

基于唑类离子的含能离子盐的研究进展

Research Progress in Azole-based Energetic Ionic Salts

王双洁,管 萍,胡小玲,田 甜

(西北工业大学 理学院 教育部空间应用物理与
化学重点实验室,西安 710129)

WANG Shuang-jie, GUAN Ping, HU Xiao-ling, TIAN Tian

(The Key Laboratory of Space Applied Physics and Chemistry

(Ministry of Education), School of Science, Northwestern

Polytechnical University, Xi'an 710129, China)

摘要:近年来唑类含能盐已成为新型含能材料的研究热点,以咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑以及四唑含能离子盐为代表的唑类含能盐的研究和应用发展迅猛。根据近五年来国内外在该领域的研究成果,综述了各类唑类含能盐的研究成果。唑类含能盐的研究重点将基于量化计算,使用简化的合成路线,合成出等效安全的新型含能离子盐。

关键词: 唑类含能盐;含能材料;生成焓;爆轰性能

doi: 10.11868/j.issn.1001-4381.2015.11.016

中图分类号: O62 **文献标识码:** A **文章编号:** 1001-4381(2015)11-0098-08

Abstract: Azole-based energetic salts have become one of the hot topics in the field of new energetic materials in recent years, especially concentrated in imidazole, 1,2,3-triazole, 1,2,4-triazole and tetrazole. In this paper, based on the research results at home and abroad in nearly five years, the research on various energetic ionic salts based on azoles was reviewed. In the future, the research emphasis of azole-based energetic salts will be based on the quantitative calculation, and use simple synthesis route to synthesize the new type of high efficiency and secure energetic ionic salts.

Key words: azole-based energetic salt; energetic material; enthalpy of formation; detonation performance

富氮化合物是近年来发展起来的一种新型含能材料,也称为富氮含能材料。从硝基甲苯(TNT)的发现到黑索金(RDX)、奥克托今(HMX)的应用,再到富氮化合物及其衍生物的研究,人们一直在努力寻求热稳定性好、高密度、高生成焓、高燃速等性能优异的化合物^[1-6]。

唑类含能离子盐是一类含氮量高的含能化合物。与传统含能化合物相比,因为其结构中含有大量的高能 N—N 和 C—N 键、大的环张力^[7],所以这类化合物的能量很高(一个 N—N 键的键能为 160 kJ/mol,一个 N=N 键的键能为 418 kJ/mol,一个 N≡N 键的键能为 954 kJ/mol)。同时,该类化合物元素组成上具有氮高氢低的特点,使其更容易达到氧平衡,燃烧产物多为绿色环保的氮气。

目前,唑类含能盐主要以咪唑、1,2,3-三唑、1,2,4-三唑以及四唑等化合物作为阴离子或阳离子,通过在唑环上引入不同的含氮或含氧基团如—CN, —N₃, —NO₂ 等,或搭配不同的高能阴、阳离子如胍、富氮基团取代的三唑或四唑等方法制备,具有结构可设计,性能可调节,种类丰富的特点,能够适应不同的

应用需求,应用范围也较广。近年,有关该领域的研究已不仅局限于新型含能盐的合成方法和结构表征^[8-13],而是向结构设计、性能优化、应用开发等研究方向发展。针对这一研究趋势,本文对近年国内外在该类含能离子盐方面的研究进行了整理、分析和归纳,以期为该领域的研究提供帮助。

1 国内基于唑类离子的含能离子盐研究进展

1.1 氨基取代的唑类含能离子盐

Agrawal^[14]通过研究大量唑类含能材料发现,唑环上的氨基可与环上的 N 原子或 C 原子相接形成 N—N 键或 C—N 键,进而提高含能盐的含氮量和生成焓,增强其对热、撞击和摩擦的耐受能力,是改善含能离子盐物化性能的最简单方法,目前国内研究较多。

Lin 等^[15]以 1,2,3-三唑为阳离子,通过在唑环上引入氨基及结合不同的含能阴离子设计合成了系列含能盐。氨基的引入是为了增加含能盐中热引发键数目以提高生成焓,阴离子则考虑了含能硝基数量的变化

和不同于硝基的其他含能基团如 5-硝基四唑。研究表明,阴离子为 5-硝基四唑的含能盐生成焓达 577 kJ/mol,热分解温度达 200℃,爆压爆速略低于 RDX,各性能较其他含能盐优良,这是由阴离子结构中 C—N, N—N 键数目较多引起的。

氨基取代唑类化合物还可作为多功能配体,与金属离子配合形成结构多样化且具有爆炸性能的含能盐。Wang 等^[16]以 Cd(II) 为中心离子,4-氨基-1,2,4-三唑作为主配体合成了两种配位含能盐 $[\text{Cd}(4\text{-ATZ})_2(\text{Ac})_2(\text{H}_2\text{O})]$ 和 $[\text{Cd}(4\text{-ATZ})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$ 。由于金属离子的配位,使得该类含能盐中含大量富氮和含氧基团,故含能盐氮含量高,易达到氧平衡,燃烧热和生成焓由此提高,经氧弹量热仪测量它们的燃烧热分别为 10.75, 11.35 MJ/kg, 经计算标准生成焓分别为 4687.6, 6000.5 kJ/mol。

