

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-12

激光敏感型含能配合物类起爆药研究进展

张 陆,王霆威,王晓军,周遵宁,李志敏,张同来,张建国

(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室,北京 100081)

摘要: 激光起爆作为一种新兴的起爆技术,可以有效解决传统起爆方式中存在的如杂散电流干扰等安全问题。激光敏感起爆药作为激光起爆序列中的能量输出载体,是激光起爆系统的重要组成部分。目前配合物类激光敏感起爆药已成为研究热点之一。概述了以链状含氮化合物、三唑、四唑、四嗪类化合物为配体的含能配合物的合成和激光起爆性能方面的发展现状,分析了各类药剂的优点以及存在的问题,总结了部分激光起爆机理,并对未来新型激光起爆药研发进行了展望,指出开发新型富氮配体仍是激光敏感型含能配合物类起爆药未来研究的重要方向。

关键词: 富氮含能配合物;激光敏感度;链状含氮化合物;三唑类含能配合物;四唑类含能配合物;四嗪类含能配合物

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021240

1 引言

随着科学技术的发展,现代战场环境已演变成为充斥着静电、射频、杂散电流以及各种电磁波等因素存在的复杂战场环境。高可靠性与高安全性已成为影响现代武器系统发展的重要因素。与传统点火、起爆方式相比,激光点火、起爆有着诸多优点:首先,其可以有效地避免各种电磁因素所引发的事故,从而使得武器系统的抗干扰能力提升,保证其在生产、运输、贮存、使用的安全性;其次,由于不含桥丝,所以激光火工元件不会出现因腐蚀和断裂而引起失效,进而保证点火的可靠性;然后,激光具有输出能量高的特点,通过使用对其他机械刺激相对钝感而对激光敏感的药剂^[1],可以有效降低传爆序列的感度,大幅提升使用安全性;最后,在多点起爆研究方面,激光起爆技术可以通过分光技术实现多点同步起爆,一致性较好^[2-5]。

含能材料的激光起爆机理较为复杂,主要包括热

机理、光化学机理、激光飞片冲击机理和电磁作用以及它们共同的复合机理等。目前,大多学者认同的观点是:当点火激光功率大于 $10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,电离和等离子体点火机理占主导地位;当点火激光功率小于 $10^6 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,热点火机理占主导地位;点火激光功率在 $10^6 \sim 10^9 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 时,热点火机理、光化学点火机理以及电离和等离子体点火机理同时作用^[6]。激光与药剂相互作用与普通热起爆不同之处在于药剂对于激光具有高度的波长选择性。激光波长不同,将导致激发反应机理、规律、判据的不同。对于可见与紫外波段激光,其光量子能量高,可以选择性地激发分子的电子能级,或者破坏化合物中弱键而诱导化学反应发生。对于红外波段激光,大部分物质分子的振动吸收频率与之相匹配,其光量子能量主要是选择性地激发化合物分子的振动,而进行光热转换。红外激光更有利于药剂对光的热能的吸收,易于进行化学热分解^[7]。

激光敏感起爆药作为初始作用对象和能量输出载体,在激光点火、起爆序列中占据着重要地位。目前,军用起爆药中叠氮化铅(LA)、三硝基间苯二酚铅(LTNR)等重金属盐对于外界刺激极为敏感,常引发爆炸事故^[8-13]。因此,迫切需要研发使用安全的激光敏感起爆药。含能配合物是一类具有强烈爆炸性的功能配合物^[14-17],以富氮化合物为配体的高氮含能配合物易实

收稿日期:2021-09-09;修回日期:2021-11-01

网络出版日期:2022-01-24

基金项目:国家自然科学基金资助(U1830134,22175025)

作者简介:张陆(1997-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:1045141302@qq.com

通信联系人:张建国(1974-),男,教授,主要从事含能材料研究。e-mail:zjgbit@bit.edu.cn

引用本文:张陆,王霆威,王晓军,等.激光敏感型含能配合物类起爆药研究进展[J].含能材料,DOI:10.11943/CJEM2021240.

ZHANG LU, WANG Ting-wei, WANG Xiao-jun, et al. Review on Laser Sensitive Energetic Complex Primary Explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, DOI:10.11943/CJEM2021240.

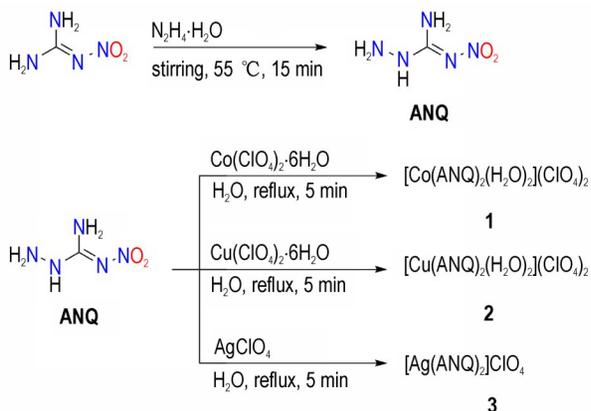
现快速燃烧转爆轰,可作为起爆药使用^[3,18-22]。含能配合物分解过程的初始阶段金属阳离子通常具有一定的催化作用,确保药剂能够快速地由燃烧转为爆轰,从而保证起爆药具有一定的输出能量。可通过调节金属阳离子、外界阴离子和富氮配体的种类与组成,来调控该类配合物的机械感度、激光感度和能量性质^[23-24],以筛选出具有适中的机械感度、特征激光感度、综合性能优良的激光敏感起爆药新品种。

国内学者潘鹏阳等^[25]对起爆药研究的最新进展进行了系统的论述,与之相比,本文则以配体为主线,重点综述链状含氮化合物、三唑、四唑、四嗪类化合物为配体的富氮含能配合物的合成、性能以及其作为激光起爆药的潜在应用,展望了未来激光敏感起爆药研究方向,为新型激光敏感型起爆药的发展提供参考。

2 链状含氮化合物为配体的含能配合物

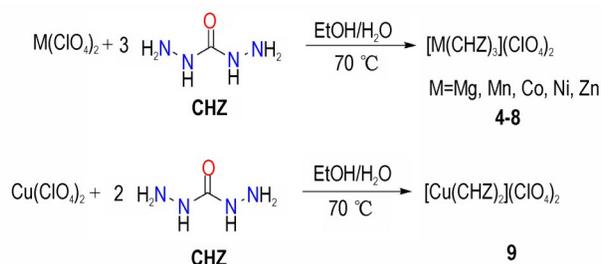
2013年,Fischer等^[26]以硝基胍为原料合成了3-氨基-1-硝基胍(ANQ),并进一步以ANQ作为配体,将高氯酸钴、高氯酸镍及高氯酸银与ANQ反应,合成了ANQ的钴、镍、银配合物,部分配合物合成路线和理化性能数据如Scheme 1和表1所示。研究表明在该系列配合物中, $[\text{Cu}(\text{ANQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Ag}(\text{ANQ})_2](\text{ClO}_4)_2$ 对机械刺激较为敏感($IS < 1 \text{ J}$, $FS < 5 \text{ N}$)。在激光点火试验中用100 μs 的940 nm激光脉冲测试了它们的激光起爆性能。结果表明, $[\text{Co}(\text{ANQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{ANQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Ag}(\text{ANQ})_2](\text{ClO}_4)_2$ 被成功起爆。因此,上述3种物质可以作为新型的潜在起爆药使用。

2015年Joas等^[27]用乙醇溶液快速沉淀法合成了以高氯酸盐为阴离子,镁、锰、钴、镍、锌、铜为金属阳离子



Scheme 1 Synthesis of ANQ and its energetic coordination compounds^[26]

