

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2023.04.001

基于丙二腈的含能化合物的合成研究进展*

王栋嵘^① 王锡杰^① 廉鹏^① 刘宁^{①②} 陈松^① 王伯周^{①②}

①西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

②氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室(陕西西安,710065)

[摘要] 丙二腈是一种重要的有机合成原料。介绍了丙二腈分子中亚甲基和氰基的反应特性。利用氰基的反应活性可以构建氮杂环母体骨架,可进一步赋予能量,设计并合成多种性能优异的含能化合物。丙二腈作为原料可以合成 3,4-二(3'-硝基咪唑-4'-基)氧化咪唑(DNTF)和 1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)等新型含能材料。系统综述了构建咪唑、四唑、异咪唑、偶氮桥联、醚桥联等含氮含能化合物的合成方法。同时,重点介绍了典型含能化合物的爆轰性能等物理化学性能。对基于丙二腈的含能化合物的合成思路和方法进行总结并提出建议,为未来设计、合成具有自主知识产权且性能优异的新型含能材料提供参考。

[关键词] 丙二腈;含能化合物;合成;反应机理;爆轰性能

[分类号] TQ 560.6; TJ 55; O 621.3

Progress in Synthesis of Energetic Compounds Based on Malononitrile

WANG Dongrong^①, WANG Xijie^①, LIAN Peng^①, LIU Ning^{①②}, CHEN Song^①, WANG Bozhou^{①②}

①Modern Chemistry Research Institute (Shaanxi Xi'an, 710065)

②State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals (Shaanxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] Malononitrile is an important raw material for organic synthesis. The reactivity characteristics of methylene and cyan groups in malononitrile molecule were introduced. Reactivity of cyan group can be used to construct the nitrogen-heterocyclic parent skeleton, which can be further energized to design and synthesize a variety of energetic compounds with excellent properties. Malononitrile can be used as raw material to synthesize new energetic materials such as 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF) and dihydroxyl ammonium 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate (HATO). The synthetic methods for constructing nitrogen-containing energetic compounds such as furazan, tetrazole, isofurazan, azo-bridged and ether-bridged compounds were systematically reviewed. The physical and chemical properties of typical energetic compounds, such as detonation properties, were introduced emphatically. The synthesis ideas and methods of malononitrile-based energetic compounds were summarized and suggestions were made, which will provide reference for the future design and synthesis of new energetic materials with independent intellectual property rights and excellent performance.

[KEYWORDS] malononitrile; energetic material; synthesis; reaction mechanism; detonation performance

0 引言

丙二腈是一种重要的有机合成原料。丙二腈衍生物在农药、医药、染料等方面用途广泛^[1]。丙二腈分子中有多个反应活性中心,是设计有机反应的理想合成起点,在含能材料的合成中应用非常广泛。

丙二腈分子由两个氰基和一个亚甲基组成,由

于优异的反应活性,在含氮含能化合物的合成中备受关注。两个氰基的吸电子性强,使得与之连接的亚甲基上的氢具有很强的酸性。因此,丙二腈亚甲基碳易于形成碳负离子,是典型的活泼亚甲基化合物,可以进行亲电加成反应。氰基本身也是高活性的官能团,氰基中 C≡N 的电子云向电负性更大的氮原子偏移,使得碳原子显正电性,利于发生亲核加成反应。

* 收稿日期:2023-02-02

基金项目:国家自然科学基金(22175139)

第一作者:王栋嵘(1998-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。E-mail:1025622085@qq.com;

通信作者:廉鹏(1977-),男,研究员,博导,主要从事含能材料合成工艺研究。E-mail:hmt13042298016@163.com

基于丙二腈分子中亚甲基与氰基的反应活性,可以合成典型的含能结构单元呋咱环^[2]及呋咱类含能化合物;基于氰基的反应活性,可以合成四唑^[3]、异呋咱^[4]含能结构单元;基于由丙二腈转化的典型含能化合物 3-氨基-4-氰基呋咱分子中的氨基的反应活性,可以构建偶氮桥^[5]和醚桥联^[6]等含氮含能化合物。

以丙二腈为原料可以合成 3,4-二(3'-硝基呋咱-4'-基)氧化呋咱(DNTF)^[7-8]、1,1'-二羟基-5,5'-联四唑二羟胺盐(HATO)^[9]等性能优异的含能材料。归纳总结了基于丙二腈的含能化合物的设计思路和合成路线,为今后设计、合成性能优异的新型含能材料提供参考。

1 呋咱类含能化合物

呋咱类含能化合物是以丙二腈为原料合成的主要含能化合物。它含有呋咱和氧化呋咱结构,通常具有较高的能量密度和较大的正生成焓,可显著提高推进剂、炸药和发射药等的能量和爆炸性能^[10]。目前,已经研制出许多基于呋咱结构的含能材料。

1.1 3-氨基-4-氰基呋咱

3-氨基-4-氰基呋咱具有典型的呋咱含能结构单元。利用分子中氰基和氨基的反应活性,可设计、合成多种性能优良的含能化合物。呋咱环的吸电子作用使氰基与亲核试剂的反应活性大大提高,可与水合肼、羟胺、叠氮化钠、 β -二羰基化合物等反应,合成结构新颖的含能化合物^[11-12]。

如图 1 所示,范艳洁等^[13]以丙二腈为原料,通过亚硝化和脞化反应得到反应中间体(1),然后脱水环化构成呋咱的核心骨架 3-氨基-4-酰胺脞基呋咱(2),最后在乙酸溶液中用 PbO_2 氧化得到了 3-氨基-4-氰基呋咱(3),收率为 71%。Pagoria 等^[14]将 3-氨基-4-酰胺脞基呋咱(2)溶解于 HCl 水溶液中,经过重氮化、氯离子取代,得到 3-氨基-4-酰氯脞基呋咱(4)。3-氨基-4-酰氯脞基呋咱是制备多种含能材料的重要中间体^[15],例如,具有高能量密度和优异性能的含能材料 DNTF^[16]及其衍生物^[17]。

1.2 4-氨基-3-氰基氧化呋咱

4-氨基-3-氰基氧化呋咱具有典型的氧化呋咱含能结构单元。如图 2 所示,Andrianov^[18]以丙二腈为原料,通过亚硝化和脞化反应得到反应中间体(5),然后脱水环化生成 4-氨基-3-氰基氧化呋咱(6),与羟胺反应得到 4-氨基-3-酰胺脞基氧化呋咱(7)。He 等^[19]通过使用保护基团来保护 4 号位氨基,再进行重氮化反应,得到酰氯脞基中间体(9),在乙醚悬浮液中,用质量分数 3% 的 K_2CO_3 水溶液在 0 °C 下搅拌过夜,可以得到三氧化呋咱中间体(10),化合物 10 上的氨基通过质量分数 11% 的 HCl 在 40 °C 下反应 8.0 h 脱保护,得到 3,4-二(4'-氨基氧化呋咱-3'-基)氧化呋咱(11)。4-氨基-3-氰基氧化呋咱是重要的合成中间体,氧化呋咱基团代替硝基后,可显著提高含能化合物的能量密度,改善氧平衡,并赋予化合物环张力和高标准生成焓。