黄海丰等^[2]首先成功合成了二苦胺(DPA)含能离子盐,它们均表现出较好的密度(1.71~1.78 g/cm³)和热稳定性($T_d = 185 \sim 285^\circ\text{C}$),经计算含能盐的爆压为 22.6~27.3 GPa,爆速为 7241~7865 m/s,均低于 TNT。随后,又以 DPA 为阴离子,1-甲基-3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑为阳离子合成了新型低毒含能离子盐^[17]。多氨基的引入使得含能盐氮含量和生成焓大幅提高,同时增加了分子内氢键数目,提高了热稳定性和密度,使得该含能盐爆轰性能优良。此外,该盐在空气中很稳定,且几乎不溶于水。可作为浇铸炸药使用。

由于 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)^[3]的爆轰性能和敏感度与 RDX 相近,因此,以它为阴离子的含能盐也值得研究。Wu 等^[18]以 3,4-二氨基-1,2,4-三唑(DATr)为阳离子,NTO 为阴离子合成了含能盐。NTO 是高能钝感催化剂,常用于推进剂中,可大幅度提高含能盐的比冲和燃速,降低压力指数。研究显示该含能盐在 236.7℃ 处快速分解发热,并产生大量气体,可作为军事气体发生剂。

1.2 硝基取代的唑类含能离子盐

在唑环中引入硝基是改善含能离子盐氧平衡和提高能量输出的有效方法。

咪唑即 1,3-二氮唑,是五元杂环芳香性有机化合物。虽然咪唑环上只含有两个 N 原子,氮含量少,其生成焓较三唑和四唑低,但环上含有三个碳原子,可通过引入含能基团提高其生成焓及爆轰性能。近期,Yin 等^[19]通过分子修饰,在咪唑分子中引入多个硝基,形成多种富氮含能化合物。与咪唑相比,含能基团硝基的引入显著提高了其氮含量和氧平衡,所获得的化合物热分解温度在 136~171℃ 之间,爆压(P)达 33.0~35.9 GPa,爆速(D)达 8513~8659 m/s。同时,

硝基是强吸电子,它的引入可增加咪唑环的酸性,使其易与富氮的碱性含能基团相互作用,制备出高能量高稳定性的含能盐。

Zhang 等^[20]合成了硝基取代三唑类化合物,如图 1 所示。通过比较发现,与连接甲基的化合物(图 1(a))相比,除撞击敏感度外,连接氨基的化合物(图 1(c))热分解温度、密度、生成焓、爆压和爆速均优于连接甲基的化合物,与 RDX 相当,说明氨基引入所致的氮含量提高,对这些性能产生了重要影响。研究还进一步发现,结构相似的、被氨基取代的 1,2,4-三唑化合物(图 1(c))的性能与 1,2,3-三唑化合物(图 1(b))相比,由于其分子结构中 N—N 数目的减少,热力学稳定性能及爆轰性能略有降低。

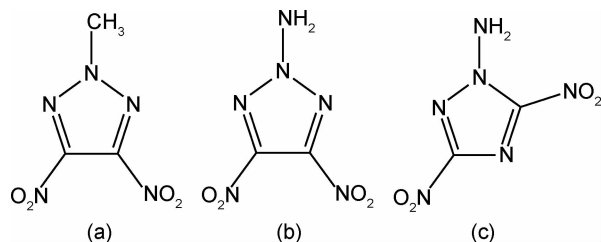


图 1 硝基取代唑类化合物^[20] (a)甲基类(1,2,3-三唑); (b)氨基类(1,2,3-三唑);(c)氨基类(1,2,4-三唑)

Fig. 1 Nitro-substituted azole compounds^[20] (a)methyl(1,2,3-triazole); (b)amino(1,2,3-triazole); (c)amino(1,2,4-triazole)

Xue 等^[21]报道了以 NTO 和 3,5-二硝基-1,2,4-三唑为阴离子的含能离子盐。该类离子盐的氮含量均高于 50%,生成焓达 406.2~497.8 kJ/mol,同时阳离子中的氨基增加了分子内氢键数目,提高了热稳定性($T_d > 200^\circ\text{C}$)和密度($D_m > 1.70 \text{ g/cm}^3$),使得该类含能盐的爆轰性能优良,爆速高于 8000 m/s,爆压为 24.8~26.5 GPa,可取代 TNT 作熔铸炸药的熔铸介质,既安全又环保。

1.3 双环唑类含能离子盐

目前,在单环唑类含能盐基础上发展的双环唑含能盐正成为一个热点。双环唑类含能盐比单环含能盐有更多的修饰位点,可更好地根据实际需要调节性能,如提高氮含量、降低敏感度等。

Friedrich 等^[5]将双氰氨钠盐与叠氮化钠在酸性条件下反应高产率的制备了联四唑胺 H_2BTA 。 H_2BTA 和 BTA^{2-} 的热稳定性、敏感度和能量均较好,可作为以高氯酸铵为基础的火箭推进剂的组分。Guo 等^[22]以 BTA^{2-} 为阴离子,高产率的合成了联氮四唑类含能盐。性能分析显示,所有的含能盐呈现出优良的物理性能,密度为 1.55~1.75 g/cm³,热分解温度为 169~189℃,爆速和爆压计算值分别为 7677~9487 m/s,

18.4~33.6 GPa, 其中, 以联氮四唑为阴离子, 胍或胍衍生物为阳离子合成了含能盐。它们具有较好的热稳定性和水解稳定性, 爆压高于 21.3 GPa, 爆速更是达 7860 m/s 以上, 与 HMX 和 RDX 相当, 可作为一种新型的高性能炸药使用。

