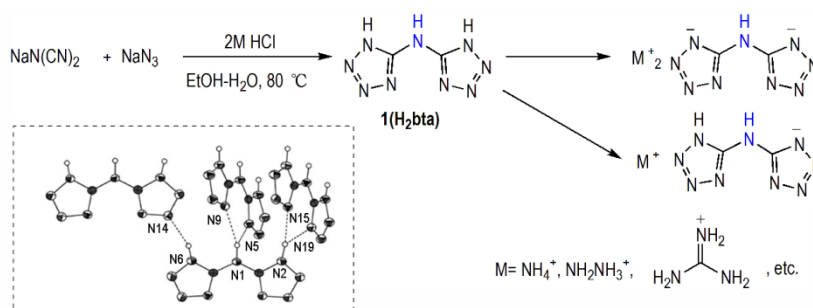
1.1 基于四唑的亚氨基桥联富氮杂环化合物

四唑的氮含量为 80.0%,分子内含有大量高能 N—N 键和 C—N 键,具有高生成焓、高气体生成量、热稳定性好以及爆轰产物多为洁净的 N_2 等一系列优良性质,是构建高能量密度材料(HEDMs)的理想结构单元^[13],也是构建亚氨基桥联化合物的常用结构单元。

1.1.1 四唑联四唑化合物

四唑联四唑分子(H_2bta , **1**)是最典型的联环分子之一。早在 1964 年, Norris 等^[14]就首次合成了 H_2bta 骨架(5,5'-双(1H-四唑基)胺), H_2bta 可由叠氮化钠和

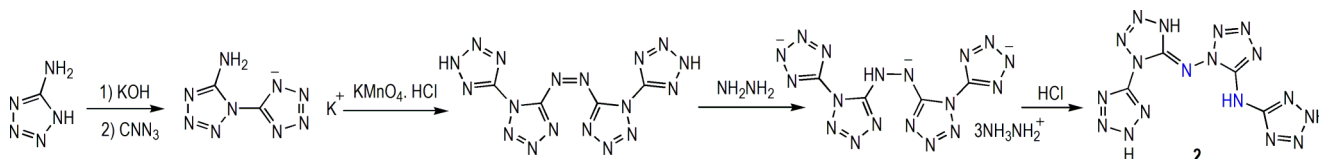
叠氮化钠通过一步环化高效制备^[15]。此后,多种 H_2bta 衍生的 MOFs 相继被报道并用于分子磁体^[16-17]、光致变色^[18]等领域。但直到 21 世纪, H_2bta 分子才被作为含能材料予以研究,2008 年以来,美国爱达荷大学 Shreeve 等^[19-21]先后研究了 H_2bta 及其一价和二价离子盐作为含能材料的各项能量和安全性能。 H_2bta 为平面结构,分子内的 3 个氮氢通过分子间氢键作用,形成了跨越整个分子的氢键网络,如 Scheme 1 所示。得益于这种结构和堆积特点,其密度达到了 $1.861 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,计算爆速和爆压分别为 $9120 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 34.3 GPa ,撞击感度为 30 J ,对摩擦不敏感,表现出与 HMX 相当的爆轰性能和更为优异感度。同时,对比可以发现,2 个四唑分子通过碳碳直连的 5,5'-双四唑分子的密度仅为 $1.738 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,明显低于亚氨基桥联的 H_2bta 分子^[22]。



Scheme 1 Synthetic route of compounds **1**^[19-21]

此外,得益于独特的结构和优异的性能, H_2bta 在自组装、含能金属有机骨架(EMOFs)、含能离子液体等领域均有所应用。Klapötke 等^[23]最先研究了 H_2bta 金属配合物在含能材料领域的应用,郑发颢^[24]、陆明^[25]、陈三平^[26-27]、张同来^[28]、Israel Goldberg^[29]等将 H_2bta 应用于 EMOFs 材料的制备。高胜利^[30-31]、Murallee Murugesu^[32]等开展了将 H_2bta 金属配合物作为推进剂添加剂的研究。

2020 年,叶志文等^[33]以 5-氨基四唑为原料,经叠氮化氰关环、高锰酸钾氧化偶联、水合肼还原并异构化,制备了由 2 个亚氨基桥联 3 个四唑环的化合物 **2**,如 Scheme 2 所示。作者将偶氮四唑结构还原并酸化,意外获得了异构化产物 **2**。得益于分子中的 4 个四唑环,化合物 **2** 具有高达 82.88% 的氮含量和 $1402.3 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的生成焓,以及良好的爆轰性能 ($8928 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 29.8 GPa)。



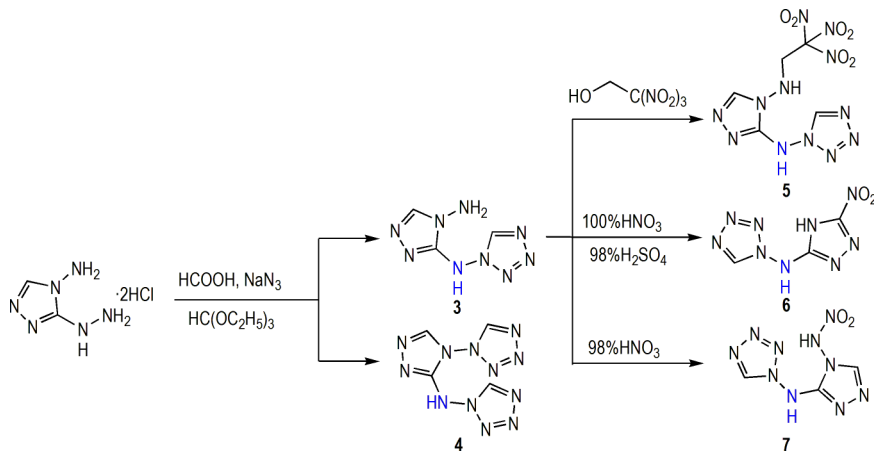
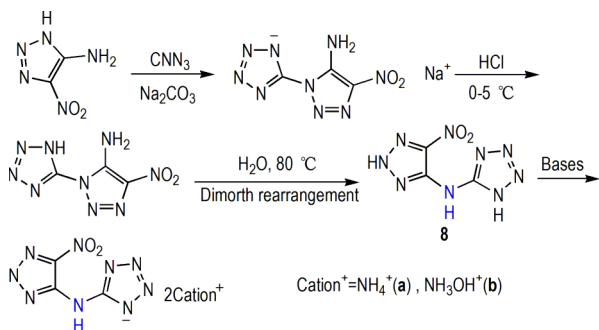
Scheme 2 Synthetic route of compounds **2**^[33]

