

文章编号:1006-9941(2023)05-0485-23

# 三唑类含能化合物研究进展

刘洋,陈亚红,苟瑞君,张树海

(中北大学环境与安全工程学院,山西太原 030051)

**摘要:** 三唑类含能化合物是近些年发展的一类新型含能化合物,具有高生成焓、高氮含量和高热稳定性的特点。本文从分子结构出发,综述了单三唑类、双三唑类、吡唑基三唑类、噁二唑基三唑类和四唑基三唑类等40余系列含能化合物的最新合成研究成果,对部分化合物性能进行了阐述。并结合三唑类含能化合物的性能特点,指出基于构效关系设计新型三唑化合物,平衡能量-安全间的矛盾关系,是发展高能钝感三唑含能化合物的有效策略;在此基础上,设计合成笼状三唑含能化合物是较具潜力的发展方向,并提出筛选综合性能优异的单三唑化合物开展应用研究。

**关键词:** 三唑;合成;含能材料;性能;进展

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022131

## 0 引言

随着科技进步与时代发展,现代战争对武器弹药与能源系统要求更高,包括高能量密度、低特征信号和环境友好等<sup>[1-2]</sup>。而三唑类含能化合物具有高标准生成焓、高密度、低感度和产物为氮气等优点成为各国研究热点<sup>[3-5]</sup>。

在富氮杂环骨架中,三唑环兼顾高热稳定性和高正生成焓,是构筑高能量密度材料(HEDMs)的有效结构单元<sup>[6-7]</sup>。从分子结构来看,三唑有2种同分异构体:1,2,3-三唑和1,2,4-三唑(Scheme 1)。尽管四唑(N%=79.98%)的氮含量更高,但三唑(N%=60.84%)更适合发展含能材料,因为它的氮链更短,有助于提高

热稳定性<sup>[8]</sup>;根据Hückel分子轨道理论<sup>[9]</sup>,三唑环的 $\pi$ 电子数符合 $[4n+2]$ 规则,化学稳定性较高。

目前,可在三唑环上引入不同的含能基团( $-\text{NO}_2$ 、 $-\text{NH}_2$ 、 $-\text{NHNO}_2$ 、 $-\text{N}_3$ 等),或者桥联2个三唑环,或者搭配其它唑环(噁二唑环、吡唑环、四唑环等),进行结构设计、性能调控,能极大丰富三唑环含能化合物种类,以满足不同的应用需求<sup>[10-16]</sup>。本文综述了国内外关于单环三唑类、双环三唑类、吡唑基三唑类、噁二唑基三唑类以及四唑基三唑类等40余系列含能化合物的最新研究成果,系统综述了这些化合物的合成路线,并对部分化合物的性能进行了阐述。通过与传统硝胺类炸药RDX和HMX的性能对比,发现三唑类含能化合物的具有高热稳定性、高密度、钝感等特性。期望通过三唑类含能化合物的合成方法综述,为未来设计和合成综合性能更为优异的单三唑类含能化合物提供参考。



**Scheme 1** The structures of 1,2,3- and 1,2,4-triazoles

收稿日期:2022-05-13;修回日期:2022-06-13

网络出版日期:2022-08-26

作者简介:刘洋(1994-),男,副教授,主要从事含能材料的设计与合成研究。e-mail:20210060@nuc.edu.cn

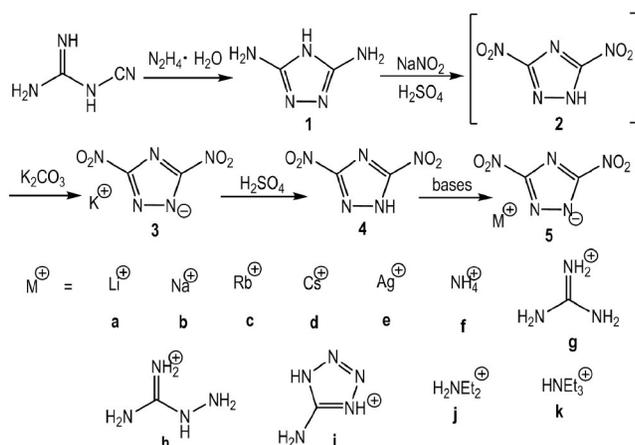
通信联系人:张树海(1969-),男,教授,主要从事炸药及其应用研究。e-mail:zsh93y@nuc.edu.cn

引用本文:刘洋,陈亚红,苟瑞君,等.三唑类含能化合物研究进展[J].含能材料,2023,31(5):485-507.