1.3 三联呋咱含能化合物

串联三联呋咱是一类重要的含能骨架。近年来,

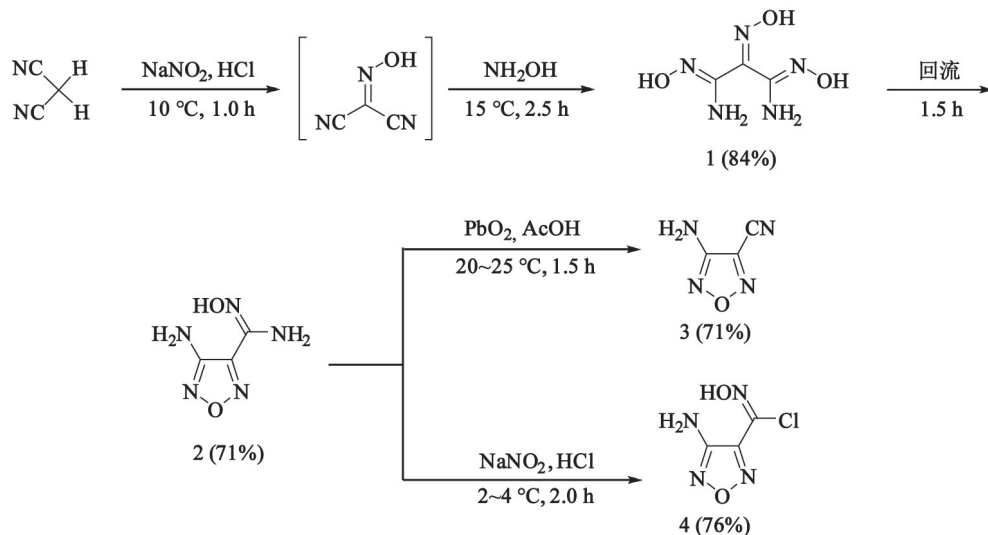


图 1 3-氨基-4-氰基呋咱及其衍生物的合成路径

Fig. 1 Synthesis of 3-amino-4-cyanofurazan and its derivatives

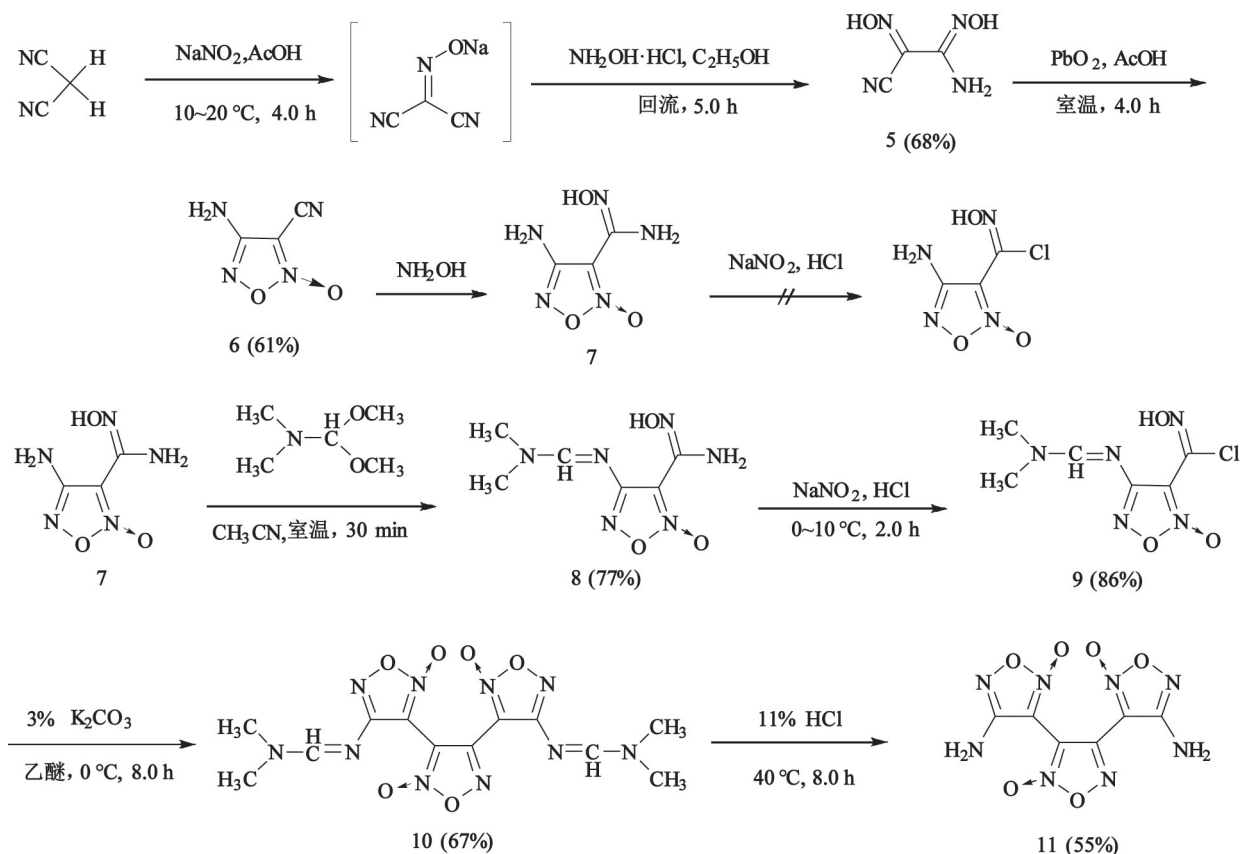


图2 4-氨基-3-氰基氧化呋咱及其衍生物的合成路径

Fig. 2 Synthesis of 4-amino-3-cyanofuroxan and its derivatives

在能量密度含能材料(HDEM)s的开发中得到广泛应用。理论研究证明,用一个呋咱基团取代一个硝基,可以使含能化合物的密度提高 $0.06\sim 0.08\text{ g/cm}^3$,相应的爆速提高 300 m/s 以上^[20]。因此,设计和合成C—C键连接的三呋咱类化合物是获得具有优异能量特性的含能化合物的有效方法^[21]。

如图3所示,3-氨基-4-酰氯脒基呋咱在 $2\sim 4^\circ\text{C}$ 下,与 Na_2CO_3 溶液反应得到化合物12,再经还原得到二氨基三呋咱(13)^[22]。周彦水等^[7]用过氧硫酸氧化化合物12,得到DNTF。Stepanov等^[23]在乙腈中让DNTF与 NaN_3 反应,得到叠氨基取代产物14。该化合物具有低熔点($51\sim 52^\circ\text{C}$)和高热稳定性的特点,可用于配制熔铸炸药。相似地,化合物13经氧化可以得到对应的硝基化合物15,继续与 NaN_3 反应,得到化合物16,文献^[24]只报道了单取代的化合物16。He等^[19]发现,使用过氧硫酸不能氧化化合物11,只有 $\text{HOF}\cdot\text{CH}_3\text{CN}$ 才能将化合物11氧化得到化合物17(密度 1.914 g/cm^3 ,爆速 $9\,503\text{ m/s}$,爆压 40.8 GPa),它的密度高且爆轰性能接近CL-20(密度 2.031 g/cm^3 ,爆速 $9\,380\text{ m/s}$)。

DNTF^[25]的密度为 1.937 g/cm^3 ,熔点为 110

$^\circ\text{C}$,爆速为 $8\,930\text{ m/s}$,真空安定性(5 g样品, 100°C ,40 h)放气量 1.09 mL ,是串联三呋咱中最具代表性的含能化合物,已经在实际中得到应用,具有密度高、能量高、感度适中、热安定性好等特点。它的能量水平与CL-20相当^[26],与奥克托今(HMX)、黑索今(RDX)和硝化棉(NC)有良好的相容性,可广泛用于多种新型高威力弹药、推进剂和火工品中,在新一代炸药领域有望成为传统含能材料的替代品。

呋咱环是理想的含能结构单元,含氮质量分数达到40%,环结构上的氧原子提供了氧平衡,形成了潜硝基,环的芳香性稳定了分子骨架,平面结构又保证了紧密堆积,提高了化合物的密度。这些特点使呋咱类含能化合物拥有优异的爆轰性能和其他物理化学性质。