Xia 等^[23]合成了含能化合物 1,2-双-(5-四唑)乙烷(H_2BTE)和 $[M(BTE)(H_2O)_5]_n$ ($M = Sr, Ba$) (图 2)。通过对它们的结构研究发现, 这两种化合物具有由分子间氢键连接形成的二维结构, 且两个四唑环之间可通过 $\pi-\pi$ 作用形成空间三维超分子结构, 这使得该两种化合物具有很好的化学稳定性和丰富的配位方式。此外, 它们对高氯酸铵的催化能力很强, 可作为火箭推进剂原料, 有望将其应用到含能离子盐的合成上。

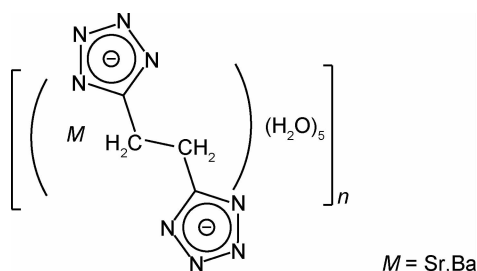


图 2 基于 1,2-双-(5-四唑)乙烷的含能化合物^[23]

Fig. 2 Based on 1,2-bis-(5-tetrazolyl) ethane energetic compound^[23]

1.4 其他唑类含能离子盐

Lin 等^[24]通过 5,5'-偶氮四唑分解得到 5-胍基四唑(HTZ), 含氮量高达 84%, 同时胍基易被质子化, 可作为一种理想的阳离子用于含能盐的合成。这些含能盐的分解温度均高于 180℃, 生成焓敏计算值分别为 516.3, 768.7, 572.5 kJ/mol, 与它们的氨基类似物相比, 胍基的引入不仅能增强含能盐的热稳定性, 提高生成焓, 而且还能增加含能盐的分子内和分子间氢键数目, 提高密度, 降低敏感度。经测定, 这三种含能盐密度为 1.711~1.846 g/cm³, 撞击敏感度为 4.3~40 J, 可作为初级炸药使用。

Tang 等^[25]通过 1,5-二氨基四唑和三硝基氯苯反应制备了 5-苦基氨基四唑(PAT)。该化合物分子结构中的硝基氧原子和氨基基团中的氢原子均参与含能盐分子内和分子间氢键键合, 整个分子以一个强大的氢键网络结构为主。它的分解温度为 183℃, 低于传统含能材料 TNT。依据 K-J 方程计算, 爆压和爆速分别为 26.43 GPa, 7770 m/s。值得一提的是 PAT 可通过去质子化、烷基化等方法转化为阳离子或阴离子, 与其他含能阴、阳离子制备含能盐, 且 PAT 对撞击(>60 J)和摩擦(>360 N)极不敏感, 在日常运输、储存、制

作等方面具有很好的安全性, 是目前极具应用潜力的一种不敏感含能材料。

2 国外基于唑类离子的含能离子盐研究进展

2.1 氨基取代的唑类含能离子盐

1,5-二氨基四唑(DAT)具有极高的含氮量(84%), 是极具潜力的含能材料^[8]。Parrish 等^[26]合成了以 DAT 为阳离子, 四唑、三唑及咪唑硝基取代衍生物为阴离子的含能盐。阴离子从四唑、三唑到咪唑, 五元环上氮原子数减少, 但环上硝基取代数目增加, 故整个分子结构中的 N—N, C—N 键数目基本不变, 含能盐的生成焓及爆轰性能差别较小, 但撞击敏感度相差很大。基于优化的分子结构, 对其进行自然键轨道分析(NBO)表明, 较强的 N—O 键可稳定含能离子盐的“触发点”, 因此含能盐依次属于极敏感型、敏感型和钝感型含能盐。

Nicholas 等^[27]报道了以 1,5-二氨基-4-甲基-四唑为阳离子, 二硝酰胺和叠氮基为阴离子的含能盐。这两种含能盐的分解温度均较高, 分别为 184℃ 和 251℃。相比于带有叠氮阴离子的含能盐, 以二硝酰胺为阴离子的含能盐具有较高的氧含量而获得更佳的氧平衡和爆轰性能。基于二硝酰胺阴离子的优良特性, 该系列唑类含能离子盐的研究正受到更多的关注^[28-30]。

2.2 硝基取代的唑类含能离子盐

唑环上硝基的引入, 除了改善含能盐的氧平衡和能量外, 也可提高含能盐的密度。Ghule^[31]制备了三硝基取代的咪唑-三唑同分异构体(图 3)。其结构中具有由 C—C 键相连的双唑环, 且环上有取代硝基, 所以它们的生成焓较咪唑明显提高, 可达 200 kJ/mol 左右。但三唑连接在咪唑环 C4 位置的含能化合物(图 3(b))较连接在 C5 位上的含能化合物(图 3(a))生成焓高, 这将为新型含能材料的设计提供有用信息。

Haiges 等^[32]以 5-三硝基-2H-四唑为阴离子, 铵、胍分别为阳离子合成了两种含能盐, 并主要测试了它们的爆炸温度和敏感度。结果显示, 铵盐(撞击敏感