LIU Yang, CHEN Ya-hong, GOU Rui-jun, et al. Review on Energetic Compounds Based on Triazoles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2023, 31(5):485-507.

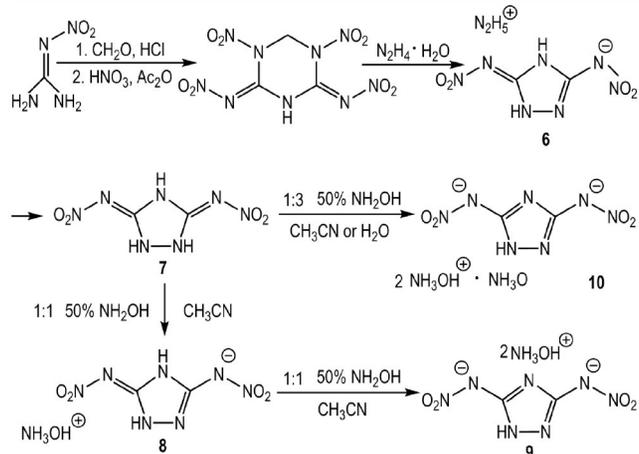
### 1.1 C-官能化

3,5-二氨基-1,2,4-三唑(1)是发展单三唑化合物的基础化合物。2015年, R. Haiges等<sup>[17-18]</sup>以2-氰基胍和水合肼为原料,在不分离和纯化中间体1的情况下,使用NaNO<sub>2</sub>和H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>氧化得到了3,5-二硝基-1,2,4-三唑(4),进一步通过酸碱中和反应制备了其金属盐和非金属盐(Scheme 2)。单晶测试结果显示4具有2种晶型,在密度方面有较大差异( $\rho_{4-1}$ : 1.920 g·cm<sup>-3</sup>,  $\rho_{4-2}$ : 1.850 g·cm<sup>-3</sup>)。金属盐均表现出较好的热稳定性,分解温度 $\geq 240$  °C。同时,锂盐、钠盐和钾盐的撞击感度 $>100$  J,摩擦感度 $>360$  N。此外,胍盐和氨基胍盐的撞击感度 $>100$  J,摩擦感度 $>360$  N。



**Scheme 2** Synthesis of 3,5-dinitro-1,2,4-triazole and its salts<sup>[17-18]</sup>

在三唑环上引入硝胺基同样可以发展含能离子盐。西安近代化学研究所周诚等<sup>[19]</sup>以硝基胍为原料,经两步反应得到了前体化合物,再与水合肼在30 °C反应30 min得到3,5-二硝胺基-1,2,4-三唑胍盐(6),得率为92.8%(Scheme 3)。在此基础上,汤永兴等<sup>[20]</sup>使用浓盐酸酸化6得到其中性化合物7,7与50%羟胺溶液(1:1)在乙腈中反应得到其羟胺盐8,进一步以同样