2 四唑类含能化合物

四唑类含能化合物属于富氮化合物。富氮化合物的开发是当前含能材料领域研究的热点。开发含能化合物时,必须考虑高生成热、高含氮量、低灵敏

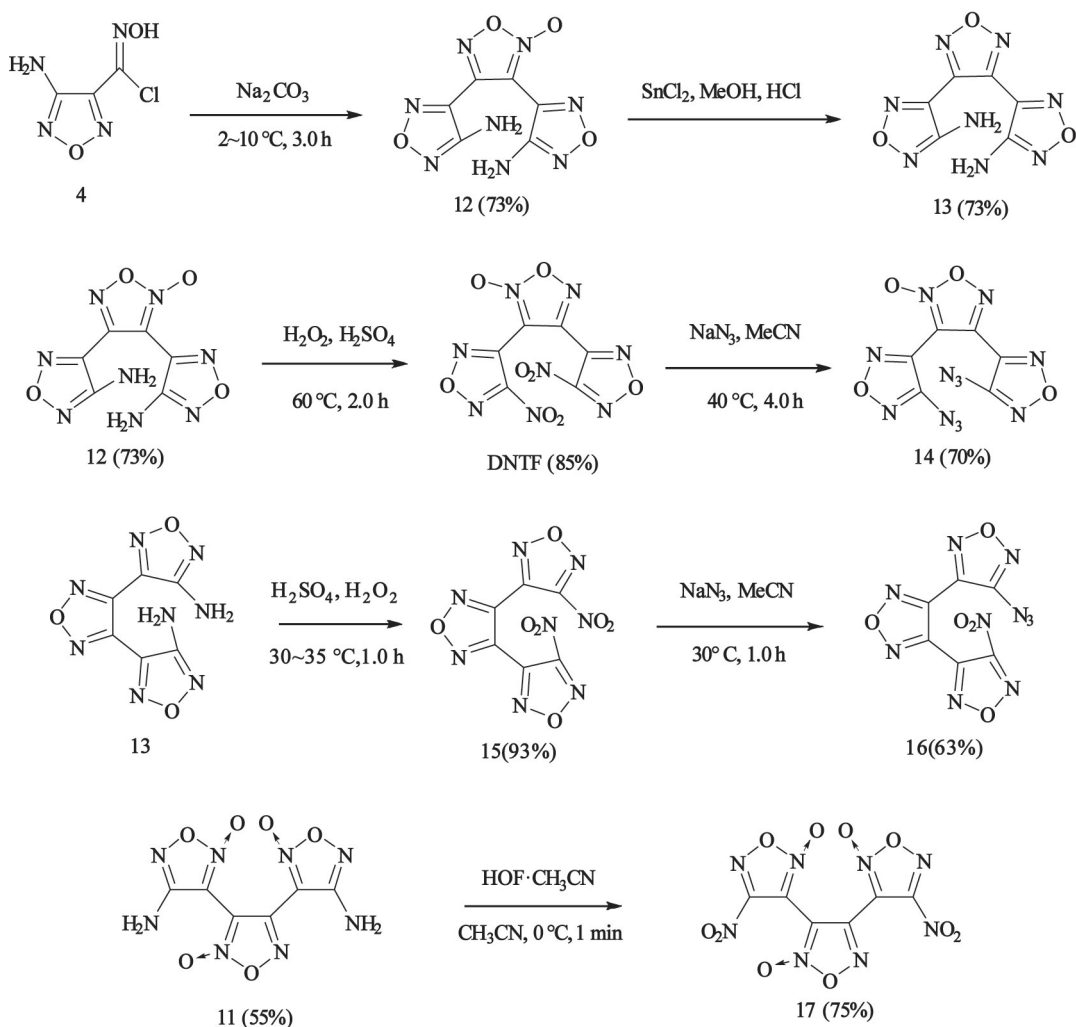


图 3 化合物 14、16 和 17 的合成路径

Fig. 3 Synthesis of compounds 14, 16 and 17

度和环或笼形应变等基本性质^[27]。对于富氮材料来说^[28], 拥有较高的热稳定性和机械稳定性才能在实际中得到应用。

在酸性条件下, 氰基和叠氮基团通过 1,3-偶极环加成反应形成了四唑环。这是构建四唑类含能化合物的重要方法。

2.1 桥联四唑

丙二腈上的两个氰基均可进行 1,3-偶极环加成反应, 生成桥联四唑含能化合物。

Chand 等^[29]报道了肼基亚甲基桥联的双四唑(18)和胍基亚甲基桥联的双四唑(19)。以 2-肼基丙二腈为原料, 通过 1,3-偶极环加成反应得到桥联四唑(18), 再经水合胍基核取代得到化合物 19, 第二步反应收率几乎为 100%, 见图 4。这两种含能化合物含氮量很高, 含氮质量分数分别为 69.6% 和 77.8%, 且具有出色的热稳定性和不敏感性。Chand 等^[29]还报道了这些桥联四唑衍生的含能盐。其中,

化合物 19b 的爆速可以达到 9 050 m/s, 撞击感度为 35 J, 表现出优异的爆轰性能和稳定性。它们可能在固体推进剂和炸药方面有一定的应用前景。

Zhao 等^[30]以 2-硝基丙二腈的银盐为原料, 通过离子交换、亲核加成、环化反应合成了硝基亚甲基桥联四唑。它和对应的碱反应可以得到相应的含能离子盐。这些盐的摩擦感度均大于 240 N, 有望作为钝感含能材料得到应用。

2.2 HATO 的合成

HATO 具有高能、低感、低毒等特点, 是四唑类含能离子盐中最具代表性的含能材料^[31]。HATO 通常是由二氯乙二腈经叠氮化和环化两步反应获得的^[32]。

Zhao 等^[33]从中间体 1 出发, 经重氮化、氯离子取代、叠氮基取代、环化反应得到化合物 22, 直接向化合物 22 中通入氨气, 可以生成对应的离子盐 23; 而化合物 22 与羟胺水溶液反应可以得到 HATO。

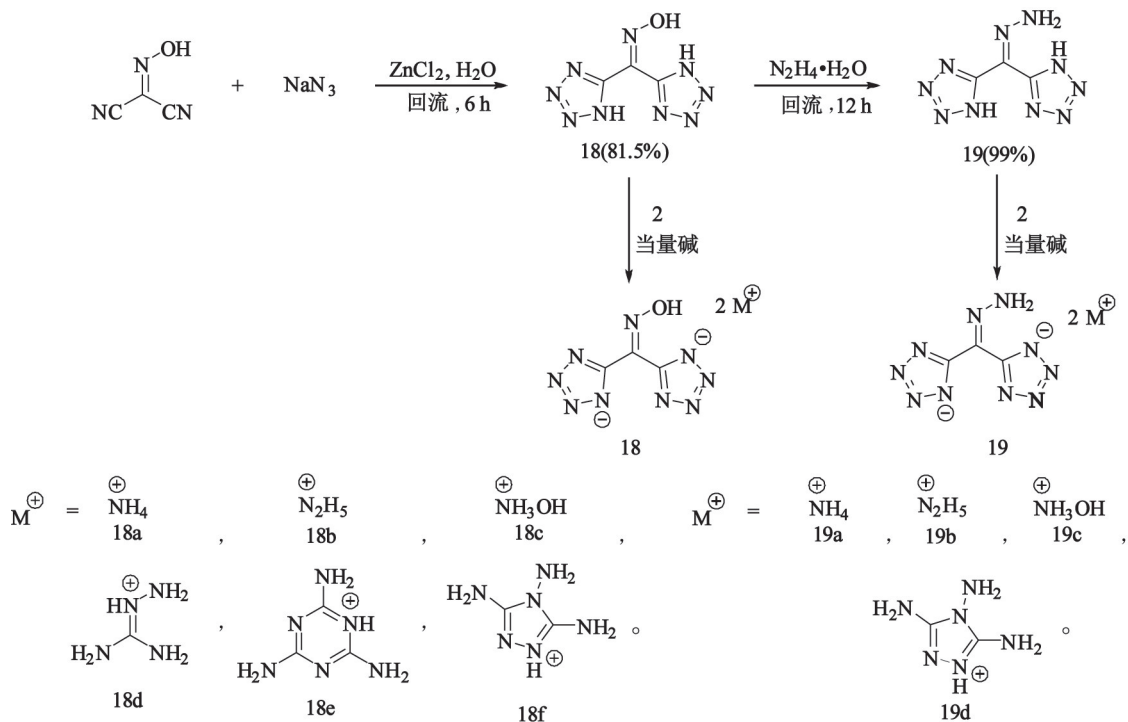


图4 化合物 18、19 及其盐的合成路径

Fig. 4 Synthesis of compounds 18 and 19 and their salts

发现了脒桥联的杂环化合物经历 C—C 键的断裂、脱去脒基以及无过渡金属催化的自偶联过程,可以实现以丙二腈为原料合成 HATO。脱去脒基的可能的反应机理如图 5 所示。碱性条件下,羟胺上氨基的孤对电子进攻脒基碳原子。其中,一个四唑环上的碳原子得到电子,并进攻另一个四唑环上的碳原子;四唑环上的碳原子与脒基碳原子之间的 C—C 键断裂,脱去脒基,得到含能化合物 HATO 及副产物。副产物不稳定,在水中水解,变成两分子羟胺和一分子 CO。在此过程中,羟胺的作用类似于催化剂,实现了无金属催化的自偶联过程。

HATO 密度为 1.879 g/cm^3 ,爆速为 9430 m/s ,真空安定性(5 g 样品, $100 \text{ }^\circ\text{C}$, 48 h)放气量 1.50 mL ,能量水平与 CL-20 相当,热稳定性优于 RDX,有望在新一代炸药领域成为传统含能材料的替代品。

2.3 四唑-呋咱杂化含能化合物

四唑环具有高含氮量和正生成焓,呋咱环具有较高的能量密度和特殊的氧平衡。四唑和呋咱杂化可以进一步提高能量密度,是构建含能化合物的重要策略^[34]。

如图 6 所示,Wang 等^[35]通过 3-氨基-4-氰基呋咱的环加成反应,得到了 3-氨基-4-(1H-四唑-5-基)呋咱(24),收率为 90%。在酸性条件下,用 KMnO_4 氧化化合物 24,可以得到偶氮呋咱(25)(密度 1.691 g/cm^3 ,爆速 8477 m/s);用 H_2O_2 氧化化合物 24,得

到硝基呋咱(26)(密度 1.673 g/cm^3 ,爆速 8257 m/s)^[36]。利用化合物 24 上四唑基团的酸性,得到了 3 种富氮含能离子盐,它们可以用于推进剂中的含能组分。基于相似的转化机理,以 4-氨基-3-氰基氧化呋咱为原料,也可以得到四唑-氧化呋咱杂化含能化合物^[37-38]。

四唑环结构的含氮质量分数在 80% 以上,环骨架为平面结构,具有芳香性。富电子的共轭体系可以发生多种非共价键相互作用,拥有良好的稳定性。含氮量高,生成热高,在爆炸时可以释放出大量气体。这些特点使得四唑类含能化合物拥有优异的爆轰性能。

