

文章编号:1006-9941(2023)05-0508-16

氟偕二硝基甲基类含能化合物的合成及性能研究进展

王少卿¹,尹宏权¹,马卿²,陈甫雪¹

(1.北京理工大学化学与化工学院,北京 102488; 2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川 绵阳 621999)

摘要: 将氟偕二硝基甲基引入至含能化合物分子中,不但可以提高含能化合物的氧平衡、密度和爆轰性能,还可能提高化合物的热稳定性、降低机械感度。构建含氟偕二硝基甲基基团的含能化合物成为新型高能低感含能材料领域的研究热点。通过对近20年来含有氟偕二硝基甲基的含能化合物综述,总结氟偕二硝基甲基类含能化合物的合成方法,分析比较这类化合物的分子结构、理化性质和爆轰性能,为新颖氟偕二硝基甲基化合物的分子设计、合成研究提供参考。

关键词: 氟偕二硝基甲基;高能量密度;氧平衡;高热分解稳定性;机械感度;综述

中图分类号:TJ55;O62

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2022159

0 引言

含能材料,是一类含有爆炸性基团或含有氧化剂和可燃物,能独立进行化学反应并输出能量的化合物或混合物。同时,含能材料也是炸药、发射药和推进剂配方的重要能量组成部分,无论是在国防军工还是民用领域都有广泛的应用,特别在武器装备和国防建设上有着重要的基础地位。在含能材料的发展历史上,最早使用的有黑火药,硝酸甘油等。在20世纪80年代,美国提出了高能量密度材料(high energy density materials, HEDMs)^[1]的概念。在这之后,世界各国都积极开展HEDMs的研制工作^[2]。随着这些高能量密度材料的爆炸威力越来越强,其对应的感度却越来越差。因此,设计合成能量密度高,感度低,化学稳定性及热稳定性更好的高能低感炸药^[3],成为含能材料研究领域的前沿。

含能化合物一般是由母环结构和修饰基团构成,因此在设计高能低感化合物时,常用的策略是先构建

稳定的母环结构^[4],然后再向母环上引入修饰基。常见的修饰基团有:氨基($-\text{NH}_2$)^[5]、硝基($-\text{NO}_2$)^[6]、硝胺基($-\text{NH}-\text{NO}_2$)^[7]、叠氮基($-\text{N}_3$)^[8]、三硝基甲基($-\text{C}(\text{NO}_2)_3$)^[9]、偕二硝基甲基($-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$)^[10]、偶氮($-\text{N}=\text{N}-$)^[11]或氧化偶氮($-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$)^[12]等。其中,将三硝基甲基或偕二硝基甲基^[13]作为致爆基的修饰策略是近年来含能材料合成研究中最活跃的研究方向之一。三硝基甲基、偕二硝基甲基的引入可以显著提高目标化合物的能量与密度,含偕二硝基甲基的中性分子还可以通过制备其含能离子盐而降低其感度^[14],改善其性能^[15],但多硝基化合物的机械感度较高,热稳定性差^[16-17]。为此,研究者们向化合物中引入氟元素,构造C—F键,合成氟偕二硝基($-\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{F}$)取代的含能化合物^[18]。从文献结果看,同样的结构框架,氟偕二硝基甲基取代相较于三硝基甲基取代的含能化合物有着更好的机械感度和热稳定性^[19-21],主要的原因在于氟原子的引入,可以形成更多的分子内氢键,提高化合物的稳定性^[22-23];同时,氟偕二硝基取代的含能化合物相较于含偕二硝基甲基、三硝基甲基的含能化合物生成焓会降低,从而导致氟偕二硝基类含能化合物的爆速和爆压比偕二硝基甲基、三硝基甲基类含能化合物低^[24],但其密度仍有不同程度的提高^[25]。可以看出,氟偕二硝基甲基在提高含能化合物密度和爆轰性能,改善化合物热稳定性和机械感度方面都有着一定的作用,在构建高能量密度材料领域具

收稿日期:2022-06-08;修回日期:2022-07-25

网络出版日期:2022-10-21

基金项目:国家自然科学基金资助(22175160,21772011)

作者简介:王少卿(1995-),男,博士研究生,主要从事富氮含能材料的研究。e-mail:925184034@qq.com

通信联系人:陈甫雪(1970-),男,教授,主要从事含能材料合成、手性合成研究。e-mail:fuxue.chen@bit.edu.cn

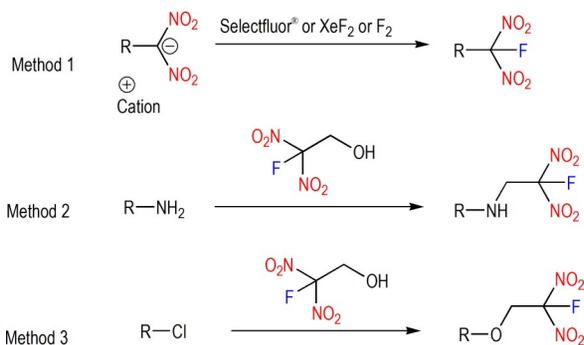
引用本文:王少卿,尹宏权,马卿,等.氟偕二硝基甲基类含能化合物的合成及性能研究进展[J].含能材料,2023,31(5):508-523.

WANG Shao-qing, YIN Hong-quan, MA Qing, et al. Progress in the Synthesis and Properties of Fluorodinitromethyl Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(5):508-523.

有较大的发展潜力。本文对单环类(包括唑类、咪唑类、噁类),桥连类,稠环类氟偕二硝基甲基类含能化合物进行了系统的结构分类,分析了氟偕二硝基甲基类含能化合物的理化性质和爆轰性能与分子结构间的关系,总结了氟偕二硝基甲基类含能化合物的合成方法,对后续研究提供一定的参考。

1 氟偕二硝基甲基类含能化合物的结构与性能

近些年来,研究者们将氟偕二硝基甲基引入至单环、连环、稠环等母环结构中,合成并研究了一系列含有氟偕二硝基甲基的低感高能含能化合物。氟偕二硝基化合物的构建方法一般有3种(Scheme 1)^[26-29]:第一种,以偕二硝基甲基离子盐为底物与Selectfluor[®]氟试剂(*N*-氟-*N'*-(氯甲基)三乙二胺双(四氟硼酸盐))或氟化氙(XeF₂)等氟试剂进行亲电氟化反应(Method 1)^[27];第二种,以氨基取代的化合物为底物,与氟偕二硝基乙醇在碱性条件下进行曼尼希反应,制备2-氟偕二硝基乙基取代的仲胺类含能化合物(Method 2)^[18];第三种,以氟偕二硝基乙醇^[29]作为亲核试剂,与氯代烷烃发生亲核取代反应,制备氟偕二硝基乙基醚类含能化合物(Method 3)^[28]。



Scheme 1 Three methods to synthesize fluorodinitromethyl compounds^[26]

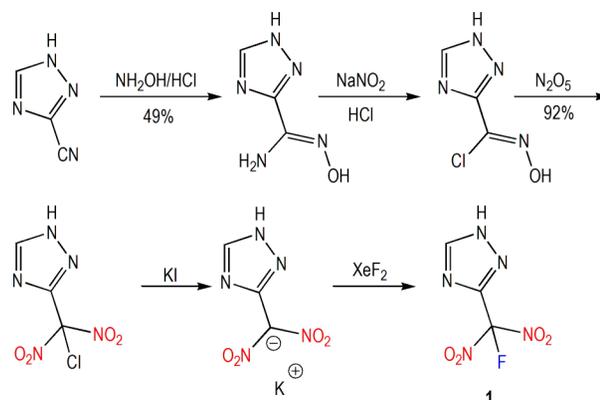
1.1 氟偕二硝基甲基取代的单环类含能化合物

为了更深入的理解含有该类含能化合物结构与性能之间的关系,以不同类型的杂环骨架来进行分类介绍。

1.1.1 唑类单环化合物

2017年,王伯周等^[30]报道了3-氟偕二硝基甲基-1,2,4-三唑(化合物1)的结构与性能。其合成是以3-氰基-1,2,4-三唑为底物,与盐酸羟胺缩合,得到对应氨基肟中间体,优化收率可达49%,接着在盐酸溶液中进行重氮化反应,得到氯肟取代的三唑化合物,

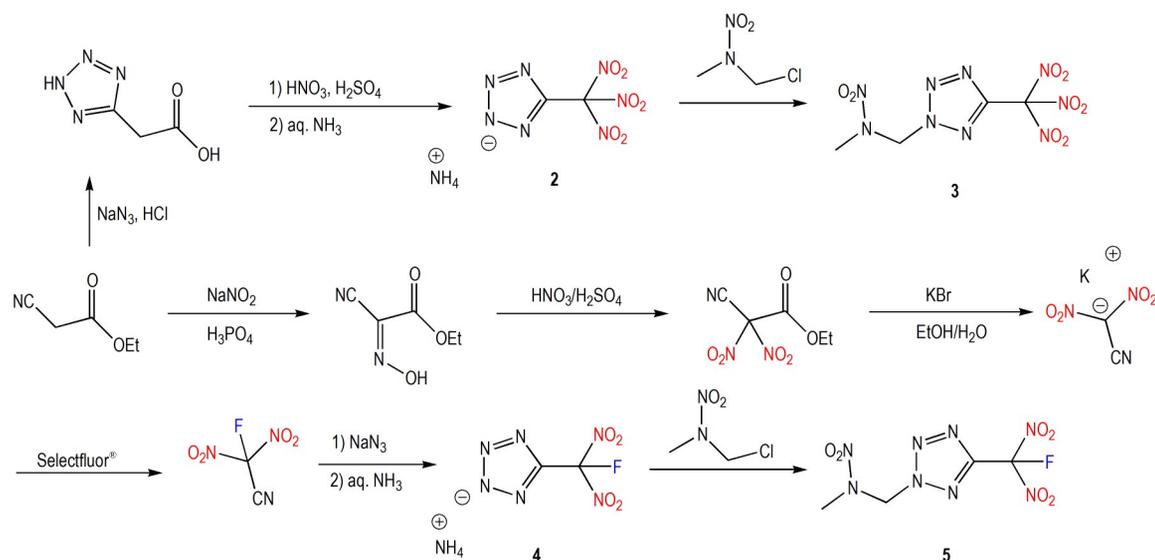
再经N₂O₅硝化,得到氯偕二硝基甲基取代的三唑化合物。最后,将其与KI发生还原反应生成钾盐后,再用XeF₂进行氟化得到目标化合物(Scheme 2)。将氟偕二硝基甲基引入到三唑环上之后,目标化合物1的密度达到1.81 g·cm⁻³(表1),爆速达到8365 m·s⁻¹,撞击敏感度为16 J。



Scheme 2 Synthetic route of compound 1^[30]

2015年,Klapötke等^[31]报道了氟偕二硝基甲基/三硝基甲基取代的四唑类含能化合物的结构与性能(Scheme 3)。将氟偕二硝基甲基/三硝基甲基这两种强吸电子基团引入到四唑环后,导致四唑上的氢酸性增强,无法以中性化合物存在,很容易与氨水溶液反应,得到对应含能离子盐,此方法在处理掉酸性氢的同时提高化合物的热稳定性^[32]。将高氧含量的致爆修饰基团氟偕二硝基甲基/三硝基甲基引入高能量的四唑母环上后,使得化合物有很好的爆轰性能,其中氟偕二硝基甲基取代化合物4的爆速达到8476 m·s⁻¹(表1),三硝基甲基取代的化合物2的爆速高达9058 m·s⁻¹。但化合物2对应的机械感度和热稳定性较差,摩擦感度仅8 N,热分解温度为128 °C,引入氟原子之后,化合物的机械感度和热稳定性有一定的改善,化合物4的摩擦感度为16 N,热分解温度为166 °C。另外,将烷基引入到四唑环上,也可以改善化合物的机械感度以及提高化合物的热稳定性。三硝基甲基取代的化合物3的摩擦感度为40 N,热分解温度为134 °C,其氟偕二硝基甲基取代的化合物5的摩擦感度与化合物3相当,为36 N,热分解温度显著提升,为184 °C。

2018年,程广斌等^[33]用三唑、四唑为底物与氟偕二硝基乙醇进行曼尼希反应,得到氟二硝基乙基取代的唑类化合物(Scheme 4)。在此反应里,碱的选择至关重要,有机碱吡啶、三乙胺以及无机碱NaOH、Na₂CO₃、K₂CO₃等碱,反应均不能进行,只有使用



Scheme 3 Synthetic route of compounds 2–5^[31]

表1 化合物1~16的理化性质与性能

Table 1 Physicochemical properties and performance of compounds 1–16

Comp.	ρ /g·cm ⁻³	T_d /°C	D /m·s ⁻¹	p /GPa	HOF /kJ·mol ⁻¹ (kJ·g ⁻¹)	IS /J	FS /N
1	1.81	-	8365	31.1	-8.7(-0.05)	16	-
2	1.78	128	9058	34.1	231.4(0.98)	2	8
3	1.75	134	8704	33.4	313.9(1.02)	3	40
4	1.70	166	8476	29.9	6.7(0.03)	1	16
5	1.83	184	8773	34.2	98.3(0.35)	2	36
6	1.77	161	8332	30.6	168.8(0.77)	36	>360
7	1.83	100	8835	35.6	239.1(0.66)	22	300
8	1.75	161	8059	27.8	-15.1(-0.07)	50	>360
9	1.89	102	8896	36.4	73.8(0.28)	32	340
10	1.66	132	8107	28.2	181.8(0.83)	36	>360
11	1.78	165	8656	33.1	252.8(1.07)	31	320
12	1.65	191	7876	25.2	-72.9(-0.31)	>20	56
13	1.78	135	8484	31.6	-10.4(-0.04)	20	24
16	1.93	172	8570	33.1	1.0(0.01)	-	-

Note: ρ is density measured by gas pycnometer (25 °C). T_d is decomposition temperature (onset). D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. IS is impact sensitivity. FS is Friction sensitivity.