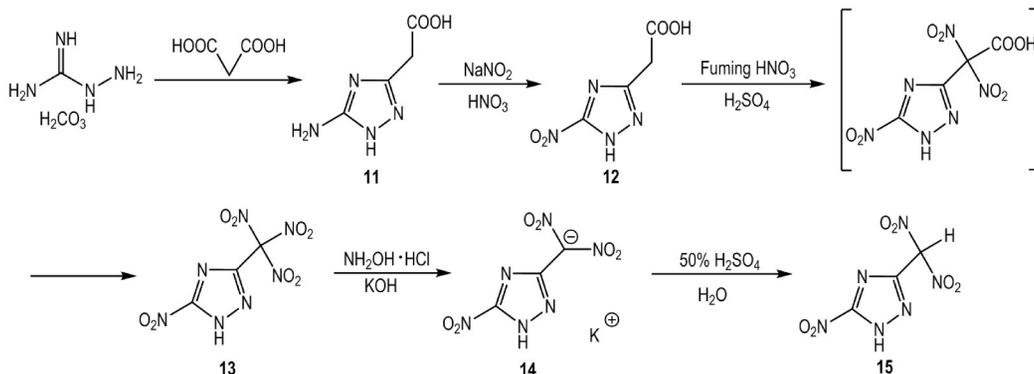


**Scheme 3** Derivatives of hydrazinium 3,5-dinitroamino-1,2,4-triazole<sup>[19-20]</sup>

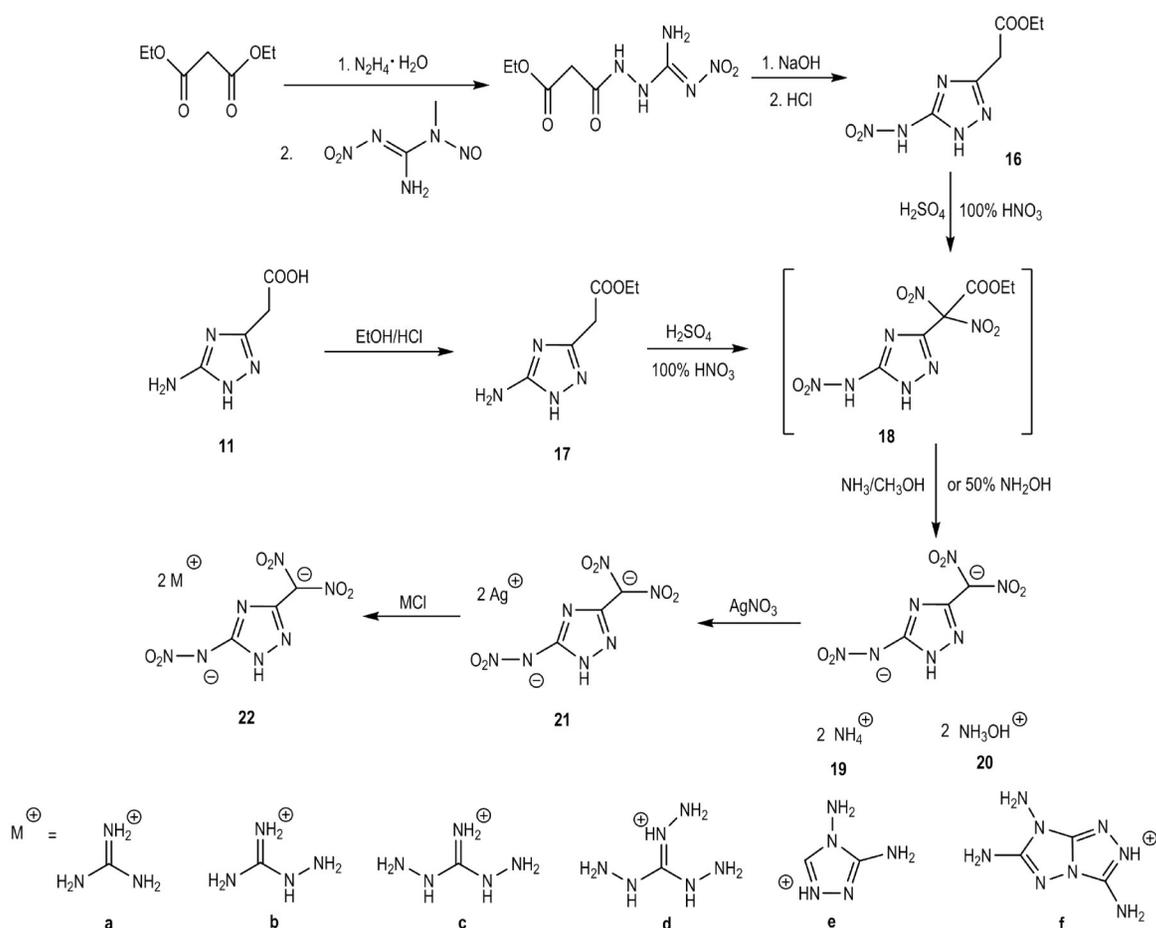
方法处理8得到其二羟胺盐9;有趣的是,当7与50%羟胺溶液以1:3反应时得到二羟胺盐与氧化胺的加合产物10。性能方面,化合物6的密度高达1.89 g·cm<sup>-3</sup>,爆速和爆压分别为9000 m·s<sup>-1</sup>和36 GPa。化合物8、9、10的密度均超过1.80 g·cm<sup>-3</sup>,爆速均超过9000 m·s<sup>-1</sup>,其中10的爆速最高,达到了9690 m·s<sup>-1</sup>,遗憾的是,它们的热稳定性较差,三者的热分解温度分别为145 °C, 147 °C和165 °C,此外,化合物8和9还非常敏感,撞击感度分别为3 J和4 J。