1.1.2 四唑联三唑化合物

2019 年,程广斌等^[34]以 4-氨基-3-胍基-1,2,4-三唑为原料,与叠氮化钠、原甲酸三乙酯进行环化反应构建了四唑联 1,2,4-三唑骨架 **3**,然后经三硝基乙醇取代、氧化和硝化后分别得到含能化合物 **5**、**6** 和 **7**,如 Scheme 3 所示。该系列化合物密度和分解温度较差,

爆轰性能和感度则较好,化合物 **5~7** 的密度为 $1.74\sim 1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $8885\sim 9141 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2021 年, Shreeve 等^[35]以 4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑为原料,通过叠氮化氰环化、Dimorth 重排得到四唑联 1,2,3-三唑骨架 **8**,并制备了系列离子盐化合物,如 Scheme 4 所示。该系列四唑联 1,2,3-三唑化

Scheme 3 Synthetic route of compounds 3-7^[34]Scheme 4 Synthetic route of compounds 8^[35]

合物具有良好的分解温度、能量和感度,例如化合物 8 的分解温度为 308 °C,密度为 1.86 g·cm⁻³,计算爆速为 9153 m·s⁻¹,撞击感度和摩擦感度分别为 40 J 和 360 N,是有潜力的低感高能材料候选物。

1.1.3 四唑联吡唑化合物

2013 年,周智明等^[36]以三硝基吡唑(TNP)为原料,通过与 5-氨基四唑(ATZ)的取代得到了四唑联吡唑骨架 9,如 Scheme 5 所示。其中 ATZ 对 TNP 的亲核取代具有区域选择性,只有吡唑环 4 号位的硝基被取代。与四唑联 1,2,3-三唑化合物类似,四唑联吡唑化合物也表现出优异的综合性能。化合物 9 的分解温度为 279 °C,密度为 1.86 g·cm⁻³,计算爆速为 9289 m·s⁻¹,撞击感度和摩擦感度分别为 35 J 和 240 N,热稳定性、能量和感度较为均衡,没有明显短板。值得注意的是,对比碳碳直连的 3,5-二硝基吡唑联四唑(H₂DNPT,密度:1.67 g·cm⁻³,撞击感度:2 J)^[37],亚氨基桥联的 3,

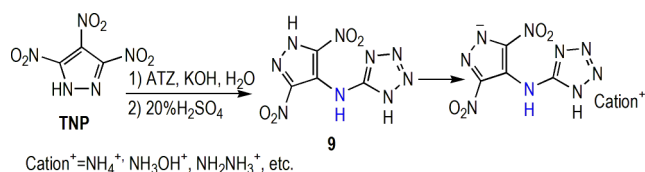
Scheme 5 Synthetic route of compounds 9^[36]

表 1 化合物 1~9 的物理化学性质

Table 1 Physicochemical properties of compounds 1-9

Comp.	T_d /°C	ρ /g·cm ⁻³	HOF /kJ·mol ⁻¹	D /m·s ⁻¹	p /GPa	IS /J	FS /N
1 ^[15]	250	1.86	633	9120	34.3	>30	>360
2 ^[33]	211	1.79	1402.3	8928	29.8	8	140
3 ^[34]	215	1.65	862.9	8789	27.7	>40	>360
4 ^[34]	183	1.71	1256.5	8695	28.4	24	240
5 ^[34]	182	1.77	1091.8	9004	34.9	22	240
6 ^[34]	177	1.78	923.3	9141	33.6	18	180
7 ^[34]	186	1.74	950.6	8885	32.1	22	204
8 ^[35]	308	1.86	551.9	9153	33.71	40	360
8a ^[35]	245	1.64	351.4	8696	25.93	40	360
8b ^[35]	242	1.80	400.5	9482	34.75	40	360
9 ^[36]	279	1.86	856.4	9289	38.6	35	240
H ₂ DNPT ^[37]	207	1.67	517.1	8062	26.0	2	120
RDX	204	1.80	80	8795	34.9	7	120
HMX	287	1.90	105	9144	39.2	7	120

Note: ρ is measured density. D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. T_d is decomposition temperature (on-set). IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

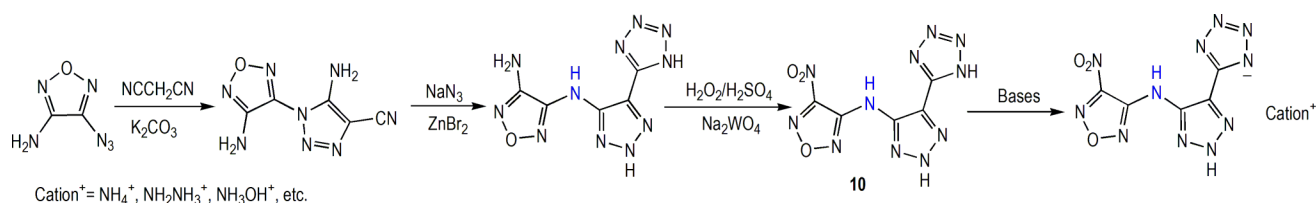
5-二硝基吡唑联四唑 9 具有明显的性能优势,体现了亚氨基桥联结构的优异性。

1.2 基于噁二唑的亚氨基桥联富氮杂环化合物

噁二唑环含有 2 个氮原子和 1 个氧原子,具有氧平衡好,热稳定性优良,能量和感度适中的特点,是良好的低感高能材料构建单元^[38]。目前亚氨基桥联的噁二唑类化合物报道较少,还有较大发展空间。

1.2.1 咪唑联三唑化合物

2014 年,周智明等^[39]利用 3-氨基-4-叠氮基咪唑为原料,经环化、Dimroth 重排构建了咪唑联 1,2,3-三唑骨架,再经氧化得到了亚氨基桥联化合物 10,如 Scheme 6 所示,其中,叠氮化钠与氰基的关环和 Dimroth 重排在