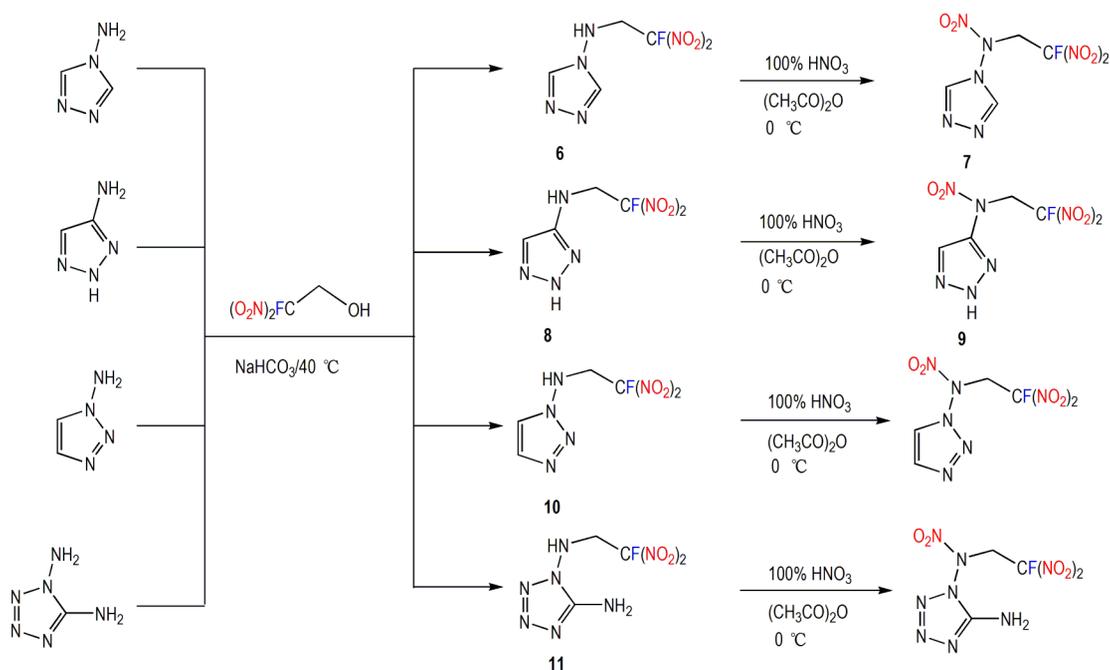
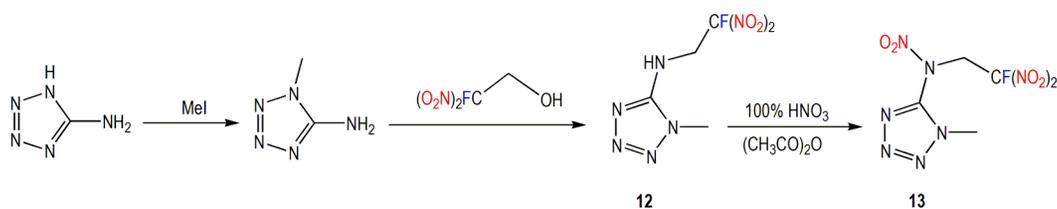
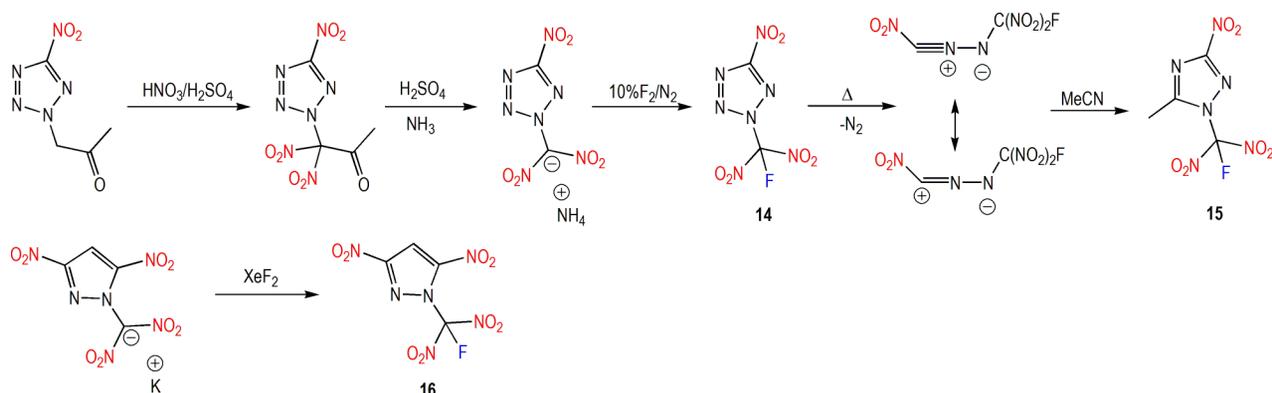
NaHCO₃时,反应才发生。为了进一步提升爆轰性能,将得到的氟二硝基乙基取代的唑类化合物经100% HNO₃/乙酸酐进行N-硝化处理,仅有化合物6和8可以发生反应得到对应的N-硝化产物,而在相同的条件下化合物10和11则不能被硝化。

在母环上引进氟偕二硝基乙基之后,三唑化合物6的密度为1.77 g·cm⁻³(表1),爆速达到8332 m·s⁻¹。进行N-硝化之后,密度和爆速可以得到较大的提升,化

合物7的密度达到1.83 g·cm⁻³,提升了0.06 g·cm⁻³,爆速提升到8835 m·s⁻¹,提升了503 m·s⁻¹。N-硝基的引入使得热分解温度由161 °C降到100 °C。机械感度方面,化合物6的撞击感度为36 J,而化合物7的撞击感度为22 J。可见,引入N-硝基之后,化合物的密度和爆轰性能有很好的提升,但感度和热稳定性则会变差。C-氨基化合物8相较于其他2个N-氨基化合物6、10,其密度和爆轰性能相似,但化合物8的撞击感度50 J,优于化合物6、10的撞击感度36 J。

2018年,范桂娟等^[34]报道N-甲基取代的四唑底物与氟偕二硝基乙醇进行反应得到对应的氟二硝基乙基取代的氨基四唑化合物(Scheme 5)。在进行合成时,无法使用5-氨基-1*H*-四唑原料与氟偕二硝基乙醇试剂直接进行反应,主要原因可能是四唑的吸电子原因导致氨基无法发生亲核取代反应。所以先将5-氨基-1*H*-四唑与碘甲烷进行N-甲基化反应,通过甲基的给电子效应提高整个分子的电子密度,然后再与氟偕二硝基乙醇进行反应,得到化合物12,最后经N-硝化反应得到目标化合物13。硝基的引入,使化合物13的密度(1.78 g·cm⁻³)要比化合物12的密度(1.65 g·cm⁻³)高约8%,其爆轰性能($D=8484$ m·s⁻¹, $p=31.6$ GPa)也优于化合物12($D=7876$ m·s⁻¹, $p=25.2$ GPa)。但在热稳定性和机械感度方面,化合物13($T_d=135$ °C, $IS=20$ J, $FS=24$ N)则不如化合物12($T_d=191$ °C, $IS>20$ J, $FS=56$ N)。

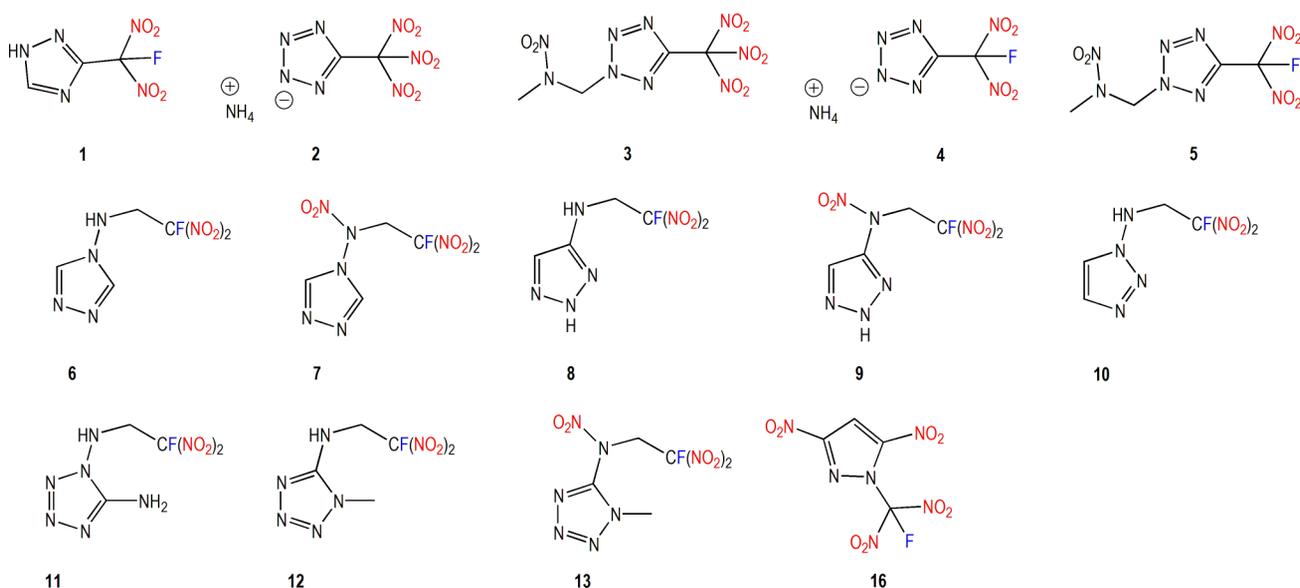
2009年,Semenov等^[35]报道了环上N-氟偕二硝基甲基取代的四唑化合物14和三唑化合物15的结构与性能(Scheme 6)。在得到四唑化合物14之后,进行加热开环,其活性偶极中间体与乙腈发生[3+2]偶


Scheme 4 Synthetic route of compounds 6-11^[33]

Scheme 5 Synthetic route of compounds 12-13^[34]

Scheme 6 Synthetic route of compounds 14-16^[35-36]