3 异呋咱类含能化合物

异呋咱(1,2,4-噁二唑和 1,3,4-噁二唑)的生成热低于呋咱,但它感度低,受外界刺激时稳定性更高。在含能化合物中引入异呋咱单元作为减敏基团,以形成共轭体系是设计和合成低感度、高含能材料的重要策略^[39]。

酰胺脒基和羧酸衍生物的酰基可以反应生成各种 1,2,4-噁二唑化合物。反应机理为:在碱性条件下,酰胺脒基上的氧携带负电荷,亲核进攻酰基上的羰基碳原子,形成 C—O 键,然后电子转移,烷基离去,酰胺脒基上的氨基进攻羰基碳原子,脱去一分子

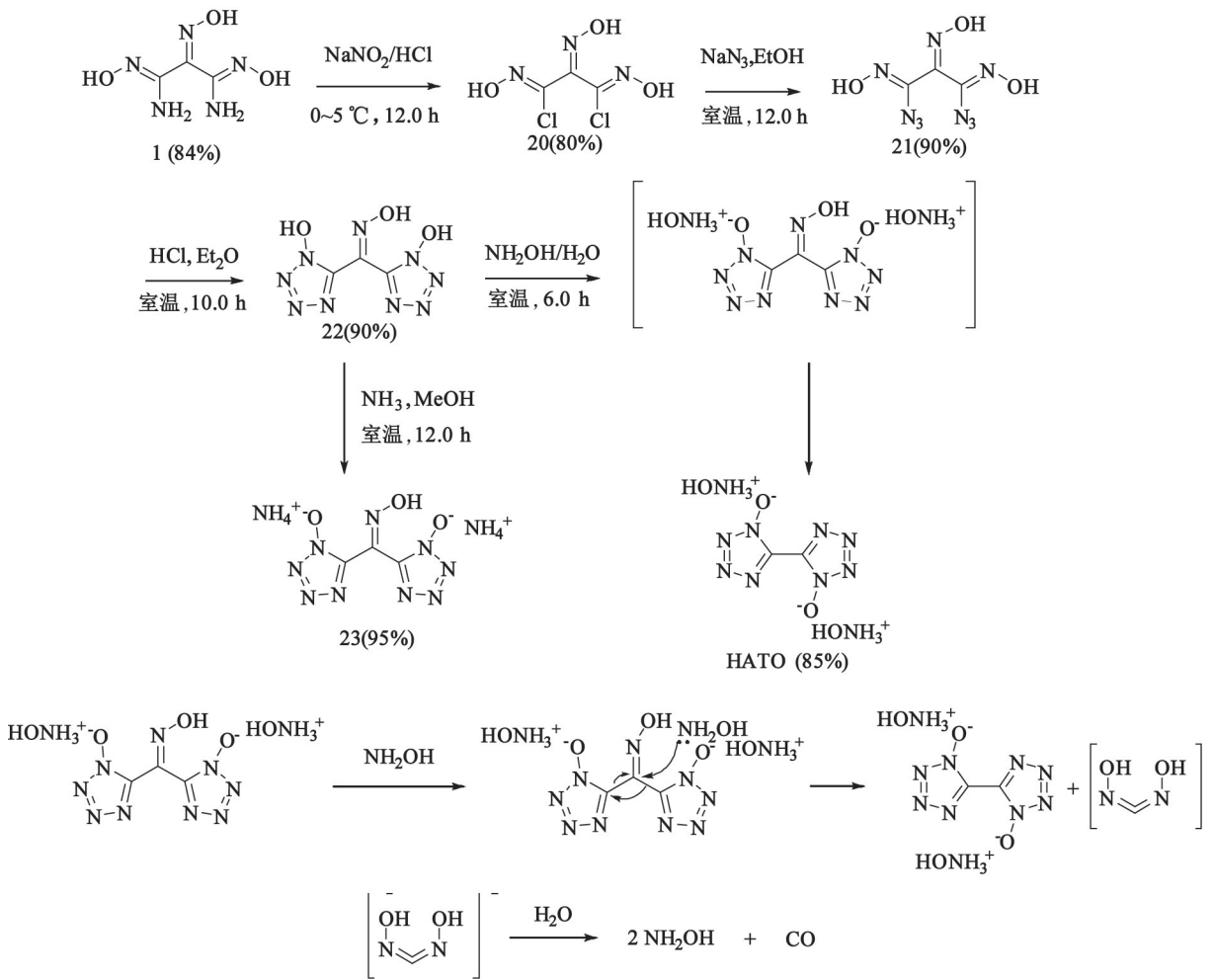


图 5 HATO 的合成路径

Fig. 5 Synthesis of HATO

水,形成 1,2,4-噁二唑骨架。

3.1 桥联 1,2,4-噁二唑

丙二腈上的两个氰基均可以通过羟胺加成转化为酰胺基,并进一步与酰基化合物反应,生成桥联 1,2,4-噁二唑含能化合物。

如图 7 所示,Cao 等^[40]通过丙二腈与羟胺的亲核加成,合成了亚甲基二甲酰胺肼(28),化合物 28 与三氯乙酸酐反应,生成中间产物 29,再经过氨的亲核取代,得到化合物 30。选择用 N_2O_5 作为硝化剂,在三氯甲烷中进行硝化反应,得到硝胺含能化合物 31,利用化合物 31 的酸性,合成了一系列含能离子盐(32a~32f)。

3.2 1,2,4-噁二唑-咪唑杂化含能化合物

1,2,4-噁二唑的感度低于咪唑环。因此,在咪唑含能化合物中引入 1,2,4-噁二唑,可以降低含能化合物的感度。

如图 8 所示,以 2,4,6-三甲基吡嗪为催化剂,化合物 2 和草酸二乙酯经脱水环化得到化合物 33;然

后,Tsyshevsky 等^[41]进一步将化合物 33 氧化,得到 3,3'-双(3-硝基咪唑-4-基)5,5'-双-1,2,4-噁二唑(LLM-200)。LLM-200 的理论密度为 1.942 g/cm^3 ,爆速为 $8\,780\text{ m/s}$,特征下落高度 H_{50} 为 62 cm ,是一种高能钝感耐热炸药,具有与 RDX(密度 1.820 g/cm^3 ,爆速 $8\,720\text{ m/s}$)相当的良好稳定性和爆轰性能。

3.3 1,3,4-噁二唑-咪唑杂化含能化合物

1,3,4-噁二唑与 1,2,4-噁二唑类似。在咪唑含能化合物中引入 1,3,4-噁二唑,也可以降低含能化合物的感度。

如图 9 所示,以 3-氨基-4-氰基咪唑为原料,经水解、酰化、腈解制得酰肼中间体 34。化合物 34 和 BrCN 缩合环化得到化合物 35^[42]。1,3,4-噁二唑上的氨基没有活性,所以化合物 35 经硝化后只能得到单硝化产物。通过进一步的中和反应,合成了一系列的含能离子盐(36a~36i),它们的密度为 $1.617\sim 1.813\text{ g/cm}^3$,理论爆速为 $7\,493\sim 8\,711\text{ m/s}$ 。

