

文章编号:1006-9941(2023)11-1158-15

# 含氮桥头类含能稠环的合成和性能研究

钱亚东,尹平,庞思平

(北京理工大学材料学院,北京 100081)

**摘要:** 稠环含能化合物由2个或2个以上的共用原子和1个化学键的环构成,具有较大 $\pi$ - $\pi$ 共轭结构,是一类热门的新型含能材料。含能稠环独特的多环共面结构和较大共轭体系,表现出良好的安定性,同时多个含氮杂环组成的共面结构还使得其具有较高的生成热、较大的环张力和优异的能量水平,能够在高性能和分子稳定性之间取得平衡。含氮桥头类稠环骨架以C—N键为共用键连接多个氮杂环,此类稠环大多具有良好的密度、稳定性和多个可修饰位点,是含能稠环领域中的一类新型含能骨架。本研究简要介绍了近年来报道的氮桥头型含能稠环化合物的合成、爆轰性能和稳定性研究,为该类化合物后续的研究和发展提供一定的参考。

**关键词:** 含能材料;含氮桥头;稠环;稳定性

中图分类号:TJ55;O64

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022103

## 0 引言

含能材料是一种具有亚稳态特性的高能量密度材料。在特定的外界刺激下,它将迅速释放能量并产生大量的气体<sup>[1-3]</sup>。含能材料不仅是先进武器装备中的关键材料,也是工程建设以及航天运载推进系统中重要的能量来源。一定程度上,含能材料代表了一个国家军事工业先进武器装备的科技水平,受到世界各国的广泛重视<sup>[4-6]</sup>。早在黑火药时代,使用物理方法将硝酸钾、硫磺和木炭等混合,实现氧化部分和还原部分的组合;随着现代化学的发展,通过化学键将燃料骨架(如碳骨架、氨基等)和氧化基团(如NO<sub>2</sub>、ONO<sub>2</sub>等)整合在一个分子内,形成含能分子,如2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷(RDX)、1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷

(HMX)和2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂异伍兹烷(CL-20)等。这些单质炸药的能量主要来源于含能骨架中所储存的能量,如碳骨架氧化释放出大量能量,富氮骨架分解释放出环张力和大量能量。能量越高,骨架往往越不稳定,这是造成含能材料能量和安定性矛盾的根源。

随着对高能钝感炸药、绿色氧化剂、高效安全起爆药等需求的日益增加,含能材料研究逐渐聚焦于调节含能材料的能量和安定性<sup>[7-8]</sup>。目前含能材料的结构设计方法中,构筑新型含能骨架是最重要的策略之一<sup>[9-14]</sup>。

在兼具高性能和分子稳定性的新型含能骨架中,含能稠环化合物具有平面化的分子结构、良好的热稳定性和高密度等特性,被认为是传统含能材料的有力竞争者<sup>[15-18]</sup>。含能稠环化合物一般具有2个或2个以上的共用原子和较大的共轭结构。含能稠环化合物独特的多环共面结构和较大 $\pi$ - $\pi$ 共轭体系,表现出良好的热化学稳定性,同时多环共面结构和大量高能N—N键和C—N键还使其具有较高的生成热和较大的环张力,表现出较高的能量水平,能够在高性能和分子稳定性之间取得平衡。含能稠环因其具有的独特优势,吸引着越来越多含能材料领域科学家的关注<sup>[19-20]</sup>。

常见的含能稠环骨架中相邻的环共用了2个碳原

收稿日期:2022-04-23;修回日期:2022-05-10

网络出版日期:2023-09-14

基金项目:国家自然科学基金(22075023)

作者简介:钱亚东(1995-),男,硕士研究生,主要从事高氮材料的设计与合成研究。e-mail:3120191167@bit.edu.cn

通信联系人:尹平(1986-),男,教授,主要从事富氮杂环材料的研究。e-mail:pinyin@bit.edu.cn

庞思平(1973-),男,教授,主要从事新型高氮含能化合物的合成和应用研究。e-mail:pangsp@bit.edu.cn

引用本文:钱亚东,尹平,庞思平.含氮桥头类含能稠环的合成和性能研究[J].含能材料,2023,31(11):1158-1172.

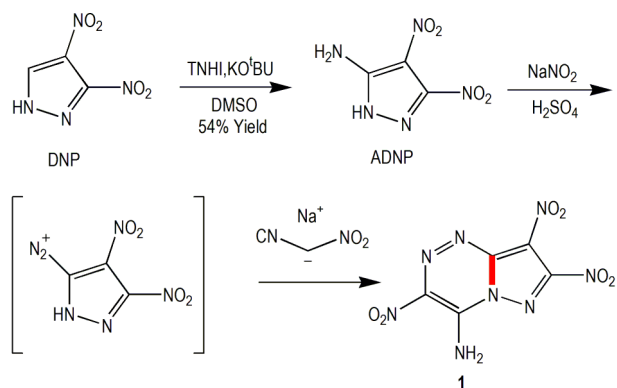
QIAN Ya-dong, YIN Ping, PANG Si-ping. Synthesis and Properties of N-bridgehead Energetic Fused Heterocycles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(11):1158-1172.

子,此类碳桥头型含能稠环的研究报道较多,例如1,2,3-三唑(4,5-*e*)咪唑(3,4-*b*)吡嗪-6-氮氧化(TFPO),3,6-二硝基吡唑[4,3-*c*]吡唑-1,4-二氨基(LLM-119)和三硝基三唑并苯等。虽然C—C型稠环骨架具有高氮含量,大共轭结构,平面化等稠环优点,但是其构筑骨架的桥头碳原子,占据了含能官能团的修饰位点,对于含能分子能量的提升十分不利。含氮桥头类稠环骨架以C—N为稠环骨架共用原子,使其保持稠环优点的同时,还丰富了含能骨架种类。近年来,研究者对以含氮桥头类稠环含能材料进行设计合成研究开始逐渐增多。本文将对代表性含氮桥头型含能稠环的合成和性能进行论述。

## 1 双环含氮桥头类稠环骨架

双环含氮桥头类稠环骨架与其它稠环化合物一样,环合反应是获得新型含能骨架的关键。双环含氮桥头类稠环骨架可综合不同杂环的优势,具有多元化的设计空间。其中,[5,5]-双环和[5,6]-双环是双环含氮桥头类稠环骨架常见的2种结构。

2010年,吡唑并三唑(化合物1)稠环骨架由Dalinger团队<sup>[21]</sup>首次合成,合成需要7步,产率很低,仅为10%,但其稠环结构具有的大量C—N和N—N键以及较大的环张力,使其具有高的生成焓(369.7 kJ·mol<sup>-1</sup>),同时分子内氢键增加了分子密度。随后Chavez课题组<sup>[22]</sup>对化合物1的合成路线进行优化,利用吡唑上C—H的替代亲核取代反应(VNS),由二硝基吡唑合成2-氨基-3,4-二硝基吡唑(ADNP),ADNP通过重氮化反应后,与硝基乙腈钠盐反应生成化合物1(Scheme 1)。此番优化使得化合物1的合成路线由7步简化到3步,同时反应产率提升到56%。化合物1的密度(1.946 g·cm<sup>-3</sup>)大于HMX的密度(1.89 g·cm<sup>-3</sup>),爆轰性能( $D=8998 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=36.04 \text{ GPa}$ , Cheetah

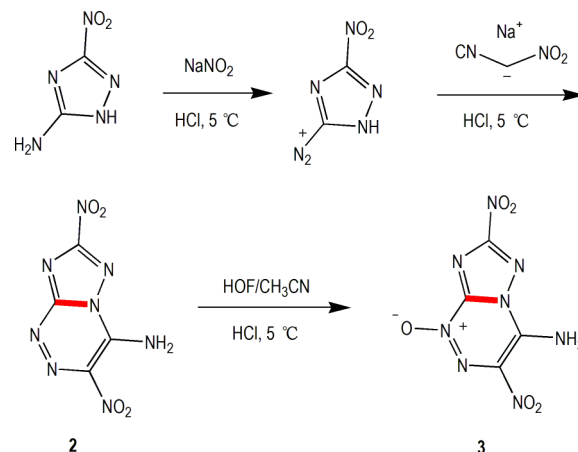


Scheme 1 Synthesis of compound 1<sup>[21]</sup>

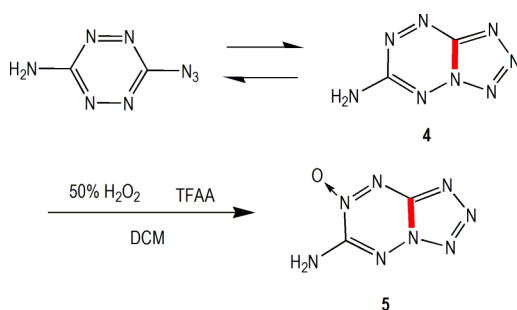
thermochemical code)与HMX( $D=9110 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=39.0 \text{ GPa}$ )接近,同时其感度比HMX低。共平面的结构和强氢键的存在是化合物1高能低感的原因。

借鉴化合物1的合成方法,2016年,Chavez教授课题组<sup>[23]</sup>报道了3,7-二硝基-[1,2,4]三唑[5,1-*c*][1,2,4]三唑-4-氨基(化合物2)和4-氨基-1,7-二硝基三唑-[5,1-*c*][1,2,4]三唑-4-氧化物(化合物3)(Scheme 2)。以3-硝基-5-氨基-1,2,4-三唑为起始化合物,与NaNO<sub>2</sub>反应,获得重氮盐中间体后,与硝基乙腈钠盐进行缩合环化,得到化合物2。化合物2密度为1.86 g·cm<sup>-3</sup>,生成热高达387 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆轰性能( $D=8700 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=32.0 \text{ GPa}$ )与RDX( $D=8748 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=34.9 \text{ GPa}$ )相当,同时对摩擦刺激不敏感( $FS>360 \text{ N}$ ),属于钝感含能材料,安全性能远高于具有同一水平爆轰性能的RDX( $IS=4.6 \text{ J}$ ,  $FS=157 \text{ N}$ )。引入N—O键是增加密度和氢键相互作用的一种设计思路。在使用次氟酸(HOF)在化合物2的1,2,4-三唑环上引入1个N—O键,得到化合物3。化合物3的生成热比化合物2低,但其密度比化合物2高,达到1.904 g·cm<sup>-3</sup>,密度的提升使其爆轰性能( $D=8970 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=35.4 \text{ GPa}$ , Cheetah thermochemical code)得到极大提高,高于RDX,与HMX( $D=9110 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=39.0 \text{ GPa}$ )相接近,并且其感度( $IS=10.3 \text{ J}$ ,  $FS=258 \text{ N}$ )优于RDX。化合物2和化合物3表现出较低感度和良好的爆轰性能,具有极大的应用潜力。

引入1个额外N—O键,能够有效的提高密度和性能。在含氮桥头类稠环骨架上引入N—O键来增加密度,使用稠环的结构来代替叠氮基团,达到降低感度的目的。张嘉恒课题组<sup>[24]</sup>设计了6-氨基-四唑并[1,5-*b*]-1,2,4,5-四唑-7-氮氧(化合物5)。如Scheme 3所示,3-氨基-6-叠氮基-1,2,4,5-四唑含有与四唑相连