Scheme 6 Synthetic route of compounds **10**^[39]

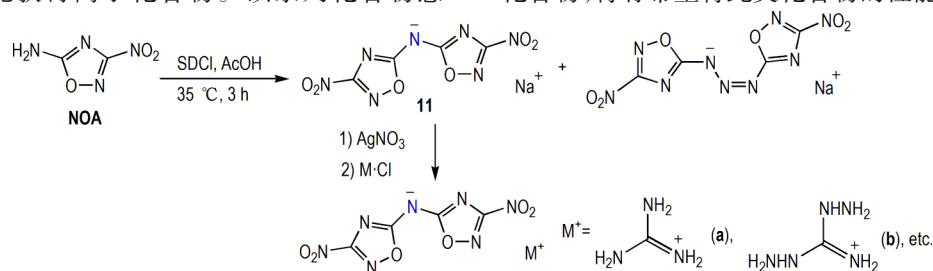
一锅反应中完成。化合物 **10** 表现出适中的能量和较好的热稳定性及感度, 分解温度为 236 °C, 撞击感度和摩擦感度分别为 25 J 和 128 N。

1.2.2 1,2,4-噁二唑联噁二唑化合物

2017年, 陈甫雪等^[40]报道了1,2,4-噁二唑联1,2,4-噁二唑骨架**11**, 如Scheme 7所示, 该骨架由3-硝基-5-氨基-1,2,4-噁二唑(NOA)氧化而得, 并且二氯异氰尿酸钠(SDCI)对NOA的氧化可以同时得到亚氨基和三氮烯桥联的1,2,4-噁二唑, 但它们的中性化合物均不稳定, 只能获得离子化合物。该系列化合物感

度优异, 密度和爆轰性能适中。值得注意的是, 该系列化合物的亚氨基桥联结构是通过2个氨基的氧化而成, 是值得进一步探索的合成新思路。

得益于四唑环相对较为简单的制备方法, 基于五元唑类的亚氨基桥联富氮杂环化合物主要集中于四唑类化合物, 而其他唑类杂环如吡唑、三唑、咪唑、噁二唑等则较少。然而, 四唑环虽然具有较高的生成焓, 但普遍密度不高, 也较难进行进一步的含能化衍生。开发普适性方法制备含有其他唑类骨架的亚氨基桥联富氮杂环化合物, 将有望将此类化合物的性能进一步提升。



Scheme 7 Synthetic route of compounds **11**^[40]

表 2 化合物 **10**~**11c** 的物理化学性质

Table 2 Physicochemical properties of compounds **10**~**11c**

Comp.	T_d /°C	ρ /g·cm ⁻³	HOF /kJ·mol ⁻¹	D /m·s ⁻¹	p /GPa	IS /J	FS /N
10 ^[39]	236	1.80	824	8501	31.2	25	128
11 ^[40]	249	1.80	126	7701	25.0	20	—
11a ^[40]	241	1.80	124	8351	29.0	>40	—
11b ^[40]	197	1.69	347.3	8205	26.5	>40	—
11c ^[40]	171	1.74	470.7	8542	29.4	>40	—
RDX	204	1.80	80	8795	34.9	7	120
HMX	287	1.90	105	9144	39.2	7	120

2 基于噁类的亚氨基桥联富氮杂环化合物

四唑环(Tetrazine)是一种典型的高氮、低碳氢含量的含能结构单元, 其氮含量介于四唑和三唑之间。四唑环共有3种异构体: 1,2,3,5-四唑、1,2,3,4-四唑、1,2,4,5-四唑, 其中1,2,4,5-四唑即s-四唑是近年来国内外四唑类化合物的研究热点^[41]。目前, 报道的亚氨基桥联四唑类化合物大部分为1,2,4,5-四唑衍生物。

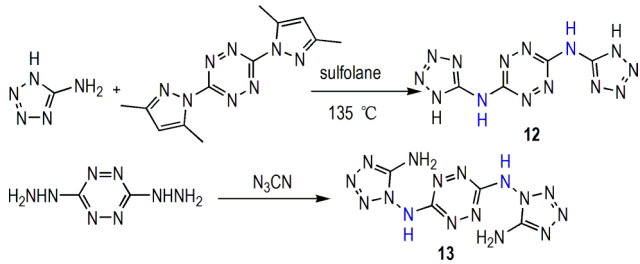
2.1 四噁联四唑化合物

2000年, 美国洛斯阿拉莫斯国家实验室 Hiskey 等^[42]采用3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四噁(BT)在135 °C下与5-氨基四唑进行取代反应首次合成四噁联双四唑化合物**12**, 如Scheme 8所示。化合物**12**在265~350 °C分解, 密度为1.76 g·cm⁻³, 爆速为7520 m·s⁻¹。虽然化合物**12**爆速不高, 但其燃烧时燃速较好, 压力指数相对较低, 理论比冲与HMX相当, 适用于高性能推进剂配方, 王伯周^[43]、胡荣祖^[44-45]等研究了它的金属盐在推进剂配方的应用。

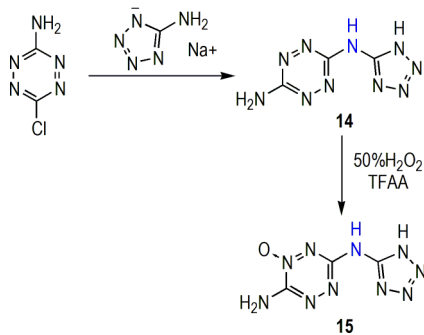
2008年, Shreeve 等^[46]以3,6-二胍基-1,2,4,5-四噁为原料, 与叠氮化氰进行环加成反应得到了另一种四噁联双四唑骨架**13**, 如Scheme 8所示。化合物**13**分解温度为209 °C, 但分子中5个氮原子连续相连的结构使得化合物**13**的撞击感度仅为1.5 J。

2014年, Shreeve 等^[47]使用5-氨基四唑取代3-氨基-6-氯-1,2,4,5-四噁的氯原子构建了单取代的四噁联四唑骨架**14**, 再经双氧水-三氟乙酸酐氧化可得四噁氮氧化的产物**15**, 如Scheme 9所示。相比于氮氧

