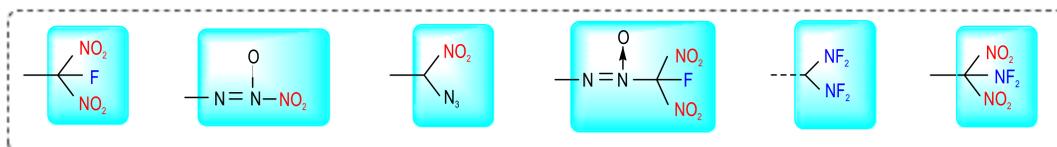


## 高能致爆基团构筑新型高能量密度材料策略

高能量密度材料是含能材料合成领域重要的研究方向之一,追求密度更大、能量更高的新型含能材料是国内外科学家孜孜以求、长期不懈奋斗的目标。长期以来,高能量密度材料的设计、合成通常立足于高密度、高生成焓的新型骨架的构建,并尽可能引入更多硝基,以赋予含能化合物更高的能量。基于此理念,国内外相继合成了六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)、1,2,3,4-四嗪并[5,6e]-1,2,3,4-四嗪-1,3,5,7-四氧化物(TTTO)、八硝基立方烷(ONC)及多硝基金刚烷等高能量密度材料,并在分子设计、合成策略以及应用研究等方面均取得了举世瞩目的成果。然而,构建高致密性新型含能材料骨架难度非常大,严重制约着高能量密度材料的良性发展。近年来,国内外含能材料领域科学家开展新型高能致爆基团构建方法研究,发现高能致爆基团是构筑新型高能量密度材料另一有效的技术途径。目前,该研究思路迅速得到世界各国的广泛关注,相继设计、合成了多种性能优异的高能量密度材料,证实了高能致爆基团是构筑新型高能量密度材料的有效策略之一。

### 1. 新型高能致爆基团的特点

高能致爆基团主要包括氟代偕二硝基( $-\text{CF}(\text{NO}_2)_2$ )、硝基-NNO-氧化偶氮基( $-\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{NO}_2$ )、偕硝基叠氮基( $-\text{CN}_3(\text{NO}_2)$ )、氟代二硝基甲基氧化偶氮基( $-\text{N}=\text{N}(\text{O})\text{CF}(\text{NO}_2)_2$ )、偕二氟氨基( $-\text{C}(\text{NF}_2)_2$ )以及偕二硝基二氟氨基甲基( $-\text{C}(\text{NO}_2)_2(\text{NF}_2)$ )等新型含能基团,具有高能、致密以及氧平衡好的特点。具体结构如下:



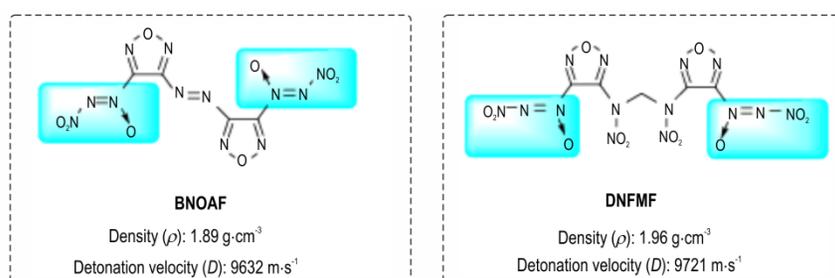
基于传统氮杂环结构单元,引入新型高能致爆基团替代常规的含能基团,如硝基( $-\text{NO}_2$ )、叠氮基( $-\text{N}_3$ )以及硝酸酯基( $-\text{ONO}_2$ )等,有望设计、合成出爆轰性能更为优异的新型高能量密度材料。