Scheme 2 Synthesis of compounds 2 and 3<sup>[23]</sup>

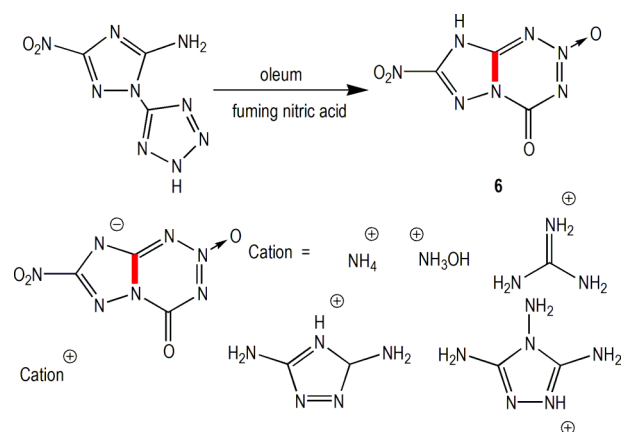


**Scheme 3** Synthesis of compound **5**<sup>[24]</sup>

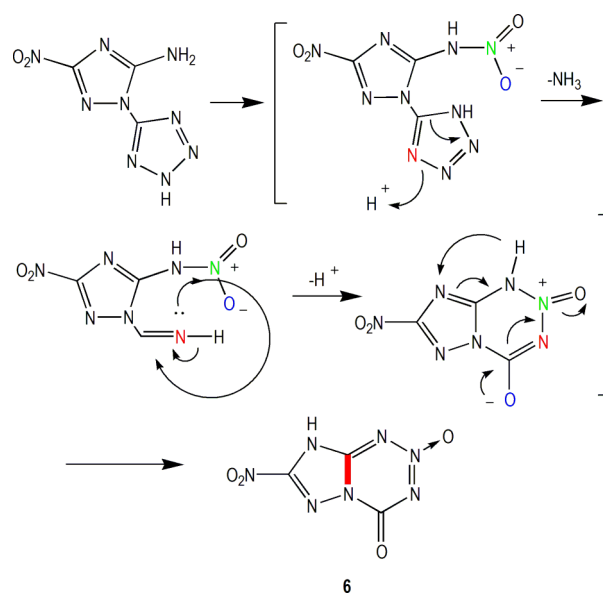
的叠氮基,叠氮基互变异构成稠环的四唑环部分,随后使用过氧化氢和三氟乙酸酐体系的氧化条件,成功引入N→O单元,合成出化合物**5**。化合物**5**的氮含量高达72.7%,分解温度为185℃,生成热高达631.4 kJ·mol<sup>-1</sup>。化合物**5**的密度1.87 g·cm<sup>-3</sup>相对于氮氧化前体化合物**4**的1.68 g·cm<sup>-3</sup>有显著提升,与此同时,该化合物的爆轰性能( $D=9300\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=36.4\text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.01)优于RDX,与HMX相当,撞击感度与摩擦感度与RDX相当。化合物**5**的合成步骤十分简单,爆轰性能优异,具有作为RDX替代物的潜力。

在稠环骨架上引入羰基是设计合成更高能和更不敏感的化合物的方法之一。周智明课题组<sup>[25]</sup>报道了以3-硝基-1-[2*H*-四唑]-1*H*-1,2,4-三唑-5-氨基为原料,在硝酸和硫酸硝化条件下,一步反应得到氮氧化稠环化合物7-硝基-4-氧基-[1,2,4]三唑[5,1-*d*][1,2,3,5]四唑-2-氧化物(Scheme 4,化合物**6**)。其形成的机理推测为包括1个四唑环的裂解,接着是1个C=N键与硝基的环化。这种含羰基稠环是一种具有良好热稳定性和低感度的高能量密度材料,但其具有极强吸湿性。通过对化合物**6**进行离子盐衍生化,可以很好地解决其吸湿性问题,具有优良的爆轰性能和稳定性。尤其化合物**6**的羟胺盐具有高密度(1.97 g·cm<sup>-3</sup>),低感度( $IS>40\text{ J}$ ,  $FS=324\text{ N}$ )和优于RDX的爆轰性能( $D=9069\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=39.5\text{ GPa}$ , EXPLO5 v5.05),具有作为高能量密度材料的潜力。

汤永兴等<sup>[26]</sup>在哒嗪环上引入四唑,合成了6-叠氮-8-硝基四唑[1,5-*b*]哒嗪-7-氨基(化合物**7**)和8-硝基四唑[1,5-*b*]哒嗪-6,7-二胺基(化合物**8**)。通过对3,6-二氯-4-氨基哒嗪经100%的硝酸-硫酸的混酸硝化,再与叠氮化钠反应得到化合物**7**(Scheme 5)。化合物**7**具有较好的爆轰性能( $D=8746\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=31.5\text{ GPa}$ )。此外,在起爆试验中,用40 mg的化合物**7**可成功起爆500 mg RDX,其起爆能力超过了传统的起爆炸药,如商用起爆药二硝基重氮酚(DDNP)(70 mg)和已报道

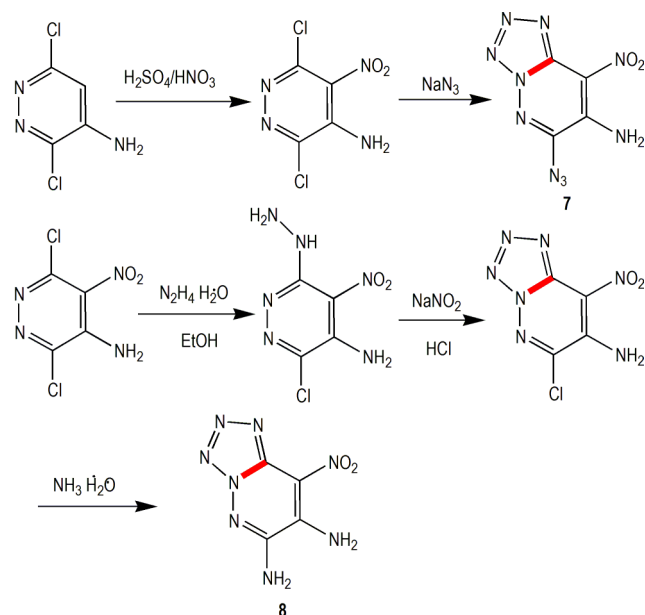


**a.** Synthetic scheme



**b.** Reaction mechanism

**Scheme 4** Synthesis of compound **6** and its salts<sup>[25]</sup>

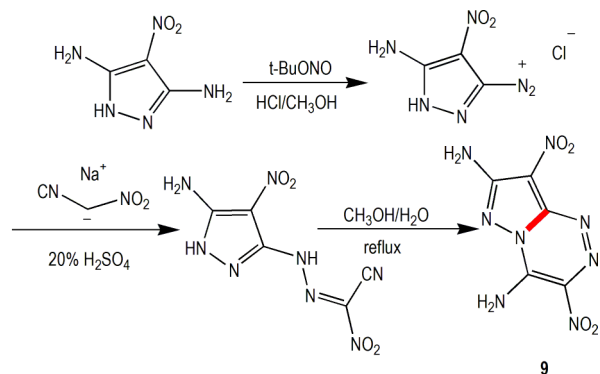


**Scheme 5** Synthesis of compounds **6** and **8**<sup>[26]</sup>

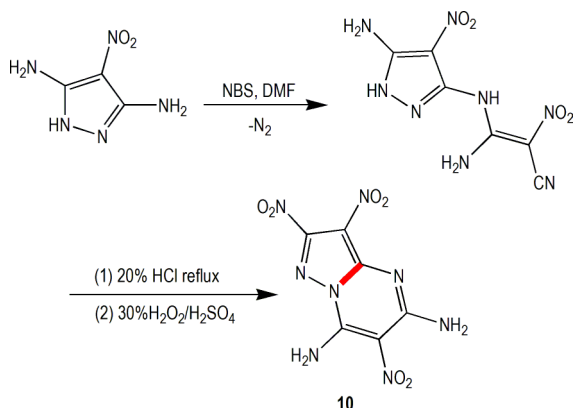
的6-硝基-7-叠氮-吡唑[3,4-*d*][1,2,3]三嗪-2-氧化物(ICM-103, 60 mg)。化合物**7**突出的起爆能力使其成为一种有前途的绿色起爆药。化合物**8**热稳定性高( $T_d=290\text{ }^\circ\text{C}$ ), 极其钝感( $IS>40\text{ J}$ ,  $FS>360\text{ N}$ ), 爆轰性能好( $D=8434\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=27.7\text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.01)。化合物**7**和**8**的发现为无铅环保起爆药的设计提供了新策略。

2019年, 汤永兴等<sup>[27]</sup>以3,5-二氨基-4-硝基吡唑为起始原料, 与亚硝基叔丁基选择性重氮化, 然后用硝基乙腈钠盐处理, 得到氨基和硝基取代的吡唑并三嗪稠环(化合物**9**), 合成步骤见Scheme 6。稠环骨架和相邻的氨基硝基结构在提高化合物**9**稳定性方面发挥重要作用, 使其分解温度高达 $355\text{ }^\circ\text{C}$ 。此外, 化合物**9**密度为 $1.90\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 表现出良好的爆轰性能( $D=8727\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=32.6\text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.01)和对冲击摩擦等刺激的不敏感特性( $IS>60\text{ J}$ ,  $FS>360\text{ N}$ )。这些优点使化合物**9**成为一种很有前景的耐热炸药。因此, 选择性重氮化构筑稠环和稠环上2个邻近氨基和硝基结构是耐热含能化合物设计的有效策略。

2022年, 汤永兴等<sup>[28]</sup>通过C—N键活化和脱氮环化构筑了吡唑并嘧啶双环含氮桥头类稠环骨架(化合物**10**)(Scheme 7)。3,5-二氨基-4-硝基吡唑在溴代



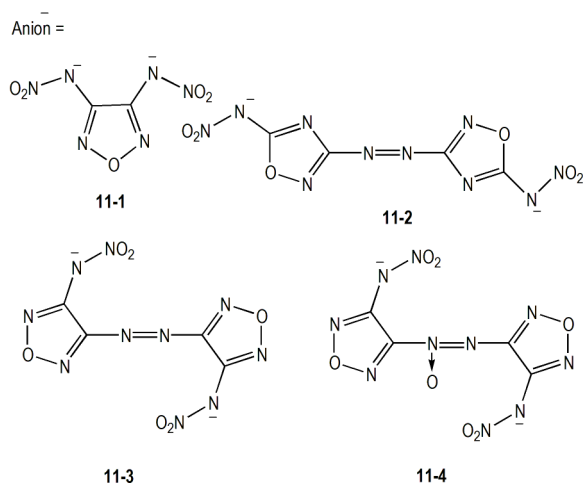
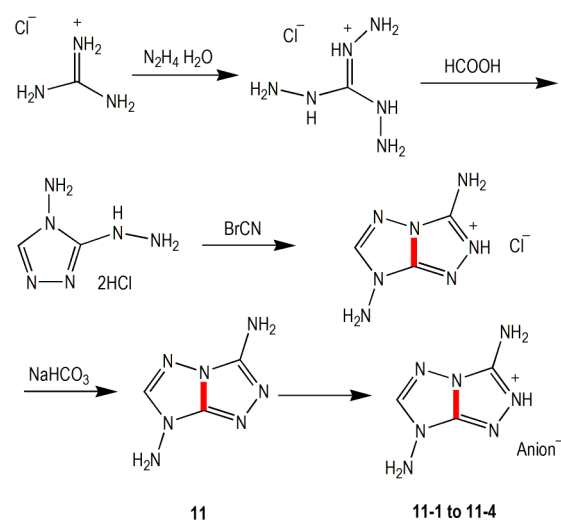
Scheme 6 Synthesis of compound **9**<sup>[27]</sup>