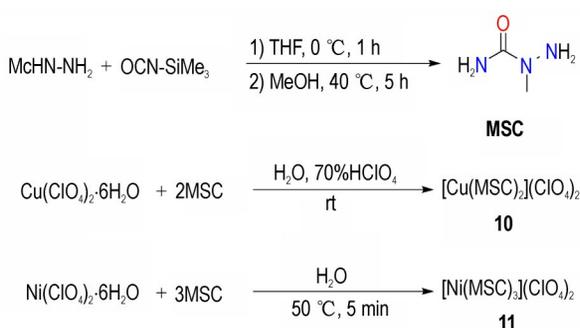
子的碳酰肼(CHZ)配合物,部分配合物合成路线和理化性能如Scheme 2和表1所示。对合成的配合物进行了感度测试,结果表明 $[\text{Cu}(\text{CHZ})_2](\text{ClO}_4)_2$ 对摩擦极为敏感($FS < 5 \text{ N}$),而配合物 $[\text{Mg}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 表现出最低的摩擦感度($FS = 60 \text{ N}$)。同时,选择400 μs 的940 nm,能量密度为 $10^5 \text{ W} \cdot \text{cm}^{-2}$ 的激光脉冲对配合物进行了激光起爆试验,结果表明 $[\text{Cu}(\text{CHZ})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的点火延迟时间最短($6.5 \times 10^{-5} \text{ s}$),其次是 $[\text{Ni}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ($13.6 \times 10^{-5} \text{ s}$)和 $[\text{Co}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ ($40.1 \times 10^{-5} \text{ s}$), $[\text{Mg}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Mn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Zn}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ 不能被激光点燃。为了进一步提升配合物的激光点火性能,还测试了掺杂1%的炭黑后配合物的激光点火表现,结果Cu、Ni和Co配合物的点火响应时间明显缩短,但是镁、锰和锌的配合物依然无法被激光点燃。



Scheme 2 Synthesis of energetic coordination compounds based on CHZ^[27]

2018年Szimhardt等^[28]通过甲基胍与三甲基甲硅烷基异氰酸酯以一步反应制备了1-甲基-1-氨基胍(MSC),产率高达95%,部分配合物合成路线和理化性能如Scheme 3和表1所示。毒性测定结果表明,MSC对水生生物没有毒性($EC_{50}: 1.48 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$),这使得MSC成为环境友好型配合物的优良配体(剧毒: $EC_{50} < 0.10 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;微毒: $0.10 < EC_{50} < 1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$;无毒: $EC_{50} > 1.00 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}$)。以MSC为配体、过渡金属(Mn, Co, Ni, Cu, Zn)和各种阴离子(SO_4^{2-} , Cl^- , NO_3^- , ClO_4^- , N_3^- , PA^- , TNR^{2-})组成的配合物中,Ni(II)配合物热稳定性最高($258 \text{ }^\circ\text{C}$)。 $[\text{Cu}(\text{MSC})_2](\text{ClO}_4)_2$ 具有较好的热稳定性($186 \text{ }^\circ\text{C}$),选择铜壳雷管装药, $[\text{Cu}(\text{MSC})_2](\text{ClO}_4)_2$ 可成功起爆季戊四醇四硝酸酯(PETN),证明了其具有良好的热稳定性和输出能力。激光点火测试表明,在激光装置的最低适用能量输入(0.2 mJ)下 $[\text{Cu}(\text{MSC})_2](\text{ClO}_4)_2$ 产生爆轰,而 $[\text{Ni}(\text{MSC})_3](\text{ClO}_4)_2$ 并未发生爆轰;当将激光的能量提高为34 mJ, $[\text{Ni}(\text{MSC})_3](\text{ClO}_4)_2$ 也发生了爆轰(测试装置参数:电

流 8~9 A, 电压 4 V, 波长 915 nm, 脉冲宽度 0.1~15 ms, 最大输出功率 45 W, 输出能量 0.20~34 mJ)。各项试验结果均证明 Cu(II) 配合物 $[\text{Cu}(\text{MSC})_2](\text{ClO}_4)_2$ 可以成为一种潜在的无铅起爆药。



Scheme 3 Synthesis of MSC and its energetic coordination compounds^[28]

表 1 含能配合物 1~11 的理化性质

Table 1 Physical and chemical properties of energetic coordination compounds 1~11

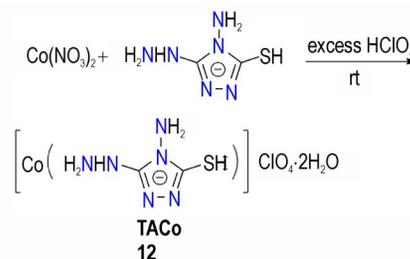
compound	$T_d/^\circ\text{C}$	IS/J	FS/N	ESD/J	Reference
1	176	3	10	0.03	[26]
2	134	<1	16	0.50	[26]
3	148	<1	<5	0.01	[26]
4	239	2.5	60	0.20	[27]
5	263	2	24	0.50	[27]
6	243	1	≤5	0.035	[27]
7	273	1	≤5	0.30	[27]
8	268	1.5	20	0.70	[27]
9	186	3	≤5	0.02	[27]
10	186	2	24	0.07	[28]
11	258	10	<60	0.10	[28]

Note: T_d , temperature of exothermic peak, which indicates decomposition, IS, impact sensitivity, FS, friction sensitivity, ESD, electrostatic discharge sensitivity

3 三唑类配体含能配合物

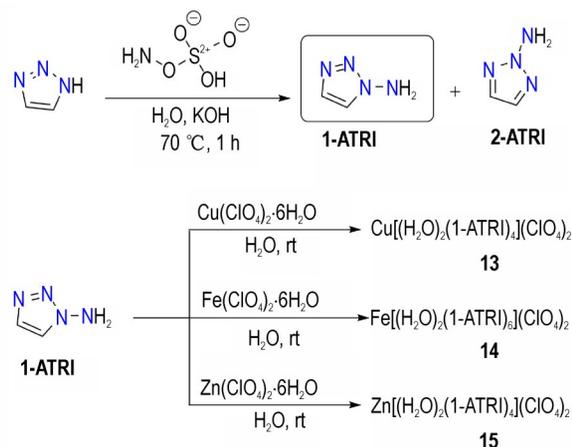
2009 年王燕兰等^[29]以 4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑和六水合硝酸钴为原料,合成了二水合高氯酸(4-氨基-3-胍基-5-巯基-1,2,4-三唑)合钴(II)(TACo),产率 71%,部分配合物合成路线和理化性能如 Scheme 4 和表 2 所示。参照 GJB5891.22-2006 和 GJB5891.24-2006 测试,TACo 的撞击感度较低(27.9 cm),摩擦感度(48%)介于起爆药 BNCP(24%)和常用起爆药 LA(64%)之间,耐热性适中(235 °C),是一种优良的起爆药。理化分析测试结果表明 TACo 的安全性好,在合

成、贮藏以及使用过程中的危险性比传统起爆药要小得多,在脉冲宽度 0~100 ms,波长 915 nm 激发波长下进行测试,其 50% 激光起爆能量密度为 $39.85 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$ 。虽然 TACo 合成工艺简单,合成过程中产生的污染较小,但由于原料价格成本较高,合成工艺还需进一步改进,才能真正投入使用。