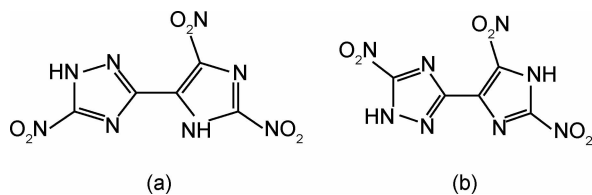


图 3 硝基取代咪唑-三唑衍生物^[31] (a)C5; (b)C4

Fig. 3 Nitro-substituted imidazole-triazole derivatives^[31] (a)C5; (b)C4

度为 4J, 摩擦敏感度为 20N) 的敏感度高于胍盐(撞击敏感度为 6J, 摩擦敏感度为 40N) 的感度, 且铵盐的爆炸温度较胍盐低。同时, 两者密度较高, 分别为 1.822 , 1.763g/cm^3 。文献中并未给出它们的爆轰性能。

Goebel 等^[33]以硝基四唑铵盐为起始原料, 首先合成 5-硝基四唑-2-氧化物, 然后以该氧化物为阴离子, 分别与与铵、胍、氨基胍为阳离子, 合成了系列含能离子盐。随着阳离子中氨基取代数目的增加, 含能盐的密度逐渐减小, 这是因为阳离子的体积增大导致分子间作用力减小, 密度逐渐减小。该系列含能盐的爆轰性能均较好, 从爆速来看, 以铵为阳离子的含能盐 ($D=9381\text{m/s}$) 达到了常用猛炸药(如 RDX) 的水平。此外, 阳离子中氧原子的引入增加了分子间作用力, 故它们的敏感度均较低。

2.3 硝基亚胺取代的唑类含能离子盐

对唑环上的取代氨基进行硝化, 可得到相应的硝基亚胺唑类化合物^[10], 该类化合物具有比硝基类似物更好的动力学和热力学稳定性, 是改善含能离子盐性能的有效手段。

Klapötke 等^[34]首次采用 1,3-二氨基-1,2,3-三唑硝酸盐和四氟硼酸硝鎓反应制备了 1,3-二-(硝基亚胺)-1,2,3-三唑阴离子, 如图 4 所示。由于该含能阴离子结构中存在共轭效应, 电荷在 9 个原子上交替分布, 体系能量降低, 热稳定性较好, 密度更是高达 1.922g/cm^3 , 由它所制备的含能盐具有很高的爆速和爆压。但该阴离子机械敏感性较高, 不利于在实际中的应用, 有待改进。

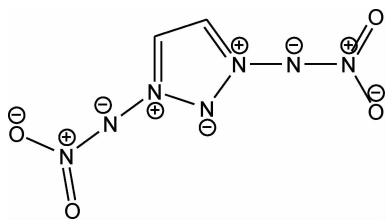


图 4 1,3-二-(硝基亚胺)-1,2,3-三唑阴离子^[34]

Fig. 4 1,3-(nitro-imino)-1,2,3-triazole anion^[34]

双[3-(5-硝基亚胺-1,2,4-三唑)]含能盐是一种高能低感的含能材料, 具有优良的热稳定性和爆轰性, 应用前景很好。Jean 等^[35]以去质子化的双[3-(5-硝基亚胺-1,2,4-三唑)](BNT)为阴离子, 氨基胍、1,2,4-三唑等富氮含能基团为阳离子, 合成了系列含能盐, 如图 5 所示。这些盐的阳离子和 BNT 之间存在较强的氢键, 密度较高, 并表现出高水解稳定性。随着阳离子上氨基含能基团数目的增多, 加之阴离子双三唑环的存在, 它们表现出很好的爆轰性能, 爆速均高于

8700m/s , 爆压在 $27\sim 28.3\text{GPa}$ 之间, 撞击敏感度较低, 属于高能量、低感度的含能盐, 在使用时更为安全, 可取代 TNT 作熔铸炸药的熔铸介质使用。

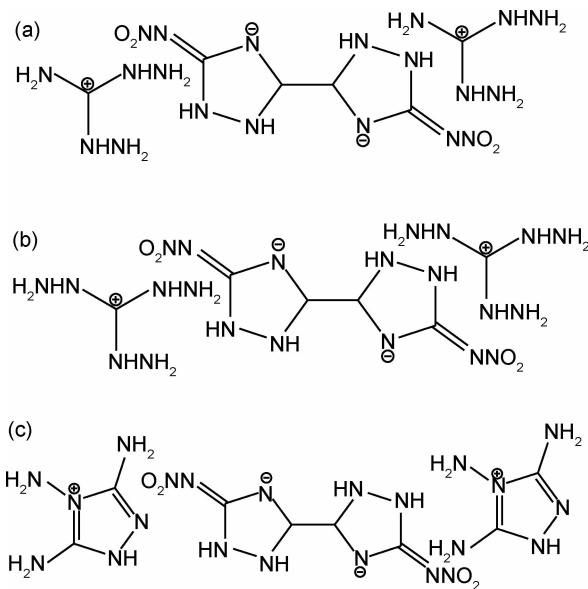


图 5 硝基亚胺取代三唑含能盐^[35] (a)二氨基胍 BNT; (b)三氨基胍 BNT; (c)1,2,4-三唑类 BNT

Fig. 5 Nitramino triazolium salts^[35] (a)diaminoguanidine BNT; (b)triaminoguanidine BNT; (c)1,2,4-triazolium BNT