Scheme 7 Synthesis of compound **10**<sup>[28]</sup>

琥珀酰亚胺(NBS)作用下, 吡唑环上发生了2个C—N键的裂解, 释放出1个氮分子得到中间体。随后, 中间体在20%盐酸中生成吡唑并嘧啶产物, 再经30%双氧水-硫酸体系氧化得到化合物**10**。化合物**10**密度高( $1.94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ), 生成热较高, 爆速和爆压( $D=8751\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=32.5\text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.02)与RDX( $D=8801\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=33.6\text{ GPa}$ )接近, 但其分解温度( $T_d=265\text{ }^\circ\text{C}$ )和感度( $IS>60\text{ J}$ ,  $FS>240\text{ N}$ )都优于RDX( $T_d=204\text{ }^\circ\text{C}$ ,  $IS=7.5\text{ J}$ ,  $FS=120\text{ N}$ )。因此, 化合物**10**在平衡高性能和稳定性方面具有广阔的应用前景。

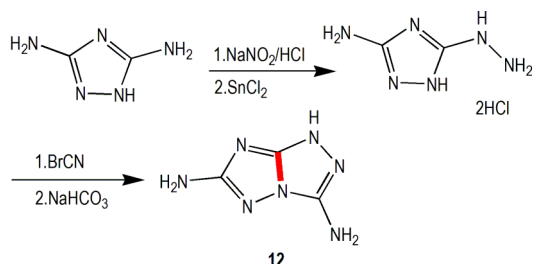
汤永兴等<sup>[29]</sup>以盐酸胍为原料, 经4步反应得到3,7-二氨基-7*H*-[1,2,4]三唑[4,3-*b*][1,2,4]三唑(化合物**11**), 并将其作为阳离子, 与阴离子通过中和反应组成含能离子盐(**11-1 to 11-4**)(Scheme 8)。化合物**11**骨架由3-氨基-1,2,4-三氮唑和4-氨基-1,2,4-三氮唑通过一个共用的C—N键并环构成, 此类结构对增加生成热和提高密度均有一定的贡献。化合物**11**及



Scheme 8 Synthesis of compound **11** and its salts<sup>[29]</sup>

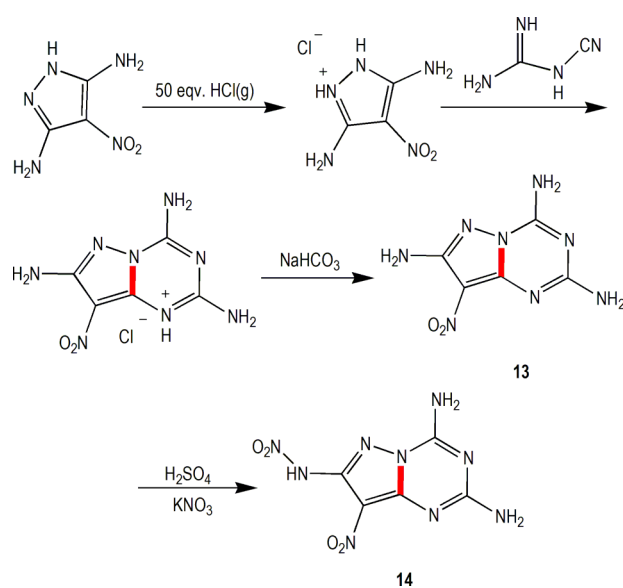
其含能盐均表现出良好的热稳定性,分解温度为 219 °C。其含能盐分解温度为 167~222 °C。同时,这些化合物具有良好的爆轰性能,特别是化合物 **11-4** 密度为  $1.830 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆炸速度  $9077 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆轰压力  $34.4 \text{ GPa}$ (EXPLO5 v6.01)、撞击感度  $10 \text{ J}$  和摩擦感度  $240 \text{ N}$ , 可以作为潜在的高能量密度材料替代 RDX。

2021 年,汤永兴等<sup>[30]</sup>以 2 个 C—氨基为取代基的三唑环为骨架,设计合成了 3,6-二氨基-1*H*-[1,2,4]三唑[4,3-*b*][1,2,4]三唑(化合物 **12**)。如 Scheme 9 所示,以 1,3-二氨基-1,2,4-三唑为原料,与亚硝酸钠在稀盐酸中反应,然后在浓盐酸溶液中加入  $\text{SnCl}_2$ , 制得 3-氨基-5-胍-1,2,4-三唑二盐酸盐。然后将其溶于稀盐酸中,加入溴化氰关环得到三唑并三唑双环化合物 **12**。氨基通过形成分子间/分子内氢键,在提高感度和提高热稳定性方面起着重要作用。因氨基位置的不同,化合物 **12** 的热稳定性 ( $T_d=261 \text{ °C}$ ) 优于其类似物 3,7-二氨基-7*H*-[1,2,4]三唑[4,3-*b*][1,2,4]三唑(化合物 **11**,  $T_d=219 \text{ °C}$ )。化合物 **12** 的密度 ( $1.71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 和爆轰性能 ( $D=7891 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=21.0 \text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.01) 不佳,其优点在于良好的热稳定性和对刺激的不敏感 ( $IS>40 \text{ J}$ ,  $FS>360 \text{ N}$ )。从上述实例可以看出,基于 1,2,4-三唑的稠环骨架一般具有显著的热稳定性和良好的感度。

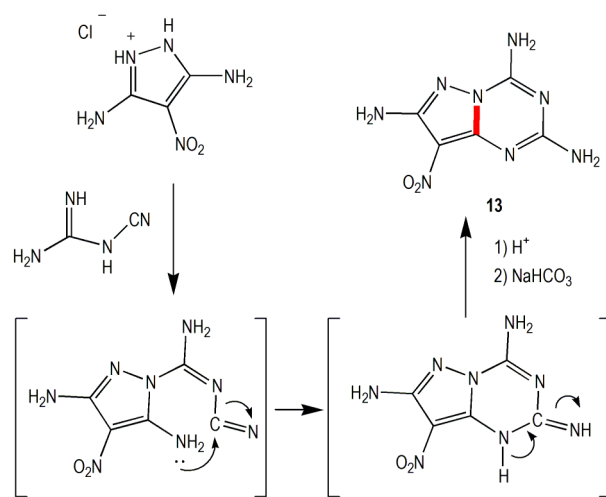


Scheme 9 Synthesis of compound **12**<sup>[30]</sup>

汤永兴课题组<sup>[31-32]</sup>报道了 8-硝基吡唑[1,5-*a*][1,3,5]-三嗪-2,4,7-三氨基(化合物 **13**)和 *N*-(2,4-二氨基-8-硝基吡唑[1,5-*a*][1,3,5]三嗪-7-硝胺)(化合物 **14**)。以 4-硝基-3,5-二氨基-1*H*-吡唑为原料,先与盐酸反应得到相应的盐酸盐,再与双氰胺发生环化反应得到吡唑并三嗪盐酸盐,最后该盐酸盐与碳酸氢钠反应得到化合物 **13**。然后,使用硫酸-硝酸钾体系硝化得到化合物 **14**(Scheme 10)。化合物 **13** 的氨基活性不高,作者尝试了  $100\% \text{ HNO}_3$ 、 $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$  和  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KNO}_3$  的硝化反应,只有  $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{KNO}_3$  将其转化为硝胺产物。由于三嗪环的稳定作用,所有的稠环都表现出高的热稳定性和优异的感受性能。化



a. synthetic scheme

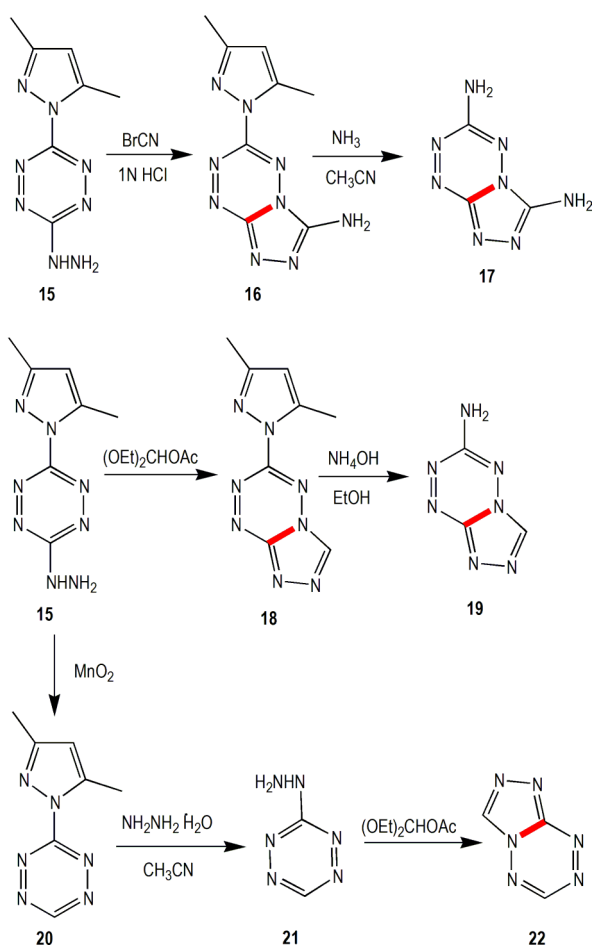


b. reaction mechanism

Scheme 10 Synthesis of compounds **13** and **14**<sup>[31-32]</sup>

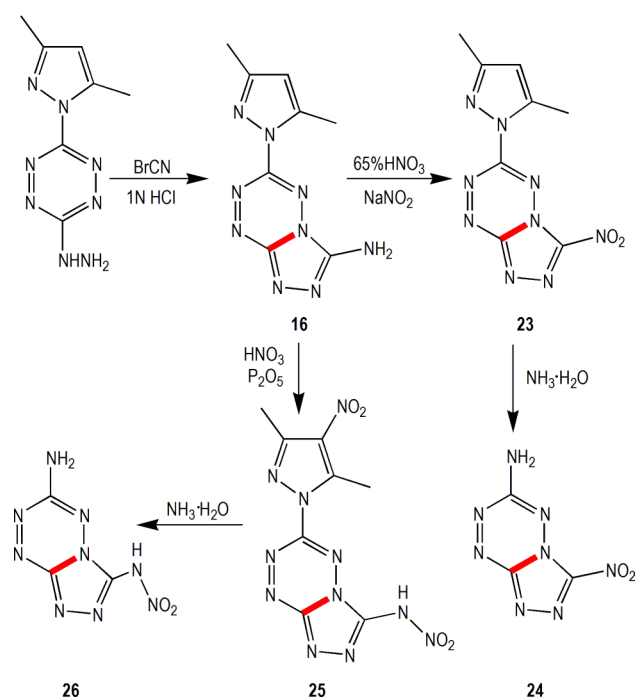
合物 **13** 的分解温度极高,为  $406 \text{ °C}$ , 化合物 **13** 和 **14** 都对外界刺激不敏感 ( $IS>40 \text{ J}$ ,  $FS>360 \text{ N}$ )。考虑到它们的低感度和高热稳定性,它们可能在不敏感高能材料领域得到应用。这种结合三嗪环以实现能量平衡的策略也有望在其他高能骨架设计中得以应用。