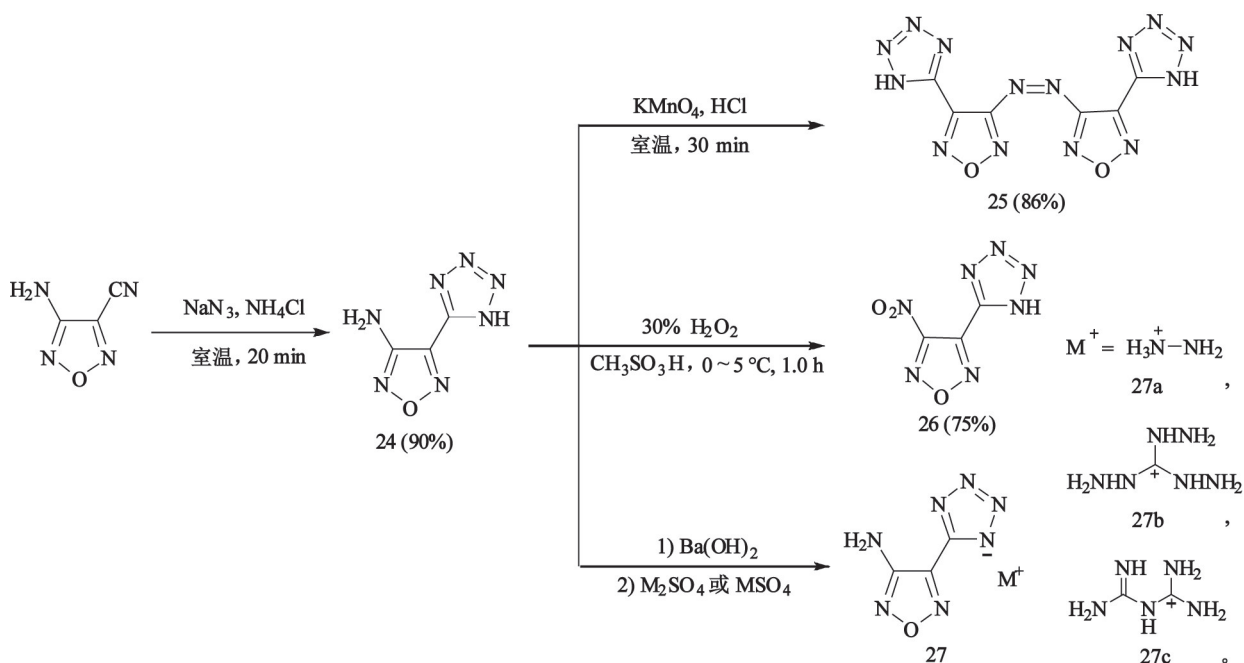


图6 化合物25、26和27的合成路径

Fig. 6 Synthesis of compounds 25, 26 and 27

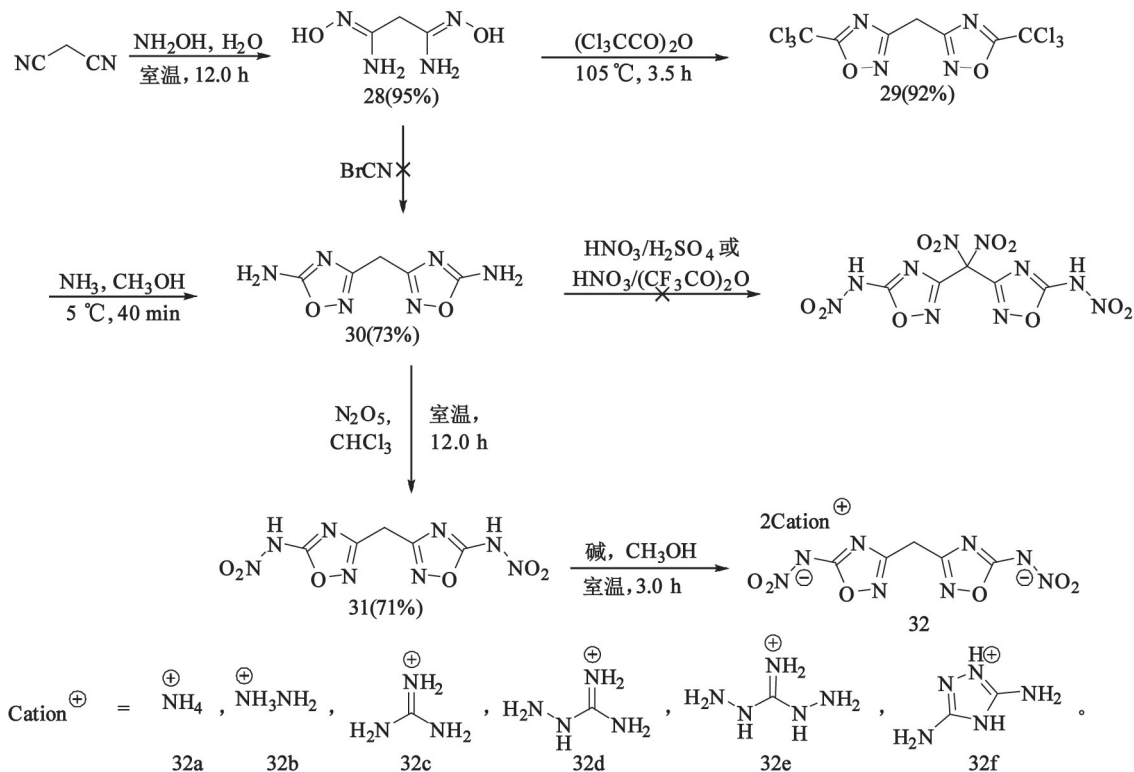


图7 化合物32及其盐的合成路径

Fig. 7 Synthesis of compound 32 and its salts

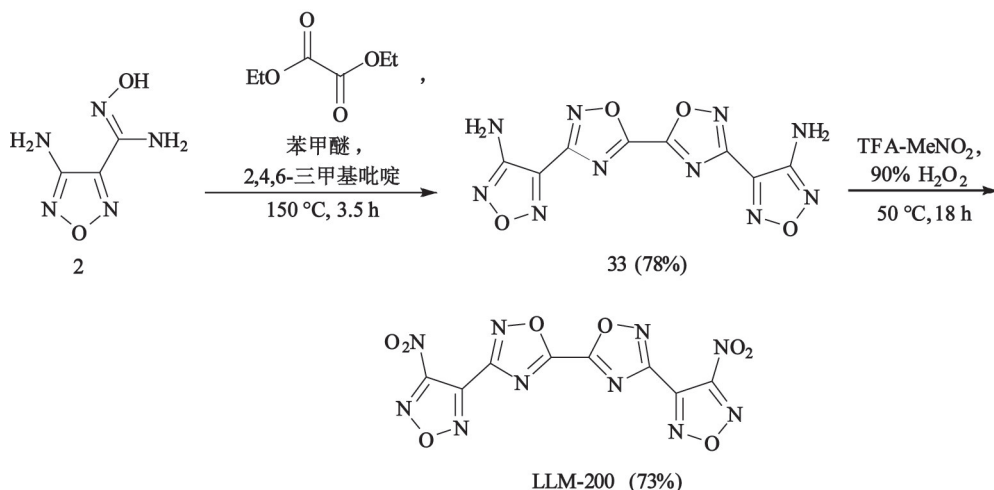


图 8 LLM-200 的合成路径

Fig. 8 Synthesis of LLM-200

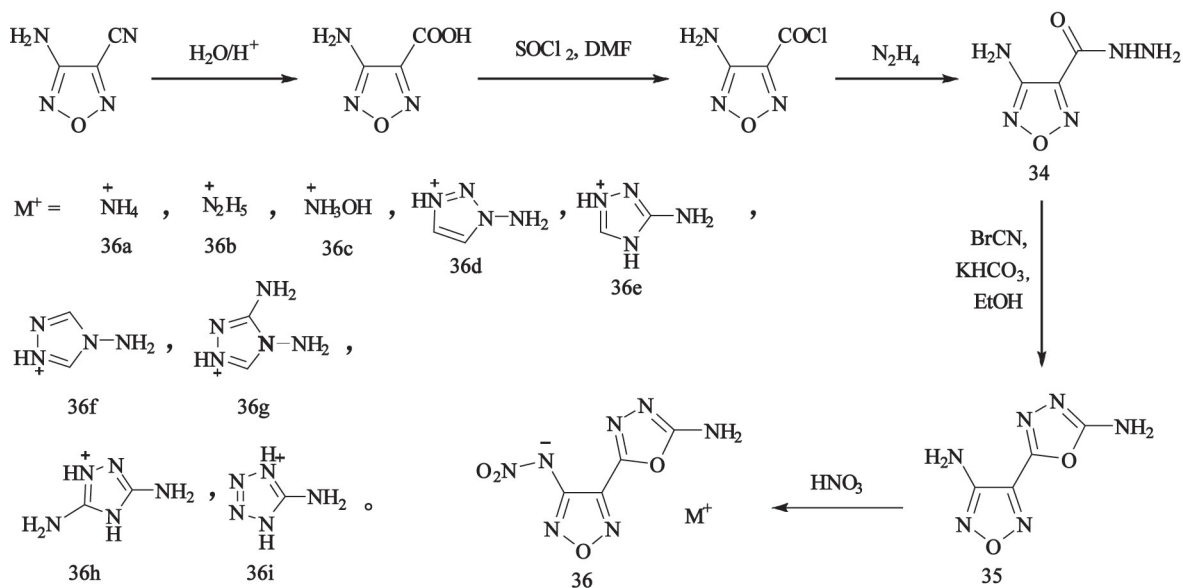


图 9 化合物 36 及其盐的合成路径

Fig. 9 Synthesis of compound 36 and its salts

异唑啉环是唑啉环的同分异构体,它们分子中氮、氧含量均相同,也具有含氮量高和特殊的氧平衡等特性。区别在于,异唑啉环的生成热低于唑啉环。因此,异唑啉环的爆轰性能相较于唑啉环要差一些。同时,感度也大大降低,通常作为减敏降感基团,与感度较高的高能量密度含能化合物偶合,使感度保持在合理范围内。