极环加成反应,成功将四唑化合物转化为三唑化合物 15。但作者并未对其进行性能测试,仅报道了化合物 14 和 15 的熔点,由于 *N*-氟偕二硝基甲基的存在,2 个化合物的熔点都较低,四唑化合物 14 的熔点为 25 °C,三唑化合物 15 的熔点为 55 °C。2015 年, Sheremetev 等^[36]报道了 *N*-氟偕二硝基甲基吡唑化合物 16 的合成 (Scheme 6),使用 XeF₂ 作氟化剂进行反应,其收率可以达到 89%。化合物 16 的密度高达 1.93 g·cm⁻³,同时达到零氧平衡 ($\Omega_{\text{CO}_2}=0$)。在爆轰性能方面,化合物

16 的爆速为 8570 m·s⁻¹,爆压为 33.1 GPa。吡唑化合物的熔点要比四唑化合物 14 和三唑化合物 15 高,为 91 °C,化合物 16 的热分解温度为 172 °C。

化合物 1~16 的结构在 Scheme 7 中列出,表 1 为对应的性能数据。对比相同结构的氟偕二硝基甲基取代的化合物 (4、5) 和三硝基甲基取代的化合物 (2、3) 比较,氟偕二硝基甲基类化合物在拥有和三硝基甲基类化合物类似的密度和爆轰性能的同时,还有着比三硝基甲基类化合物更好的热稳定性。相较于氟偕二硝



Scheme 7 Structure of compounds 1–16

基甲基通过仲胺亚甲基相连的三唑化合物(6、8),氟偕二硝基甲基直接相连的三唑化合物1有着更高的密度($1.81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。化合物6和化合物10为同分异构体,但1,2,4-三唑化合物6的各项性能都优于1,2,3-连三唑化合物10。通过对含有同样结构的氟偕二硝基乙基取代的化合物11和化合物12对比,可以看出,氨基取代的化合物有着更好的密度,爆轰性能以及生成焓,但在热分解温度方面没有甲基取代的化合物高。将氟偕二硝基甲基引入至唑类单环结构后,化合物的密度都得到了一定的提升,其中化合物16的密度最高达 $1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,也有着良好的分解温度,达到 $172 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

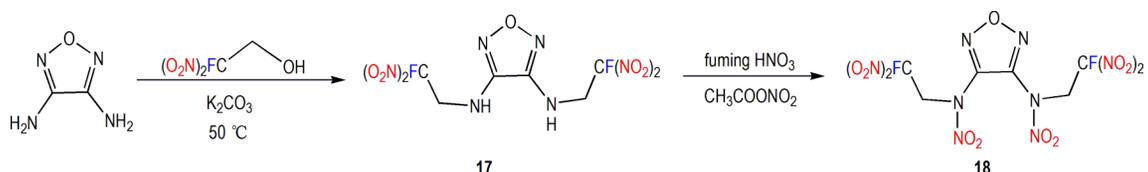
1.1.2 咪唑单环类化合物

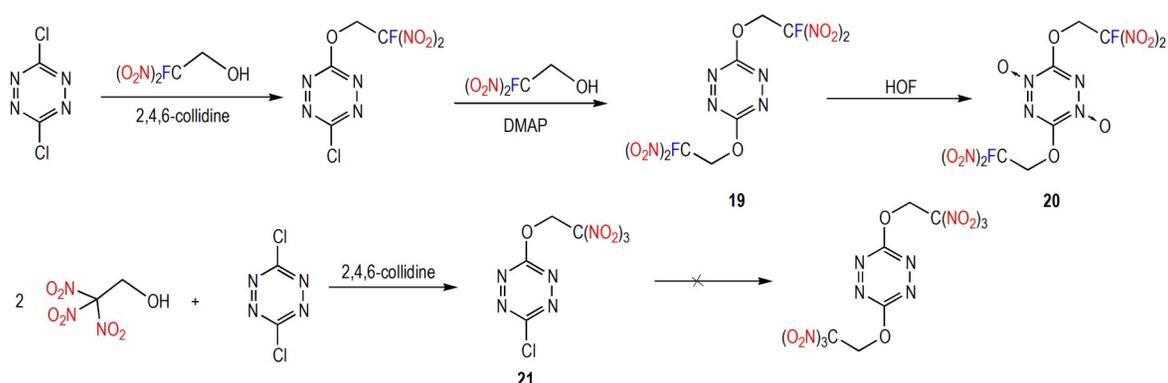
咪唑结构中有2个N—O键,拥有着很高的生成焓($185 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),是一类被广泛研究的母环结构^[37]。2013年,Dehope等^[38]首次报道了氟偕二硝基乙基修饰的咪唑化合物17和18的结构(Scheme 8),但未对其性能测试,同时也没有晶体结构。在2017年,马卿等^[39]通过合成得到氟偕二硝基乙基修饰的咪唑化合物17并得到化合物17的单晶,对其进行了深入研究。2018年,范桂娟等^[40]探索了化合物18的硝化合成方法,发现化合物17仅在发烟硝酸和硝酸乙酯的条件下发生N-硝

化,得到化合物18,同时,在无水甲醇中培养得到了化合物18的单晶。因分子中存在多个硝基,化合物17的密度达到 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (表2),热分解温度为 $188 \text{ }^\circ\text{C}$,N-硝基化合物18的密度则提升至 $1.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,但其热分解温度则略微降低至 $180 \text{ }^\circ\text{C}$ 。化合物18的爆速达 $8981 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,但其机械感度较差,撞击感度为4 J。

1.1.3 噁类单环化合物

1,2,4,5-四噁类高氮杂环含能化合物一般具有正生成焓高、热稳定性好、感度低等特点,且分子中的高氮、低碳氢含量使得该类化合物具有较高的密度并且容易达到零氧平衡,符合高能低感含能材料的要求,被广泛应用^[41]。2016年,Chavez等^[42]报道了氟偕二硝基乙基取代的1,2,4,5-四噁类醚类化合物,其制备方法是以前氟偕二硝基乙醇或三硝基乙醇为亲核试剂与3,6-二氯-1,2,4,5-四噁进行取代反应。在进行化合物19的合成时,最初的方法是采用两个当量的氟偕二硝基乙醇与二氯取代的四噁底物进行反应,但是反应缓慢,反应时间较长。通过改进实验方法(Scheme 9),将二氯取代的四噁与氟偕二硝基乙醇进行反应时,加入2,4,6-三甲基吡啶(2,4,6-collidine),得到单取代的化合物,再在4-二甲基吡啶(DMAP)做溶剂将单取代化合物与氟偕二硝基乙醇进行反应,得到双取代的化合

Scheme 8 Synthetic route of compounds 17–18^[38]



Scheme 9 Synthetic route of compounds 19–21^[42]

表 2 化合物 17~24 的理化性质与性能

Table 2 Physicochemical properties and performance of Comp. 17–24

	ρ /g·cm ⁻³	T_d /°C	D / m·s ⁻¹	p /GPa	HOF /kJ·mol ⁻¹	IS /J	FS /N
17	1.85	188	8320	32.9	–	–	–
18	1.94	180	8981	40.3	-290.7(-0.63)	4	48
19	1.89	204	–	–	-303.0(-0.79)	5	104
20	1.96	174	–	–	-322.0(-0.77)	6	104
21	1.87	168	–	–	–	2	49
22	1.93	242	7850	25.5	-1110.0(-2.07)	15	295
23	1.82	141	8630	32.8	-677.5(-1.10)	–	–
24	1.69	222	7696	25.1	-221.9(-0.51)	>60	160

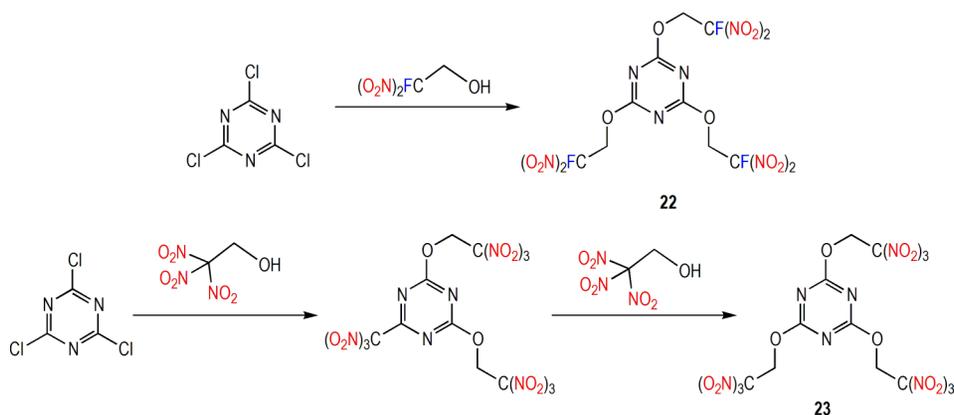
Note: ρ is density measured by gas pycnometer (25 °C). T_d is decomposition temperature (onset). D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. IS is impact sensitivity. FS is Friction sensitivity.

物 19。为了进一步提高化合物的含氧量,将化合物 19 进行氧化得到化合物 20。在氨基三硝基乙醇做亲核试剂进行反应时,发现只能发生单取代得到化合物 21,无法发生双取代反应。将氟偕二硝基乙基引进四嗪后,化合物 19 的密度达到 1.89 g·cm⁻³(表 2),热分解温度为 204 °C。四嗪环上引入氮-氧键后,化合物 20 的密度有较大的提升,达到 1.96 g·cm⁻³,同时也有

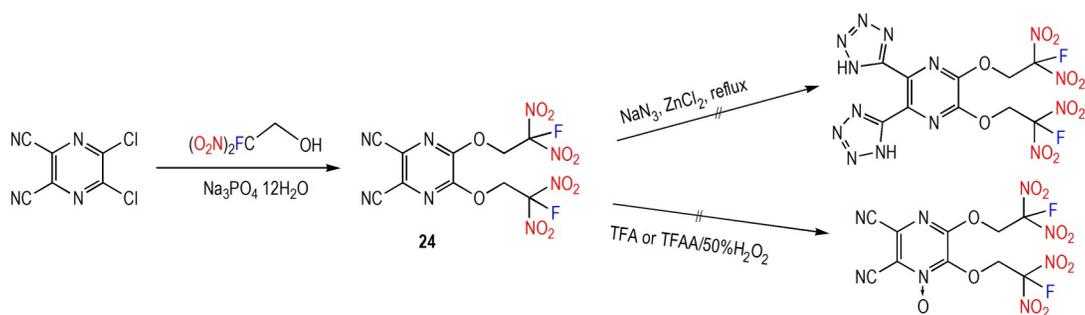
较好的热分解温度(174 °C)。

2016 年, Sheremetev 等^[43]报道了三取代的氟偕二硝基乙基的均三嗪醚类化合物 22 的结构与性能,同年, Sheremetev 等^[44]也报道了三取代的三硝基乙基取代的均三嗪醚类化合物 23 (Scheme 10), 化合物 23 为正氧平衡。相较于三硝基乙基取代的化合物 23 热分解温度为 141 °C, 氟偕二硝基乙基化合物 22 的热分解温度则达到 242 °C, 用氟原子代替一个硝基基团, 可以将化合物的热分解温度提升 101 °C, 有效的改善了化合物的热稳定性。一般而言, 三硝基乙基取代的化合物因比氟偕二硝基乙基取代的化合物多一个硝基, 在密度方面, 三硝基乙基取代的化合物要比氟偕二硝基乙基取代的化合物高^[27]。但比较化合物 22 和 23, 三硝基乙基化合物 23 的密度为 1.82 g·cm⁻³(表 2), 氟偕二硝基乙基化合物 22 的密度则为 1.93 g·cm⁻³, 高于化合物 23。在爆轰性能方面, 化合物 23 的性能 ($D=8630$ m·s⁻¹, $p=32.8$ GPa) 要优于化合物 22 ($D=7850$ m·s⁻¹, $p=25.5$ GPa)。

2017 年, 马卿等^[45]报道了氟偕二硝基乙基取代的吡嗪醚类化合物 24 的结构与性能 (Scheme 11)。化合物 24 化学性质很稳定, 不溶于一般的有机溶剂, 如



Scheme 10 Synthetic route of compounds 22–23^[43–44]



Scheme 11 Synthetic route of compound **24**^[45]