### 2. 含新型高能致爆基团的高能量密度材料合成策略

近年来,氟代偕二硝基( $-\text{CF}(\text{NO}_2)_2$ )高能量密度材料已成为含能材料合成领域重要的研究方向之一,是国内外含能材料的研究热点,诸多性能优异的氟代偕二硝基含能材料相继被报道。构建氟代偕二硝基( $-\text{CF}(\text{NO}_2)_2$ )高能致爆基团策略主要包括氟基法、酯基法以及N-丙酮法等三大类:(1)氟基法。该法由俄罗斯科学家在高能氟吡啶 FOF-13 的合成研究中首次披露(Sheremetev A B. 3,3-Bis(1-fluoro-1,1-dinitromethyl) difurazanyl ether[C]//29th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 1998, 58: 1-6.):以 FOF-2 为起始原料,通过氟基的羟胺加成与取代获得二肼中间体,然后直接氧化、氟化得到含能化合物 FOF-13。俄罗

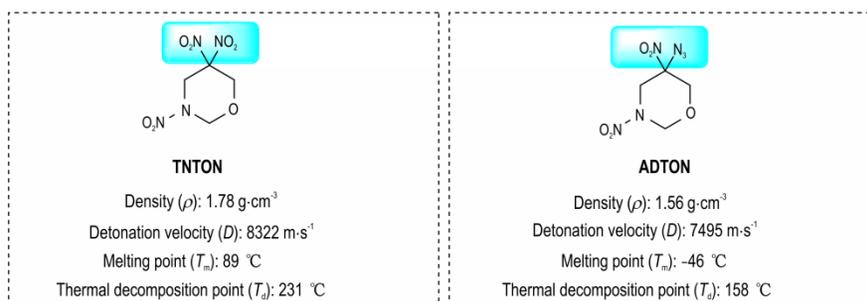
斯科学家没有披露具体的合成步骤、收率及结构表征数据等参数。国内科研工作者另辟蹊径,设计了新的 FOF-13 合成路线(Wang Bo-zhou. Zhai Lian-jie. Lian Peng, et al. A novel synthesis of 3,3-bis(1-fluoro-1,1-dinitromethyl)difurazanyl ether (FOF-13)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao), 2014, 22(6): 884-886.): 以 FOF-2 为起始原料,通过氰基的羟胺加成、重氮化氯代、硝化、碘化钾还原以及氟化等反应,成功地合成了 FOF-13,开启了氟代偕二硝基含能材料合成新领域。(2) 乙酸酯法。在碱性条件下,氯乙酰乙酸酯与氨基脒进行缩合、环化获得 1,2,4-异唑啉-5-乙酸酯中间体;乙酸酯中的亚甲基在异唑啉及酮羰基的协同强吸电子作用下而高度活化,其碳氢键酸性较高,极易在硝酰阳离子作用下发生硝化反应,然后经水解和脱羧得到 5-偕二硝甲基-1,2,4-异唑啉,最后氟化得到氟代偕二硝基含能化合物。(3) N-丙酮法。在碱性条件下,溴丙酮与硝基取代的氮杂环芳环化合物进行 C—N 键偶联,然后通过硝化、水解以及氟化合成 N-氟代偕二硝基氮杂芳环含能化合物。

**硝基—NNO—氧化偶氮基(—N=N(O)NO<sub>2</sub>)含能化合物**是含能材料合成领域另一重要的研究方向,俄罗斯科学家率先报道了构筑硝基—NNO—氧化偶氮基高能致爆基团的方法(Luk'yanov O A, Parakhin V V, Pokhvisneva G V, et al. 3-Amino-4-( $\alpha$ -nitroalkyl-ONN-azoxy) furazans and some of their derivatives[J]. Russian Chemical Bulletin, 2012, 61(2): 355-359),以二氨基咪唑等氨基化合物为起始原料,进行可控氨基氧化、溴代叔丁胺缩合、以及硝解等反应合成硝基—NNO—氧化偶氮基含能化合物。国内科研工作者自主设计、合成了多种性能优异的硝基—NNO—氧化偶氮基含能化合物。其中,1,3-双(硝基-NNO-氧化偶氮基)咪唑-1,3-二硝氨基丙烷(DNFMF)理论密度 1.96 g·cm<sup>-3</sup>、爆速 9721 m·s<sup>-1</sup>; 3,3'-(硝基-NNO-氧化偶氮基)-4,4'-偶氮咪唑(BNOAF)计算密度 1.89 g·cm<sup>-3</sup>、爆速 9632 m·s<sup>-1</sup>。