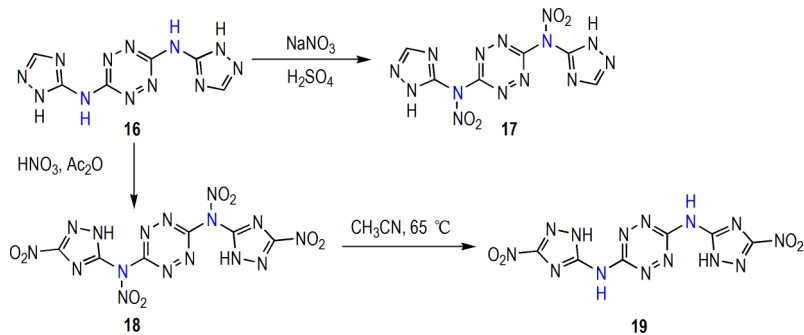
化前体 **14** $1.68 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 的密度, 氮氧化物 **15** 的密度提升到 $1.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 化合物 **15** 的能量适中, 安全性较好, 撞击感和摩擦感度分别为 35 J 和 360 N 。



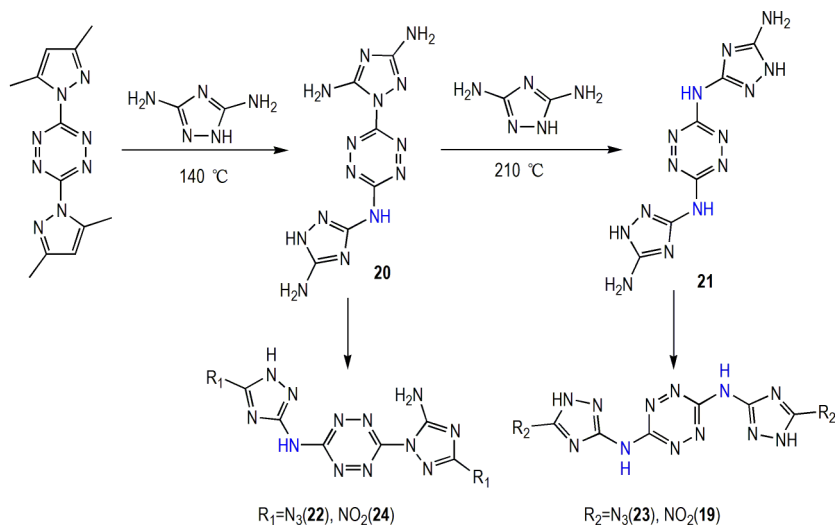
Scheme 8 Synthetic route of compounds **12**, **13**^[46]



Scheme 9 Synthetic route of compounds **14** and **15**^[47]



Scheme 10 Synthetic route of compounds **16**-**19**^[48]



Scheme 11 Synthetic route of compounds **19**-**24**^[49]

2.2 四嗪联三唑化合物

2015年, Gozin等^[48]使用BT与3-氨基-1,2,4-三唑反应得到了四嗪联双1,2,4-三唑骨架**16**, 化合物**16**在硫酸/ NaNO_3 硝化条件下可获得桥联亚氨基上硝化的产物**17**, 在硝酸/乙酸酐硝化条件下可获得四硝基化合物**18**, 进一步水解能得到二硝基化合物**19**, 如Scheme 10所示。这类四嗪联1,2,4-三唑化合物有优异的热稳定性, 化合物**19**的分解温度为 $283.6 \text{ }^\circ\text{C}$, 而化合物**16**的分解温度高达 $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2017年, Gozin等^[49]利用BT与3,5-二氨基三唑在 $140 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应得到了不对称的四嗪联1,2,4-三唑化合物**20**, 化合物**20**与3,5-二氨基三唑在 $210 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进一步反应可以获得对称的四嗪联双1,2,4-三唑化合物**21**, 化合物**20**和**21**经过衍生化可得到叠氮化合物**22**、**23**和硝基化物**19**、**24**, 如Scheme 11所示。化合物**20**和**21**是耐热含能化合物, 分解温度分别为 $312.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $357.1 \text{ }^\circ\text{C}$, 这可能是由于分子内的较大共轭结构以及亚氨基和氨基形成的氢键作用, 而对称性更好的化合物**21**表现出更优异的热分解温度。可见四嗪联1,2,4-三唑骨架是良好的耐热结构单元。

表3 化合物13~23的物理化学性质

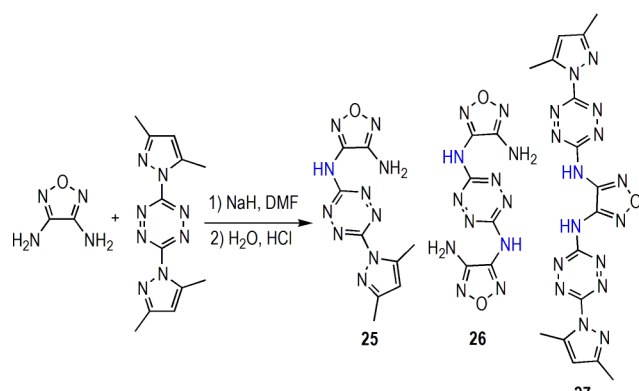
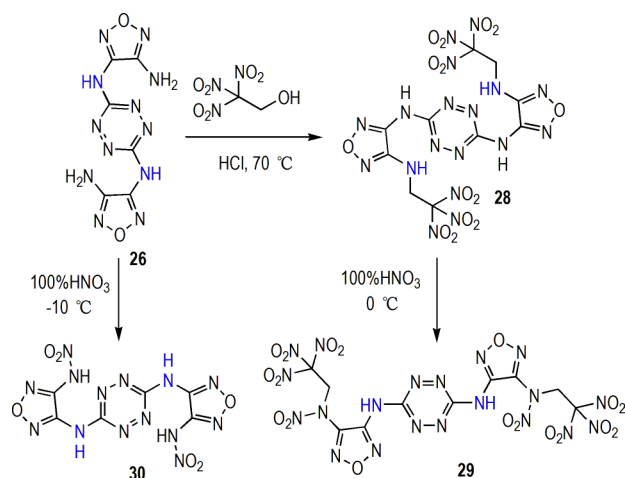
Table 3 Physicochemical properties of compounds 13–23