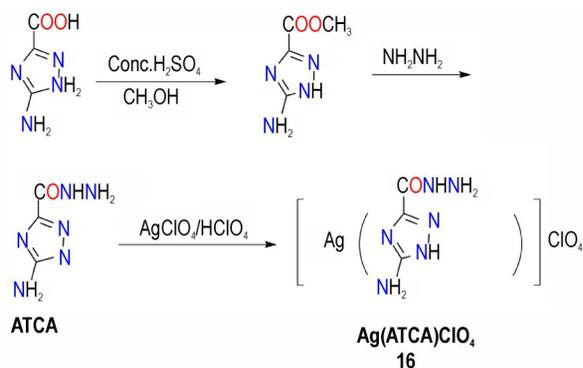
Scheme 4 Synthesis of TACo^[29]

2019 年 Szimhardt 等^[30]分别以三唑(1,2,3-三唑和 1,2,4-三唑)和传统胺化试剂羟胺磺酸(HOSA)为原料,通过一步反应合成了 2 种氨基取代氨基三唑:1-氨基-1,2,3-三唑(1-ATRI)和 1-氨基-1,2,4-三唑(1-A-1,2,4-TRI)。并进一步合成了由 2 种配体、4 种金属(Mn、Fe、Cu、Zn)和 7 种不同阴离子组成的 14 种配合物,部分配合物合成路线和理化性能如 Scheme 5 和表 2 所示。在电压 4 V,电流 7 A,脉冲宽度 0.1 ms,波长 915 nm,最大输出功率 45 W,理论最大输出能量 0.17 mJ 的激光测试条件下试验,大多数配合物都可以被激光点燃,并产生不同的现象,其中 $\text{Cu}[(\text{H}_2\text{O})_2(1\text{-ATRI})_4](\text{ClO}_4)_2$ 和 $\text{Fe}[(\text{H}_2\text{O})_2(1\text{-ATRI})_6](\text{ClO}_4)_2$ 表现为爆轰。在装有 PETN 的铜壳雷管进行的起爆能力测试中, $\text{Cu}[(\text{H}_2\text{O})_2(1\text{-ATRI})_4](\text{ClO}_4)_2$ 和 $\text{Zn}[(\text{H}_2\text{O})_2(1\text{-ATRI})_4](\text{ClO}_4)_2$ 可以起爆 PETN,有望作为新型起爆药使用。



Scheme 5 Synthesis of 1-ATRI, 2-ATRI and their energetic coordination compounds^[30]

2019年Wang等^[31]以富氮配体3-氨基-1H-1,2,4-三唑-5-碳酰肼(ATCA)为原料,合成了一种新的激光敏感型Ag(I)基含能配合物Ag(ATCA)ClO₄,部分配合物合成路线和理化性能如Scheme 6和表2所示。X-射线单晶衍射数据表明该配合物具有紧密的螺旋结构。理化性能评价表明,该配合物不仅完全消除了高氯酸银的不良性能,对金属壳体无腐蚀性,此外该配合物还具有良好的热稳定性(230 ℃)并且机械感度较低(IS:5 J,FS:72 N)。以理论计算和铅板试验的结果为基础的数据表明,该配合物与传统起爆药相比具有更好的爆轰性能(爆速最高可达6800 m·s⁻¹)。800 nm的飞秒激光测试结果和高速摄影表明,该配合物是一种很有潜力的高能材料,可以作为激光直接起爆的光敏起爆材料,其起爆延迟时间为73 ms,起爆能量为200 mJ。



Scheme 6 Synthesis of ATCA and its energetic coordination compound^[31]

表 2 含能配合物 12~16 的理化性质

Table 2 Physical and chemical properties of energetic coordination compounds 12–16

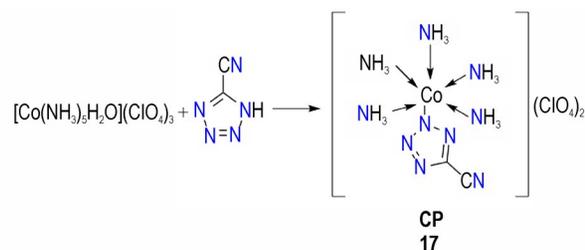
compound	T_d /℃	IS/J	FS/N	ESD/J	Reference
12	235	27.9 cm	18%		[29]
13	167	1	0.45	0.10	[30]
14	166	1.5	2	0.04	[30]
15	188	3	6.75	0.07	[30]
16	230	5	72	0.50	[31]

Note: T_d , temperature of exothermic peak, which indicates decomposition; IS, impact sensitivity; FS, friction sensitivity; ESD, electrostatic discharge sensitivity

4 四唑类配体含能配合物

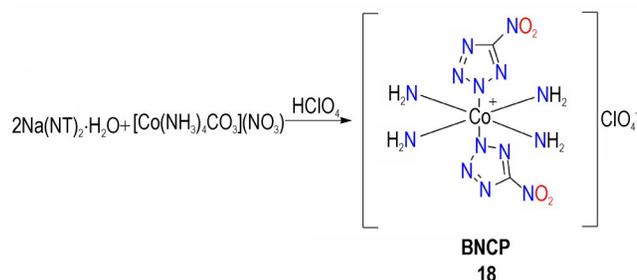
高氯酸·五氨·(5-氰基四唑)合钴(III)(CP)是20世纪80年代由美国首先研制的钝感起爆药,我国20

世纪90年代对其进行了仿研,其合成路线和理化性能如Scheme 7和表3所示^[32]。它在未压装时安全性与猛炸药相当,而加以约束限制后可以进行可靠点火、起爆。(测试数据基于GJB5891.22-2006和GJB5891.24-2006)。虽然CP是一种较安全的起爆药,曾用于起爆和点火元件中,但是由于其输出能量较小以及合成过程中的毒性问题而限制了使用。



Scheme 7 Synthesis of CP^[32]

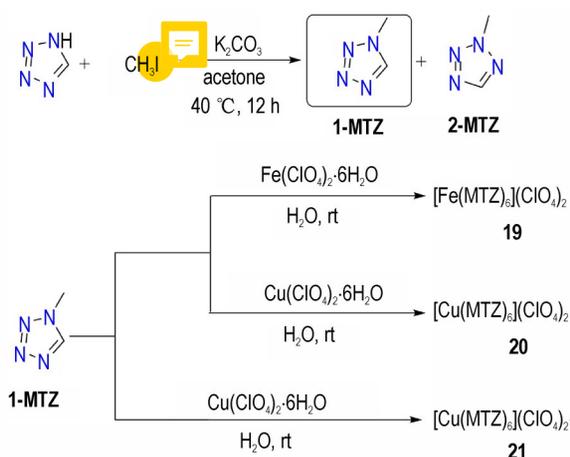
高氯酸·四氨·双(5-硝基四唑)合钴(III)(BNCP)是20世纪90年代由美国Sandia国家实验室首先合成的新型钝感起爆药,其合成路线和理化性能如Scheme 8和表3所示^[33]。与CP相比,BNCP输出能量较大,对于机械刺激较为敏感(H_{50} :17.0 cm,FS:24%),但是相比于LA(H_{50} :4.0 cm,FS:64%)较为钝感(测试数据基于GJB5891.22-2006和GJB5891.24-2006)。与CP相比,BNCP发生爆轰的过程所需外壳约束更弱,甚至在塑料管壳中都可以完成DDT过程。因此,BNCP可以取代CP,并进一步有望取代LA。



Scheme 8 Synthesis of BNCP^[33]

2017年Szimhardt等^[34]以1,5H-四唑为原料,通过一步法合成了富氮杂环1-甲基-5H-四唑(1-MTZ),产率为48%。然后以1-MTZ为富氮含能配体,与过渡金属阳离子(Mn²⁺、Fe²⁺、Co²⁺、Ni²⁺、Cu²⁺、Zn²⁺和Ag⁺)和阴离子(Cl⁻、ClO₄⁻、NO₃⁻、PA⁻、TNR²⁻)制备得到多种配合物,部分配合物合成路线和理化性能如Scheme 9和表3所示。这些配合物的合成路线简单、成本低,符合绿色环保的要求。热分析结果表明,大部分配合物的