1998 年,Chavez 和 Hiskey 合作开发了一系列三唑并四嗪含能化合物(Scheme 11)<sup>[33]</sup>。3-胍基-1,2,4,5-四嗪(化合物 **21**)与乙酸二乙氧基甲酯处理得到了 C—N 型双环骨架化合物 **22**。对 3-(3,5-二甲基吡唑-1-基)-6-胍基-1,2,4,5-四嗪(化合物 **15**)进行相似的处理,得到 1,2,4-三唑-1,2,4,5-四嗪环的 3,6-二取代衍生物(化合物 **17**)或 6-单取代衍生物(化合物 **19**)。将 1,2,4-三唑环和 1,2,4,5-四嗪环组合设计的

Scheme 11 Synthesis of compounds 16–22<sup>[33]</sup>

稠环骨架,为高性能不敏感含能材料提供了一种新的结构设计思路。

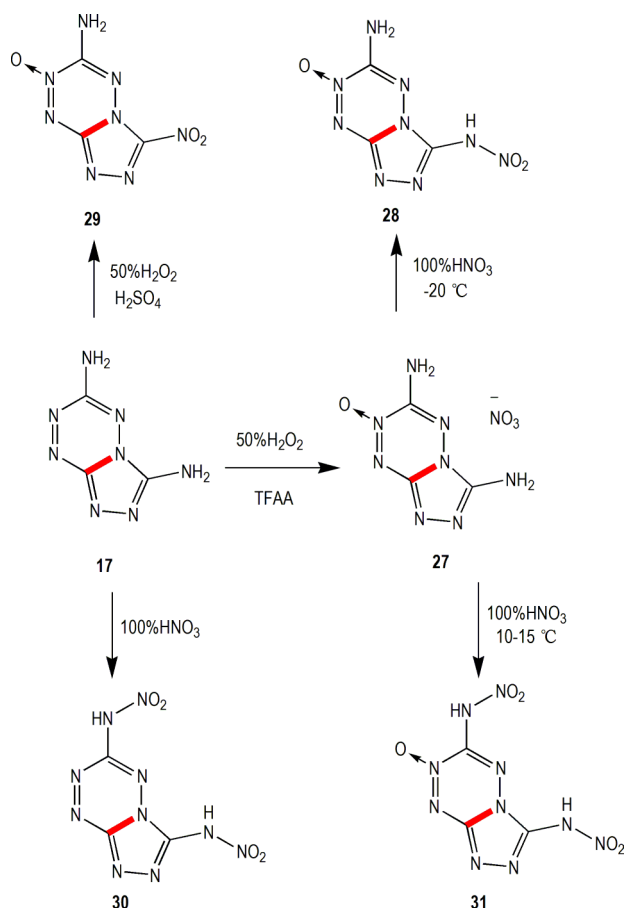
陈甫雪等<sup>[34]</sup>对三唑并四嗪稠环骨架进行了衍生化研究,利用耐热性1,2,4,5-四嗪和高能1,2,4-三唑环,合成了2种[1,2,4]三唑[4,3-*b*]1,2,4,5-四嗪含能化合物(Scheme 12)。用NaNO<sub>2</sub>和65% HNO<sub>3</sub>处理化合物16,得到了硝基取代的化合物23,然后在高压下用氨水转化为3-硝基-6-氨基-1,2,4-三唑-1,2,4,5-四嗪(化合物24)。用HNO<sub>3</sub>/P<sub>2</sub>O<sub>5</sub>处理化合物16,得到硝氨基产物25,然后在密闭容器中与氨水溶液反应,生成3-硝氨基-6-氨基-1,2,4-三唑-1,2,4,5-四嗪(化合物26)。因耐热性1,2,4,5-四嗪和高能1,2,4-三唑环的存在,化合物24展示出合适的密度(1.83 g·cm<sup>-3</sup>)、良好的热稳定性(*T*<sub>d</sub>=213 °C)、良好的爆轰性能(*D*=8953 m·s<sup>-1</sup>, *p*=33.9 GPa, EXPLO5 v6.01)和较低感度(*IS*>40 J, *FS*>360 N)。化合物24具有良好的爆轰性能、较高的热稳定性和优良的机械感度,是一种综合性能优异的猛炸药。

Scheme 12 Synthesis of compounds 24 and 26<sup>[34]</sup>

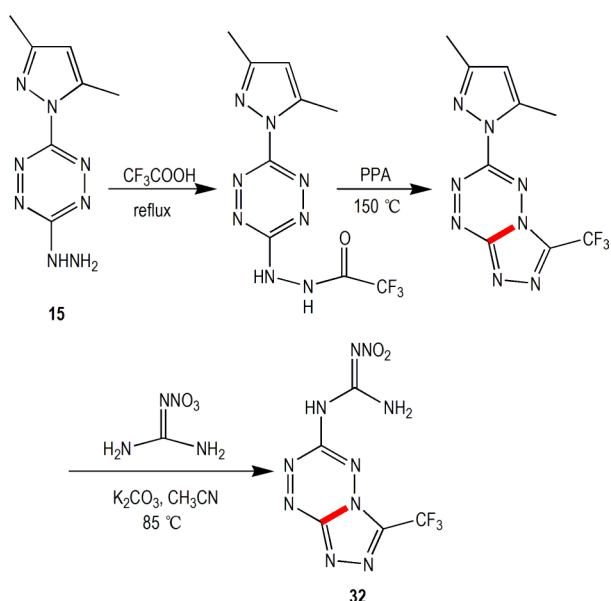
胡璐等<sup>[35-38]</sup>也在三唑并四嗪稠环骨架衍生化方面进行了深入的研究,通过引入配位氧和硝氨基来调控性能(Scheme 13)。首次合成了含有硝基和N-配位氧基团的三唑并四嗪稠环化合物(化合物29)。由于稠环的共轭结构,以及N-配位氧与氨基之间的分子间氢键,化合物28和29具有高密度(28:1.88 g·cm<sup>-3</sup>; 29:1.86 g·cm<sup>-3</sup>)、高爆轰性能(28:*D*=9047 m·s<sup>-1</sup>, *p*=35.1 GPa; 29:*D*=9384 m·s<sup>-1</sup>, *p*=39.1 GPa)、良好的热稳定性(28:*T*<sub>d</sub>=182 °C; 29:*T*<sub>d</sub>=220 °C)和可接受的感度(28,*IS*=10 J, *FS*>160 N; 29,*IS*=25 J, *FS*=240 N)。无配位氧的3,6-二硝氨基-1,2,4-三唑[4,3-*b*][1,2,4,5]四嗪(化合物30)虽然密度很高(1.91 g·cm<sup>-3</sup>),爆轰性能优异(*D*=9301 m·s<sup>-1</sup>, *p*=38.3 GPa, EXPLO5 v6.01),但是其具有较为敏感的特性(*IS*=3 J, *FS*>5 N)。含配位氧的化合物31的密度(1.93 g·cm<sup>-3</sup>)和爆轰性能(*D*=9503 m·s<sup>-1</sup>, *p*=41.0 GPa)得到一定提高,但对机械刺激更加敏感(*IS*=1 J, *FS*=5 N)。在此类稠环骨架中,配位氧起到了提高密度和氧平衡的作用。三氮唑-1,2,4,5-四嗪系列含能材料,比四氮唑-1,2,4,5-四嗪多一个修饰位点,感度比四氮唑-1,2,4,5-四嗪低,并被证明是一种可以平衡高爆轰性能和低感度的骨架。

刘应乐课题组<sup>[39]</sup>报道了含三氟甲基的三唑并四嗪稠环化合物(Scheme 14)。3-三氟甲基-6-硝基胍-1,2,4-三唑[4,3-*b*][1,2,4,5]四嗪(化合物32)的

密度 ( $1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 和爆轰性能 ( $D=7877 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=26.8 \text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.01), 均优于所有已报道的含三氟甲基稠环含能材料的相应值。此外, 化合物 **32** 具有良好的热稳定性 ( $T_d=232 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和较低的感受度 ( $IS>60 \text{ J}$ ,



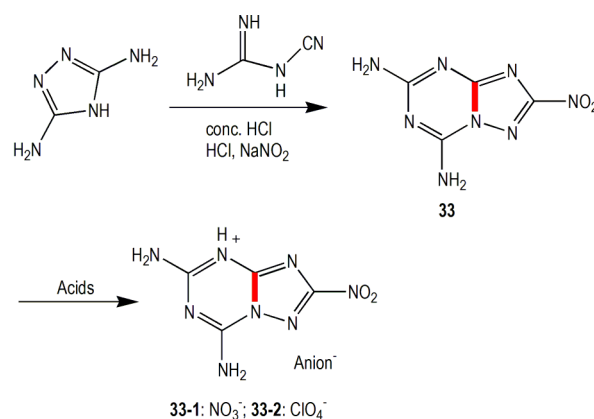
Scheme 13 Synthesis of compounds **28-31** [35-38]



Scheme 14 Synthesis of compound **32** [39]

$FS>360 \text{ N}$ )。三氟甲基的存在增强了分子间的相互作用, 不仅使晶体堆积更紧密, 提高了密度, 而且还会缓冲材料受到的外界刺激, 降低感度。

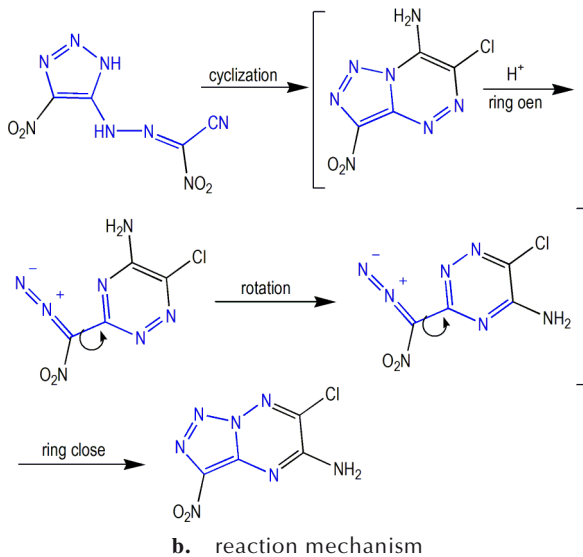
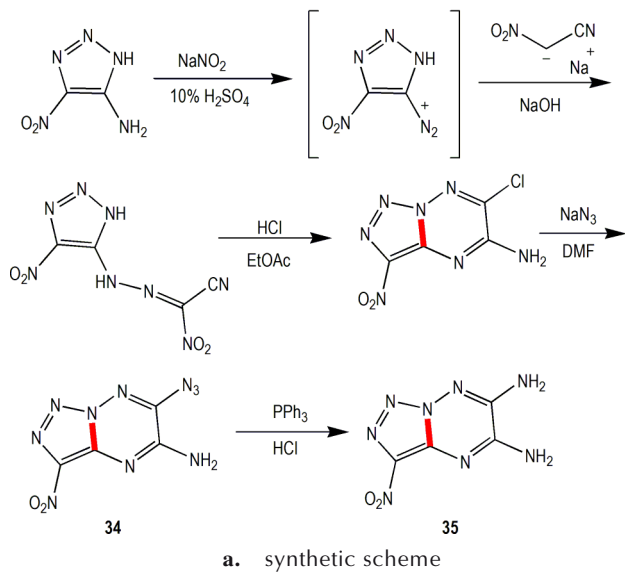
2022年, 张庆华等<sup>[40]</sup>报道了耐热不敏感炸药 2-硝基-[1,2,4]三唑并[1,5-a][1,3,5]三嗪-5,7-二胺(化合物 **33**)及其衍生物。以双氰胺和 3,5-二氨基-1,2,4-三唑为原料, 经一锅法完成双环骨架的构建和硝基的引入, 得到化合物 **33**(Scheme 15)。化合物 **33** 具有优异的热稳定性 ( $T_d: 348 \text{ }^\circ\text{C}$ ), 较低的机械感度 ( $IS>80 \text{ J}$ ,  $FS>360 \text{ N}$ )。化合物 **36** 爆轰性能 ( $D=7849 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=22.16 \text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.02) 与经典的耐热炸药三氨基三硝基苯 (TATB,  $D=8114 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=31.2 \text{ GPa}$ )、六硝基芪 (HNS,  $D=7612 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=24.3 \text{ GPa}$ ) 和二苦氨基二硝基吡啶 (PYX,  $D=7757 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=25.1 \text{ GPa}$ ) 接近或相当。以上特点表明, 化合物 **33** 在作为耐热不敏感炸药方面, 具有良好的应用前景。