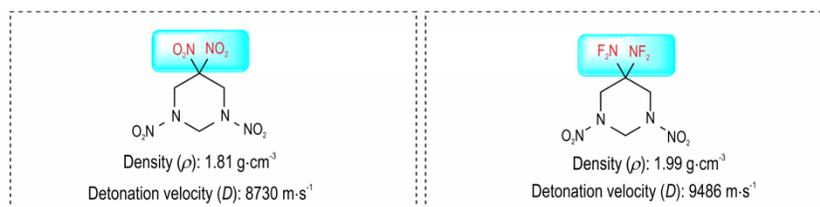
**偕硝基叠氮基(—CN<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>))含能化合物**最早由美国科学家报道合成方法及反应机理,即以 C-硝基中间体与叠氮化钠为原料,在碱性条件下利用铁氰化钾发生氧化-叠氮化反应合成偕硝基叠氮基含能化合物。俄罗斯科学家系统研究了氧化-叠氮化反应条件,合成了系列含能材料,并利用叠氮基与炔烃进行点击反应合成了连三唑类含能材料。国内科研人员也开展了偕硝基叠氮基(—CN<sub>3</sub>(NO<sub>2</sub>))含能化合物合成与性能研究(Xue Q, Bi F Q, Zhai L J. Synthesis, characterization and performance of promising energetic materials based on 1,3-oxazinane[J]. Chem Plus Chem, 2019, 84: 913-918)。研究表明,与偕二硝基含能化合物相比,偕硝基叠氮基化合物密度、分解温度有一定的降低,但其熔点也有大幅度降低,为设计、合成新型含能增塑剂提供了新的研究思路。

**氟代二硝甲基氧化偶氮基(—N=N(O)CF(NO<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)**是由氧化偶氮基团与氟代偕二硝甲基偶合而成,具有密度高、氧平衡好、能量高的特点,是构筑高密度材料的策略之一。目前,俄罗斯合成了系列氟代二硝



甲基氧化偶氮基含能化合物,但氟代二硝甲基氧化偶氮基步骤多、收率低以及合成难度大等因素制约着该类高能量密度的发展。国内科研人员也开展了氟代二硝甲基氧化偶氮基高能量密度材料合成与性能研究,获得了性能优异的高能量密度材料 3,3'-(氟代偕二硝基甲基-ONN)-3,3'-氧化偶氮咪唑(FDAOI),其理论密度 2.04 g·cm<sup>-3</sup>、爆速接近 10000 m·s<sup>-1</sup>。

**偕二氟氨基(-C(NF<sub>2</sub>)<sub>2</sub>)含能化合物**是由美国首次报道的,其合成的关键步骤为:羰基化合物在硫酸条件下,与二氟氨基磺酸盐进行低温加成获得二氟氨基含能化合物。偕二氟氨基含能化合物与偕二硝基化合物相比,其密度、能量明显增加,是构筑高能量密度材料的重要途径之一。由于二氟氨基磺酰氟合成条件苛刻,制备困难,目前只有俄罗斯开展了此研究工作,合成了偕二氟氨基高能密度材料。量化计算研究表明,偕二氟氨基取代偕二硝基后,含能化合物能量密度水平均明显提高。



### 3. 新型高能致爆基团高能量密度材料展望

综上所述,设计、合成性能优异的高能密度材料是含能材料合成领域永恒的目标之一。基于结构更致密、生成焓高的氮杂环构筑高能量密度材料技术途径单一,且合成难度大,其研究已逐步进入了瓶颈期;而基于传统氮杂环骨架,引入高能致爆基团替代常规含能基团的策略,是实现含能化合物能量密度的显著提升和氧平衡的明显改善有效技术途径,是未来高能量密度材料研究的重要发展方向之一。

王伯周

西安近代化学研究所

氮氟化工资源高效开发与利用国家重点实验室

e-mail: wzb600@163.com