引入偕二硝基是提高化合物氧平衡的有效策略。Shreeve教授课题组<sup>[21]</sup>使用氨基胍碳酸盐与丙二酸反应得到11,再经氧化、硝化、成盐得到钾盐14,接着使用50% H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>酸化得到中性化合物15(Scheme 4)。化合物15的密度超过1.90 g·cm<sup>-3</sup>,爆速高达9229 m·s<sup>-1</sup>,可与HMX(9320 m·s<sup>-1</sup>)相媲美,但其热分解温度只有87 °C。

在上述工作基础上,汤永兴等<sup>[22]</sup>将硝基衍生为硝胺基,制备了一系列3-硝胺基-5-偕二硝基-1,2,4-三唑含能离子盐(Scheme 5)。其中,中间体18有2种合



**Scheme 4** Synthesis of dinitromethyl 1,2,4-triazole<sup>[21]</sup>



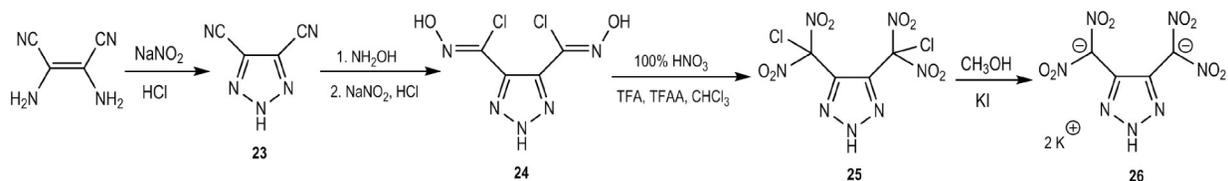
**Scheme 5** Synthesis of energetic salts based on 3-dinitromethyl-5-nitramino-1,2,4-triazolate<sup>[22]</sup>

成方法：一是硝化硝胺基化合物 **16**；二是硝化氨基化合物 **17**。通过离子交换反应，二铵盐 **19** 可与硝酸银反应得到二银盐 **21**，进一步通过与氯化物反应可得到一系列非金属含能离子盐。其中，化合物 **22f** 的综合性能最好，分解温度为 208 °C，略高于 RDX 的分解温度 (204 °C)，撞击感度 (*IS*: 25 J) 和摩擦感度 (*FS*: 360 N) 均优于 RDX (*IS*: 7.5 J, *FS*: 120 N)，爆速 (*D*: 8615 m·s<sup>-1</sup>) 也与 RDX (*D*: 8795 m·s<sup>-1</sup>) 相当<sup>[22]</sup>。