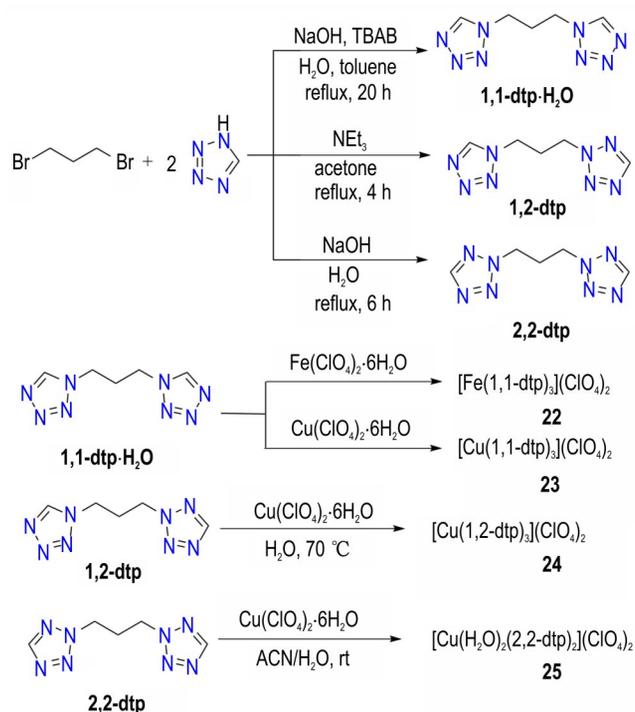
热稳定性较好,其放热分解温度均大于或等于 200 °C。通过一系列的性能测试和毒性评估,两种铜配合物 $[\text{Cu}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2$ (EC_{50} : $0.13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和 $[\text{Cu}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2\cdot 2\text{MTZ}$ (EC_{50} : $0.26 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 和亚铁配合物 $[\text{Fe}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2$ (EC_{50} : $1.66 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 有望被用作起爆药。在电流 7~10 A, 电压 4 V, 波长为 915 nm, 脉冲宽度 15 ms, 最大输出功率 45 W, 输出能量为 20~60 mJ 的单脉冲激光起爆器进行点火测试, $[\text{Fe}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2$ (IS: 2.5 J, FS: 54 N, T_d : 211 °C) 发生爆轰, 因此 $[\text{Fe}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2$ 有望成为未来激光起爆药的候选材料。



Scheme 9 Synthesis of 1-MTZ, 2-MTZ and their energetic coordination compounds^[34]

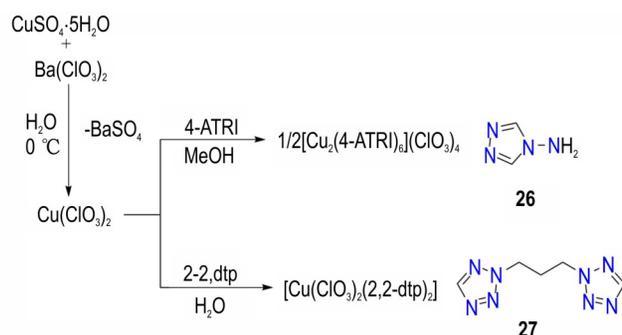
虽然以 1,2-二(四唑-5-基)乙烷(1,1-dte)为配体的过渡金属配合物在激光起爆试验已经表现出良好的性能,但这些配合物的感度较高,难以在实际过程中得到应用。因此,为了提高此类含能材料的稳定性,人们将含碳量较高的双四唑基丙烷,特别是 N1,N1-取代的双四唑(1,1-dtp)引入到相应的配合物中。2018 年 Szimhard 等^[35]以 1,5H-四唑为原料,通过一步烷基化反应合成了 3 种同分异构体二四唑丙烷:1,3-二(四唑-1-基)丙烷(1,1-dtp)、1-(四唑-1-基)-3-(四唑-2-基)丙烷(1,2-dtp)和 1,3-二(四唑-2-基)丙烷(2,2-dtp)。并进一步合成了以 1,1-dtp、1,2-dtp、2,2-dtp 为配体,与过渡金属(Mn, Fe, Co, Ni, Cu, Zn)阳离子和几种不同的阴离子(ClO_4^- , TNR^{2-} , CDNM^- , DN^-)组成的配合物,部分配合物合成路线和理化性能如 Scheme 10 和表 3 所示。激光起爆试验表明,Fe(II)和 Cu(II)配合物 $[\text{Fe}(1,1\text{-dtp})_3](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Cu}(1,1\text{-dtp})_3](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Cu}(1,2\text{-dtp})_3](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{O})_2(2,2\text{-dtp})_2](\text{ClO}_4)_2$ 在的激光设置能量输入 0.2 mJ 时发生爆轰^[35]。测试条件: 电流 8~9 A, 电压

4 V, 波长为 915 nm, 脉冲宽度 0.1~15 ms, 最大输出功率 45 W, 输出能量 0.2~30 mJ)。这些配合物合成方法简便,原料成本较低,具有很强的发展潜力。



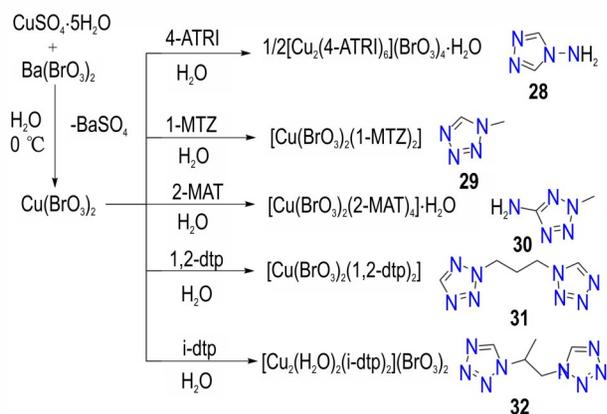
Scheme 10 Synthesis of 1,1-dtp·H₂O, 1,2-dtp, 2,2-dtp and their energetic coordination compounds^[35]

2018 年 Wurzenberger 等^[36]以一种简单、低成本的方法合成了 10 种氯酸铜的含能配合物,部分配合物合成路线和理化性能如 Scheme 11 和表 3 所示。测定结果表明,与类似的高氯酸盐配合物 (EC_{50} : $0.13 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 相比,该类氯酸盐配合物 (EC_{50} : $0.19 \text{ g}\cdot\text{L}^{-1}$) 的毒性较低。在电流 7~8 A, 电压 4 V, 脉冲宽度 0.1~15 ms, 波长 915 nm, 最大输出功率 45 W, 输出能量 0.17~25.5 mJ 的激光点火试验中,配合物 $[\text{Cu}_2(4\text{-ATRI})_6](\text{ClO}_3)_4$ 和 $[\text{Cu}(2,2\text{-dtp})_2](\text{ClO}_3)_2$ 发生爆轰,表明其在激光起爆药领域具有良好的发展潜力。



Scheme 11 Synthesis of energetic coordination compounds based on 4-ATRI and 2,2-dtp^[36]