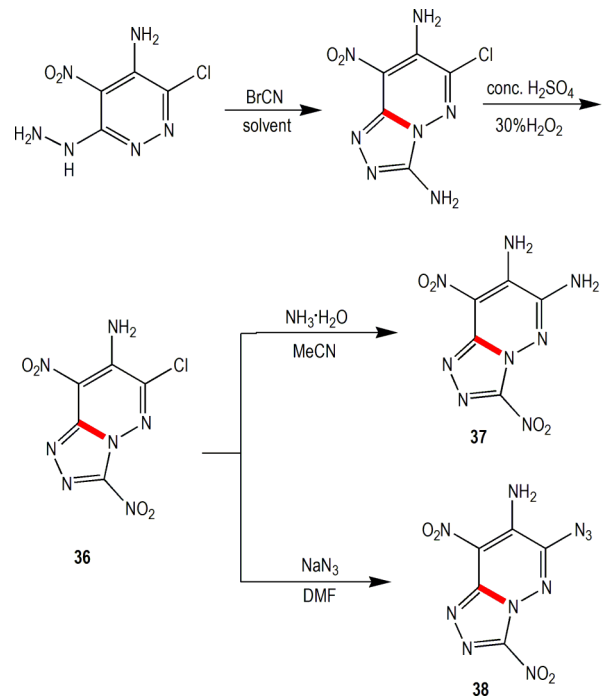
Scheme 15 Synthesis of compound **33** and its salts [40]

1,2,3-三唑环上有 3 个连续的氮原子, 其生成热可与呋咱相当, 高于它的同分异构体 1,2,4-三唑。然而, 由于合成、官能团化和选择性困难等原因, 与吡唑、咪唑、四唑和 1,2,4-三唑等其他唑类化合物相比, 1,2,3-三唑类含能化合物的研究较少。在此背景下, 2021年, 冯尚彪等<sup>[41]</sup>以 4-氨基-5-硝基-1,2,3-2*H*-三唑为原料, 通过 Dimroth 重排构筑了 1,2,3-三唑并三嗪稠环骨架(Scheme 16)。化合物 **34** 密度为  $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 热分解温度为  $166 \text{ }^\circ\text{C}$ , 具有良好的爆轰性能 ( $D=8912 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=32.27 \text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.02), 但因叠氮基团的存在, 感度较高 ( $IS=2 \text{ J}$ ,  $FS=10 \text{ N}$ )。将叠氮基转化成氨基得到化合物 **35**, 此方法提高了分子的热稳定性 ( $T_d=256 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 并改善了感度 ( $IS=30 \text{ J}$ ,  $FS=360 \text{ N}$ )。

张庆华等<sup>[42]</sup>报道了 2 种三唑并吡嗪含能化合物,

Scheme 16 Synthesis of compounds **34** and **35**<sup>[41]</sup>

6,7-二氨基-3,8-二硝基-[1,2,4]三唑并[4,3-*b*]吡嗪(化合物**36**)和7-氨基-6-叠氮-3,8-二硝基-[1,2,4]三唑并[4,3-*b*]吡嗪(化合物**37**)。以为原料,和溴化氰在水、乙醇和乙腈的混合溶剂中发生环化反应,随后,使用浓硫酸-过氧化氢氧化体系,将三唑的氨基氧化为硝基得到化合物**36**(Scheme 17)。然后,在乙腈中,用氨水对**36**进行胺化,得到了化合物**37**。在 $N,N$ -二甲基甲酰胺(DMF)中,**36**与叠氮化钠反应得到化合物**38**。化合物**37**和化合物**38**具有较高的爆轰性能(**37**,  $D=8994 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=34.1 \text{ GPa}$ ; **38**,  $D=8819 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=32.4 \text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.02),良好的热稳定性(**37**,  $T_d=234 \text{ }^\circ\text{C}$ ; **38**,  $T_d=217 \text{ }^\circ\text{C}$ )和较低的感受度(**37**,  $IS=20 \text{ J}$ ,  $FS>360 \text{ N}$ ; **38**,  $IS=18 \text{ J}$ ,  $FS=360 \text{ N}$ )。

Scheme 17 Synthesis of compounds **37** and **38**<sup>[42]</sup>

张庆华等<sup>[43]</sup>在四唑并吡嗪环中引入C-氨基和C-硝基的组合策略,合成了6,8-二氨基-7-硝基-四唑并[1,5-*b*]吡嗪(化合物**39**)。通过3,5-二氨基-6-氯-4-硝基-吡嗪与叠氮化钠在DMF中发生环化反应,得到化合物**39**(Scheme 18)。化合物**39**表现出较高的密度( $1.869 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ),较高的爆轰性能( $D=8899 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=30.3 \text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.02),较好的热稳定性( $T_d=287 \text{ }^\circ\text{C}$ )和较低感受度( $IS>40 \text{ J}$ ,  $FS>360 \text{ N}$ )。

由于合成策略的丰富性以及合成方法的相对简易,含氮桥头类含能化合物的双环含氮桥头类含能化合物的研究多于三环类含氮桥头化合物。部分代表性的双环含氮桥头类含能化合物的物理特性和爆轰性能见表1。

对于这类稠环骨架而言,桥头中的氮原子增加了密度和氧平衡。由表1可以看出,大部分的双环类含氮桥头化合物的密度超过  $1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,且具有较好的能量水平。同时,该类化合物的离子盐衍生化也可以得到较好的密度和爆轰性能,如化合物**6**的实测密度高达  $1.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,为目前报道密度最高的羟胺盐。不

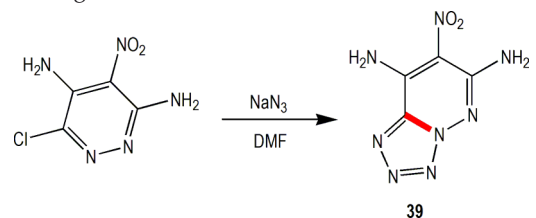
Scheme 18 Synthesis of compound **39**<sup>[43]</sup>



表1 部分双环含氮桥头类含能化合物的物理特性和爆轰性能<sup>[23-43]</sup>Table 1 Physical and detonation properties of some bicyclic N-bridgehead energetic compounds<sup>[23-43]</sup>

compounds	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}^1$	$IS / \text{J}$	$FS / \text{N}$
2	232	1.86	398.3	8700	32	29	>360
3	138	1.904	378	8970	35.4	10.3	258
5	185	1.87	631.4	9326	36.4	10	160
6	197	1.97	218.6	9069	39.5	>40	324
7	163	1.82	811.2	8746	31.5	5	120
8	290	1.80	446.5	8434	27.7	>40	>360
9	355	1.90	344	8727	32.6	>60	>360
10	265	1.94	164.8	8751	32.5	>60	>240
11-4	201	1.83	1882	9077	34.4	10	240
12	261	1.71	302.6	7891	21.0	>40	>360
13	406	1.78	127.1	7789	21.8	>40	>360
14	248	1.89	314.6	8713	31.9	>40	>360
24	213	1.83	656.8	8953	33.9	>40	>360
26	292	1.79	634.3	8763	31.3	>40	>360
28	182	1.88	486.0	9047	35.1	10	>160
29	220	1.86	744	9384	39.1	25	240
30	138	1.91	740.9	9301	38.3	3	>5
31	114	1.93	593.0	9503	41.0	1	5
32	232.1	1.90	7.05	7877	26.8	>60	>360
33	348	1.743	189.63	7849	22.16	>80	>360
34	166	1.83	790.8	8912	32.27	2	10
35	256	1.81	415.8	8623	28.36	30	360
37	234	1.93	348	8994	34.1	20	>360
38	217	1.84	684	8819	32.4	18	360
39	287	1.869	398	8899	30.3	>40	>360

Note:  $T_d$  is the thermal decomposition temperature (onset) under nitrogen gas (DSC,  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).  $\rho$  is the measured density, gas pycnometer at room temperature.  $\Delta_f H$  is the calculated heat of formation.  $D$  is the calculated detonation velocity.  $p$  is the calculated detonation pressure.  $IS$  is the impact sensitivity.  $FS$  is the friction sensitivity.

仅如此,该化合物还具有非常出色的机械感度,有望成为高能低感化合物设计的新结构单元。

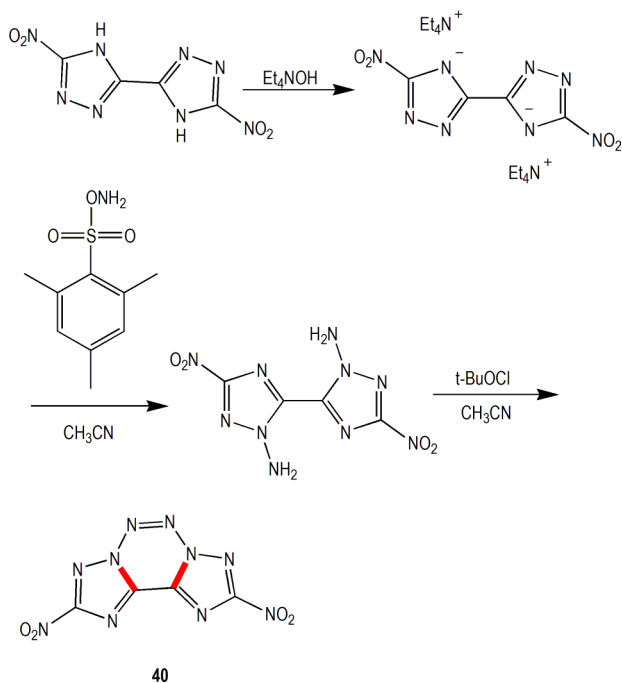
就耐热特性而言,通过不同多氮杂环(如吡唑、三嗪和四嗪等)的组装,提升了热分解温度等一系列综合安定性参数。较为突出的有化合物**13**,其热分解温度高达 $406^\circ\text{C}$ ,但是在这类耐热稠环中,爆轰性能往往不理想。而安定性方面,三唑并三唑化合物**12**,吡唑并三嗪化合物**13**和**14**,三唑并四嗪化合物**24**和**26**等均对外界刺激不敏感( $IS>60\text{J}$ , $FS>360\text{N}$ )。而具有氮氧化结构的化合物**29**,则在热稳定、爆轰性能和感度上具有非常的平衡,为新的研究热点。