4 偶氮含能化合物

偶氮桥联是通过两个氮原子形成 $N=N$ 键,作为两个有机骨架之间的桥梁。 $N=N$ 键本身具有

较大的吸热性,偶氮桥联对于合成高生成焓的含能化合物是非常有利的,并且对整体化合物的含能性能有显著贡献^[43-44]。

4.1 唑啉偶氮含能化合物

如图 10 所示,基于 3-氨基-4-氰基唑啉中氨基的反应特性,在酸性介质中,用 $KMnO_4$ 氧化,得到 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮唑啉(37)^[45](密度 1.622 g/cm^3 ,热分解温度 $234 \text{ }^\circ\text{C}$,爆速 $7\,640 \text{ m/s}$,爆压 21.8 GPa)。化合物 37 的氰基可以进一步引入含能基团(如二硝基甲基)来改善含能材料的性能。以化合物 37 为原料,Tang 等^[46]通过加成、重氮化、硝化和还原反应,合成了三维含能金属有机骨架 40。它是

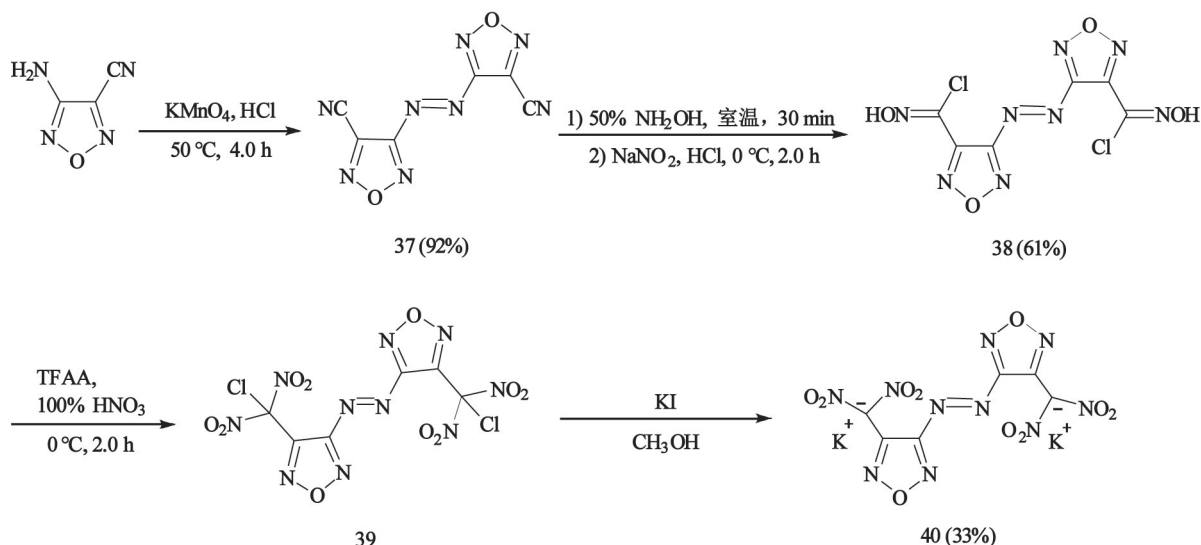


图 10 化合物 40 的合成路径
Fig. 10 Synthesis of compound 40

一种很有前途的绿色炸药^[47],具有良好的热稳定性和爆轰性能(热分解温度 229 °C,爆速 8 138 m/s,爆压 30.1 GPa,撞击感度为 2 J,摩擦感度为 20 N)。

此外,Qu 等^[48]以化合物 37 为原料,通过联氨加成和环化反应合成了三唑含能化合物。与化合物 37 相比,该化合物的热稳定性和爆轰性能都有一定程度的提高(热分解温度 309 °C,爆速 8 458 m/s,爆压 26.2 GPa)。

4.2 多呋咱类偶氮含能化合物

单个呋咱或氧化呋咱环的热稳定性差,在现实中很少应用^[49]。在串联三呋咱的基础上,通过偶氮桥联实现更多呋咱环的串联也是设计新型含能化合物的一条思路。对串联三呋咱类含能化合物进行氧化偶联,得到了大环分子,提高了含能化合物的密度^[50]。

如图 11 所示,以化合物 13 为原料进行研究发现,氯基氧化剂三氯异氰尿酸(TCICA)能有效地进行氧化偶联^[51]。在将化合物 13 氧化得到十六元环偶氮化合物 41 后,继续研究了化合物 12 的偶联反应。发现在类似条件下,产物在核磁共振氢谱没有峰,在碳谱有 6 个明显的峰,推测为化合物 42 和 42' 的混合物。He 等^[19]研究了化合物 11 与 TCICA 的反应,不同于化合物 11、12 与 TCICA 反应生成的大环产物,化合物 11 氧化偶联形成了分子内的偶氮桥,得到了三氧化呋咱并 1,2-偶氮稠环化合物 43 (热分解温度 161 °C,爆速 9 417 m/s,爆压 39.6 GPa)。

偶氮桥联结构拓展了含能化合物分子的修饰位点,使含能材料由单环向多环方向发展,丰富了含能

材料的类型。同时,偶氮桥联提高了富氮杂环含能化合物的密度,增加了分子的含氮量和生成热,这使得偶氮桥联含能化合物拥有较好的爆轰性能。

5 呋咱醚类含能化合物

通过醚桥连接多个呋咱可显著提高芳香环分子的能量密度^[52],改善氧平衡,增加含能化合物的适用性。

5.1 3-氨基-4-氰基呋咱醚桥含能化合物

如图 12 所示,Youssif 等^[53]以 3-氨基-4-氰基呋咱为起始原料,在过硫酸条件下氧化,得到 3-硝基-4-氰基呋咱(44)。在碱性条件下,化合物 44 发生分子间醚化反应^[54],得到化合物 3,3'-二氰基呋咱醚(FOF-2),收率为 90%。FOF-2 的熔点为 69 °C,密度为 1.642 g/cm³,热分解温度大于 250 °C, H_{50} 大于 125.9 cm,被认为是一种很好的钝感高能增塑剂,是合成其他呋咱类含能化合物的重要中间体。

Wang 等^[55]从 FOF-2 出发,经过氰基加成、重氮化、N₂O₅ 硝化、KI 还原和 XeF₂ 氟化 5 步反应,合成了 3,3'-双(氟二硝甲基)呋咱醚(FOF-13)。FOF-13 的密度高达 1.971 g/cm³,具有良好的热稳定性,与混合炸药和固体火箭推进剂的大多数其他组分有着良好的相容性,被认为是一种潜在的含能增塑剂。

5.2 呋咱环醚类含能化合物

如图 13 所示,在 Na₂CO₃ 的乙腈溶液提供的碱性环境下,周彦水等^[56]通过 DNTF 的分子内醚化反应,得到了化合物 45 (密度 1.866 g/cm³,热分解温度 92 °C,爆速 8 256 m/s, H_{50} 为 57.5 cm)。王锡杰

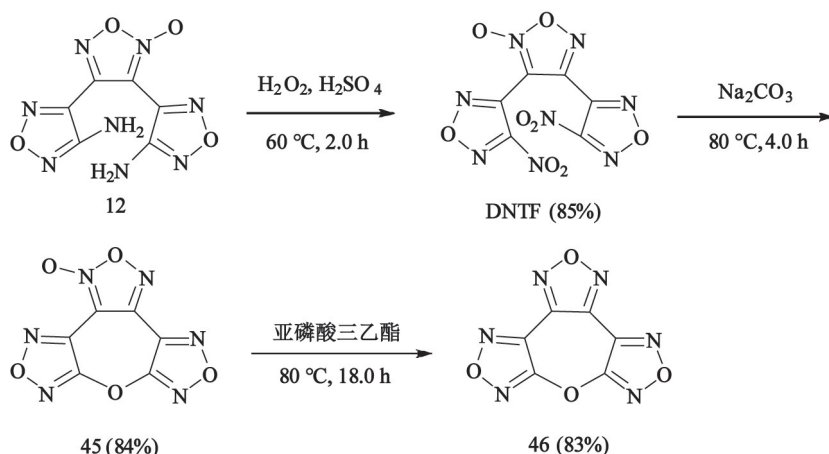


图 13 化合物 46 的合成路径

Fig. 13 Synthesis of compound 46

等^[57]通过用亚磷酸三乙酯还原化合物 45,进一步合成了化合物 46(密度 1.935 g/cm^3 ,热分解温度 $76.5\text{ }^\circ\text{C}$,爆速 $8\ 646\text{ m/s}$, H_{50} 为 72.4 cm),收率 83%。这两种呋咱环醚含能化合物具有熔点低、感度低、能量密度高的特点,有望用于熔铸炸药中的液相载体炸药组分。

在呋咱醚含能化合物中,呋咱结构单元间用醚桥连接显著增加了分子的柔韧性。呋咱环赋予了化合物较高的能量密度,醚桥赋予了化合物熔点低、塑性强等特点。因此,呋咱醚化合物通常可作为熔铸炸药的液相载体,也可作为推进剂中的含能增塑剂。

6 结论

1)丙二腈分子由两个氰基和亚甲基组成,氰基有强吸电子性,与之连接的亚甲基可以进行亲电加成反应。氰基本身可以发生亲核加成反应,由于存在多个反应活性位点,在含氮含能化合物的合成中备受关注。