2018年Wurzenberger等^[37]合成了6种新的溴酸铜类配合物,所用的溴酸铜通过复分解反应制得,合成方法简便,部分配合物合成路线和理化性能如Scheme 12和表3所示。在毒性评价中, $[\text{Cu}(\text{BrO}_3)_2(1\text{-MTZ})_2]$ ($\text{EC}_{50}:0.21 \text{ g L}^{-1}$)对水生生物的环境危害性较低。在电流7~8 A,电压4 V,脉冲宽度0.1~15 ms,波长915 nm,最大输出功率45 W,输出能量0.17~30 mJ的激光点火试验中,5种配合物都表现为爆轰现象,试验结果显示了溴酸铜配合物在未来激光起爆药中的巨大潜力。

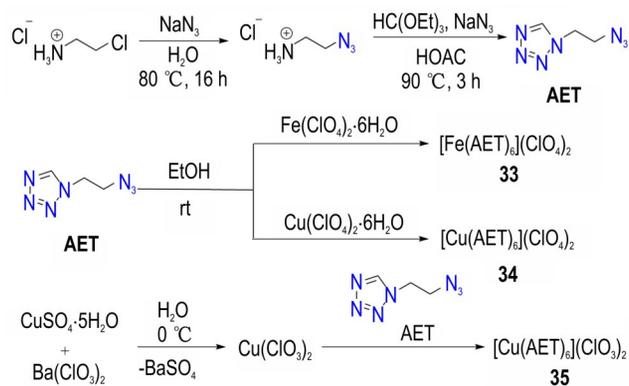


Scheme 12 Synthesis of energetic coordination compounds based on 4-ATRI, 1-MTZ, 2-MAT, 1,2-dtp and i-dtp^[37]

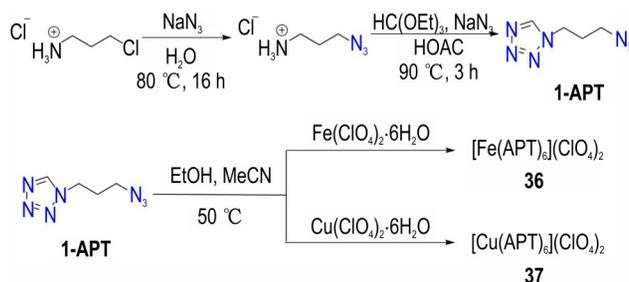
2019年Wurzenberger等^[38]成功地以简便、绿色且经济高效的方式合成了富氮化合物1-叠氮乙基-5H-四唑(AET)和1-乙基-5H-四唑(1-ETZ),并进一步以其为配体,与多种中心金属(Cu^{2+} 、 Fe^{2+} 、 Zn^{2+} 、 Ag^{+})和 ClO_4^- 、 NO_3^- 等阴离子合成了12种新型含能配合物,部分配合物合成路线和理化性能如Scheme 13和表3所示。通过将叠氮基引入配体结构,可以显著提高含能配合物的性能。亚铁和银的高氯酸配合物均可以顺利起爆PETN。在电流7~12 A,电压4 V,脉冲宽度0.1~20 ms,波长915 nm,最大输出功率45 W,输出能量0.17~111 mJ的激光点火试验中, $[\text{Fe}(\text{AET})_6](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Cu}(\text{AET})_6](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{AET})_6](\text{ClO}_3)_2$ 在0.17 mJ和30.0 mJ的能量范围内均会发生爆轰,表明其有望成为潜在的新型激光起爆药。

2020年Wurzenberger等^[39]合成了1-叠氮丙基-5H-四唑(1-APT),其合成方法简单、绿色、经济。对以1-APT为配体,与过渡金属(Mn、Fe、Cu、Zn)和 NO_3^- 、 Cl^- 以及 ClO_4^- 等阴离子反应制备的配合物进行了全面的结构表征,报道了其能量性质,部分配合物合成路线和理化性能如Scheme 14和表3所示。与常用的起

爆药LA(IS:2.5 J,FS:0.1 N)相比,它们对于机械刺激更为更钝感(IS:>40 J,FS:>360 N),具有良好的使用和贮存安全性。 $[\text{Fe}(\text{APT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Cu}(\text{APT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 在电流7~20 A,电压4 V,脉冲宽度1~20 ms,波长915 nm,最大输出功率45 W,输出能量2~68 mJ的单脉冲激光试验中极易发火,且 $[\text{Cu}(\text{APT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 在51 mJ的输入能量下发生爆轰,表明其在未来可成为一种潜在激光起爆药剂。



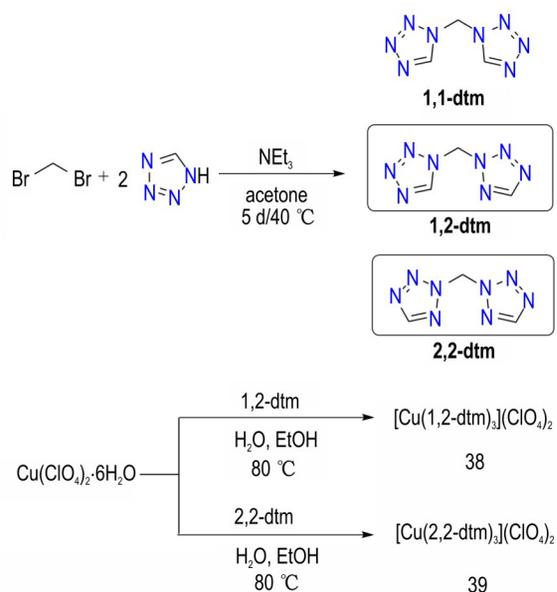
Scheme 13 Synthesis of AET and its energetic coordination compounds^[38]



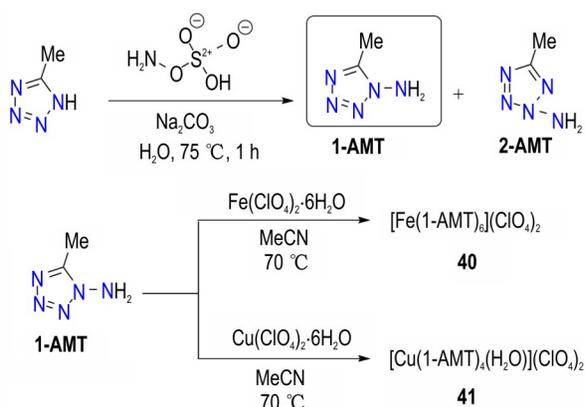
Scheme 14 Synthesis of 1-APT and its energetic coordination compounds^[39]

2020年Wurzenberger等^[40]采用一步法,以1H-四唑和二溴甲烷为原料,首次合成了3种不同的异构体二(四唑-1-基)甲烷(1,1-dtm)、(四唑-1-基)(四唑-2-基)甲烷(1,2-dtm)和二(四唑-2-基)甲烷(2,2-dtm)。其中,这些配体与高氯酸铜反应制备得到的配合物 $[\text{Cu}(2,2\text{-dtm})_3](\text{ClO}_4)_2$,综合性能优异、热稳定性高(242 °C);部分配合物合成路线和理化性能如Scheme 15和表3所示。电流8 A,电压4 V,脉冲宽度0.1~10 ms,波长915 nm,最大输出功率45 W,输出能量0.2~20 mJ的激光点火试验测试中,配合物 $[\text{Cu}(1,2\text{-dtm})_3](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Cu}(2,2\text{-dtm})_3](\text{ClO}_4)_2$ 均产生爆轰现象,表明其可作为潜在的一类激光起爆药。