乙醇、丙酮、甲醇等。紧接着对化合物 **24** 进行关环反应以及氧化反应的尝试, 都没有得到对应的产物, 主要的原因可能在于吡嗪上的氰基活性比较低, 无法与叠氮化钠进行关环反应, 同时吡嗪上的氮原子也难发生氧化反应。化合物 **24** 的密度为 $1.69 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (表 2), 爆速为 $7696 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 25.1 GPa, 但化合物 **24** 有良好的热稳定性, 热分解温度达到 $222 \text{ }^\circ\text{C}$, 同时也有良好的机械感度, 撞击感度 $> 60 \text{ J}$ 。

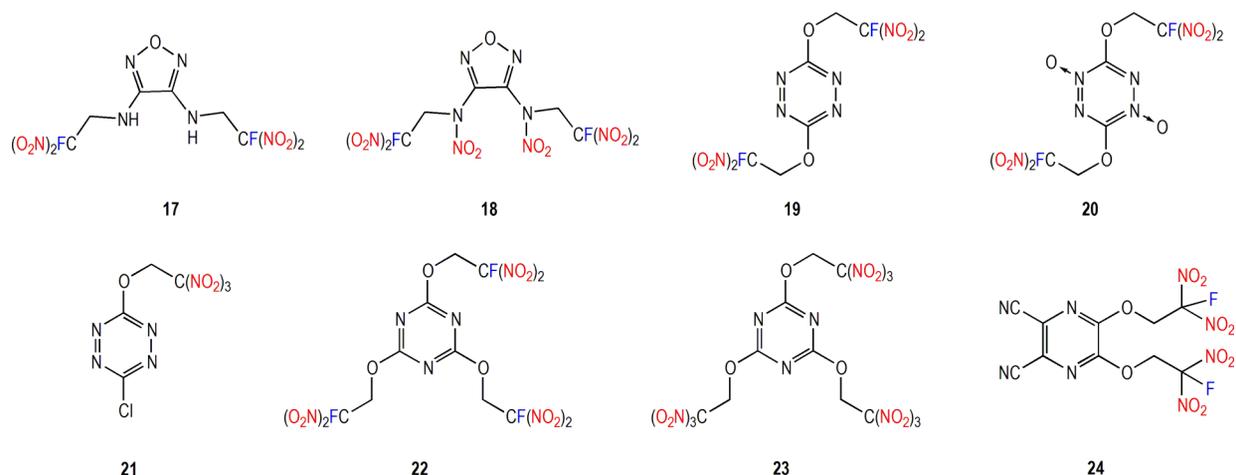
从结构与性能的关系上可以看出 (Scheme 12), 将致爆基团氟偕二硝基乙基引入至稳定的咪唑、四嗪、三嗪等单环中, 可以构建高能低感热稳定性好的含能化合物, 同时化合物还拥有高的密度 (表 2)。其中, 化合物 **19** 和 **22** 的密度分别达到 $1.89 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 化合物 **22** 的分解温度高达 $242 \text{ }^\circ\text{C}$ 。将化合物 **19** 进行氮氧化, 化合物 **20** 的密度进一步提升至 $1.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 提升了 $0.07 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 制备氮氧化合物是一种提升含能化合物密度和综合性能的有效方法。

1.2 氟偕二硝基甲基取代的连环类含能化合物

2014年, Klapötke等^[46]报道了氟偕二硝基甲基取代的1,2,4-噁二唑桥连化合物**25**和三硝基甲基取代的1,2,4-噁二唑桥连化合物**26**的结构与性能 (Scheme 13)。

其合成是以二氨基乙二醛肟与丙二酸二乙酯进行关环, 然后再进行C-硝化, 得到对应的铵盐中间体, 将其与氟化试剂 Selectfluor[®] 进行反应可以得到化合物 **25**, 将铵盐中间体经四氟硼酸硝酰进行硝化, 可以得到三硝基甲基取代的化合物 **26**。在密度上 (表 3), 氟偕二硝基甲基化合物 **25** 为 $1.96 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 要优于三硝基甲基取代化合物 **26** ($1.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。在爆轰性能上, 两个化合物都有着良好的性能, 三硝基甲基取代化合物 **26** 的爆轰性能 ($D=8814 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=34.5 \text{ GPa}$) 优于氟偕二硝基甲基化合物 **25** ($D=8367 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.1 \text{ GPa}$)。将硝基用一个氟原子替代之后, 化合物 **25** ($T_d=151 \text{ }^\circ\text{C}$, $IS=10 \text{ J}$, $FS=192 \text{ N}$) 的热稳定性和机械感度方面都优于化合物 **26** ($T_d=124 \text{ }^\circ\text{C}$, $IS=10 \text{ J}$, $FS=80 \text{ N}$)。

2019年, 陈甫雪等^[47]报道了氟偕二硝基甲基取代的亚甲基桥连的异咪唑化合物**29**和三硝基甲基取代的化合物**30**的结构与性能 (Scheme 14)。使用氯乙酰乙酯与亚甲基二甲酰胺肟进行关环, 通过对条件的筛选, 在DBU (1,8-二氮杂二环[5.4.0]十一碳-7-烯) 做碱时有着最优的收率 (20%) 得到关键中间体化合物**27**。然后通过不同的硝化条件得到氟偕二硝基甲基取代的化合物**29**和三硝基甲基取代的化合物**30**。在性能方面 (表 3),



Scheme 12 Structure of compounds **17-24**

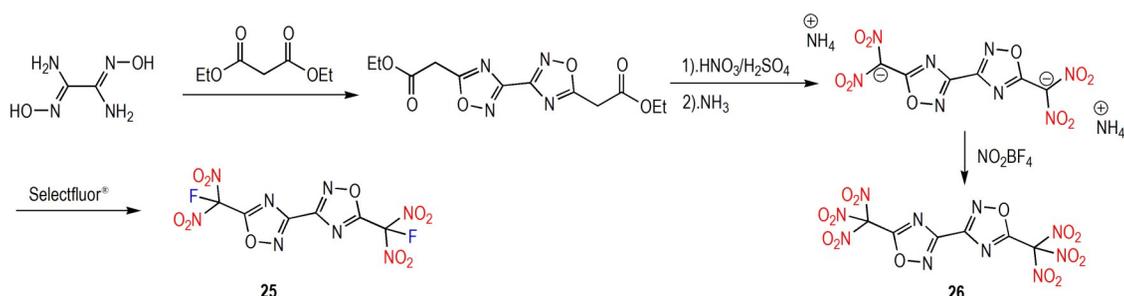
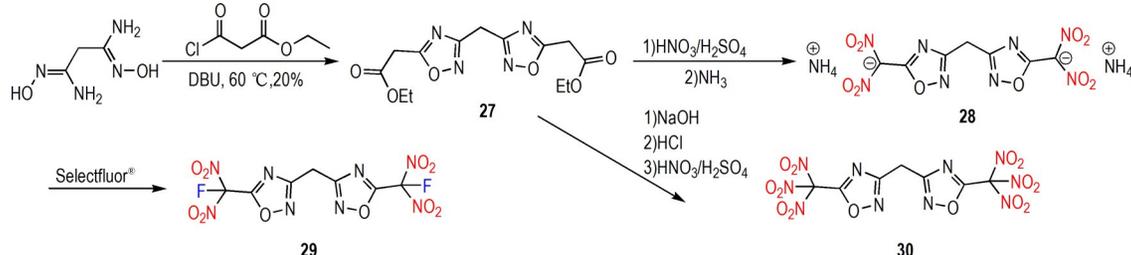

Scheme 13 Synthetic route of compounds 25-26^[46]

Scheme 14 Synthetic route of compounds 29-30^[47]
表 3 化合物 25-43 的理化性质与性能

Table 3 Physicochemical properties and performance of compounds 25-43

Comp.	ρ /g·cm ⁻³	T_d /°C	D /m·s ⁻¹	p /GPa	HOF /kJ·mol ⁻¹ (kJ·g ⁻¹)	IS /J	FS /N
25	1.96	151	8367	30.1	-362.4(-0.95)	10	192
26	1.94	124	8814	34.5	61.9(0.14)	10	80
29	1.88	166	8580	32.6	-272.7(-0.69)	-	-
30	1.91	117	9053	37.4	174.2(0.39)	13	72
31	1.92	-	8497	-	-	14	64
32	1.88	-	8645	34.0	-128.5(-0.27)	11	-
33	1.91	136	9196	38.8	383.9(0.77)	7	110
34	2.00	116	9509	42.6	390.1(0.78)	5	70
36	1.87	128	8885	37.8	299.3(0.58)	2	80
38	1.87	155	8492	30.5	175.8(0.43)	5	120
39	1.81	108	8936	34.6	526.2(1.41)	2	40
40	1.76	178	-	-	409.6(0.75)	3	100
41	1.88	167	-	-	82.8(0.27)	-	-
42	1.81	111	8470	31.0	386.0(1.27)	-	-
43	1.79	127	8860	34.0	602.0(1.82)	-	-

Note: ρ is density measured by gas pycnometer (25 °C). T_d is decomposition temperature (onset). D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. IS is impact sensitivity. FS is Friction sensitivity.

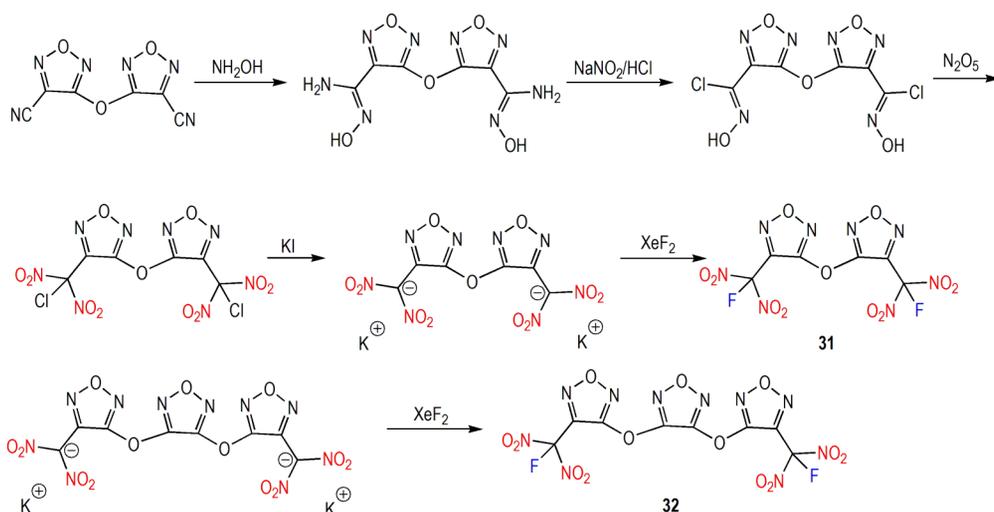
三硝基甲基化合物 30($\rho=1.91$ g·cm⁻³, $D=9053$ m·s⁻¹, $p=37.4$ GPa) 的密度和爆轰性能都优于化合物 29($\rho=1.88$ g·cm⁻³, $D=8580$ m·s⁻¹, $p=32.6$ GPa)。但在热稳定性上, 氟偕二硝基甲基取代的化合物 29 的热分解温度(166 °C) 则要比三硝基甲基取代的化合物 30 (117 °C) 高 49 °C。