2)以丙二腈为原料合成的含能化合物的主要类型是呋咱类含能化合物。呋咱环的结构独特,呋咱类含能化合物通常具有优异的爆轰性能,综合性能较好,具有实用价值。目前,呋咱类含能化合物的代表 DNTF 已经得到了广泛的应用。

3)基于丙二腈的氰基,可以合成四唑环结构。四唑类含能化合物具有优异的爆轰性能,但感度偏高,在实际应用中存在一定的问题。通过反应,氰基也可以转化为异呋咱结构,即 1,2,4-噁二唑和 1,3,4-噁二唑,这两种含能单元能量较低,感度较小,通常作为减敏基团引入高能量密度含能材料分子中。

4)基于丙二腈转化的典型含能化合物 3-氨基-4

氨基呋咱分子中的氨基,可以进行氧化偶联生成偶氮桥联含能化合物,也可以氧化为硝基进一步发生分子间醚化反应,生成呋咱醚化合物,扩展了含能化合物的类型。

5)基于丙二腈的反应活性,合成了 DNTF 和 HATO 等新型含能材料,满足了武器装备的发展需求,为未来设计合成性能优异的新型含能材料提供了参考。

参考文献

- [1] 胡锡枢. 丙二腈的合成研究[J]. 精细化工, 1994, 11(2): 38-41.
HU X S. Study on the synthesis of propanedinitrile [J]. Fine Chemicals, 1994, 11(2): 38-41.
- [2] 霍欢, 王伯周, 王锡杰, 等. 呋咱含能化合物的合成及其衍生物反应研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2013, 11(3): 15-22.
HUO H, WANG B Z, WANG X J, et al. Research progress in synthesis of furazan energetic compounds and reaction of their derivatives [J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2013, 11(3): 15-22.
- [3] HUANG W, TANG Y X, IMLER G H, et al. Nitrogen-rich tetrazolo [1, 5-b] pyridazine: promising building block for advanced energetic materials [J]. Journal of the American Chemical Society, 2020, 142(7): 3652-3657.
- [4] VORONIN A A, FEDYANIN I V, CHURAKOV A M, et al. 4H-[1, 2, 3]Triazolo[4, 5-c][1, 2, 5]oxadiazole 5-oxide and its salts: promising multipurpose energetic materials [J]. ACS Applied Energy Materials, 2020, 3(9): 9401-9407.
- [5] 罗义芬, 马玲, 王伯周, 等. 3, 3'-二氰基-4, 4'-偶氮氧化呋咱合成与表征[J]. 含能材料, 2010, 18(5):

- 538-540.
- LUO Y F, MA L, WANG B Z, et al. Synthesis and characterization of 3, 3'-dicyano-4, 4'-azofuroxan [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(5): 538-540.
- [6] LI H, YU Q Q, ZHAO F Q, et al. Crystal structure and thermal behavior of oxy-bridged bis(1*H*-tetrazol-5-yl) furazan [J]. Journal of Analytical and Applied Pyrolysis, 2014, 110: 333-337.
- [7] 周彦水, 王伯周, 李建康, 等. 3, 4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)氧化呋咱合成、表征与性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(14): 1673-1680.
- ZHOU Y S, WANG B Z, LI J K, et al. Study on synthesis, characterization and properties of 3, 4-bis(4'-nitro-furazano-3'-yl)furoxan [J]. Acta Chimica Sinica, 2011, 69(14): 1673-1680.
- [8] 邹政平, 赵凤起, 张明, 等. DNTF 应用技术研究进展[J]. 爆破器材, 2019, 48(4): 11-16, 22.
- ZHOU Z P, ZHAO F Q, ZHANG M, et al. Research progress of 3, 4-dinitrofurazano-furoxan performances and its applications [J]. Explosive Materials, 2019, 48(4): 11-16, 22.
- [9] 葛忠学, 毕福强. 高能不敏感含能材料: HATO[J]. 含能材料, 2014, 22(4): 434-435.
- [10] 周彦水, 李建康, 黄新萍, 等. 3,4-双(4'-氨基呋咱基-3')氧化呋咱的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 54-56.
- ZHOU Y S, LI J K, HUANG X P, et al. Synthesis and properties of 3, 4-bis(4'-aminofurazano-3') furoxan [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2007, 30(1): 54-56.
- [11] ANDRIANOV V G, EREMEEV A V. Synthesis and properties of 4-amino-3-cyanofurazan [J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1994, 30(5): 608-611.
- [12] VASIL'EV L S, SHEREMETEV A B, KHOA N K, et al. Reactions of cyanofurazans with β -dicarbonyl compounds [J]. Russian Chemical Bulletin, 2001, 50(7): 1280-1286.
- [13] 范艳洁, 王伯周, 罗义芬, 等. 3-氨基-4-氰基呋咱(CNAF)的合成及表征[J]. 化学试剂, 2008, 30(10): 739-742.
- FAN Y J, WANG B Z, LUO Y F, et al. Synthesis and characterization of 3-amino-4-cyanofurazan (CNAF) [J]. Chemical Reagents, 2008, 30(10): 739-742.
- [14] PAGORIA P F, ZHANG M X, ZUCKERMAN N B, et al. Synthesis and characterization of multicyclic oxadiazoles and 1-hydroxytetrazoles as energetic materials [J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2017, 53(6/7): 760-778.
- [15] YIN P, ZHANG Q H, 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.
- [16] TSYSHEVSKY R V, PAGORIA P, KUKLJA M M. Computational design of novel energetic materials: dinitro-bis-triazolo-tetrazine [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2015, 119(16): 8512-8521.
- [17] ASTRAT'EV A A, STEPANOV A I, SANNIKOV V S, et al. Synthesis and some chemical characteristics of 4''-nitro-3, 3': 4', 3''-ter-1, 2, 5-oxadiazol-4-amine [J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2016, 52(8): 1194-1202.
- [18] ANDRIANOV V G. Synthesis and properties of derivatives of 4-aminofuroxan-3-carboxylic acid [J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 1997, 33(8): 973-976.
- [19] HE C L, GAO H X, IMLER G H, et al. Boosting energetic performance by trimerizing furoxan [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(20): 9391-9396.
- [20] WANG Y, WANG S D, LI Z, et al. Synthesis of UiO-66 in supercritical CO₂ and its application in dye adsorption [J]. Industrial & Engineering Chemistry Research, 2021, 60(1): 771-780.
- [21] ZHAI L J, BI F Q, LUO Y F, et al. New strategy for enhancing energetic properties by regulating trifuroxan configuration: 3, 4-bis(3-nitrofuroxan-4-yl) furoxan [J]. Scientific Reports, 2019, 9: 4321.
- [22] ANOKHINA P V, ROMANOVA T V, MEL'NIKOVA S F, et al. Reduction of 3, 4-bis(4-amino-1, 2, 5-oxadiazol-3-yl)-1, 2, 5-oxadiazole 2-oxide [J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2011, 47(10): 1606-1607.
- [23] STEPANOV A I, ASTRAT'EV A A, DASHKO D V, et al. Synthesis of linear and cyclic compounds containing the 3,4-bis(furazan-3-yl) furoxan fragment [J]. Russian Chemical Bulletin, 2012, 61(5): 1024-1040.
- [24] WANG L L, ZHAI L J, SHE W Q, et al. Synthetic strategies toward nitrogen-rich energetic compounds via the reaction characteristics of cyanofurazan/furoxan [J]. Frontiers in Chemistry, 2022, 10: 871684.
- [25] 姚李娜, 王彩玲, 赵省向, 等. 重结晶对 DNTF 形貌和含铝炸药爆轰性能的影响[J]. 爆破器材, 2015, 44(6): 25-28, 33.
- YAO L N, WANG C L, ZHAO S S, et al. Influence of recrystallization on the morphology of DNTF detonation performances of aluminized explosives [J]. Explosive Materials, 2015, 44(6): 25-28, 33.