2021年 Wurzenberger 等^[41]以 1-氨基-5H-四唑(1-AT)为研究对象,合成了 1-氨基-5-甲基四唑(1-AMT),并以其为配体,与 Mn(II)、Fe(II)、Zn(II)、Cu(II)等金属的高氯酸盐制备得到多种配合物,如 $[\text{Cu}(1\text{-AMT})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ (热分解温度为 199 °C) 部分配合物合成路线和理化性能如 Scheme 16 和表 3 所示。在电流 7 A, 电压 4 V, 脉冲宽度 0.1~1 ms, 波长 915 nm, 最大输出功率 45 W, 输出能量 0.17~1.7 mJ 的激光辐照下, $[\text{Fe}(1\text{-AMT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Cu}(1\text{-AMT})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ 可以被成功引爆,并且 $[\text{Fe}(1\text{-AMT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 可以成功起爆 PETN, 说明 $[\text{Fe}(1\text{-AMT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[\text{Cu}(1\text{-AMT})_4(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ 可以作为一种潜在的激光起爆药剂。



Scheme 15 Synthesis of 1, 1-dtm, 1, 2-dtm, 2, 2-dtm and their energetic coordination compounds^[40]



Scheme 16 Synthesis of 1-AMT, 2-AMT and their energetic coordination compounds^[41]

表 3 含能配合物 17~41 的理化性质

Table 3 Physical and chemical properties of energetic coordination compounds 17-41

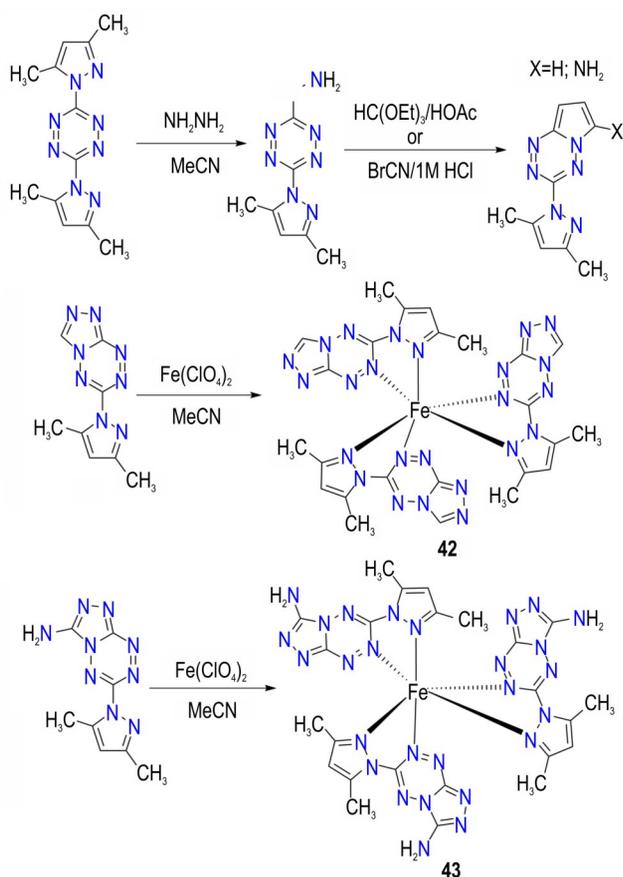
compound	$T_d/^\circ\text{C}$	IS/J	FS/N	ESD/J	Reference
17	309.69	20.9 cm	12%	0.54-0.64	[32]
18	290.77	17.0 cm	24%	0.99-1.18	[33]
19	213	1	60	0.10	[34]
20	211	25	54	0.08	[34]
21	206	7	72	0.20	[34]
22	234	2	72	0.10	[35]
23	231	1	54	0.33	[35]
24	222	1.5	18	0.10	[35]
25	257	1.5	64	0.30	[35]
26	186	1	<5	0.015	[36]
27	176	1	<5	0.05	[36]
28	137	2	<5	0.025	[37]
29	169	1	<5	0.06	[37]
30	92	2	<5	0.09	[37]
31	146	<1	10	0.15	[37]
32	146	1	40	0.15	[37]
33	151	3	3.75	0.65	[38]
34	158	<1	15	0.368	[38]
35	146	2.5	4	0.226	[38]
36	146	2.5	28	0.317	[39]
37	165	2.5	32	0.368	[39]
38	215	2.5	1	0.047	[40]
39	242	<1	0.75	0.037	[40]
40	177	<1	0.45	0.25	[41]
41	163	<1	0.75	0.27	[41]

Note: T_d , temperature of exothermic peak, which indicates decomposition; IS, impact sensitivity; FS, friction sensitivity; ESD, electrostatic discharge sensitivity.

5 四嗪类配体含能配合物

2016年 Myers 等^[23]合成了 2 种新的四嗪配体,并基于该两种配体合了配合物: $[(\text{NH}_2\text{TzDMP})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{NH}_2\text{TzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{TriTzDMP})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{NH}_2\text{TriTzDMP})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[(\text{NH}_2\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, 部分配合物合成路线和理化性能如 Scheme 17 和表 4 所示。激光起爆试验中, $[(\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[(\text{NH}_2\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ 可以被成功起爆(测试条件: 脉冲宽度 10 ns, 波长 1064 nm, 能量密度为 $4.5 \text{ J}\cdot\text{cm}^{-2}$, 输出能量为 35 mJ)。此外, 相比于 PETN (IS: $(2.9\pm 0.6) \text{ J}$, FS: $(78\pm 22) \text{ N}$), $[(\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ (IS: $(8.5\pm 2.8) \text{ J}$, FS: $(183\pm 27) \text{ N}$) 和 $[(\text{NH}_2\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ (IS: $(12.4\pm 2.6) \text{ J}$, FS:

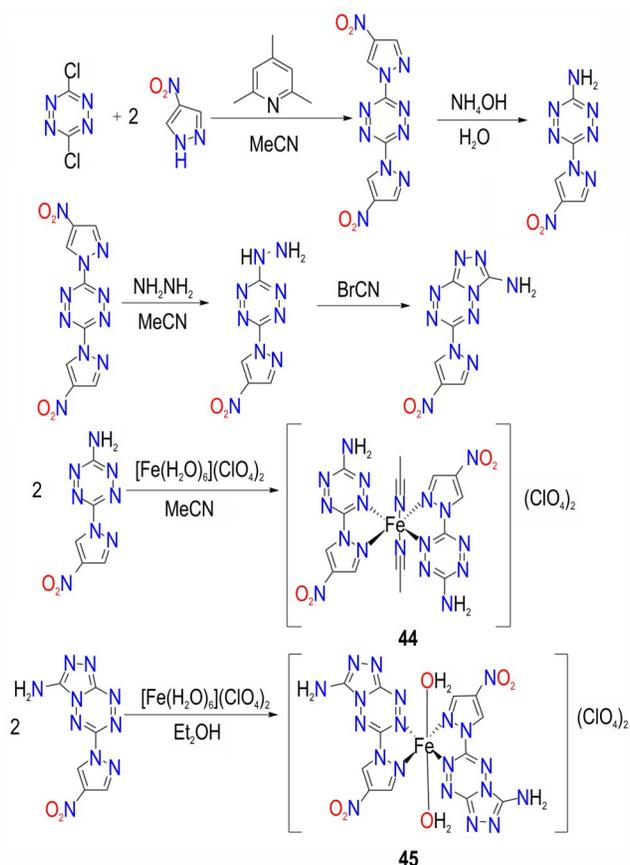
(195 ± 2.6) N 的机械感度更为钝感。这些配体的结构增加了配合物对近红外光的吸收,并降低了激光起爆阈值。研究表明,四嗪配体与 Cu(I) 或 Fe(II) 金属中心配位,在电磁光谱可见光区可形成金属-配体电荷迁移。文中提出通过改变配体结构的电子密度特性,可将配合物的金属-配体电荷迁移(MLCT)光谱从可见光区域转移到近红外区,从而可以使其激光引发阈值降低。 $[(\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[(\text{NH}_2\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ 成为了可使用近红外光起爆且更安全的起爆药,上述配合物将有望用于激光起爆系统。