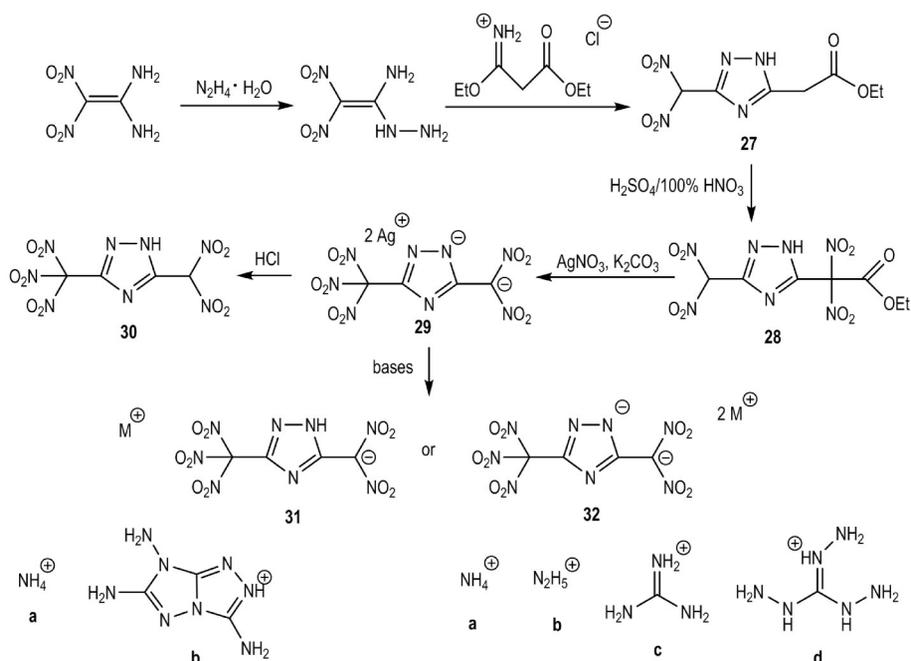
为了引入更多的偕二硝基，顾昊等<sup>[23]</sup>通过改进硝化体系制备了 4,5-二偕二硝基-1,2,3-三唑二钾盐 (Scheme 6)。以二氨基马来腈为原料，经两步反应制备了二偕氯肟化合物 **24**，以 100% HNO<sub>3</sub>/TFAA/TFA 体系

硝化 **24**，并与 KI 反应得到了 4,5-二偕二硝基-1,2,3-三唑二钾盐 **26**。化合物 **26** 的密度达到了 2.04 g·cm<sup>-3</sup>，爆速为 8715 m·s<sup>-1</sup>，远超叠氮化铅 (5877 m·s<sup>-1</sup>) 的爆速，与 RDX (8748 m·s<sup>-1</sup>) 相当<sup>[23]</sup>，撞击感度和摩擦感度分别为 1 J 和 60 N，是一种具有应用前景的绿色起爆药。

三硝基甲基可以进一步提高目标化合物的氧平衡。Shreeve 教授课题组<sup>[24]</sup>以 FOX-7 为原料，经三步反应得到了中间体 **28**。当 **28** 与 2 eq. K<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 反应时，羧基很容易被破坏。加入过量的 AgNO<sub>3</sub>，在室温下搅拌一小时，析出银盐 **29** 和银单质沉淀。使用浓盐酸酸化 **29** 得到中性化合物 **30**，而通过离子交换反应可以制备其一价或二价离子盐 (Scheme 7)。得益于多硝基，



**Scheme 6** Synthesis of dipotassium 4,5-bis(dinitromethyl)-1,2,3-triazolate and its potassium salt<sup>[23]</sup>



**Scheme 7** Synthesis of 5-(dinitromethyl)-3-(trinitromethyl)-1,2,4-triazole and its energetic salts<sup>[24]</sup>

这些化合物均表现出较高的爆轰性能。其中化合物 **30** 的密度最高,达到了  $1.97 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,其爆速( $9180 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )也最高,可与 HMX( $9320 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )媲美<sup>[24]</sup>。离子盐 **32d** 的热稳定性最好,热分解温度为  $236 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