## 2 多环含氮桥头类稠环骨架

含氮桥头类稠环骨架除了上述介绍的最近几年的双环含氮桥头类稠环骨架,还涌现了一批其它多环含

氮桥头类稠环骨架,尤其是三环的含氮桥头类稠环骨架,具有设计性广泛的优势。大多数三环骨架都是[5,6,5]稠环,分子内氧化偶联的环化反应是这类骨架常用的合成策略,这使得它们大部分具有良好的对称性。

Chavez等<sup>[44]</sup>报道了一个基于1,2,3,4-四嗪环的三环C—N型含能化合物2,9-二硝基联[1,2,4]三唑[1,5-*d*;5',1'-*f*][1,2,3,4]四嗪(化合物**40**)。该分子是由5,5-二硝基-双1,2,4-三唑经三步反应合成的,先进行N-氨基化,再以次氯酸叔丁酯为氧化剂,氧化闭环形成偶氮偶联的三环1,2,3,4-四嗪(Scheme 19)。化合物**40**具有2种晶型,密度都达 $1.90\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,密度爆速为 $9400\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $38.0\text{GPa}$ (EXPLO5 v6.01),撞击感度 $5.3\text{J}$ ,摩擦感度 $92\text{N}$ ,其爆轰性能与HMX相当,感度与RDX相当。但是化合物**40**的分解温度为

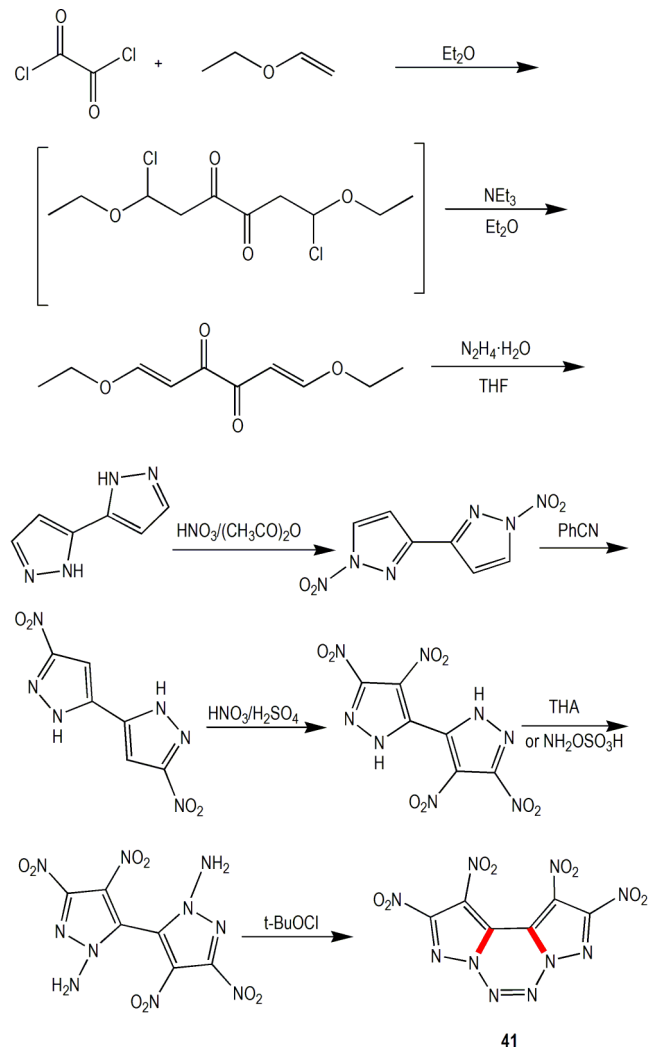


**Scheme 19** Synthesis of compound **40**<sup>[44]</sup>

138 °C,一定程度上限制其实际应用。

汤永兴等<sup>[45]</sup>以乙二酰氯和乙基乙烯基醚为起始原料,首先合成4,4',5,5'-四硝基-2*H*,2'*H*-3,3'-联吡唑,再经过多步反应得到1,2,9,10-四硝基二吡唑并[1,5-*d*:5',1'-*f*][1,2,3,4]四嗪(化合物**41**)(Scheme 20)。化合物**41**的密度为1.955 g·cm<sup>-3</sup>,爆速为9631 m·s<sup>-1</sup>,爆压为44.0 GPa(EXPLO5 v6.01),具有与CL-20性能( $D=9706$  m·s<sup>-1</sup>, $p=45.2$  GPa)接近的良好的爆轰性能。此外,它的分解温度高达233 °C。这些优良的热稳定性和爆轰性能,使其具有极大的应用前景。

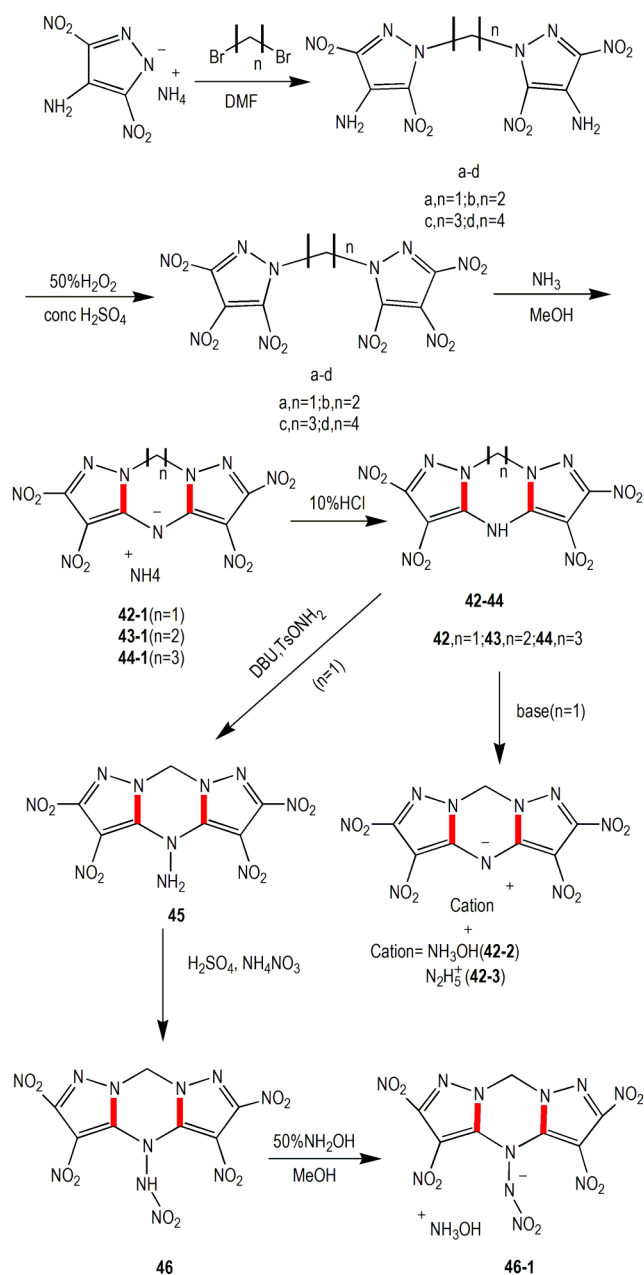
尹平等<sup>[46]</sup>对双吡唑-1,3,5-三嗪及其含能衍生物进行了设计、合成和表征(Scheme 21)。通过简单高效的环化反应分别构建了三种1,3,5-三氮杂环型稠环。在这些新的含能三环化合物中,[5,6,5]三元含氮桥头类稠环化合物**42**和**46**晶体密度分别为1.90 g·cm<sup>-3</sup>和1.94 g·cm<sup>-3</sup>,可以达到HMX的密度水平。相对于非芳香型1,3,5-三嗪烷,多环双吡唑-1,3,5-三嗪的结构在密度、平面度、分子稳定性和能量性能等方面具有优势。化合物**42-2**爆速为8893 m·s<sup>-1</sup>,爆压为35.9 GPa(EXPLO5 v6.01)。化合物**46-1**爆速为9034 m·s<sup>-1</sup>,爆压为37.1 GPa与HMX相当。除含硝铵的化合物**46**和**46-1**,大部分化合物表现出良好的热稳定性,其分解温度在207 °C到307 °C的范围内。化合物**46**和**46-1**表现出对机械刺激的敏感性,限制了它们的应用。综合考虑爆轰特性和感度,化合物**42-2**具有优良



**Scheme 20** Synthesis of compound **41** and its salts<sup>[45]</sup>

的爆轰性能( $D=8893$  m·s<sup>-1</sup>, $p=35.9$  GPa)和良好的感度( $IS=35$  J, $FS=360$  N),整体性能超过RDX。

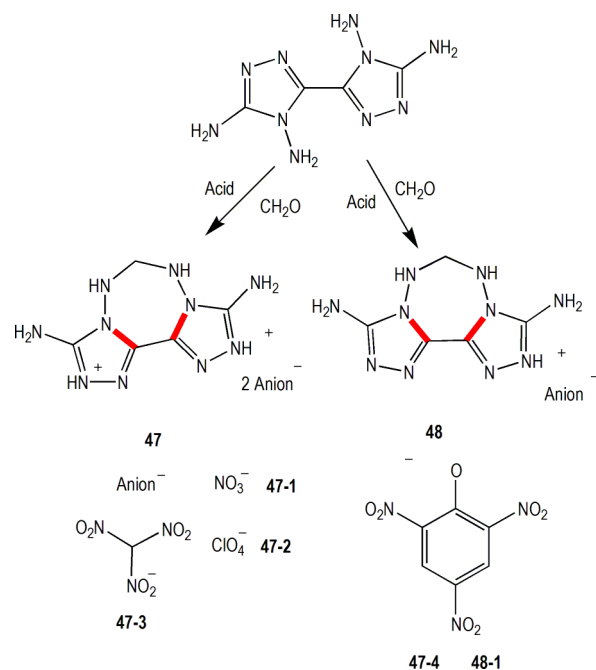
含能稠环作为阳离子形成离子盐仅有少量报道。2018年,陆明教授课题组<sup>[47]</sup>以4,4',5,5'-四氨基-3,3'-联1,2,4-三唑为原料,合成出一种三环阳离子骨架3,9-二氨基-6,7-二氢-5*H*-双([1,2,4]三唑)[4,3-*e*;3',4'-*g*][1,2,4,5]四氮杂环-2,10-二氨基阳离子,与多种含能酸反应生成一系列含能盐(Scheme 22)。所有的含能盐类化合物均表现出较为理想的物化性能,如相对高的密度(1.76~1.92 g·cm<sup>-3</sup>)、正生成热(222.8~890.0 kJ·mol<sup>-1</sup>)、较优的撞击感度值( $IS\geq 10$  J)和良好的热稳定性( $T_d=142\sim 278$  °C)。同时,这些化合物的爆速在7694~8942 m·s<sup>-1</sup>之间,爆压在26.86~37.38 GPa之间,其中**47-3**的爆轰性能( $D=8942$  m·s<sup>-1</sup>, $p=37.38$  GPa,EXPLO5 v6.01)与RDX相当。化合物**47**和**48**作为一种很有前景的高能结构单元,可为含