1998 年, Sheremetev 等^[48] 首次报道了双氟偕二

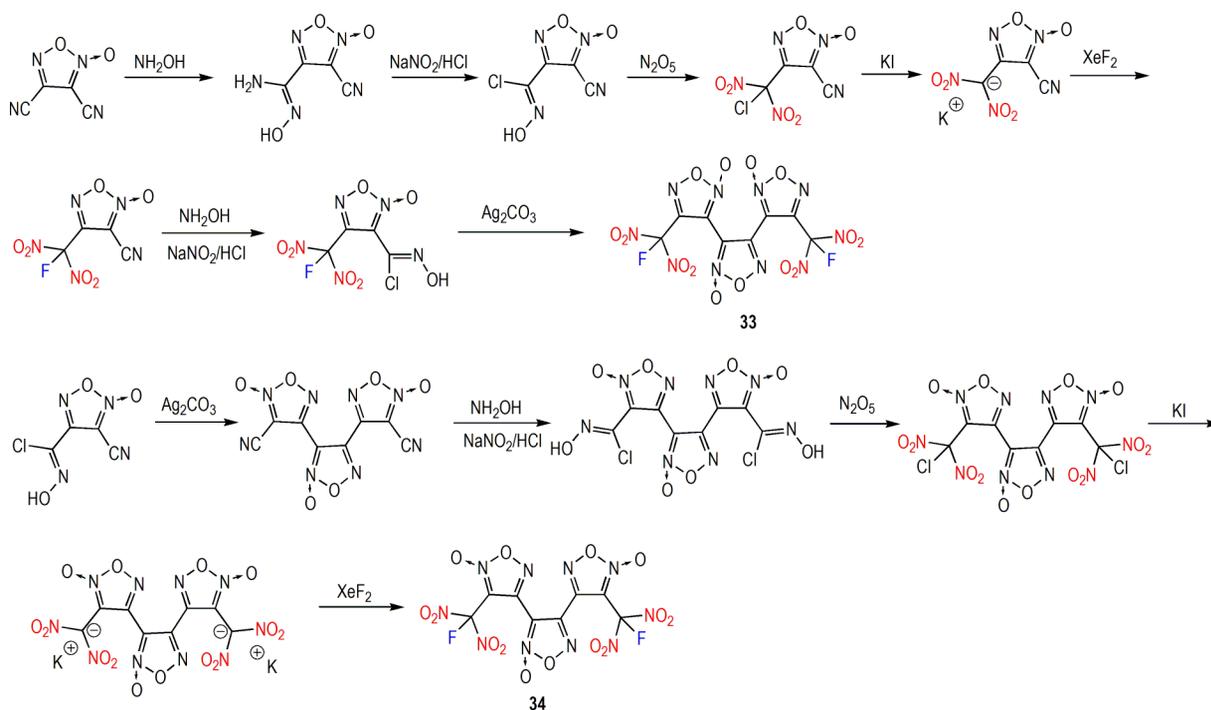
硝基甲基取代的咪唑醚连化合物 31 的结构(Scheme 15)。在 2014 年, 王伯周等^[49] 采用五步合成的方法将氟基转化为氟偕二硝基得到化合物 31。化合物 31 的密度达到 1.92 g·cm⁻³(表 3), 爆速达到 8497 m·s⁻¹。但在机械感度方面, 化合物 31 的撞击感度为 14 J, 摩擦感度为 64 N。

2016 年, 王伯周等^[50] 采用类似的合成方法, 报道了双氟偕二硝基甲基取代的三咪唑醚化合物 32 的结构与性能(Scheme 15)。化合物 32 的密度为 1.88 g·cm⁻³(表 3), 低于化合物 31, 但由于化合物 32 分子中更多的咪唑结构, 所以化合物 32 的爆速(8645 m·s⁻¹) 要高于化合物 31。但化合物 32 的撞击感度高于化合物 31, 为 11 J。

2019 年, 王伯周等^[51] 报道了双氟偕二硝基甲基取代的三咪唑桥连化合物 33、34 的结构与性能(Scheme 16)。通过对合成路线的控制, 调整氟基转化为氟偕二硝基甲基和氯肟关环这 2 步的反应步骤, 合成了 2 种含能材料异构体化合物 33 和化合物 34, 其具有相同的氧平衡以及相近的生成焓(化合物 33 的生成焓为 383.9 kJ·mol⁻¹, 化合物 34 的生成焓为 390.1 kJ·mol⁻¹)(表 3), 但二者的密度却显著差别, 化合物 33 的密度为 1.91 g·cm⁻³, 而化合物 34 的密度则高达 2.00 g·cm⁻³。对二者的单晶结构和相互作用分析^[52] 发现, 在化合物 34 中, 氟偕二硝基甲基基团与稠环结构有着更多的相互作用, 而化合物 33 的相互作用则要少很多。当分子间相互作用越强时, 堆积的就会越紧密, 化合物的密度就会越高。在爆轰性能方面, 两个化



Scheme 15 Synthetic route of compounds **31–32**^[48–50]



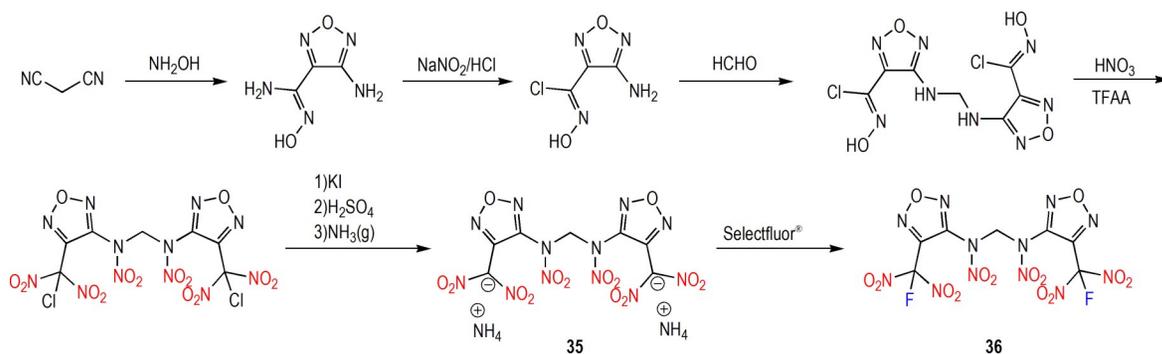
Scheme 16 Synthetic route of compounds **33–34**^[51]

合物都有很好的爆轰性能,化合物 **34** 的爆轰性能 ($D=9509 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=42.6 \text{ GPa}$) 比化合物 **33** ($D=9196 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=38.8 \text{ GPa}$) 好。

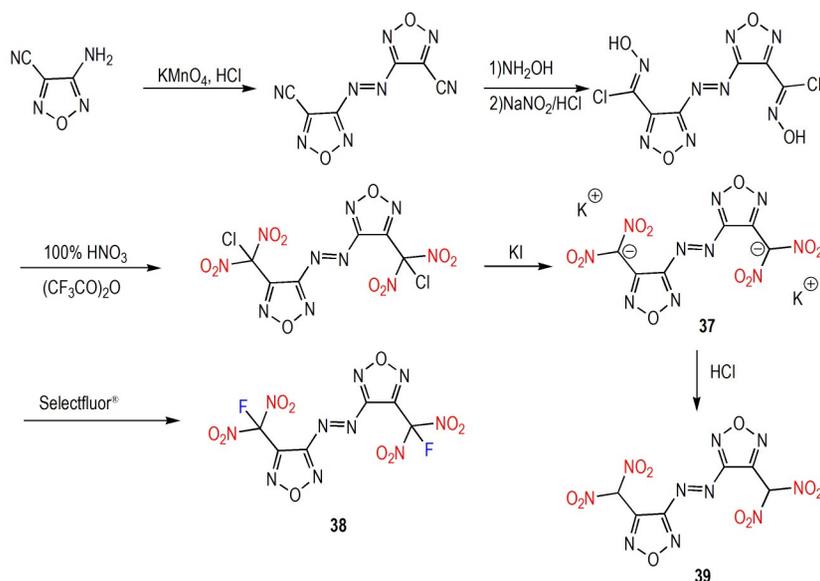
2018年,Shreeve等^[53]报道了氟偕二硝基甲基取代的呔唑化合物 **36** 的结构与性能,使用甲醛与氨基反应形成桥连(Scheme 17)。铵盐化合物 **35** 的密度 $1.77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (表3),而将其氟化形成化合物 **36**,密度有了很大的提升,达到 $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,多硝基化合物 **36** 爆轰性能也较好 ($D=8885 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=37.8 \text{ GPa}$),优于铵盐化合物 **35** ($D=8121 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=28.0 \text{ GPa}$)。在热稳定性方面,氟偕二硝基甲基取代的化合物 **36** 的热分

解温度为 $128 \text{ }^\circ\text{C}$,而铵盐化合物 **35** 的热分解温度为 $122 \text{ }^\circ\text{C}$ 。机械感度方面,二者对撞击都比较敏感 (**35**: 3 J, **36**: 2 J)。可以看出,对于含有同样的偕二硝基甲基结构,含能离子盐与中性氟化物具有相近的热稳定性和机械感度,氟化物具有更高的密度和爆轰性能。

2016年,Shreeve等^[54]报道了氟偕二硝基甲基和偕二硝基甲基取代偶氮桥连的呔唑化合物 **38** 和 **39** 的结构与性能。呔唑^[55]和偶氮桥^[56]结构都拥有比较高的正生成焓,将二者结合,再引入氟偕二硝基甲基基团,得到高密度能量化合物 **38** 和 **39**。其合成如 Scheme 18所示,化合物 **37** 在2016年被 Shreeve等^[57]



Scheme 17 Synthetic route of compounds 35–36^[53]



Scheme 18 Synthetic route of compounds 37–39^[54]

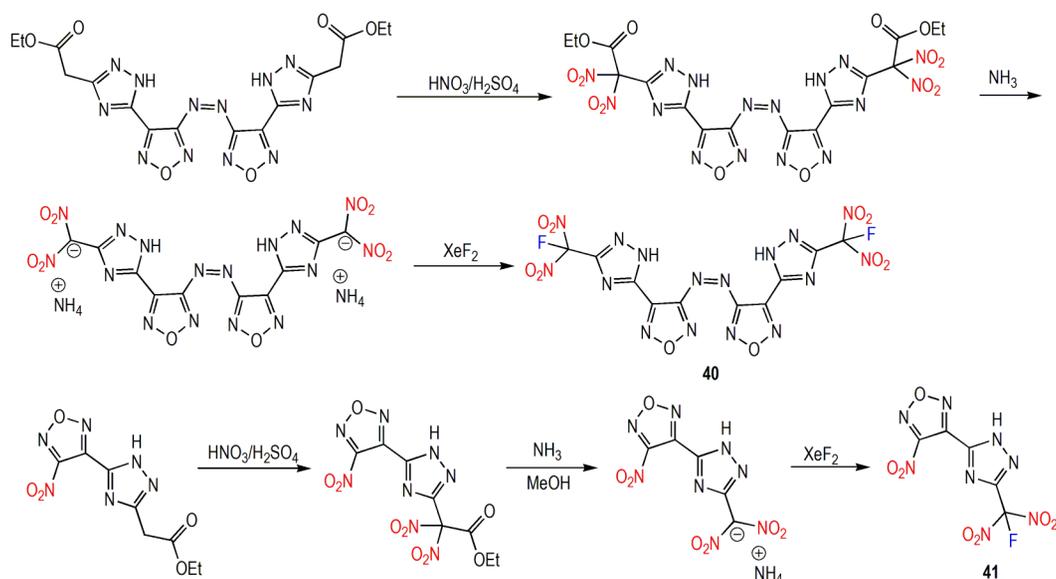
报道合成。然后对化合物 **37** 进行盐酸酸化, 得到很不常见的偕二硝基甲基取代的中性化合物 **39**。通常偕二硝基甲基取代的中性化合物很不稳定, 因为偕二硝基甲基上两个硝基的强吸电子作用, 导致碳上的氢酸性很强, 无法以中性化合物存在。在性能方面(表 3), 氟偕二硝基甲基取代的化合物 **38** 的密度为 $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 高于偕二硝基甲基取代的化合物 **39** ($1.81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。而化合物 **39** 的爆轰性能 ($D=8936 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=34.6 \text{ GPa}$) 优于化合物 **38** ($D=8492 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.5 \text{ GPa}$)。在热稳定性方面, 化合物 **38** 的热分解温度为 $155 \text{ }^\circ\text{C}$, 化合物 **39** 的热分解温度为 $108 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在机械感度方面, 化合物 **38** ($IS=5 \text{ J}$, $FS=120 \text{ N}$) 要比化合物 **39** ($IS=2 \text{ J}$, $FS=40 \text{ N}$) 低感。

分析以上数据发现, 在偕二硝基甲基取代的化合物 (**39**) 中引入氟原子形成氟偕二硝基甲基之后 (**38**), 密度提升了 $0.06 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 热分解温度提高了 $47 \text{ }^\circ\text{C}$, 摩擦感度改善了 80 N , 可见氟原子的引入形成氟偕二硝基甲基取代的化合物后, 可以提高化合物的密度, 改善