Scheme 17 Synthesis of $[(\text{NH}_2\text{TzDMP})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{NH}_2\text{TzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{TriTzDMP})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$, $[(\text{NH}_2\text{TriTzDMP})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ and $[(\text{NH}_2\text{TriTzPyr})_3\text{Fe}](\text{ClO}_4)_2$ ^[23]

2016年 Myers等^[42]以稠环三唑和4-硝基吡唑为基础,合成了两种新型四嗪配体。三唑结构与 Fe(II) 之间没有配位作用,这可能是由于这部分电子密度较低所致。配合物 $[(\text{H}_2\text{NTz}^{\text{NO}_2}\text{Pyr})_2\text{Fe}(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ 和 $[(\text{H}_2\text{NTriTz}^{\text{NO}_2}\text{Pyr})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ 的合成路线和理化性能如 Scheme 18 和表 4 所示。与以前报道的 Fe(II) 四嗪配合物相比,配合物

$[(\text{H}_2\text{NTriTz}^{\text{NO}_2}\text{Pyr})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ 具有显著的 1064 nm 光吸收。但当其装药密度为 $1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时不能被激光起爆(激光起爆试验条件:脉冲宽度 10 ns,波长 1064 nm,能量密度为 $4.5 \text{ J} \cdot \text{cm}^{-2}$,输出能量 35 mJ)。然而,将装药密度从 $1.05 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 降低到 $0.9 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时其可被同样条件的激光起爆。这表明药剂的激光起爆阈值不仅仅取决于其自身的光吸收和爆炸特性,还与装药密度存在一定的联系。



Scheme 18 Synthesis of $[(\text{H}_2\text{NTz}^{\text{NO}_2}\text{Pyr})_2\text{Fe}(\text{MeCN})_2](\text{ClO}_4)_2$ and $[(\text{H}_2\text{NTriTz}^{\text{NO}_2}\text{Pyr})_2\text{Fe}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ^[42]

表 4 含能配合物 42~45 的理化性质

Table 4 Physical and chemical properties of energetic coordination compounds 42~45

compound	$T_d/^\circ\text{C}$	IS/J	FS/N	ESD/J	Reference
42	233.49	8.5±	183±27	0.0625	[23]
43	232.77	12.4±2.6	195±26	0.0625	[23]
44	237.4	23.4±6.2	69±18	0.0625	[42]
45	244.4	16.4±5.5	195±28	<0.025	[42]

Note: T_d , temperature of exothermic peak, which indicates decomposition; IS, impact sensitivity; FS, friction sensitivity; ESD, electrostatic discharge sensitivity.

2020年章固丹^[43]采用含时密度泛函理论方法,对四唑、碳酰肼以及四嗪 3 个系列配合物分子的电子跃

迁吸收光谱进行了理论模拟。四唑类配合物,如CP、BNCP预测光谱中的强吸收峰在紫外光区约200 nm附近,在可见光区和近红外光短波长区无明显吸收。碳酰肼类配合物预测光谱中的强吸收峰在紫外光区约200 nm附近,在可见光区和近红外光短波长区无较强吸收。四嗪类配合物在300~1100 nm区间内都有吸收,最大波长吸收峰基本均在近红外区。因此,可开展四嗪类配合物在近红外光起爆领域的应用研究。

6 结论与展望

综述了以链状含氮化合物、三唑、四唑、四嗪类化合物为配体的含能配合物的合成与激光起爆性能,对比分析了各类配合物的优点和不足。研究发现高氯酸根离子为外界阴离子的含能配合物激光敏感度较好。以四嗪类高氮化合物为配体的含能配合物具有特征激光感度的同时,其机械感度低(与PETN相当)、安全性好,在激光起爆药领域具有良好的应用前景。

在未来激光起爆药的研发过程中,以下建议供参考:

(1)文中所涉及的配合物中,四嗪类配体含能配合物的机械感度较低,与PETN相当,且激光敏感度相对较好。因此未来可以加强对四嗪类配体含能配合物的研究与开发,以期该类化合物应用于激光起爆技术中。

(2)采用MLCT(金属-配体电荷转移)或LMCT(配体-金属电荷转移)等核移光谱理论对四嗪类含能配合物的激光起爆机理进行了理论探索研究,为激光敏感配合物类起爆药发展提出方向。

(3)为提高药剂的激光敏感度,实现激光起爆,常常对药剂进行掺杂。通过掺杂深色或黑色物质,增加其激光吸收度,实现低能发火。同时,还可过改变装药密度,细化其粒度等物理方法优化装药结构,使之在激光点火起爆方面可以表现出优异的性能。

参考文献:

[1] Cudzilo S, Nita M. Synthesis and explosive properties of copper(II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1,2,4-triazole bridging ligand[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177(1-3): 146-149.

[2] Zhilin A Y, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. High-energy-capacity cobalt(III) tetrazolates[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, 76(4): 572-576.

[3] Huynh M H V, Coburn M D, Meyer T J, et al. Green primary explosives: 5-Nitrotetrazolato-N²-ferrate hierarchies [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(27): 10322-10327.

[4] Ilyushin M A, Tselinsky I V, Shugalei I V. Environmentally friendly energetic materials for initiation devices[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9(4): 293-328.

[5] Myers T W, Brown K E, Chavez D E, et al. Correlating the structural, electronic, and explosive sensitivity properties of cull tetrazine complexes [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 2016(19): 3178-3183.

[6] 章冠人, 陈大年. 凝聚炸药起爆动力学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1991.

ZHANG Guan-ren, CHEN Da-nian. Detonation dynamics of condensed explosives[M]. Beijing: National Defense Industry Press, 1991.

[7] 盛涤伦, 朱雅红, 陈利魁, 等. 激光与含能化合物相互作用机理研究[J]. 含能材料, 2008(5): 481-486.

SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, CHEN Li-kui, et al. Interactional mechanism between laser and energetic compound [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008(5): 481-486.

[8] Johnson E C, Sabatini J J, Chavez D E, et al. Bis(1,2,4-oxadiazole) bis(methylene) dinitrate: A high-energy melt-castable explosive and energetic propellant plasticizing ingredient [J]. *Organic Process Research & Development*, 2018, 22(6): 736-740.

[9] Tang Y, He C, Imler G H, et al. A C-C bonded 5,6-fused bicyclic energetic molecule: Exploring an advanced energetic compound with improved performance [J]. *Chemical Communications*, 2018, 54(75): 10566-10569.

[10] Haiges R, Deokar P, Vasiliu M, et al. Preparation and characterization of group 13 cyanides [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(38): 9054-9066.

[11] Chen D, Yang H, Yi Z, et al. C₈N₂₆H₄: An environmentally friendly primary explosive with high heat of formation [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2018, 57(8): 2081-2084.

[12] Fronabarger J W, Williams M D, Sanborn W B, et al. DBX-1 - a lead free replacement for lead azide [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(6): 541-550.

[13] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J, et al. 1,1'-Nitramino-5,5'-bitetrazoles [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(14): 4966-4970.

[14] Zhang Q, Shreeve J M. Metal-organic frameworks as high explosives: A new concept for energetic materials [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(10): 2540-2542.

[15] McDonald K A, Seth S, Matzger A J. Coordination polymers with high energy density: An emerging class of explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2015, 15(12): 5963-5972.

[16] Xu J G, Sun C, Zhang M J, et al. Coordination polymerization of metal azides and powerful nitrogen-rich ligand toward primary explosives with excellent energetic performances [J]. *Chemistry of Materials*, 2017, 29(22): 9725-9733.