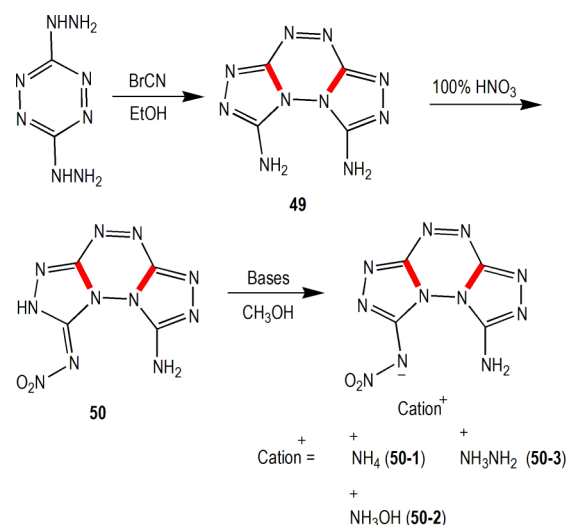
**Scheme 21** Synthesis of compounds **42** to **46**<sup>[46]</sup>

能稠环设计提供新的思路。

2021年,于琼等<sup>[48]</sup>报道了一个新的[5,6,5]三元富氮稠环骨架双(1,2,4-三唑)[4,3-*b*:3',4'-*f*]-1,2,4,5-四嗪-1,8-二氨基(化合物**49**)。如Scheme 23所示,以3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪为原料,与溴化氰反应得到双三唑-1,2,4,5-四嗪骨架(化合物**49**)。随后,在对化合物**49**进一步硝化过程中,发现2个氨基的活性不同,只有一个官能团能够发生硝化反应。得到的化合物**50**再与碱反应,制备了一系列含能离子盐衍生物(**50-1~50-3**)(图24)。化合物**49**具有良好的芳香性,分解温度为247 °C,不错的爆轰性能( $D=$



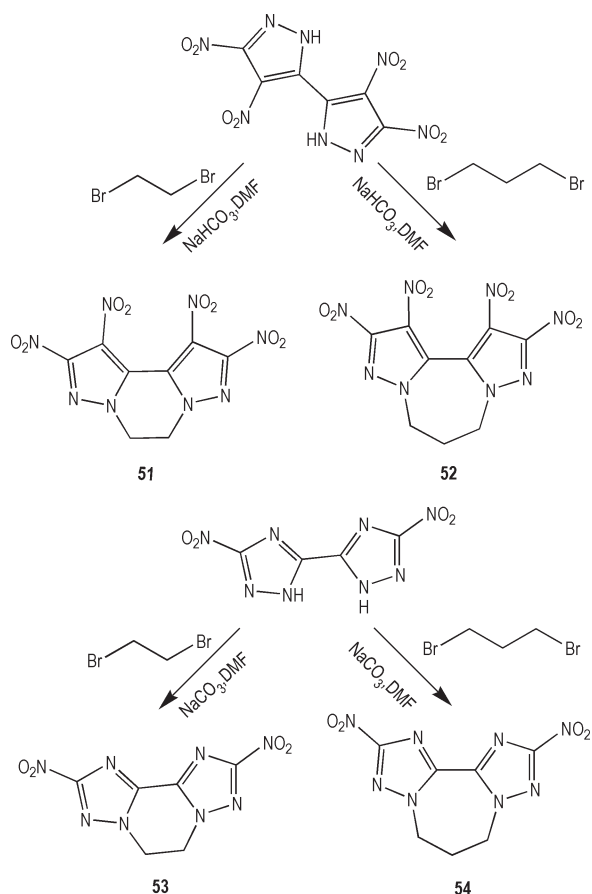
**Scheme 22** Synthesis of compounds **47** and **48**<sup>[47]</sup>



**Scheme 23** Synthesis of compounds **49** and **50**<sup>[48]</sup>

$8544 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p=27.3 \text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.01)和优秀的机械感度( $IS>40 \text{ J}$ ,  $FS>360 \text{ N}$ )。因此,化合物**49**有望作为主炸药RDX的替代物。胍盐**50-3**具有221 °C的热稳定性和优良的爆轰性能( $D=9088 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p=32.3 \text{ GPa}$ ),综合性能与HMX相当。这些性能突出的N杂环稠环骨架作为一种潜在的能量骨架,拓展了含能材料的多环化学的发展。

汤永兴等<sup>[49]</sup>通过乙烷/丙烷基团连接2个多硝基唑啉环,直接合成了三环含能分子(化合物**51**、**52**、**53**和**54**,Scheme 24)。这种引入烷基桥的方法可以提高化合物的热稳定性。这些材料表现出非常出色的热稳定性(**51**,  $T_d=261 \text{ °C}$ ; **52**,  $T_d=280 \text{ °C}$ ; **53**,  $T_d=307 \text{ °C}$ ; **54**,

Scheme 24 Synthesis of compounds **51** to **54**<sup>[49]</sup>表 2 部分多环含氮桥头类含能化合物的物理特性和爆轰性能<sup>[44-49]</sup>Table 2 Physical and detonation properties of some polycyclic N-bridgehead energetic compounds<sup>[44-49]</sup>

compounds	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}^1$	$IS / \text{J}$	$FS / \text{N}$	Ref.
<b>40</b>	138	1.907	787	9400	38	5.3	92	44
<b>41</b>	233	1.955	758	9631	44.0	10	240	45
<b>42-2</b>	221	1.86	393	8893	35.9	35	360	46
<b>47-3</b>	141.6	1.85	715.5	8942	37.38	10	160	48
<b>49</b>	247	1.76	820	8544	27.3	>40	>360	50
<b>50-3</b>	221	1.84	732	9088	32.3	>40	>360	50
<b>51</b>	261	1.762	326.6	8135	28.1	15	>360	49

Note:  $T_d$  is the thermal decomposition temperature (onset) under nitrogen gas (DSC,  $5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ ).  $\rho$  is the measured density, gas pycnometer at room temperature.  $\Delta_f H$  is the calculated heat of formation.  $D$  is the calculated detonation velocity.  $p$  is the calculated detonation pressure.  $IS$  is the impact sensitivity.  $FS$  is the friction sensitivity.

### 3 总结与展望

综上所述,本文对近几年含氮桥头类稠环含能化合物的合成研究进展进行了简要介绍。相对于传统含能骨架,这类新型稠环有望构建爆轰性能更高、感度更低的高能材料。这些稠环骨架因其自身的结构特性,可增强热稳定性和降低对破坏性机械刺激的敏感性,

$T_d=328^\circ\text{C}$ )。化合物 **51** 的爆轰性能 ( $D=8135 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=28.1 \text{ GPa}$ , EXPLO5 v6.01) 超过 TNT ( $D=6881 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=19.5 \text{ GPa}$ ) 与 TATB ( $D=8114 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p=31.2 \text{ GPa}$ ) 接近。

受限于合成策略限制,多环含氮桥头类含能化合物的研究较少,但仍有部分多环含氮桥头类含能化合物具有良好的物化特性和爆轰性能(表 2)。就通用的合成方法而言,多环含氮桥头类骨架含能化合物的合成一般分成两步,第一步是合成联环骨架,例如联吡唑和联三唑等;第二步是在联环骨架上引入烷基桥或偶氮桥,构筑成三元稠环结构。

通过 N 位  $\text{NH}_2$  的偶连反应得到的多环含氮桥头类化合物,具有高密度和高爆速的优点,例如化合物 **40** 密度为  $1.907 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速达到  $9400 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;化合物 **41** 密度为  $1.955 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速高达  $9631 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,突破了以往三环含能化合物的能量瓶颈。并且,这类稠环化合物具有较好的撞击和摩擦感度 ( $IS, 5.3\sim 10 \text{ J}$ ;  $IS, 92\sim 240 \text{ N}$ )。

相对偶氮官能团对能量密度的出色贡献而言,引入烷基桥得到的多环含氮桥头类化合物具有感度低,耐热性好的优势,例如化合物 **51** 热分解温度为  $261^\circ\text{C}$ ,摩擦感度大于  $360 \text{ N}$ 。因此,不同桥连单元的选择是调控多环含氮桥头类含能化合物性能的关键。

同时这些、稠环骨架具有较高的能量水平。此外,在稠环骨架上引入不同高能基团可改善其性能,用于合理设计和发现新的富氮稠环含能化合物。含氮桥头类稠环含能化合物大多具有平面几何结构,大量的高能 N—N 键和 C—N 键和较大的环张力,存在较强的氢键和  $\pi$ - $\pi$  相互作用。这些特征的组合有利于提升爆轰性能,同时保持分子的稳定性,为实现高能量与低感度的平衡提供了有效的解决方案。

在含氮桥头类稠环中,通过不同多氮杂环(如吡唑、三嗪和四嗪等)的组装,提升了分子的综合安定性。例如,吡唑并三嗪化合物 **13** 的分解温度达到了 406 °C,而且对外界刺激不敏感( $IS>60$  J,  $FS>360$  N)。考虑到它的低感度和高热稳定性,它们可能在不敏感弹药领域得到应用。相对于不含氮的桥头碳原子骨架,含氮桥头类稠环更有利于实现高能量水平和低感度的平衡,其骨架设计策略在拓展应用上更具有优势。通过共用的 C—N 键可以在实现长氮链结构的构筑,为化合物带来高氮含量和高生成热。这些有趣的长氮链含能化合物在密度、爆轰性能、冲击和摩擦感度方面具有优越的整体性能优势。例如,四唑并四嗪化合物 **5** 氮含量高达 72.7%,分解温度为 185 °C,生成热高达 631.4 kJ·mol<sup>-1</sup>,密度为 1.87 g·cm<sup>-3</sup>,与此同时,该化合物的爆轰性能( $D=9300$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=36.4$  GPa)优于 RDX,与 HMX 相当,撞击感度和摩擦感度与 RDX 相当。这些骨架还是含能衍生化的良好前体,可通过形成离子盐,进行一步调控分子的性能,例如,化合物 **6** 的羟胺盐具有高密度(1.97 g·cm<sup>-3</sup>),低感度( $IS>40$  J,  $FS>324$  N)和优于 RDX 的爆轰性能( $D=9069$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=9.5$  GPa)。通过引入叠氮基团针对性的调控感度,满足绿色起爆药的性能要求。四唑并哒嗪化合物 **7** 具有较好的爆轰性能( $D=8746$  m·s<sup>-1</sup>,  $p=31.5$  GPa)。此外,在起爆试验中,化合物 **7** 可成功起爆 500 mg RDX,用量为 40 mg,其起爆能力超过了传统的起爆炸药,如 DDNP(70 mg)和最新报道的 6-硝基-7-叠氮-吡唑 [3, 4-*d*] [1, 2, 3] 三嗪-2-氧化物(ICM-103)(60 mg)。化合物 **7** 突出的起爆能力使其成为一种有前途的绿色起爆药。