Joo 等^[36,37]发现, 烷氧基 5-硝基亚胺四唑及烷氧基桥连的 5-硝基亚胺四唑含能离子盐的爆轰性能极好, 它们的爆压高达 30GPa , 爆速接近 9000m/s , 有的甚至高达 9478m/s , 但缺点是敏感性高, 其中由次乙基和次丙基相连的 5-硝基亚胺四唑含能盐的撞击感度相对较好, 分别为 10J 和 15J。随后, Joo 等^[38]又报道合成了 2-(5-硝基亚胺四唑-1-基)乙酸作为阴离子的含能盐。结果显示, 该类含能盐的密度较低 ($1.498\sim 1.665\text{g/cm}^3$), 热稳定性好 ($T_d=181\sim 255^\circ\text{C}$)。阴离子结构中的乙酸基, 一方面可提高氧含量, 改善爆轰性能; 另一方面可丰富分子内氢键网络结构, 使得含能盐的撞击敏感度降低 ($>40\text{J}$)。

2.4 叠氨基取代的唑类含能离子盐

叠氨基团具有多个 —N=N— 键, 生成焓比 —NO_2 , —NF_2 , —CN , —NH_2 高很多。因此, 在三唑环上引入叠氨基可提高唑类含能离子盐的物化性能。

Parrish 等^[39]以 3-叠氨基-N-硝基-1H-1,2,4-三唑-5-胺为阴离子, 合成了叠氮三唑含能盐, 如图 6 所示。它们的生成焓高达 $894.4, 857.3, 753.6\text{kJ/mol}$, 并随着阳离子中氮含量的降低而降低。其中氨基胍为阳离子的含能盐(图 6(a))密度较低 (1.45g/cm^3), 撞击敏感度低 ($>40\text{J}$), 属于钝感含能盐; 胍为阳离子的

含能盐(图 6(b))具有较高的密度和氧平衡,最佳的引爆性能($P=36.3\text{ GPa}$, $D=9326\text{ m/s}$);羟氨为阳离子的

含能盐(图 6(c))爆压优于 RDX,爆速与 HMX 相当,对撞击较敏感。

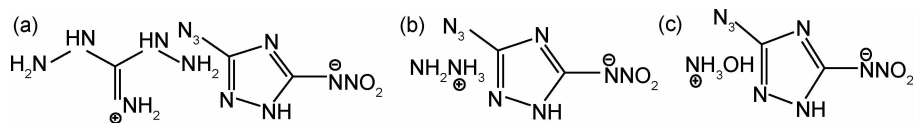


图 6 叠氮取代的 1,2,4-三唑含能盐^[39] (a)氨基胍类;(b)胍类;(c)羟氨类

Fig. 6 1,2,4-triazolium salts containing azide substituent^[39] (a)aminoguanidine;(b)hydrazine;(c)hydroxylamine

Swain 等^[40]以 1-(2-叠氮乙基)-4-氨基-1,2,4-三唑为阳离子,分别以高氯酸根和硝酸根为阴离子设计合成了含能盐。硝酸根是常见的含能基团,高氯酸根较其具有较高的氧含量,更易提高含能盐的氧平衡,使其在燃烧和爆炸过程中产生较高的能量。通过单晶 X 衍射实验发现高氯酸根离子和质子化的三唑环之间存在氢键作用,故密度和分解温度较硝酸根含能盐高,且其生成焓大幅提高,它的生成焓为 450.6 kJ/mol ,是以硝酸为阴离子的含能盐的近 6 倍。

叠氮四唑化合物因其极高的氮含量(88.3%)和爆炸速率($>9000\text{ m/s}$)而深受研究者们关注^[41-43]。Klapötke 等^[44]合成了系列叠氮四唑含能离子盐。由于叠氮基是吸热性基团,故该类含能盐的生成焓均较高。其中以 5-叠氮基四唑为阴离子的金属含能盐(K^+ , Rb^+ , Cs^+)敏感度极高,甚至在水溶液中也极易爆炸,它们均可作为起爆炸药使用。

2.5 双环唑类含能离子盐

随着对唑类含能盐研究的不断深入,在单环类唑化合物的基础上衍生出了双环化合物,更多的修饰位点可使人们根据需要设计和制备更多类型且性能优越的含能盐离子盐。例如,4,4'-偶氮双(1,2,4-三唑)及其含能盐^[12]是一类感度较低的含能材料,具有较好的热稳定性和爆轰性。5,5'-二硝基亚胺-3,3'-偶氮-1,2,4-三唑类含能离子盐^[13]的密度达 1.70 g/cm^3 左右,除胍盐外,其他含能盐的撞击感度大于 40 J ,除三氨基胍盐外,其他含能盐的摩擦感度大于 360 N 。它们的爆压为 $24.2\sim30.0\text{ GPa}$,爆速为 $8100\sim8800\text{ m/s}$ 。

Shreeve 等^[45]合成了一种以 5,5'-二(三硝甲基)-3,3'-偶氮-1H-1,2,4-三唑为阴离子,四嗪双胍盐为阳

离子的高密度双唑含能盐。其阴离子的高度对称性及阴阳离子间大量氢键的存在,该含能盐的密度和生成焓均很高($D_m=1.94\text{ g/cm}^3$, $\Delta_f H_m^\theta=1630.2\text{ kJ/mol}$),爆炸性能与 RDX 相似。

Dippold 等^[46]以 5-(1,2,4-三唑-C-基)四唑为阴离子,羟基铵、胍和三氨基胍等为阳离子合成了 3 种富氮双唑含能盐。唑环上羟基的存在导致含能盐的阴阳离子之间氢键键合机会增加,氢键数目增多,含能盐表现出低的分解温度,高的密度和生成焓。受高密度的影响,该类含能盐的爆轰性能较好,爆压在 $28.8\sim34.8\text{ GPa}$ 之间,爆速高于 8000 m/s ,有更高的能量输出,且撞击敏感度较低。