Comp.	T_d /°C	ρ /g·cm ⁻³	HOF /kJ·mol ⁻¹	D /m·s ⁻¹	P /GPa	IS /J	FS /N
13 ^[46]	209	1.62	1289.1	8331	24.98	1.5	–
15 ^[47]	192	1.76	351.8	8429	27.3	35	360
16 ^[48]	350	1.36	831	6240	12.4	–	–
18 ^[48]	–	1.95 [*]	864	9310	39.0	–	–
19 ^[49]	283.6	1.87	741.3	8614	30.7	–	–
20 ^[49]	312.8	1.87	717.5	8545	16.9	34.7	>360
21 ^[49]	357.1	1.81	687.6	8180	23.9	>98	>360
22 ^[49]	189.7	1.70	1447.2	8013	24.1	2.2	62.7
23 ^[49]	189.8	1.76	1419.9	8260	26.0	1.9	27.4
RDX	204	1.80	80	8795	34.9	7	120
HMX	287	1.90	105	9144	39.2	7	120

2.3 四嗪联呋唑化合物

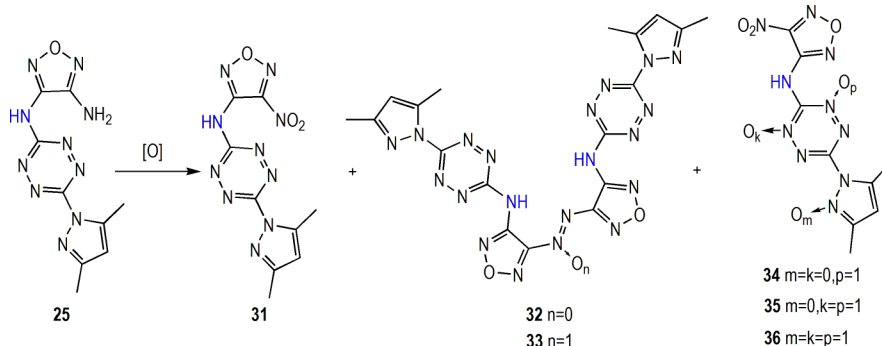
2009年, Chavez等^[50]使用BT与3,4-二氨基呋唑进行取代反应, 制备了3种四嗪联呋唑骨架, 以1:2反应可得到四嗪联呋唑骨架25, 以1:4反应可得到四嗪联双呋唑骨架26, 以2:1反应可得到双四嗪联呋唑骨架27, 如Scheme 12所示。2020年, Shreeve等^[51]则对四嗪联双呋唑骨架26进行了含能化衍生, 与2,2,2-三硝基乙醇反应得到化合物28, 进一步硝胺化后获得化合物29; 化合物26直接硝胺化可生成硝胺化合物30, 如Scheme 13所示。这系列化合物有优异的爆轰和安全性能, 其中化合物29密度为1.92 g·cm⁻³, 计算爆速可达9548 m·s⁻¹, 与CL-20相当。

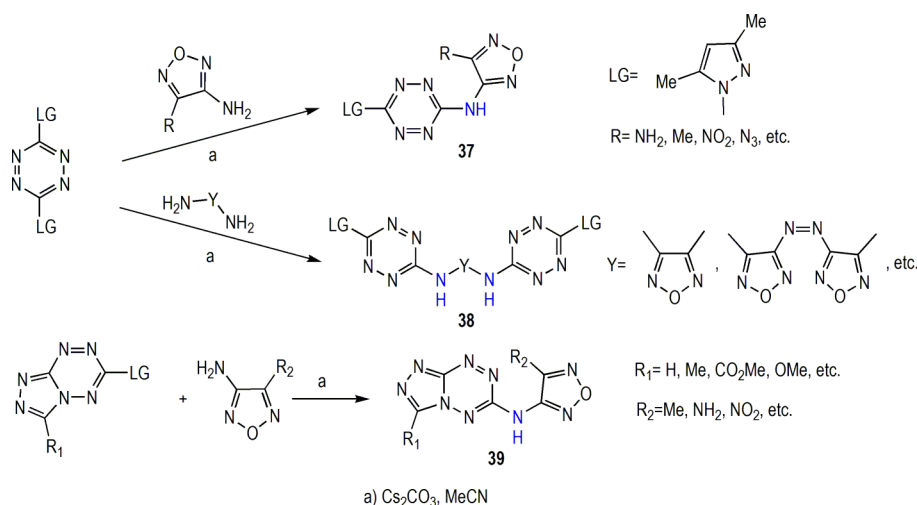
2010年, Sheremetev等^[52]研究了四嗪联呋唑化合物25和26的氧化, 如Scheme 14所示。结果表明较弱的氧化条件只能发生氨基转化为硝基或偶氮, 进一步提升氧化条件则可实现氧化偶氮和杂环上氮氧化的发生。例如, 以过氧乙酸和间氯过氧苯甲酸氧化化合物25, 只能形成硝基化合物31; 以过氧三氟乙酸作为氧化剂可得到硝基化合物31和偶氮化合物32; 以

Scheme 12 Synthetic route of compounds 25, 26 and 27^[50]Scheme 13 Synthetic route of compounds 28, 29 and 30^[51]

30% H₂O₂/Na₂WO₄/H₂SO₄作为氧化体系, 则可额外得到氧化偶氮产物33、四嗪氮氧化物34和35以及吡嗪氮氧化物36。这些氮氧化方法为噁唑类化合物的选择性氧化提供了参考。

2012年, Sheremetev等^[53]以碳酸铯为碱, 开发了普适性更强的四嗪联呋唑类骨架的构建方法, 如Scheme 15所示。无论是供电子的氨基、甲基、苯基还是吸电子的硝基、叠氮基等取代的氨基呋唑底物均能通过该方法制备四嗪联呋唑化合物37, 并且带有吸电子取代基的底物产率较高。用该方法还可以制备系列

Scheme 14 Synthetic route of compounds 31–36^[52]