基于含氮桥头类稠环骨架优秀的综合性能,相关研究已经成为高能材料领域的研究前沿,受到世界各国研究者的广泛关注。然而,该领域的发展仍然面临了一些关键挑战,有待在未来研究工作中突破。首先,一些含氮桥头类稠环骨架的合成步骤相对较长,合成条件较为苛刻。需要发展新型的含能稠环骨架构筑方法,优化合成工艺路线,以满足实际应用中的成本需求和生产安全需求。其次,对于复杂的含能稠环骨架,差异化的位点和反应活性,在致爆基团的引入上带来了一定的困难,相关的修饰方法有待于进一步开发。最重要的是,目前含氮桥头类稠环骨架的大部分研究仍然遵循传统的“先合成再评估”的模式,造成当前研发模式效率不理想。需要在后续的研究工作中,发展先进的结构设计策略,实现这类复杂骨架的精准合成和

特定的性能调控,探索这类高能低感含能材料的高效研发模式。

#### 参考文献:

- [1] YIN Ping, ZHANG Qing-hua, SHREEVE J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 4-16.
- [2] 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, HAUNG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.
- [3] HE Chun-lin, IMLER G H, PARRISH D A, et al. Energetic salts of 4-nitramino-3-(5-dinitromethyl-1,2,4-oxadiazolyl)-fuzazan: powerful alliance towards good thermal stability and high performance [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(35): 16833-16837.
- [4] CHEN Ji-feng, YU Yi, ZHANG Shu-juan, et al. Energetic materials with fluorinated four-membered heterocyclic ring: 3,3'-Difluoroazetidene (DFAZ) Salts [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(38): 15115-15119.
- [5] 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.
- [6] ZHANG Ji-chuan, DU Yao, DONG Kai, et al. Taming dinitramide anions within an energetic metal-organic framework: a new strategy for synthesis and tunable properties of high energy materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2016, 28(5): 1472-1480.
- [7] PENG Pan-pan, HU Bao-ping, LU Fei-peng, et al. Synthesis of energetic salts containing three heterocyclic anions by a one-pot condensation reaction [J]. *New J Chem*, 2019, 43(48): 19069-19074.
- [8] 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 nitrification parent ring compounds [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2014, 37(1): 21-30.
- [9] BODDU V M, VISWANATH D S, GHOSH T K, et al. 2,4,6-triamino-1,3,5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations—a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1-3): 1-8.
- [10] CADY H H, LARSON A C. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *Acta Crystallographica*, 1965, 18(3): 485-496.
- [11] MURAVYEV N V, BRAGIN A A, MONOGAROV K A, et al. 5-Amino-3,4-dinitropyrazole as a promising energetic material [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41(6): 999-1005.

- [12] YIN Ping, PARRISH D A, SHREEVE J M. Energetic multifunctionalized nitroaminopyrazoles and their ionic derivatives: ternary hydrogen-bond induced high energy density materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(14): 4778–4786.
- [13] FISCHER N, FISCHER D, KLAPETKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials—the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418–20422.
- [14] ZHOU Jing, ZHANG Jun-lin, WANG Bo-zhou, et al. Recent synthetic efforts towards high energy density materials: how to design high-performance energetic structures? [J]. *FirePhysicsChem*, 2022. DOI: 10.1016/j.fpc.2021.09.005.
- [15] GAO Hai-xiang, ZHANG Qing-hua, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019) [J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(8): 4193–4216.
- [16] LIU W, LIU W L, PANG S P. Structures and properties of energetic cations in energetic salts [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(6): 3617–3627.
- [17] ZHANG Peng-cheng, ZHAO Xiu-xiu, DU Yao, et al. Polymorphism, phase transformation and energetic properties of 3-nitro-1, 2, 4-triazole [J]. *RSC Advances*, 2018, 8(43): 24627–24632.
- [18] YAN Qi-long, COHEN A, PETRUTIK N, et al. Highly insensitive and thermostable energetic co-ordination nanomaterials based on functionalized graphene oxides [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(25): 9941–9948.
- [19] YIN Ping, HE Chun-lin, 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.
- [20] 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 materials [J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526–537.
- [21] DALINGER I L, VATSADSE I A, SHKINEVA T K, et al. Nitro-pyrazoles [J]. *Russ Chem Bull*, 2010, 59(8): 1631–1638.
- [22] SCHULZE M C, SCOTT B L, CHAVEZ D E. A high density pyrazolo-triazine explosive (PTX) [J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3(35): 17963–17965.
- [23] 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.
- [24] WEI Hao, ZHANG Jia-heng, 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]. *Chemistryan Asian Journal*, 2015, 10(5): 1130–1132.
- [25] BIAN Cheng-ming, DONG Xiao, ZHANG Xiu-hui, et al. The unique synthesis and energetic properties of 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.
- [26] HUANG Wei, TANG Yong-xing, IMLER G H, et al. Nitrogen-rich tetrazolo [1, 5-b] pyridazine: Promising building block for advanced energetic materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2020, 142(7): 3652–3657.
- [27] TANG Yong-xing, HE Chun-lin, IMLER G H, et al. Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolo-triazine ring: A superior thermally stable and insensitive energetic material [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2019, 2(3): 2263–2267.
- [28] ZENG Zhi-wei, LIU Yu-ji, HUANG Wei, et al. Radical-mediated C—N bond activation in 3, 5-diamino-4-nitro-1H-pyrazole towards high-energy and insensitive energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(15): 8268–8272.
- [29] TANG Yong-xing, HE Chun-lin, IMLER G H, et al. High-performing and thermally stable energetic 3, 7-Diamino-7H-[1, 2, 4] triazolo [4, 3-b] [1, 2, 4] triazole derivatives [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(13): 6100–6105.
- [30] TANG Yong-xing, AN Zi-wei, CHINNAM A K, et al. Very thermostable energetic materials based on a fused-triazole: 3, 6-diamino-1H-[1, 2, 4] triazolo [4, 3-b] [1, 2, 4] triazole [J]. *New J Chem*, 2021, 45(1): 85–91.
- [31] TANG Yong-xing, MA Jin-chao, IMLER G H, et al. Versatile functionalization of 3, 5-diamino-4-nitro-pyrazole for promising insensitive energetic compounds [J]. *Dalton Trans*, 2019, 48(3): 14490–14496.
- [32] MA Jin-chao, TANG Yong-xing, CHENG Guang-bin, et al. Energetic derivatives of 8-nitropyrazolo [1, 5-a] [1, 3, 5] triazine-2, 4, 7-triazine: Achieving balanced explosives by fusing pyrazole with triazine [J]. *Org Lett*, 2020, 22(4): 1321–1325.
- [33] CHAVEZ D E, HISKEY M A. Synthesis of the bi-Heterocyclic parent ring system 1, 2, 4-triazolo [4, 3-b] [1, 2, 4, 5] tetrazine and some 3, 6-disubstituted derivatives [J]. *J Heterocycl Chem*, 1998, 35(6): 1329–1332.
- [34] WANG Gui-long, LU Tian, FAN Gui-juan, et al. Synthesis and properties of insensitive [1, 2, 4] triazol-o [4, 3-b]-1, 2, 4, 5-tetrazine explosives [J]. *New J Chem*, 2019, 43(4): 1663–1666.
- [35] HU Lu, YIN Ping, IMLER G H, et al. Fused rings with N-oxide and —NH<sub>2</sub>: Good combination for high density and low sensitivity energetic materials [J]. *Chem Commun*, 2019, 55(61): 8979–8982.
- [36] HU Lu, HE Chun-lin, ZHAO Gang, et al. Selecting suitable substituents for energetic materials based on a fused triazolo-[1, 2, 4, 5] tetrazine ring [J]. *ACS Appl Energy Mater*, 2020, 3(6): 5510–5516.
- [37] HU Lu, YIN Ping, ZHAO Gang, et al. Conjugated energetic salts based on fused rings: Insensitive and highly dense materials [J]. *J Am Chem Soc*, 2018, 140(44): 15001–15007.
- [38] HU Lu, GAO Hai-xiang, SHREEVE J M. Challenging the limits of nitrogen and oxygen content of fused rings [J]. *J Mater Chem A*, 2020, 8(34): 17411–17414.
- [39] KANG Yun-jie, DONG Yu-ting, LIU Ying-le, et al. Halogen bonding (C—F...X) and its effect on creating ideal insensitive energetic materials [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 440, 135969. DOI: 10.1016/j.cej.2022.135969.
- [40] CAO Yu-teng, CAI Zi-wu, XIA Hong-lei, et al. Simple reaction to prepare a heat-resistant and insensitive explosive (2-nitro-[1, 2, 4] triazolo [1, 5-a] [1, 3, 5] triazine-5, 7-diamine) and its derivatives [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432, 134297. DOI: 10.1016/j.cej.2021.134297.
- [41] FENG Shang-biao, YIN Ping, HE Chun-lin, et al. Tunable dimroth rearrangement of versatile 1, 2, 3-triazoles towards

- high-performance energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(20): 12291–12298.
- [42] CHEN Si-tong, ZHANG Wen-quan, WANG Yi, et al. [1,2,4] Triazolo [4,3-b] pyridazine as a building block towards low-sensitivity high-energy materials[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 421, 129635. DOI: 10.1016/j.cej.2021.129635.
- [43] CHEN Si-tong, LIU Yu-ji, FENG Yong-an, et al. 5,6-Fused bicyclic tetrazolo-pyridazine energetic materials[J]. *Chem Commun*, 2020, 56(10): 1493–1496.
- [44] CHAVEZ D E, BOTTARO J C, PETRIE M, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic 1,2,3,4-tetrazine ring system [J]. *Angewandte Chemie*, 2015, 127 (44) : 13165–13167.
- [45] TANG Yong-xing, 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.
- [46] YIN Ping, ZHANG Jia-heng, IMLER G H, 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.
- [47] XU Yuan-gang, ZHU Zhong-qin, SHEN Cheng, et al. In situ synthesized energetic salts based on the C—N fused tricyclic 3,9-diamine-6,7-dihydro-bis(triazolo)-tetrazepine cation: a family of high-performance energetic materials[J]. *Propellants Explos Pyrotech*, 2018, 43(6): 595–601.
- [48] YU Qiong, SINGH J, STAPLES R J, et al. Assembling nitrogen-rich, thermally stable, and insensitive energetic materials by polycyclization [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 431, 133235. DOI: 10.1016/j.cej.2021.133235.
- [49] TANG Yong-xing, HE Chun-lin, IMLER G H, et al. Ring closure of polynitroazoles via an N,N'-alkylene bridge: towards high thermally stable energetic compounds[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2018, (19): 2273–2276.

## Synthesis and Properties of N-bridgehead Energetic Fused Heterocycles

QIAN Ya-dong, YIN Ping, PANG Si-ping

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** Fused-ring energetic compounds, composed of two or more rings sharing two atoms and one chemical bond, have sizeable  $\pi$ - $\pi$  conjugate structures and are a kind of popular new energetic materials. The polycyclic coplanar structure of energetic fused rings shows good molecular stability. Furthermore, the coplanar structure is featured with high heat of formation, significant ring tension, and high energetic performance. It can achieve a balance between high performance and molecular stability. With a C—N bond as the common building block, these nitrogen heterocycles have good density, stability, and numerous modifiable sites, which have become a new class of backbones in the field of energetic fused heterocycles. In this paper, the authors review the recent advance of synthesis, detonation properties, stability, and outlook of C—N type fused-ring energetic materials, which will be useful for the energetic community in future studies.

**Key words:** energetic material; N—bridgehead; energetic fused heterocycles; stability

**CLC number:** Tj55;O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022103

**Grant support:** National Natural Science Foundation of China(No.22075023)

(责编:姜梅)