Joo 等^[37]在四唑含能盐的研究基础上,设计合成了以 1,1'-亚乙基双(氧)双(5-硝基亚胺-四唑)为阴离子的含能盐。由于分子中具有双四唑环,故在受热分解时放出的热量是单环四唑类似物的二倍之多,分解温度较高,敏感度较低,且分子结构中的氧亚乙基还可适度提高氧平衡和爆炸性能,与传统的含能材料相比表现出明显的优势。

2.6 其他唑类含能离子盐

Klapötke 等^[47]首次设计合成了以 4,5-二氰基-1,2,3-三唑为阴离子,氨基胍为阳离子的系列含能,如图 7 所示。氨基胍在结构上具有多个 N—N, N—H 键,氮含量高,碳氢含量低,且燃烧放气量大,是优良的含能基团。该基团的引入,有利于提高含能盐的生成焓和产气量。而且通过增加胍基阳离子上的氨基数目还可进一步提高含能盐的爆压、爆速等性能。由于该类含能盐中既不含金属又不含氧,仅含 C, H, N 元素,属于低火焰温度的含能材料^[48]。

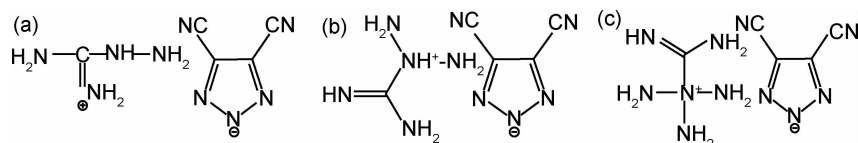


图 7 4,5-二氰基-1,2,3-三唑含能盐^[47] (a)氨基胍类;(b)二氨基胍类;(c)三氨基胍类

Fig. 7 4,5-dicyano-1,2,3-triazolium energetic salts^[47] (a)aminoguanidine;(b)diaminoguanidine;(c)triaminoguanidine

Haiges 等^[49]合成了二酸盐(3,5-二硝基-1H-1,2,4-三唑基)二氢硼阴离子,它们的碱金属盐含能性能较好,但对冲击很敏感。随后,又将这些阴离子与有机阳离子 NMe_4^+ , $(\text{Ph}_3\text{P})_2\text{N}^+$ 结合形成了两种含能盐。它们的热分解温度分别为 157, 178℃, 撞击和摩擦敏感度很低,分别为 36J, 360N 和 >100J, >360N。这类盐的应用正在研究中,有望成为新型环保高能材料和高氧载体。

3 展望

目前,含能离子盐的研究主要集中于对阴阳离子进行修饰,引入不同的取代基,然后将修饰后的阴阳离子结合形成新的含能盐。如前文所阐述的在唑环上引入氨基、硝氨基、叠氮基等,以提高氮含量和改善氧平衡。近几年,有关唑类含能离子盐的结构设计、物化性能和爆轰参数的优化及其应用已展开研究。今后,唑类化合物的研究重点一方面应建立起唑类含能阴阳离子的数据库,利用组合方式,通过量化计算筛选出特定性能的含能盐,同时对其构效关系做出系统研究,设计合成出综合性能更加优良的含能盐,在提高爆轰性能的同时降低敏感度。另一方面,使用价格低廉、毒性较小的原料,简化合成路线,开发高效安全的新合成路线以降低生产成本。随着研究工作的不断深入和计算机辅助技术的不断发展,以及结构和性能数据库的不断完善,将会开发出更多高能低感的含能离子盐,在火炸药、火箭推进剂等领域得到更广泛的应用。

参考文献

- [1] HUANG H, ZHOU Z, LIANG L, et al. Nitrogen-rich energetic dianionic salts of 3, 4-bis (1H-5-tetrazolyl) furoxan with excellent thermal stability [J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2012, 638(2): 392–400.
- [2] 黄海丰, 梁丽轩, 董学敏, 等. 二苦胺含能离子盐的合成及性能[J/OL]. 中国科技论文在线, [2011-4-16]. <http://www.paper.edu.cn/html/releasepaper/2011/04/253/>.
HUANG H F, LIANG L X, DONG X M, et al. Synthesis and properties of dipicrylamine-based energetic salt[J/OL]. Chinese Scientific Papers Online, [2011-4-16]. <http://www.paper.edu.cn/html/releasepaper/2011/04/253/>.
- [3] 黄新萍, 常佩, 王伯周, 等. 3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮脒基脒盐的合成与表征[J]. 含能材料, 2014, 22(2): 192–196.
HUANG X P, CHANG P, WANG B Z, et al. Synthesis and characterization of guanylurea salt of 3-nitro-1, 2, 4-triazol-5-one [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2014, 22(2): 192–196.
- [4] 刘晓建, 张慧娟, 林秋汉. 唑类含能离子化合物的合成研究进展