- [26] 王亲会. DNTF基熔铸炸药的性能研究[J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 57-59.
WANG Q H. Properties of DNTF-based melt-cast explosives [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2003, 26(3): 57-59.
- [27] FISCHER N, GAO L, KLAPÖTKE T M, et al. Energetic salts of 5,5'-bis(tetrazole-2-oxide) in a comparison to 5,5'-bis(tetrazole-1-oxide) derivatives [J]. Polyhedron, 2013, 51: 201-210.
- [28] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G, et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1*N*-oxide and its azo derivative: a key step in the development of new energetic materials [J]. Chemistry: A European Journal, 2013, 19(14): 4602-4613.
- [29] CHAND D, PARRISH D A, SHREEVE J M. Di(1*H*-tetrazol-5-yl)methanone oxime and 5,5'-(hydrazonomethylene)bis(1*H*-tetrazole) and their salts: a family of highly useful new tetrazoles and energetic materials [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(48): 15383-15389.
- [30] ZHAO G, HE C L, GAO H X, et al. Improving the density and properties of nitrogen-rich scaffolds by the introduction of a C—NO₂ group [J]. New Journal of Chemistry, 2018, 42(19): 16162-16166.
- [31] KLAPÖTKE T M. TKX-50: a highly promising secondary explosive [M]//TRACHE D, BENALIOUCHE F, MEKKI A. Materials research and applications: select papers from JCH8-2019. Springer, 2021: 1-91.
- [32] TSELINSKII I V, MEL'NIKOVA S F, ROMANOVA T V. Synthesis and reactivity of carbhydroximoyl azides: I. aliphatic and aromatic carbhydroximoyl azides and 5-substituted 1-hydroxytetrazoles based thereon [J]. Russian Journal of Organic Chemistry, 2001, 37(3): 430-436.
- [33] ZHAO G, HE C L, YIN P, et al. Efficient construction of energetic materials via nonmetallic catalytic carbon-carbon cleavage/oxime-release-coupling reactions [J]. Journal of the American Chemical Society, 2018, 140(10): 3560-3563.
- [34] KUMAR D, IMLER G H, PARRISH D A, et al. Aminoacetonitrile as precursor for nitrogen rich stable and insensitive asymmetric *N*-methylene-C linked tetrazole-based energetic compounds [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2017, 5(32): 16767-16775.
- [35] WANG B Z, ZHANG G F, HUO H, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of energetic compounds derived from 3-amino-4-(tetrazol-5-yl) furazan [J]. Chinese Journal of Chemistry, 2011, 29(5): 919-924.
- [36] 高莉, 杨红伟, 伍波, 等. 五种呋咱衍生物的新法合成[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 226-229.
GAO L, YANG H W, WU B, et al. New synthetic route of five furazan derivatives [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2013, 21(2): 226-229.
- [37] 翟连杰, 王伯周, 樊学忠, 等. 3,3'-二(四唑-5-基)-4,4'-偶氮氧化呋咱的合成及性能预估[J]. 火炸药学报, 2018, 41(1): 21-25.
ZHAI L J, WANG B Z, FAN X Z, et al. Synthesis and performance prediction of 3,3'-bis(5-tetrazole)-4,4'-azofuroxan [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2018, 41(1): 21-25.
- [38] LIANG L X, WANG K, BIAN C M, et al. 4-Nitro-3-(5-tetrazole) furoxan and its salts: synthesis, characterization, and energetic properties [J]. Chemistry: A European Journal, 2013, 19(44): 14902-14910.
- [39] XUE Q, BI F Q, ZHANG J L, et al. A family of energetic materials based on 1,2,4-oxadiazole and 1,2,5-oxadiazole backbones with low insensitivity and good detonation performance [J]. Frontiers in Chemistry, 2020, 7: 942.
- [40] CAO Y P, LIN X Y, YANG J, et al. Synthesis and performance study of methylene-bridged bis(nitramino-1,2,4-oxadiazole) and its energetic salts [J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43(14): 5441-5447.
- [41] TSYSHNEVSKY R, PAGORIA P, ZHANG M X, et al. Comprehensive end-to-end design of novel high energy density materials: I. synthesis and characterization of oxadiazole based heterocycles [J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2017, 121(43): 23853-23864.
- [42] TANG Y X, HE C L, MITCHELL L A, et al. Energetic compounds consisting of 1,2,5- and 1,3,4-oxadiazole rings [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2015, 3(46): 23143-23148.
- [43] QU Y Y, BABAILOV S P. Azo-linked high-nitrogen energetic materials [J]. Journal of Materials Chemistry A, 2018, 6(5): 1915-1940.
- [44] TÜRKER L. Azo-bridged triazoles: green energetic materials [J]. Defence Technology, 2016, 12(1): 1-15.
- [45] 范艳洁, 王伯周, 周彦水, 等. 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮呋咱(DCAF)合成及晶体结构[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 385-388.
FAN Y J, WANG B Z, ZHOU Y S, et al. Synthesis and crystal structure of 3,3'-dicyano-4,4'-azofurazan (DCAF) [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2009, 17(4): 385-388.
- [46] TANG Y X, HE C L, MITCHELL L A, et al. Potassium 4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate: a highly

- Initiators & Pyrotechnics, 2010(2): 18-20.
- [7] 杨振英, 梁国英, 陈静, 等. 低能爆炸箔点火器研究[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 419-422.
YANG Z Y, LIANG G Y, CHEN J, et al. Study on low energy exploding foil igniter [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(4): 419-422.
- [8] 章文义. 新型硼基点火药的研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2002.
- [9] 劳允亮, 盛涤伦. 火工药剂学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2011.
LAO Y L, SHENG D L. The science of initiating explosive and relative composition [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2011.
- [10] 王凯民. 火工品工程[M]. 北京: 国防工业出版社, 2014.
WANG K M. Engineering of initiators and pyrotechnics [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2014.
- [11] 项仕标. 激光点火原理与实践[M]. 郑州: 黄河水利出版社, 2004.
- [12] 王凯民, 温玉全. 军用工工品设计技术[M]. 北京: 国防工业出版社, 2006.
WANG K M, WEN Y Q. Design of initiators and pyrotechnics for weapon systems [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2006.
- [13] 毕文辉, 刘爽, 严楠. 密闭爆发器在做功火工品输出性能测试中的应用[J]. 计量与测试技术, 2008, 35(7): 1-3.
BI W H, LIU S, YAN N. Application of closed bomb in testing output performance for explosive actuated devices [J]. Metrology & Measurement Technique, 2008, 35(7): 1-3.
- energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive [J]. Angewandte Chemie, 2016, 128(18): 5655-5657.
- [47] 高耸松, 谢兴兵, 王元和. 多种绿色起爆药的合成方法研究进展[J]. 爆破器材, 2022, 51(2): 1-10.
GAO S S, XIE X B, WANG Y H. Research progress on the synthesis of various green primary explosives [J]. Explosive Materials, 2022, 51(2): 1-10.
- [48] QU Y Y, ZENG Q, WANG J, et al. Furazans with azo linkages; stable CHNO energetic materials with high densities, highly energetic performance, and low impact and friction sensitivities [J]. Chemistry: A European Journal, 2016, 22(35): 12527-12532.
- [49] LIM C H, KIM T K, KIM K H, et al. Synthesis and characterization of bisnitrofurazanofuroxan [J]. Bulletin of the Korean Chemical Society, 2010, 31(5): 1400-1402.
- [50] PAGORIA P, ZHANG M X, RACOVEANU A, et al. 3-(4-Amino-1, 2, 5-oxadiazol-3-yl)-4-(4-nitro-1, 2, 5-oxadiazol-3-yl)-1, 2, 5-oxadiazole [J]. Molbank, 2014, 2014(2): M824.
- [51] CHAVEZ D E, PARRISH D A, LEONARD P. The synthesis and characterization of a new furazan heterocyclic system [J]. Synlett, 2012, 23(14): 2126-2128.
- [52] 王伯周, 李辉, 李亚南, 等. 呋唑醚含能化合物研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(4): 385-390.
WANG B Z, LI H, LI Y N, et al. Review on energetic compounds based on furoxanyl ether [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2012, 20(4): 385-390.
- [53] YOUSSEF S. Recent trends in the chemistry of pyridine N-oxides [J]. Arkivoc, 2001(1): 242-268.
- [54] 范艳洁, 王伯周, 来蔚鹏, 等. 3,3'-二氰基二呋唑基醚(FOF-2)的合成、表征及量子化学研究[J]. 有机化学, 2009, 29(4): 614-620.
FAN Y J, WANG B Z, LAI W P, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3, 3'-dicyanodifurazanyl ether (FOF-2) [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2009, 29(4): 614-620.
- [55] WANG B Z, ZHAI L J, LIAN P, et al. A novel synthesis of 3, 3'-bis (fluorodinitromethyl) difurazanyl ether (FOF-13) [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(6): 884-886.
王伯周, 翟连杰, 廉鹏, 等. 3, 3'-二(氟偕二硝基)二呋唑基醚(FOF-13)新法合成[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 884-886.
- [56] 周彦水, 王伯周, 王锡杰, 等. 双呋唑并[3, 4-b: 3', 4'-f]氧化呋唑并[3'', 4''-d]氧杂环庚三烯的合成[J]. 含能材料, 2012, 20(1): 137-138.
- [57] 王锡杰, 陈松, 廉鹏, 等. 三呋唑并氧杂环庚三烯便捷新法合成及量子化学研究[J]. 高校化学工程学报, 2020, 34(3): 848-854.
WANG X J, CHEN S, LIAN P, et al. New facile synthesis and quantum chemistry studies of trifurazanooxacycloheptatriene [J]. Journal of Chemical Engineering of Chinese Universities, 2020, 34(3): 848-854.

(上接第 13 页)