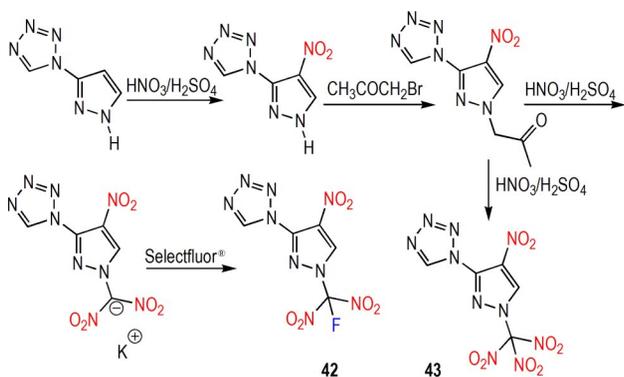
热稳定性和机械感度。但在爆轰性能方面则是有些损失, 爆速降低了 $444 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压降低了 4.1 GPa , 主要原因在于氟原子的引入导致化合物生成焓降低了 $0.98 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$, 这是含 C—F 键含能化合物的一个主要不足。

2020 年, Sheremetev 等^[58] 报道了氟偕二硝基甲基取代的三唑连吡啶偶氮桥连化合物 **40** 的结构与性能 (Scheme 19)。与化合物 **38** 比较, 化合物 **40** 分子中引入了三唑连环, 化合物 **40** 的密度为 $1.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (表 3), 比化合物 **38** ($1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) 要低很多, 同时, 化合物 **40** ($IS=3 \text{ J}$, $FS=100 \text{ N}$) 比化合物 **38** ($IS=5 \text{ J}$, $FS=120 \text{ N}$) 更敏感。2019 年, Sheremetev 等^[59] 报道合成了氟偕二硝基甲基取代的三唑并吡啶化合物 **41** (Scheme 16)。化合物 **41** 的密度高于化合物 **40**, 达到 $1.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

2018 年, Sheremetev 等^[60] 报道了氟偕二硝基甲基取代的吡唑碳氮键桥连四唑化合物 **42** 的结构与性能 (Scheme 20)。碳-氮键桥连致使化合物的热稳定性较低, 氟偕二硝基甲基取代的化合物 **42** 的热分解温



Scheme 19 Synthetic route of compounds 40–41^[58–59]



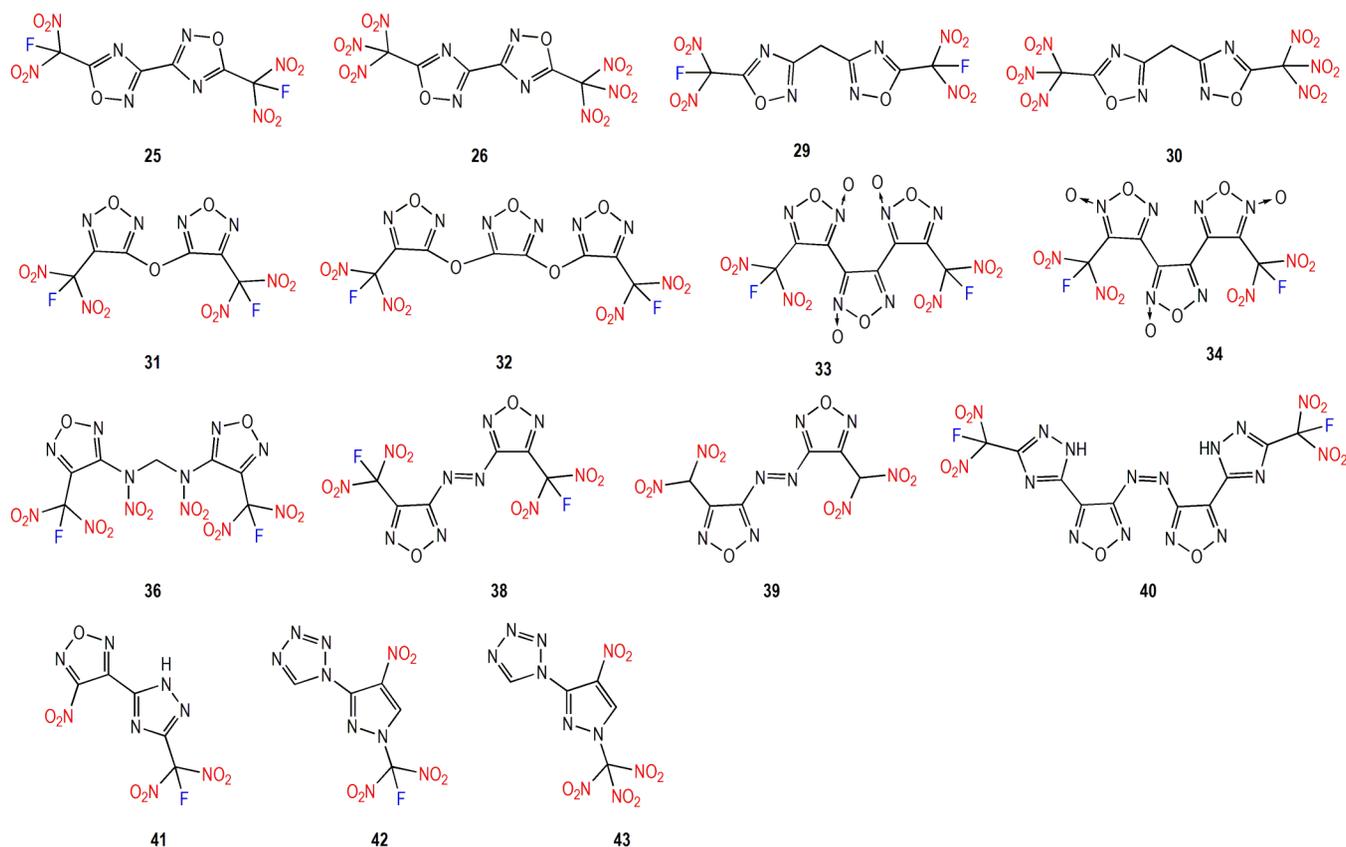
Scheme 20 Synthetic route of compounds 42–43^[60]

度为 111 °C,三硝基甲基取代的化合物的热分解温度为 127 °C。由于两个化合物的含氮量都比较高,有着很高的生成焓,化合物 **42** 的生成焓为 386.0 kJ·mol⁻¹ (1.27 kJ·g⁻¹),三硝基甲基取代的化合物 **43** 的生成焓为 602.0 kJ·mol⁻¹ (1.82 kJ·g⁻¹)。化合物 **42** 的密度为 1.81 g·cm⁻³(表 3),略高于三硝基甲基取代的化合物 **43** (1.79 g·cm⁻³)。同时这两个化合物都有着良好的爆轰性能 (**42**: $D=8470$ m·s⁻¹, $p=31.0$ GPa; **43**: $D=8860$ m·s⁻¹, $p=34.0$ GPa),其中三硝基甲基取代的化合物 **43** 的爆轰性能要比氟偕二硝基甲基取代的化合物 **42** 优良。

化合物 **25**~**43** 的结构如 Scheme 21 所示,表 3 为对应的主要理化性质和爆轰性能,对于化合物 **25** 和化合物 **29**,相同的结构在进行直接桥连和亚甲基桥连时,亚甲基桥连化合物 **29** ($T_d=166$ °C) 在热稳定性方面高于直接桥连化合物 **25** ($T_d=151$ °C)。同时,在爆轰性能方面,化合物 **29** 的性能 ($D=8580$ m·s⁻¹, $p=32.6$ GPa) 也优

于化合物 **25** ($D=8367$ m·s⁻¹, $p=30.1$ GPa)。但亚甲基的引入,导致化合物的密度有所下降 (**25**: 1.96 g·cm⁻³, **29**: 1.88 g·cm⁻³)。分析化合物 **31**~**38** 可以发现,氟偕二硝基甲基取代的桥连咪唑化合物都有着较高的密度 (>1.87 g·cm⁻³),化合物 **40** 的密度最高,达到 2.00 g·cm⁻³。对比化合物 **31**、**36**、**38**,可以看到,偶氮桥连化合物的综合性能优于醚键、胺基、亚甲基桥连化合物。

通过对已报道的氟偕二硝基甲基取代的化合物和三硝基甲基取代的化合物进行结构性能对比,在密度方面,氟偕二硝基甲基取代化合物 **4**、**5** 和 **29** 的密度比对应的三硝基甲基取代的化合物低,而氟偕二硝基甲基取代的化合物 **22**、**25** 和 **42** 的密度都要比对应的三硝基甲基取代的化合物高,其中均三嗪类化合物 **22** 的密度要比对应的三硝基甲基取代的化合物 **23** 高 0.11 g·cm⁻³。在热稳定性方面,氟偕二硝基甲基取代的化合物大部分要比三硝基甲基取代的化合物稳定。将三硝基甲基基团中的一个硝基由氟原子代替后,热分解温度可以提升 27~101 °C 不等,其中均三嗪类化合物 **22** 的热分解温度要比对应的三硝基甲基取代的化合物 **23** 高 101 °C。在爆轰性能方面,将硝基基团替换成氟原子之后,氟偕二硝基化合物 **5** 的爆速和爆压要略高于对应的三硝基甲基取代的化合物 **3**,其他的氟偕二硝基甲基取代的化合物要比三硝基甲基取代的化合物爆轰性能低,主要的原因在于 C—F 键的引入导致化合物的生成焓降低。在爆速方面,氟偕二硝基甲基取代的化合物要比三硝基甲基取代的化合物低



Scheme 21 Structure of compounds 25–43

228~780 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 不等,其中化合物 22 比化合物 23 的爆速低 780 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。在爆压方面,氟偕二硝基甲基取代的化合物要比三硝基甲基取代的化合物低 3~7.3 GPa 不等,其中化合物 21 要比化合物 23 的爆压低 7.3 GPa。

氟偕二硝基甲基单环化合物相较于三硝基甲基单环化合物,在密度方面没有明显的规律,两类化合物密度相当。在热稳定性方面,氟代偕二硝基甲基单环化合物普遍要比三硝基甲基单环化合物的热稳定性好,而在生成焓和爆轰性能方面,氟代偕二硝基甲基单环化合物普遍要比三硝基甲基单环化合物略低。将三硝基甲基化合物转化为氟代偕二硝基甲基化合物,可以在拥有相当的密度和爆轰性能的同时,改善三硝基甲基化合物稳定性差的问题,构建高能低感含能化合物策略。