- [J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 6–10.
- LIU X J, ZHANG H J, LIN Q H. Progress of study on the synthesis of azole energetic ionic compounds[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2010, 33(1): 6–10.
- [5] FRIEDRICH M, GÁLVEZ-RUIZ J C, Klapötke T M, et al. BTA copper complexes[J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44(22): 8044–8052.
- [6] 李娜, 柴春鹏, 甘志勇. 含能离子化合物的分子设计与性能研究进展[J]. 含能材料, 2010, 18(4): 467–475.
LI N, CHAI C P, GAN Z Y. Review on molecular design and performance of energetic ionic compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2010, 18(4): 467–475.
- [7] 阳世清, 徐松林, 黄亨健, 等. 高氮化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526–537.
YANG S Q, XU S L, HUANG H J, et al. High nitrogen compounds and their energy materials[J]. Progress in Chemistry, 2008, 20(4): 526–537.
- [8] ZHANG J G, LI J Y, ZANG Y, et al. Synthesis and characterization of a novel energetic complex $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$ ($\text{DAT} = 1,5$ diamino-tetrazole) with high nitrogen content [J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2010, 636(6): 1147–1151.
- [9] 黄海丰, 孟子晖, 周智明. 含能盐和含能离子液体[J]. 化学进展, 2009, 21(1): 152–163.
HUANG H F, MENG Z H, ZHOU Z M. Energetic salts and energetic ionic liquids[J]. Progress in Chemistry, 2009, 21(1): 152–163.
- [10] ZARKO V E. Searching for ways to create energetic materials based on polynitrogen compounds (review) [J]. Combustion, Explosion and Shock Waves, 2010, 46(2): 121–131.
- [11] 甘志勇, 柴春鹏, 罗运军. 六烷基胍 NTO 含能盐的合成与表征[J]. 固体火箭技术, 2012, 34(6): 750–753.
GAN Z Y, CHAI C P, LUO Y J. Preparation and characterization of hexaalkylguanidinium NTO energetic salt[J]. Journal of Solid Rocket Technology, 2012, 34(6): 750–753.
- [12] QI C, LI S H, LI Y C, et al. A novel stable high-nitrogen energetic material: 4, 4'-azobis (1,2,4-triazole)[J]. Journal of Materials Chemistry, 2011, 21(9): 3221–3225.
- [13] DIPPOLO A, Klapötke T M, MARTIN F A. Synthesis and characterization of bis (triaminoguanidinium) 5, 5'-dinitrimino-3, 3'-azo-1H-1,2,4-triazolate—a novel insensitive energetic material[J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2011, 637(9): 1181–1193.
- [14] AGRAWAL J P. Recent trends in high-energy materials[J]. Prog Energy Combust, 1998, 24: 1–30.
- [15] LIN Q H, LI Y C, LI Y Y, et al. Energetic salts based on 1-amino-1, 2, 3-triazole and 3-methyl-1-amino-1, 2, 3-triazole[J]. Journal of Materials Chemistry, 2012, 22(2): 666–674.
- [16] WANG S W, YANG L, FENG J L, et al. Synthesis, crystal structure, thermal decomposition, and sensitive properties of two novel energetic cadmium (II) complexes based on 4-amino-1,2,4-triazole[J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine

- Chemie, 2011, 637(14–15): 2215–2222.
- [17] HUANG H F, ZHOU Z M, SONG J H, et al. Energetic salts based on dipicrylamine and its amino derivative[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(48): 13593–13602.
 - [18] WU J T, ZHANG J G, YIN X, et al. Synthesis, characterization, and thermal analysis of two energetic ionic salts based on 3, 4-diamino-1, 2, 4-triazole (DATr)[J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2013, 639(12–13): 2354–2358.
 - [19] YIN P, ZHANG Q, ZHANG J, et al. N-trinitroethylamino functionalization of nitro-imidazoles; a new strategy for high performance energetic materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(25): 7500–7510.
 - [20] ZHANG Y, PARRISH D A. Derivatives of 5-nitro-1,2,3-2H-triazole-high performance energetic materials[J]. Journal of Materials Chemistry A, 2013, 1(3): 585–593.
 - [21] XUE H, GAO H, TWAMLEY B, et al. Energetic salts of 3-nitro-1,2,4-triazole-5-one, 5-nitroaminotetrazole, and other nitro-substituted azoles[J]. Chemistry of Materials, 2007, 19(7): 1731–1739.
 - [22] GUO Y, TAO G H, ZENG Z, et al. Energetic salts based on monoanions of N, N-bis (1H-tetrazol-5-yl) amine and 5, 5'-bis (tetrazole)[J]. Chemistry-A European Journal, 2010, 16(12): 3753–3762.
 - [23] XIA Z, CHEN S, WEI Q, et al. Syntheses and characterization of energetic compounds constructed from alkaline earth metal cations (Sr and Ba) and 1, 2-bis (tetrazol-5-yl) ethane[J]. Journal of Solid State Chemistry, 2011, 184(7): 1777–1783.
 - [24] LIN Q H, LI Y C, QI C, et al. Nitrogen-rich salts based on 5-hydrazino-1H-tetrazole; a new family of high-density energetic materials[J]. J Mater Chem A, 2013, 1(23): 6776–6785.
 - [25] YANG Y X, YANG H W. A novel N-N bond cleavage in 1,5-diaminotetrazole; synthesis and characterization of 5-picrylamino-1,2,3,4-tetrazole (PAT)[J]. J Mater Chem A, 2014, 2(12), 4127–4131.
 - [26] PARRISH D A, TAO G H, GUO Y, et al. Energetic 1, 5-diamino-4H-tetrazolium nitro-substituted azolates[J]. Journal of Materials Chemistry, 2010, 20(15): 2999–3005.
 - [27] NICHOLAS P, ZACHARIAH M R. Decomposition of aminotetrazole based energetic materials under high heating rate conditions[J]. J Phys Chem A, 2012, 116: 1519–1526.
 - [28] PERREAULT N N, HALASZ A, THIBOUTOT S, et al. Joint photomicrobial process for the degradation of the insensitive munition N-guanylurea-dinitramide (FOX-12)[J]. Environmental Science & Technology, 2013, 47(10): 5193–5198.
 - [29] RAHM M, BRINCK T. Green Propellants Based On Dinitramide Salts; Mastering Stability And Chemical Compatibility Issues[M]//Green Energetic Materials, John Wiley & Sons, 2014. 179–204.
 - [30] ELDSÄTER C, MALMSTRÖM E. Binder Materials for Green Propellants[M]//Green Energetic Materials, John Wiley & Sons, 2014. 205–234.
 - [31] GHULE V D. Computational studies on energetic properties of trinitro-substituted imidazole-triazole and pyrazole-triazole derivatives[J]. The Journal of Physical Chemistry A, 2012, 116(37): 9391–9397.
 - [32] HAIGES R, CHRISTE K O. Energetic high-nitrogen compounds: 5-(trinitromethyl)-2H-tetrazole and -tetrazolates, preparation, characterization, and conversion into 5-(dinitromethyl) tetrazoles[J]. Inorg Chem, 2013, 52: 7249–7260.
 - [33] GOEBEL M, KARAGHIOSSOFF K, KLAPOETKE T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(48): 17216–17226.
 - [34] KLAPOETKE T M, PETERMAYER C, PIECEY D G, et al. 1, 3-bis(nitroimido)-1,2,3-triazolate anion, the N-nitroimide moiety, and the strategy of alternating positive and negative charges in the design of energetic materials[J]. J Am Chem Soc, 2012, 134: 20827–20836.
 - [35] JEAN'NE M S, WANG R, XU H, 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 Chemical Society, 2010, 132(34): 11904–11905.
 - [36] JOO Y H, SHREEVE J M. High-density energetic mono-or bis (oxy)-5-nitroiminotetrazoles[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2010, 49(40): 7320–7323.
 - [37] JOO Y H, SHREEVE J M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates[J]. Journal of the American Chemical Society, 2010, 132(42): 15081–15090.
 - [38] JOO Y H, GAO H X, PARRISH D A, et al. Energetic salts based on nitroiminotetrazole-containing acetic acid[J]. J Mater Chem, 2012, 22(13): 6123–6130.
 - [39] PARRISH D A, SHREEVE J M. 3-azido-N-nitro-1H-1,2,4-triazol-5-amine-based energetic salts[J]. Chemistry-A European Journal, 2011, 17(51): 14485–14492.
 - [40] SWAIN P K, SINGH H, TEWARI S P. Energetic ionic salts based on nitrogen-rich heterocycles: A prospective study[J]. Journal of Molecular Liquids, 2010, 151(2): 87–96.
 - [41] ZHANG J G, NIU X Q, ZHANG S, et al. Novel potential high-nitrogen-content energetic compound; Theoretical study of diazido-tetrazole[J]. Computational and Theoretical Chemistry, 2011, 964(1): 291–297.
 - [42] FISCHER D, KLAPOETKE T M, PIERCEY D G, et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1N-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.
 - [43] LIU Y, ZHANG L, WANG G, et al. First-principle studies on the pressure-induced structural changes in energetic ionic salt 3-azido-1,2,4-triazolium nitrate crystal[J]. The Journal of Physical Chemistry C, 2012, 116(30): 16144–16153.
 - [44] KLAPOETKE T M, KRUMM B, SCHERR M. The binary silver nitrogen anion [Ag(N₃)₂][J]. Journal of the American Chemical Society, 2008, 131(1): 72–74.

- [45] THOTTEMPUDI V, SHREEVE J M. Synthesis and promising properties of a new family of high-density energetic salts of 5-nitro-3-trinitromethyl-1H-1,2,4-triazole and 5,5'-bis (trinitromethyl)-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole[J]. Journal of the American Chemical Society, 2011, 133(49): 19982—19992.
- [46] DACHS M, DIPPOLD A A, GAAR J, et al. A comparative study on insensitive energetic derivatives of 5-(1,2,4-triazol-5-yl)-tetrazoles and their 1-hydroxy-tetrazole analogues [J]. Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie, 2013, 639(12—13): 2171—2180.
- [47] CRAWFORD M J, KARAGHIOSSOFF K, KLAPOETKE T M, et al. Synthesis and characterization of 4,5-dicyano-2H-1,2,3-triazole and its sodium, ammonium, and guanidinium salts [J]. Inorganic Chemistry, 2009, 48(4): 1731—1743.
- [48] THOTTEMPUDI V, FOROHR F, PARRISH D A, et al. Tris(triazolo) benzene and its derivatives: high-density energetic

materials[J]. Angewandte Chemie International Edition, 2012, 51(39): 9881—9885.

- [49] HAIGES R, JONES C B, CHRISTE K O. Energetic bis (3,5-dinitro-1H-1,2,4-triazolyl) dihydro-and dichloroborates and Bis (5-nitro-2H-tetrazolyl)-, bis (5-(trinitromethyl)-2H-tetrazolyl)-, and bis (5-(fluorodinitromethyl)-2H-tetrazolyl) dihydroborate[J]. Inorganic Chemistry, 2013, 52(9): 5551—5558.

收稿日期:2014-04-14;修订日期:2015-06-20

通讯作者:管萍(1968—),女,副教授,研究方向为功能材料,联系地址:陕西省西安市西北工业大学长安校区理学院应用化学系(710129), E-mail:guanping1113@nwpu.edu.cn