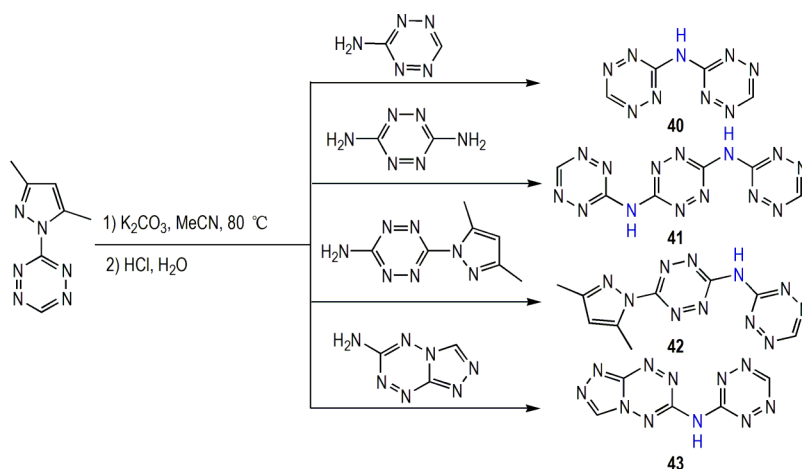
Scheme 15 Synthetic route of compounds **37**, **38** and **39**^[53-54]

双四嗪取代化合物 **38**。此外,2013年,作者将该方法扩展到四嗪并三唑底物^[54],以较高的收率制备了系列四嗪并三唑联咪唑化合物 **39**,验证了该方法对于四嗪联咪唑骨架构建的普适性。

2.4 四嗪联四嗪化合物

2017年,Rudakov等^[55]利用氨基四嗪取代BT中

的3,5-二甲基吡唑部分,构建了一系列四嗪联四嗪骨架,合成了化合物**40~43**,如Scheme 16所示。系列化合物的分解温度为210~279 °C,计算密度为1.63~1.69 g·cm⁻³,计算爆速为7861~8110 m·s⁻¹。这些亚氨基桥联的四嗪化合物均有进一步硝化和N-氧化提升性能潜力。



Scheme 16 Synthetic route of compounds **40-43**^[55]

表 4 化合物 **28-43** 的物理化学性质

Table 4 Physicochemical properties of compounds **28-43**

Comp.	T_d /°C	ρ /g·cm ⁻³	HOF /kJ·mol ⁻¹	D /m·s ⁻¹	P /GPa	IS /J	FS /N
28 ^[51]	204	1.86	1280	9042	37.0	21	360
29 ^[51]	144	1.92	1492	9548	42.1	10	240
30 ^[51]	149	1.85	1104	9087	36.2	16	160
40 ^[55]	210	1.63*	616	7861	21.0	-	-
41 ^[55]	279	1.69*	956	8110	22.9	-	-
43 ^[55]	240	1.64*	838	7885	21.5	-	-
RDX	204	1.80	80	8795	34.9	7	120
HMX	287	1.90	105	9144	39.2	7	120

总体来讲,报道的基于四嗪类亚氨基桥联富氮杂环化合物种类单一,均是1,2,4,5-四嗪衍生物;合成方法也单一,均是以3,5-二甲基吡唑为离去基团,通过取代反应在1,2,4,5-四嗪的3位和6位引入亚氨基桥和杂环。在构建方法、桥连杂环种类以及骨架的含能衍生等方面都还有较大的开发潜力。

3 结论与展望

本文综述了近年来亚氨基(—NH—)桥联的富氮杂环含能化合物的主要合成方法和基本性能,对化合

物分子结构对性能的影响进行了简要分析。此类化合物普遍具有优异的稳定性和良好的能量,但目前已报道的化合物数量和种类还较少,仍有许多方向需要探索和研究。

一方面,亚氨基桥本身具有一定的能量,桥联多个氮杂环也能提高化合物的密度;并且亚氨基还能提供一个NH形成分子内和分子间氢键,降低感度,使得该类化合物在拥有高能量密度的同时其机械感和热稳定性均处于较为理想的水平,如四唑联四唑分子**1**,四唑联1,2,3-三唑分子**8**,四唑联吡唑分子**9**等。亚氨基桥联策略在平衡能量与感度方面展现出的优势与应用潜力,是今后高能量密度材料的重要发展方向。

另一方面,制约亚氨基桥联化合物发展的重要因素是制备方法,目前此类化合物主要通过叠氮化、亲核取代、Dimroth重排等方法制备,而这些方法均需对应特定底物,普适性不强。因开发更为简单、更具普适性的制备方法是亚氨基桥联化合物发展的一个重要方向。同时,目前报道的亚氨基桥联化合物多是四唑类和1,2,4,5-四嗪类化合物。这2类骨架虽然氮含量高,生成焓高,但随之而来的是可进一步修饰位点少,总体密度不高。因此,将其他可修饰位点较多的吡唑、咪唑、三唑等唑类引入亚氨基桥连化合物,有可能进一步提高此类化合物的密度与能量。此外,虽然亚氨基桥联化合物是一类性能优异的基础骨架,但也需要以不同的含能衍生化方法来改善目标化合物的能量水平,结合构效关系合理的调控化合物分子的各项性质,从而得到能量更高、稳定性更优异、合成方法更简便的含能化合物。

综上,亚氨基桥联富氮杂环含能化合物将作为新型含能材料的重要研究方向之一,随着制备方法不断优化,普适性骨架构建方法和基团定向引入技术的开发,构效关系不断揭示,相信在不久的将来,大量具有优异爆轰性能、低感度和良好热稳定性的亚氨基桥联含能化合物能被含能材料研究人员探索合成出来。

参考文献:

- [1] GAO H, SHREEVE J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 377-7436.
- [2] XU Y, WANG Q, SHEN C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates[J]. *Nature*, 2017, 549, 78-81.
- [3] ZHANG C, SUN C, HU B, et al. Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl[J]. *Science*, 2017, 355(6323): 374-376.
- [4] LIU T, LIAO S, SONG S, et al. Combination of gem-dinitromethyl functionality and a 5-amino-1,3,4-oxadiazole framework for zwitterionic energetic materials[J]. *Chemical Communication*, 2020, 56(2): 209-212.
- [5] LIAO S, ZHOU Z, WANG K, et al. Synthesis of 5/6/5-fused tricyclic-cation-based cyclo-N₅⁻ salt with high density and heat of formation[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3-4): 172-177.
- [6] 张计传, 王振元, 王滨桑, 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.
- [7] LIAO S, LIU T, ZHOU Z, et al. Energetic isomers of bridged oxadiazole nitramines: the effect of asymmetric heterocyclics on stability and energetic properties[J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50(38): 13286-13293.
- [8] HUYNH M V, HISKEY M A, HARTLINE E L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds:Hydrazoand azo-1,3,5-triazine[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [9] QU Y, BABAILOV S P. Azo-linked high-nitrogen energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 1915-1940.
- [10] SUN Q, SHEN C, LI X, et al. Combination of four oxadiazole rings for the generation of energetic materials with high detonation performance, low sensitivity and excellent thermal stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(22): 11063-11070.
- [11] MA J, CHINNAM A K, CHENG G, et al. 1,3,4-Oxadiazole bridges: A strategy to improve energetics at the molecular level[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2021, 60(10): 5497-5504.
- [12] 李柯佳, 汤永兴, 黄伟. 亚胺基桥连的平面型富氮含能化合物的合成与性能[J]. *含能材料*, 2021, 29(8): 721-725.
LI Ke-jia, TANG Yong-xing, HUANG Wei. Synthesis and properties of imine-bridged planar nitrogen-rich energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8): 721-725.
- [13] 彭蕾, 李玉川, 杨雨璋, 等. 双环和多环四唑含能化合物的合成研究进展[J]. *有机化学*, 2012, 32(4): 667-676.
PENG Lei, LI Yu-chuan, YANG Yu-zhang, et al. Research progress in synthesis of energetic compounds of bicyclo- and multicyclo-tetrazoles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(4): 667-676.
- [14] NORRIS W P, HENRY R A. Cyanoguanyl azide chemistry[J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1964, 29(3): 650-660.
- [15] KLAPÖTKE T M, MAYER P, STIERSTORFER J, et al. Bistetrazolylamines—synthesis and characterization[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2008, 43(18): 5248-5258.
- [16] LU Y, WANG M, ZHOU W, et al. Novel 3-D PtS-like tetrazolate-bridged manganese (II) complex exhibiting spin-canted antiferromagnetism and field-induced spin-flop transition[J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(19): 8935-8942.
- [17] GAO E, LIU N, CHENG A, et al. Novel frustrated magnetic lattice based on triangular [Mn₃(m₃-F)] clusters with tetrazole ligands[J]. *Chemical Communications*, 2007(24): 2470-2472.

- [18] LI N, CHEN W, GUAN Y, et al. Chlorine anion- π and π - π interactions in two tetrazolyl derivative based Cu^{2+} complexes and quantum chemical calculations [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2014, 409: 349–352.
- [19] GUO Y, GAO H, TWAMLEY B, et al. Energetic nitrogen rich salts of *N, N*-bis [1 (2) H-Tetrazol-5-yl] amine [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(19): 2884–2888.
- [20] WANG R, GUO Y, SA R, et al. Nitroguanidine-fused bicyclic guanidinium salts: A family of high-density energetic materials [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2010, 16(28): 8522–8529.
- [21] HUANG Y, ZHANG Y, SHREEVE J M. Nitrogen-rich salts based on energetic nitroaminodiazido[1,3,5]triazine and guanazine [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2011, 17 (5) : 1538–1546.
- [22] STEEL P J. Heterocyclic tautomerism. XI. Structures of 5, 5'-bitetrazole and 1-methyl-5-(2'-pyridyl)tetrazole at 130 K [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 1996, 26(6): 299–402.
- [23] FRIEDRICH M, GÁLVEZ-RUIZ J C, KLAPÖTKE T M. BTA Copper Complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44 (22) : 8044–8052.
- [24] ZHANG M, XU J, ZHANG N, et al. A highly stable and tightly packed 3D energetic coordination polymer assembled by nitrogen-rich tetrazole derivative [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(16): 13927–13932.
- [25] XU Y, LIU W, LI D, et al. In situ synthesized 3D metal-organic frameworks (MOFs) constructed from transition metal cations and tetrazole derivatives: A family of insensitive energetic materials [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46 (33) : 11046–11052.
- [26] YANG Q, SONG X, ZHANG W, et al. Three new energetic complexes with *N, N*-bis(1H-tetrazole-5-yl)-amine as high energy density materials: Syntheses, structures, characterizations and effects on the thermal decomposition of RDX [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(8): 2626–2634.
- [27] ZHANG S, LIU X, YANG Q, et al. A New Strategy for storage and transportation of sensitive highenergy materials: guest-dependent energy and sensitivity of 3D metal-organic-framework-based energetic compounds [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(26): 7906–7910.
- [28] LI F, ZHAO W, CHEN S, et al. Nitrogen-rich alkali metal salts (Na and K) of [Bis (*N, N*-bis (1H-tetrazol-5yl) amine)-zinc (II)] anion: Syntheses, crystal structures, and energetic properties [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2015, 641(5): 911–916.
- [29] FRIEDMAN Y, GOLDBERG I. Tetrazole-bridged manganese coordination polymer as high-energy material [J]. *Polyhedron*, 2018, 139: 327–330.
- [30] WANG W, CHEN S, GAO S, et al. Syntheses and characterization of Lead(II) *N, N*-Bis[1(2)H-tetrazol-5-yl]amine Compounds and Effects on Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, (23): 3475–3480.
- [31] XUE B, YANG Q, CHEN S, et al. Synthesis, crystal structure, and thermodynamics of a high-nitrogen copper complex with *N, N*-bis-(1(2)H-tetrazol-5-yl) amine [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2010, 101(3): 997–1002.
- [32] COOK C, HABIB F, AHAREN T, et al. High-temperature spin crossover behavior in a nitrogen-rich FeIII Based System [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(4): 1825–1831.
- [33] DONG Z AND YE Z. Synthesis and properties of salts derived from $\text{C}_4\text{N}_{18}^{2-}$, $\text{C}_4\text{N}_{18}\text{H}_3^-$ and $\text{C}_4\text{N}_{18}\text{H}_3^-$ anions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 47(8): 25035–25039.
- [34] TANG J, YANG P, YANG H, et al. A simple and efficient method to synthesize high-nitrogen compounds: Incorporation of tetrazole derivatives with N_5 chains [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 386(15):124027.
- [35] FENG S, YIN P, HE C, et al. Tunable dimroth rearrangement of versatile 1,2,3-triazoles towards high-performance energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 20 (9):12291–12298.
- [36] ZHANG M, GAO H, LI C, et al. Towards improved explosives with a high performance: *N*-(3,5-dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-tetrazol-5-amine and its salts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 4(5): 1769–1777.
- [37] BENZ M, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Combining performance with thermal stability: Synthesis and characterization of 5-(3,5-dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-tetrazole and its energetic derivatives [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2020, 646(16): 1380–1388.
- [38] 荣晶晶. 噁二唑类化合物的制备工艺研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2016.
RONG Jing-jing. Study on the Optimization of Synthesis Oxadiazoles Compounds [D]. Beijing: Beijing University of Science and Technology, 2016.
- [39] BIAN C, WANG K, LIANG L, et al. Nitrogen-rich energetic salts of bis-heterocycle-substituted 1,2,3-triazole (HTANFT) [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 35: 6022–6030.
- [40] PANG F, WANG G, LU T, et al. Preparation and characteristics of 1,2,4-oxadiazole-derived energetic ionic salts with nitrogen-linkages [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42 (6): 4036–4044.
- [41] 黄清华. 四嗪及其衍生物的合成 [D]. 南京: 南京理工大学, 2010.
HUANG Qing-hua. Synthesis of Tetrazine and their Derivatives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2010.
- [42] HISKEY M A, CHAVEZ D E, NAUD D L. US Patent 6342589 (2002).
- [43] ZHANG X, REN Y, LI W, et al. 3,6-Bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine - based energetic strontium (II) complexes: Synthesis, crystal structure, and thermal properties [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2013, 66(12): 2051–2064.
- [44] QING L, BIN Y, JIN Y, et al. Energetic calcium(II) complexes of 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)1,2,4,5-tetrazine: Synthesis, crystal structure, and thermal properties [J]. *Journal of Coordination Chemistry*, 2017, 70, (13): 2249–2260.
- [45] LIU Q, CHEN X, CAO W, et al. The synthesis, crystal structure and thermal properties of an energetic compound: the hydrated azanium salt of 3,6-bis [(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl)-amino]-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Acta Crystallographica Section C Structural Chemistry*, 2017, 73(11): 941–945.
- [46] JOO Y H, WAMLEY B T, GARG S, et al. Energetic nitrogen-rich derivatives of 1,5-diaminotetrazole [J]. *Angewandte Chemie*