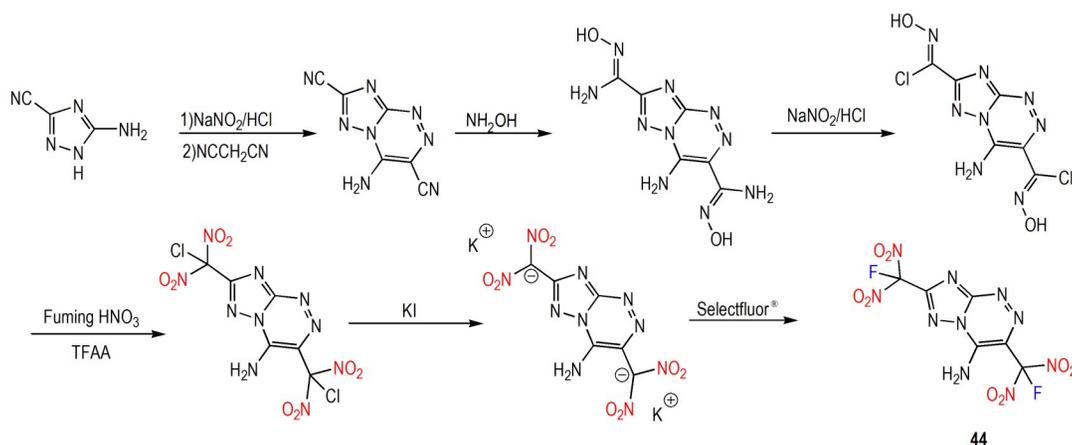
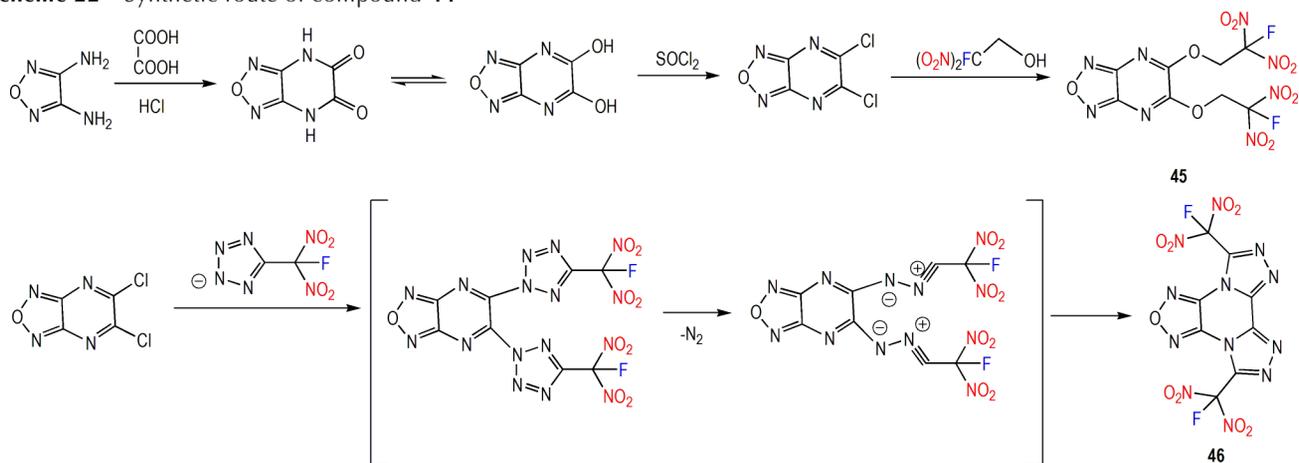
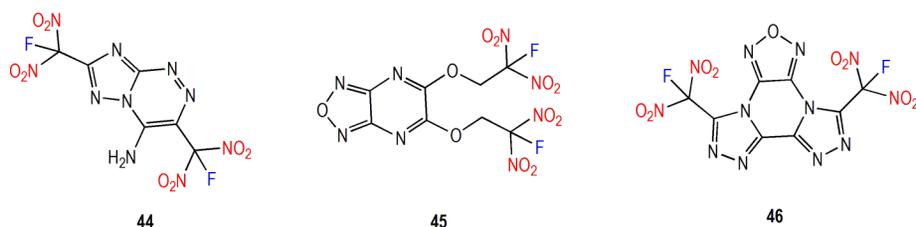
1.3 氟偕二硝基甲基取代的稠环类含能化合物

稠环化合物相较于单环化合物有着更大的平面共轭结构,在热稳定性方面和机械感度上都比单环化合物表现要优异^[61]。同时,稠环化合物中 C—N、N—N、N=N、N—O 等高能化学键的数量更多,能量方面比单环方面也有优异,而且有更多的修饰位点便于如硝基、硝胺、氟偕二硝基甲基、三硝基甲基等致爆基团的引入^[62],从而构建高能低感含能化合物。

2021年,陈甫雪等^[63]报道了氟偕二硝基甲基取代的三唑并三嗪稠环化合物 44 的结构与性能(Scheme 22)。将致爆基团氟偕二硝基甲基引入到三唑并三嗪稠环上之后,化合物 44 的计算密度达到 1.95 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,同时也有着良好的爆轰性能($D=8883 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=34.8 \text{ GPa}$)。

2017年,马卿等^[64]报道了氟偕二硝基甲基取代的咪唑并吡嗪稠环醚类化合物 45 的结构与性能(Scheme 23),2016年, Sheremetev 等^[65]以同样的二氯取代的咪唑并吡嗪原料与氟偕二硝基甲基取代的四唑进行亲核取代,再经过重排之后得到氟偕二硝基甲基取代的四稠环化合物 46(Scheme 20)。稠环化合物 45 的密度为 1.83 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,热分解温度为 117 $^{\circ}\text{C}$,爆速为 8512 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 32.4 GPa。化合物 46 的单晶密度达到 1.97 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 8590 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 33.0 GPa,有着较好的机械感度,撞击感度为 14 J。

化合物 44~46 的结构如 Scheme 24 所示,表 4 为对应结构的主要理化性质和爆轰性能,可以看出将氟偕二硝基甲基引入至稠环结构上后,可以提高化合物的密度,其中化合物 44 和 46 的密度分别达到 1.95 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 1.97 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,同时也有着可以接受的热稳定性和机械感度。

Scheme 22 Synthetic route of compound 44^[63]Scheme 23 Synthetic route of compounds 45-46^[64]

Scheme 24 Structures of 44-46

表 4 化合物 44-46 的理化性质与性能

Table 4 Physicochemical properties and performance of 44-46

Comp.	ρ /g·cm ⁻³	T_d /°C	D /m·s ⁻¹	p /GPa	HOF /kJ·mol ⁻¹ (kJ·g ⁻¹)	IS /J	FS /N
44	1.95	139	8883	34.8	-177(-0.47)	5	>360
45	1.83	117	8512	32.4	-166(-0.39)	17	252
46	1.97	157	8590	33.0	376(0.84)	14	190

Note: ρ is density measured by gas pycnometer (25 °C). T_d is decomposition temperature(onset). D is detonation velocity. p is detonation pressure. HOF is heat of formation. IS is impact sensitivity. FS is Friction sensitivity.

在已报到的这些氟偕二硝基甲基取代的稠环含能化合物中,虽然现阶段将氟偕二硝基甲基与稠环结构

结合的研究还是比较少,但致爆基团氟偕二硝基甲基引进至稳定的稠环结构,可以构建高能量、高密度、高热稳定性、低感度的含能化合物,具有良好的研究前景。

2 总结与展望

本文综述了近二十年来含有氟偕二硝基甲基类的含能化合物,进行了结构分类,总结了合成方法,分析了理化性质和爆轰性能。在合成氟偕二硝基甲基取代的化合物时,主要的方法有三种:(1)以偕二硝基甲基阴离子为底物与氟试剂进行氟化反应;(2)以胺类化

合物为底物,与氟偕二硝基乙醇在进行曼尼希反应;
(3)以氟偕二硝基乙醇作为前体,与氯化物发生亲核取代反应。

将氟偕二硝基甲基基团引入至含能化合物结构中,可以使得化合物的密度和爆轰性能都有很好的提升。这些氟偕二硝基类化合物的密度绝大多数都要高于 $1.80\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,在爆轰性能方面,这些化合物都有优异的爆轰表现(D : 7696~9509 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, p : 25.1~42.6 GPa),其中化合物 **34** 有着最好的密度和爆轰性能,密度高达 $2.00\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速达到 $9509\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆速达到42.6 GPa,但在热稳定性方面,各个化合物之间的差异较大(100~222 $^{\circ}\text{C}$)。

相较于偕二硝基甲基、三硝基甲基取代的含能化合物,氟偕二硝基甲基类化合物不仅具有较高的氧平衡和密度,而且还具有较好的热稳定性和较低的感度,再进一步结构调控,可以获得能量、感度和热稳定性优异的含能分子。但氟原子替换成三硝基甲基中的一个硝基会损失部分的爆轰性能,主要的原因是氟偕二硝基类化合物比三硝基甲基类化合物的生成焓低。可见,将氟偕二硝基甲基官能团引进至含能化合物分子结构中,可以提高化合物的密度和爆轰性能,改善化合物的氧平衡。同时,相较于偕二硝基甲基或三硝基甲基,氟化可以提高含能化合物的热分解温度,降低机械感度,是一种构建低感高能含能化合物的有效策略。其中,含氟偕二硝基甲基的稠环类含能化合物表现出良好的密度和爆轰性能,以及较高的热稳定性和较低的机械感度,是一个很有前景的研究方向。

参考文献:

- [1] PAGORIA P F, LEE G S, MITCHELL A R, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 3841: 187-204.
- [2] 施明达. 高能量密度材料研究进展及展望[J]. 火炸药, 1993, 4: 34-40.
SHI Ming-da. Research progress and prospects of high energy density materials[J]. *Explosives Propellants*, 1993: 34-40.
- [3] WU Jin-Ting, XU Jin, LI Wei, et al. Coplanar fused heterocycle-based energetic materials [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2020, 45: 536-545.
- [4] GAO Haixiang, ZHANG Qinghua, SHREEVE J M. Fused Heterocycle-Based Energetic Materials (2012-2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 4193-4216.
- [5] LEI Caijin, YANG Hongwei, ZHANG Qinghua, et al. Synthesis of nitrogen-rich and thermostable energetic materials based on hetarene-carboxylic acids [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50: 14462-14468.
- [6] WANG Guilong, FU Zhanda, YIN Hongquan, et al. Synthesis and properties [1, 2, 4] triazolo[4, 3-b][1, 2, 4, 5] tetrazine *N*-oxide explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44: 1010-1014.
- [7] TANG Yongxing, HE Chunlin, 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: 6100-6105.
- [8] CHAVEZ D E, PARRISH D A, MITCHELL L, et al. Azido and tetrazolo 1, 2, 4, 5-tetrazine *N*-oxides [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2017, 56: 3575-3578.
- [9] YAN Tingou, YANG Hongwei, and CHENG Guangbin. Unsymmetrical functionalization of bis-1, 2, 4-triazoles skeleton: exploring for promising energetic materials [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3: 6492-6500.
- [10] LU Tian, HE Yuna, SONG Jia, et al. Synthesis and properties of gem-dinitro energetic salts based on 1, 2, 4-oxadiazole with low impact sensitivity [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45: 526-529.
- [11] QI Cai, LI Sheng-Hua, LI Yu-Chuan, et al. Synthesis and promising properties of a new family of high-nitrogen compounds: polyazido- and polyamino-substituted *N, N'*-Azo-1, 2, 4-triazoles [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18: 16562-16570.
- [12] YANG Pengju, YANG Hongwei, ZHAO Ying, et al. Novel polynitro azoxy-pyrazole-based energetic materials with high performance [J]. *Dalton Transactions*, 2021, 50: 16499-16503.
- [13] ZHOU Yi-fei, GAO Hai-xiang, SHREEVE J M. Dinitromethyl groups enliven energetic salts [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1: 2-15.
- [14] GAO Haixiang, SHREEVE J M. Azole-based energetic salts [J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 7377-7436.
- [15] SIKDER A K, SIKDER N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 112: 1-15.
- [16] THOTTEPUDI V, GAO Haixiang, SHREEVE J M. Trinitromethyl-substituted 5-nitro-or 3-azo-1, 2, 4-triazoles: Synthesis, characterization, and energetic properties [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2011, 133: 6464-6471.
- [17] DALINGER I L, SUPONITSKY K Y, SHKINEVA T K, et al. Bipyrazole bearing ten nitro groups—a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6: 14780-14786.
- [18] KLAPÖTKE T M, KRUMM B, MOLL R, et al. Asymmetric fluorodinitromethyl derivatives of 2, 2, 2-trinitroethyl-*N*-(2, 2, 2-trinitroethyl) carbamate [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 156: 253-261.
- [19] ZHANG Xingcheng, FU Menglei, ZOU Qiuju, et al. 1, 3-Bis(3, 4, 5-trifluoro-2, 6-dinitrophenyl) urea (ZXC-19): A multi-fluorine substituted propellant with superior detonation performance [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 9623-9627.
- [20] YANG Tong-tong, XU Zhi-bin, MENG Zi-hui, et al. A novel synthesis, characterization and performances of 1, 3, 5-trinitro-2, 2-bis(trifluoromethyl)-1, 3, 5-triazinane [J]. *ChemistrySelect*, 2019, 4: 6338-6341.
- [21] GARG S, SHREEVE J M. Trifluoromethyl- or pentafluorosulfanyl-substituted poly-1, 2, 3-triazole compounds as dense stable energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*,