[17] Joas M, Klapötke T M, Stierstorfer J, et al. Synthesis and characterization of various photosensitive copper(II) complexes

- with 5-(1-methylhydrazinyl)-1H-tetrazole as ligand and perchlorate, nitrate, dinitramide, and chloride as anions [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(30): 9995-10003.
- [18] Huynh M H V, Hiskey M A, Meyer T J, et al. Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes [J]. *Proceedings of the National Academy of Sciences of the United States of America*, 2006, 103(14): 5409-5412.
- [19] Geisberger G, Klapötke T M, Stierstorfer J. Copper bis(1-methyl-5-nitriminotetrazolate): A promising new primary explosive [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2007, 2007(30): 4743-4750.
- [20] Wojewodka A, Belzowski J, Wilk Z, et al. Energetic characteristics of transition metal complexes [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2009, 171(1-3): 1175-1177.
- [21] Izsák D, Klapötke T M, Reuter S, et al. Silver salt and derivatives of 5-azido-1H-1,2,4-triazole-3-carbonitrile [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2013, 639(6): 899-905.
- [22] Klapötke T M, Mehta N. Lead-free primary explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(1): 7-8.
- [23] Myers T W, Bjorgaard J A, Brown K E, et al. Energetic chromophores: Low-energy laser initiation in explosive Fe(II) tetrazine complexes [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(13): 4685-4692.
- [24] Wang S, Wang Q, Feng X, et al. Explosives in the cage: metal-organic frameworks for high-energy materials sensing and desensitization [J]. *Advanced Materials*, 2017, 29(36): 1701898.
- [25] 潘鹏阳, 王可欣, 易镇鑫, 等. 起爆药研究最新进展 [J]. 含能材料, 2021, 29(6): 557-566.
PAN Peng-yang, WANG Ke-xin, YI Zhen-xin, et al. Recent advances in primary explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(6): 557-566.
- [26] Fischer N, Joas M, Klapötke T M, et al. Transition metal complexes of 3-amino-1-nitroguanidine as laser ignitable primary explosives: Structures and properties [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(23): 13791-13802.
- [27] Joas M, Klapötke T M. Laser initiation of tris(carbohydrazide) metal (II) perchlorates and bis(carbohydrazide) diperchlorato-copper (II) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(2): 246-252.
- [28] Szimhardt N, Stierstorfer J. Methylsemicarbazide as a ligand in late 3d transition metal complexes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(11): 2687-2698.
- [29] 王燕兰, 盛涤伦, 朱雅红, 等. $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{S})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ 的合成、表征与性能研究 [J]. 含能材料, 2009(4): 389-391.
WANG Yan-lan, SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, et al. Synthesis, characterization and performance of $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_6\text{N}_6\text{S})]\text{ClO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009(4): 389-391.
- [30] Szimhardt N, Wurzenberger M H H, Zeisel L, et al. 1-Amino-triazole transition-metal complexes as laser-ignitable and lead-free primary explosives [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2019, 25(8): 1963-1974.
- [31] Wang T, Zhang Q, Deng H, et al. Evolution of oxidizing inorganic metal salts: Ultrafast laser initiation materials based on energetic cationic coordination polymers [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2019, 11(44): 41523-41530.
- [32] 盛涤伦, 朱雅红, 蒲彦利. 新一代起爆药设计与合成研究进展 [J]. 含能材料, 2012, 20(3): 263-272.
SHENG Di-lun, ZHU Ya-hong, PU Yan-li. Development of a new-generation primary explosives designing and synthesis [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(3): 263-272.
- [33] 盛涤伦, 吕巧莉, 朱雅红, 等. BNCP在雷管中的应用技术研究 [J]. 火工品, 2011(5): 9-13.
SHENG Di-lun, LV Qiao-li; ZHU Ya-hong, et al. Application technology of tetraaminebis(5-nitrotetrazolato)cobalt(III) perchlorate (BNCP) in detonators [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2011(5): 9-13.
- [34] Szimhardt N, Wurzenberger M H H, Beringer A, et al. Coordination chemistry with 1-methyl-5H-tetrazole: Cocrystallization, laser-ignition, lead-free primary explosives-one ligand, three goals [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(45): 23753-23765.
- [35] Szimhardt N, Wurzenberger M H H, Klapötke T M, et al. Highly functional energetic complexes: Stability tuning through coordination diversity of isomeric propyl-linked ditetrazoles [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(15): 6565-6577.
- [36] Wurzenberger M H H, Szimhardt N, Stierstorfer J. Copper(II) chlorate complexes: The renaissance of a forgotten and misjudged energetic anion [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(9): 3206-3209.
- [37] Wurzenberger M H H, Szimhardt N, Stierstorfer J. Nitrogen-rich copper(II) bromate complexes: An exotic class of primary explosives [J]. *Inorganic Chemistry*, 2018, 57(13): 7940-7949.
- [38] Wurzenberger M H H, Gruhne M S, Lommel M, et al. Comparison of 1-ethyl-5H-tetrazole and 1-azidoethyl-5H-tetrazole as ligands in energetic transition metal complexes [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2019, 14(11): 2018-2028.
- [39] Wurzenberger M H H, Endrass S M J, Lommel M, et al. Comparison of 1-propyl-5H-tetrazole and 1-azidopropyl-5H-tetrazole as ligands for laser ignitable energetic materials [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(4): 3798-3806.
- [40] Wurzenberger M H H, Braun V, Lommel M, et al. Closing the gap: Synthesis of three isomeric N,N-ditetrazolymethane ligands and their coordination proficiency in adaptable laser responsive copper(II) and sensitive silver(I) complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2020, 59(15): 10938-10952.
- [41] Wurzenberger M H H, Gruhne M S, Lommel M, et al. 1-Amino-5-methyltetrazole in energetic 3d transition metal complexes-ligand design for future primary explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46(2): 207-213.
- [42] Myers T W, Brown K E, Chavez D E, et al. Laser initiation of Fe(II) complexes of 4-nitro-pyrazolyl substituted tetrazine ligands [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56(4): 2297-2303.
- [43] 章固丹. 多氮含能配合物激光起爆光化学机理理论研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2020.
ZHANG Gu-dan. Theoretical studies on the photochemical mechanism of laser initiation of nitrogen-rich energetic complexes [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2020.

Review on Laser Sensitive Energetic Complex Primary Explosives

ZHANG LU, WANG Ting-wei, WANG Xiao-jun, ZHOU Zun-ning, LI Zhi-min, ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: As a new initiation technology, laser initiation can effectively solve the safety problems existing in traditional initiation methods, such as stray current interference. As the energy output carrier in laser initiation sequence, the laser-sensitive primary explosive is an important part of the laser initiation system. At present, complex laser-sensitive primary explosive has become a research hotspot. The synthesis of energetic complexes with chain nitrogenous compounds, triazole, tetrazole, and tetrazine as ligands and the development status of laser initiation properties were summarized. The advantages and existing problems of various agents were analyzed, some laser initiation mechanisms were summarized, and the development of new laser-sensitive primary explosives in the future was prospected. It is pointed out that the development of new nitrogen-rich ligands is still an important direction for the future research of laser sensitive energetic complex primary explosives.

Key words: nitrogen-rich energetic complex; laser sensitivity; chain nitrogenous compounds; triazole energetic complexes; tetrazole energetic complexes; tetrazine energetic complexes

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021240

(责编:王艳秀)

图文摘要:



The synthesis and properties of new types of laser sensitive energetic complex primary explosives were reviewed, including chain nitrogenous compound, triazole, tetrazole and tetrazine complexes. The development in the future was also expected.