- International Edition*, 2008, 48(33): 6236–6239.
- [47] WEI H, GAO H, SHREEVE J M. N-oxide 1, 2, 4, 5-tetrazine-based high-performance energetic materials [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(51): 16943–16952.
- [48] AIZIKOVICH A, SHLOMOVICH A, COHEN A, et al. Nitration pattern of energetic 3, 6-diamino-1, 2, 4, 5-tetrazine derivatives containing azole functional groups [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(31): 13939–13946.
- [49] SHLOMOVICH A, PECHERSKY T, COHEN A, et al. Energetic isomers of 1, 2, 4, 5-tetrazine-bis-1, 2, 4-triazoles with low toxicity [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(18): 5994–6002.
- [50] CHAVEZ D E, PARRISH D A. New heterocycles from tetrazines and oxadiazoles [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2009, 46(1): 88–90.
- [51] YU Q, YANG H, IMLER G H, et al. Derivatives of 3, 6-bis (3-aminofurazan-4-ylamino)-1, 2, 4, 5-tetrazine: Excellent energetic properties with lower sensitivities [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2020, 12(28): 31522–31531.
- [52] SHEREMETEV A B, PALYSAEVA N V AND STRUCHKOVA M I. The first synthesis of 3-nitro-4-[(s-tetrazin-3-yl) amino] furazans [J]. *Mendeleev Communications*, 2010, 20(6): 350–352.
- [53] SHEREMETEV A B, PALYSAEVA N V, STRUCHKOVA M I, et al. A mild and efficient synthesis of 3-hetarylamino-s-tetrazines [J]. *Mendeleev Communications*, 2012, 22(6): 302–304.
- [54] PALYSAEVA N V, KUMPAN K P, STRUCHKOVA M I, et al. A direct approach to a 6-hetarylamino [1, 2, 4] triazolo [4, 3-b] [1, 2, 4, 5] tetrazine Library [J]. *Organic Letters*, 2014, 16(2): 406–409.
- [55] RUDAKOV G F, MOISEENKO Y A, SPESIVTSEVA N A. Synthesis of monosubstituted 1, 2, 4, 5-tetrazines - 3-amino-1, 2, 4, 5-tetrazines [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53(6–7): 802–810.

Review on Imino-bridged Nitrogen-rich Heterocyclic Compounds

ZHOU Zhi-yu^{1,2}, LIAO Si-cheng², LIU Tian-lin², ZHANG Qing-hua^{1,2}

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: Bridged nitrogen-rich heterocyclic energetic compounds are of the rich diversity, good thermal stability and excellent energy density. They are potential materials with high energy density and have been widely studied and reported by scholars all over the world. Among them, the imino group (—NH—), which acts as bridged unit, can not only improve the enthalpy of formation and energy density, but also reduce the sensitivity by the formation of hydrogen bonds through the bridged imino group, thereby constructing high-energy and low-sensitivity energetic materials. This paper introduces the research progress of imino-bridged nitrogen-rich heterocyclic energetic molecules and their salts, and reviews the preparation methods, physico-chemical properties and detonation properties of these energetic compounds, the future development potential and research trend of imino-bridged nitrogen-rich heterocyclic compounds are prospected, so as to provide a reference for the design and synthesis of imino-bridged energetic compounds.

Key words: imino; bridged; nitrogen-rich heterocycle; energetic materials

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022013

Grant support: National Natural Science Foundation of China (22175161, 218752558)

(责编: 姜梅)