- 2011, 21: 4787-4795.
- [22] CHAPMAN R D, GILARDI R D, WELKER M F, et al. Nitrolysis of a highly deactivated amide by protonitronium. synthesis and structure of HNFEX [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1999, 64: 960-965.
- [23] ZHANG Xing-cheng, FU Meng-lei, ZOU Fang-fang, et al. 1, 3-Bis(3,4,5-trifluoro-2,6-dinitrophenyl)urea (ZXC-19): A multifluorine substituted propellant with superior detonation performance [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 9623-9627.
- [24] LIN He, ZHU Qing, HUANG Chuan, et al. Dinitromethyl, fluorodinitromethyl derivatives of RDX and HMX as high energy density materials: A computational study [J]. *Structural Chemistry*, 2019, 30: 2401-2408.
- [25] FEI Teng, DU Yao, PANG Si-ping. Theoretical design and prediction of properties for dinitromethyl, fluorodinitromethyl, and (difluoroamino) dinitromethyl derivatives of triazole and tetrazole [J]. *RSC Advances*, 2018, 8: 10215-10227.
- [26] MA Qing, LU Zhi-ping, LIAO Long-yu, et al. 5,6-Di(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)furan[3,4-b]pyrazine: A high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties [J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 38844-38852.
- [27] CHAVEZ D E, PARRISH D A, MITCHELL L. Energetic trinitro- and fluorodinitroethyl ethers of 1,2,4,5-tetrazines [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 8666-8669.
- [28] DALINGER I L, SHAKHNES A K, MONOGAROV K A, et al. Novel highly energetic pyrazoles: N-fluorodinitromethyl and N-[(difluoroamino) dinitromethyl] derivatives [J]. *Mendeleev Communications*, 2015, 25: 429-431.
- [29] KLAPÖTKE T M, KRUMM B, and MOLL R. Polynitroethyl- and fluorodinitroethyl substituted boron esters [J]. *Chemistry A European Journal*, 2013, 19: 12113-12123.
- [30] 李亚男, 舒远杰, 张生勇, 等. 3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑的合成及性能 [J]. *含能材料*, 2017, 25: 612-616.
- LI Ya-nan, SHU Yuan-jie, ZHANG Sheng-yong, et al. Synthesis and properties of 3-fluorodinitromethyl-1,2,4-triazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25: 612-616.
- [31] KETTNER M A, KLAPÖTKE T M. New energetic polynitrotetrazoles [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21: 3755-3765.
- [32] HUANG Yangen, GAO Haixiang, TWAMLEY B, et al. Nitroamino triazoles: nitrogen-rich precursors of stable energetic salts [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2008, 16: 2560-2568.
- [33] WANG Weixia, CHENG Guangbin, and XIONG Hualin, et al. Functionalization of fluorodinitroethylamino derivatives based on azole: A new family of insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42: 2994-3000.
- [34] LI Jie, ZHANG Guojie, ZHANG Zhenqi, et al. Synthesis and characterization of N⁵-(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-N¹-methyl-1H-tetrazole-5-amine and its nitramide based on functionalized amino group in 5-amino-1H-tetrazole [J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3: 6902-6906.
- [35] SEMENOV V V, KANISCHEV M I, SHEVELEV S A, et al. Thermal ring-opening reaction of N-polynitromethyl tetrazoles: facile generation of nitrilimines and their reactivity [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65: 3441-3445.
- [36] DALINGER I L, SHAKHNES A K, MONOGAROV K A, et al. Novel highly energetic pyrazoles: N-fluorodinitromethyl and N-[(difluoroamino) dinitromethyl] derivatives [J]. *Mendeleev Communications*, 2015, 25: 429-431.
- [37] WANG Ruihu, XU Hongyan, GUO Yong, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials [J]. *Journal of the American Chemistry Society*, 2010, 132: 11904-11905.
- [38] DEHOPE A, PAGORIA P F, PARRISH D. New polynitro alkylamino furazans [C]//16th New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2013.
- [39] 马卿, 卢欢唱, 廖龙渝, 等. N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基咪唑(LLM-208)的晶体结构及热性质 [J]. *含能材料*, 2017, 25: 579-584.
- MA Qing, LU Huan-chang, LIAO Long-yu, et al. Crystal structure and thermal properties of N,N'-bis(2-fluoro-2,2'-dinitroethyl)-3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25: 579-584.
- [40] 李杰, 马卿, 唐水花, 等. N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二硝铵咪唑(LLM-209)的晶体结构及热分解性质 [J]. *含能材料*, 2019, 27: 41-46.
- LI Jie, MA Qing, TANG Shui-hua, et al. Crystal structure and thermal decomposition properties of N,N'-Bis(2-fluoro-2,2'-dinitroethyl)-3,4-dinitraminefurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27: 41-46.
- [41] CHAVEZ D E, HISKEY M A. 1,2,4,5-tetrazine based energetic materials [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17: 357-377.
- [42] CHAVEZ D E, PARRISH D A, MITCHELL L. Energetic trinitro- and dinitro-fluoroethyl ethers of 1,2,4,5-tetrazines [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 128: 8808-8811.
- [43] GIDASPOV A A, BAKHAREV V V, SUPONITSKY K Y, et al. High-density insensitive energetic materials: 2,4,6-tris(2-fluoro-2,2-dinitroethoxy)-1,3,5-triazine [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 104325-104329.
- [44] GIDASPOV A A, ZALOMLENKOV V A, BAKHAREV V V, et al. Novel trinitroethanol derivatives: High energetic 2-(2,2,2-trinitroethoxy)-1,3,5-triazines [J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 34921-34934.
- [45] MA Qing, GU Hao, LU Huanchang, et al. Synthesis of 5,6-di(2-fluoro-2,2-dinitro ethoxy)-2,3-dicyanopyrazine by one-step nucleophilic substitution and its energetic properties [J]. *ChemistrySelect*, 2017, 2: 4567-4571.
- [46] KETTNER M A, KARAGHIOSOFF K, KLAPÖTKE T M, et al. 3,3'-Bi(1,2,4-oxadiazoles) featuring the fluorodinitromethyl and trinitromethyl groups [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20: 7622-7631.
- [47] LU Tian, WANG Chengbin, WANG Guilong, et al. 1,2,4-Oxadiazole-derived polynitro energetic compounds with sensitivity reduced by a methylene bridge [J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 13330-13333.
- [48] SHEREMETEV A B. 3,3-Bis(1-fluoro-1,1-dinitromethyl) difurazanyl ether [C]//29th International Annual Conference of ICT, Energetic Materials, Karlsruhe, Germany: Fraunhofer-Institut fuer Chemische Technologie, 1998, 58: 1-6.
- [49] 王伯周, 翟连杰, 廉鹏, 等. 3,3'-二(氟偕二硝基)二咪唑基醚(FOF-13)新法合成 [J]. *含能材料*, 2014, 22: 884-886.
- WANG Bo-zhou, ZHAI Lian-jie, LIAN Peng, et al. A novel

- synthesis of 3, 3'-bis (fluorodinitromethyl) difurazanyl ether (FOF-13)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2014, 22: 884-886.
- [50] 翟连杰, 樊学忠, 王伯周, 等. 3,4-二(3-氟偕二硝基-4-氧)呋咱: 一种新型热稳定高能量密度增塑剂[J]. *含能材料*, 2016, 24: 922-924.
- ZHAI Lian-jie, FAN Xue-zhong, WANG Bo-zhou, et al. 3,4-Bis(3-fluorodinitromethylfurazan-4-oxy): A new thermally stable plasticizer with high energy density[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24: 922-924.
- [51] ZHAI Lian-jie, BI Fu-qiang, LUO Yi-fen, et al. Exploring the highly dense energetic materials via regiochemical modulation: A comparative study of two fluorodinitromethyl-functionalized herringbone trifuroxans[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123573-123583.
- [52] ZHANG Chao-yang, XUE Xiang-gui, CAO Yao-feng, et al. Intermolecular friction symbol derived from crystal information[J]. *CrystEngComm*, 2013, 15: 6837-6844.
- [53] YU Qiong, IMLER G H, PARRISH D A, et al. *N, N'*-Methylenebis(*N*-(1, 2, 5-oxadiazol-3-yl) nitramide) derivatives as metal-free green primary explosives[J]. *Dalton Transactions*, 2018, 47: 12661-12666.
- [54] TANG Yong-xing, GAO Hai-xiang, IMLER G H, et al. Energetic dinitromethyl group functionalized azofurazan and its azofurazanates[J]. *RSC Advances*, 2016, 6: 91477-91482.
- [55] WEI Hao, HE Chun-lin, ZHANG Jia-heng, et al. Combination of 1, 2, 4-oxadiazole and 1, 2, 5-oxadiazole moieties for the generation of high-performance energetic materials[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54: 9367-9371.
- [56] 李枫盛, 钱亚东, 尹平, 等. 偶氮桥连富氮杂环含能化合物的合成及性能研究进展[J]. *含能材料*, 2021, 29: 739-758.
- LI Feng-sheng, QIAN Ya-dong, YIN Pin, et al. Progress in the synthesis and properties of azo-bridged nitrogen-rich energetic heterocyclic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29: 739-758.
- [57] TANG Yong-xing, HE Chun-lin, MITCHELL L A, et al. Potassium 4, 4'-bis(dinitromethyl)-3, 3'-azofurazanate: A highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55: 5565-5567.
- [58] ALEKSANDROVA N S, MONOGAROV K A, SHEREMETEV A B. Synthesis of 4, 4'-bis[3-(fluorodinitromethyl)-1*H*-1, 2, 4-triazol-5-yl] azofurazan[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2020, 56: 619-622.
- [59] SHEREMETEV A B, ALEKSANDROVA N S, SEMYAKIN S S, et al. Synthesis and characterization of 3-(5-(fluorodinitromethyl)-1*H*-1, 2, 4-triazol-3-yl)-4-nitrofuran: a novel promising energetic component of boron-based fuels for rocket ramjet engines[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2019, 14: 4255-4261.
- [60] DALINGER I L, KORMANOV A V, SUPONITSKY K Y, et al. Pyrazole-tetrazole hybrid bearing the trinitromethyl, fluorodinitromethyl or (difluoroamino) dinitromethyl groups: high-performance energetic materials[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13: 1165-1172.
- [61] WANG Gui-long, LU Tian, CHEN Fu-Xue, et al. The chemistry and properties of energetic materials bearing [1, 2, 4]triazolo[4, 3-*b*][1, 2, 4, 5]tetrazine fused rings[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13: 3718-3722.
- [62] WANG Guilong, LU Lian, FAN Guijuan, et al. Synthesis and properties of insensitive [1, 2, 4]triazolo[4, 3-*b*]-1, 2, 4, 5-tetrazine explosives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43: 1663-1666.
- [63] WANG Shaoqing, LI Congcong, LU Lian, et al. Fused triazolotriazine bearing a gem-dinitro group: A promising high energy density material[J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45: 9766-9769.
- [64] MA Qing, LU Zhi-peng, LIAO Long-yu, et al. 5, 6-Di(2-fluoro-2, 2-dinitroethoxy)furazano[3, 4-*b*]pyrazine: A high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties[J]. *RSC Advances*, 2017, 7: 38844-38852.
- [65] SHEREMETEV A B, KOROLEV V L, POTEMKIN A A, et al. Oxygen-rich 1, 2, 4-triazolo[3, 4-*d*]-1, 2, 4-triazolo[3, 4-*f*]-furazano[3, 4-*b*]pyrazines as energetic materials[J]. *Asian Journal of Organic Chemistry*, 2016, 5: 1388-1397.

Progress in the Synthesis and Properties of Fluorodinitromethyl Energetic Compounds

WANG Shao-qing¹, YIN Hong-quan¹, MA Qing², CHEN Fu-Xue¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: The introduction of fluorodinitromethyl group into energetic molecules can not only improve oxygen balance, density and explosive performance, but also increase thermal decomposition temperature and reduce sensitivity. The construction of energetic compounds containing fluorodinitromethyl groups has become a hot research topic in the field of high energy dense and insensitive materials. By reviewing the energetic compounds containing fluorodinitromethyl groups in the past two decades, we analyzed and compared the molecular structures, summarized the synthesis methods of fluorodinitromethyl-containing compounds, physicochemical and explosive properties of these compounds, providing some references for the molecular design and synthesis of novel fluorodinitromethyl substituted compounds.

Key words: fluorodinitromethyl; high energy density; oxygen balance; thermal stability; insensitivity; review

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022159

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos.22175160, 21772011)

(责编:姜梅)