### 1.2 C-、N-官能化

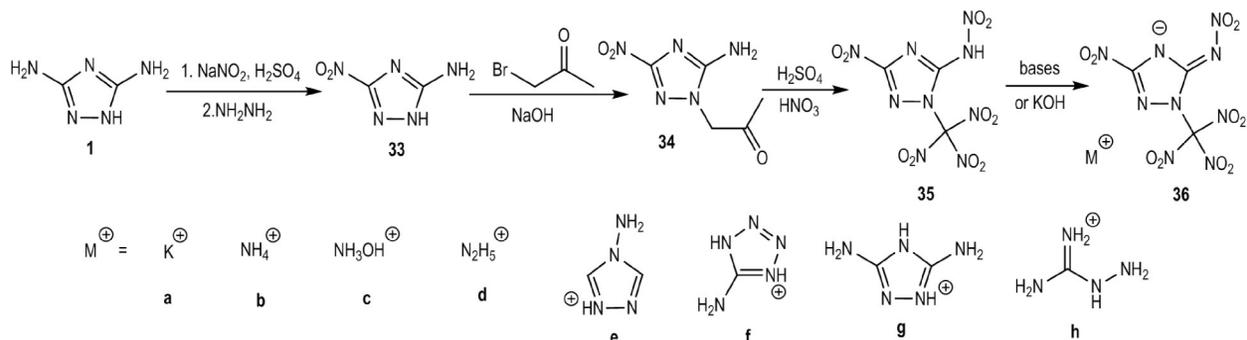
除了两个碳原子上引入官能团以外,还可以取代 N—H 中的活泼氢引入官能团。一般常用的方法是三唑化合物与卤丙酮反应生成丙酮基产物,进而硝化得到三硝基甲基化合物。

2017年,张庆华研究员和张嘉恒教授<sup>[25]</sup>通过此方法制备了一系列 3-硝基-5-硝胺基-1-三硝基甲基-1,2,4-三唑离子盐(Scheme 8),这些离子盐均表现出较高的爆速( $D$ :  $8739\sim 9154 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ),较高的机械感度( $IS$ :  $1\sim 4 \text{ J}$ ,  $FS$ :  $20\sim 32 \text{ N}$ ),是具有应用前景的绿色起爆药。

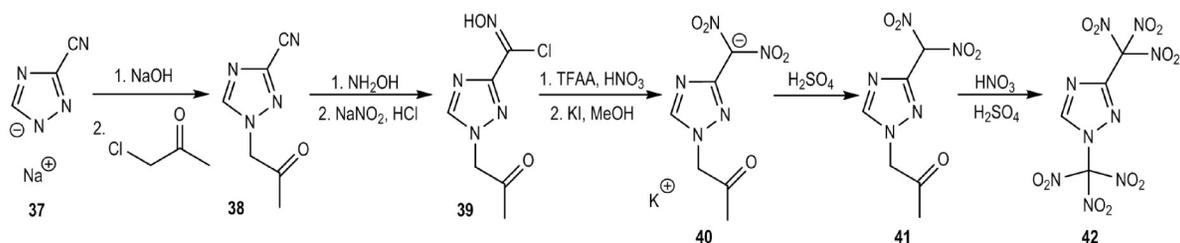
2019年,赵刚等在三唑环上引入了两个三硝基甲

基官能团(Scheme 9)<sup>[26]</sup>,进一步提高了氧含量,化合物 **42** 的密度高达  $1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,同时其爆速达到了  $8434 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,高于高氯酸铵(AP,  $6368 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )和二硝酰胺铵(ADN,  $7860 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )的爆速<sup>[26]</sup>,在固体火箭推进剂配方中作为高能氧化剂以替代 AP 和 ADN。

通过各种有机单元反应,研究人员在单三唑环上引入了多个硝基(图1)。在获得优异的能量性能的同时,也导致了较差的安全性。例如,化合物 **35** 的离子盐的爆速( $D$ :  $8739\sim 9154 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )较高,但机械感度和热稳定性较差,撞击感度  $1\sim 4 \text{ J}$ ,摩擦感度  $20\sim 32 \text{ N}$ ,热分解温度也均低于  $140 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[25]</sup>;化合物 **42** 的密度高达  $1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,但其撞击感度为  $4 \text{ J}$ ,热分解温度仅有  $157 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[26]</sup>。这可能是由于单三唑环无法较好地分散硝基电子云所导致的,因此可通过偶联三唑环或者其他氮杂环来解决此问题。



**Scheme 8** Synthesis of 3-nitro-5-(nitroimino)-1-(trinitromethyl)-1,2,4-triazolate-derived energetic salts<sup>[25]</sup>



Scheme 9 Synthesis of 1,3-bis(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazole<sup>[26]</sup>

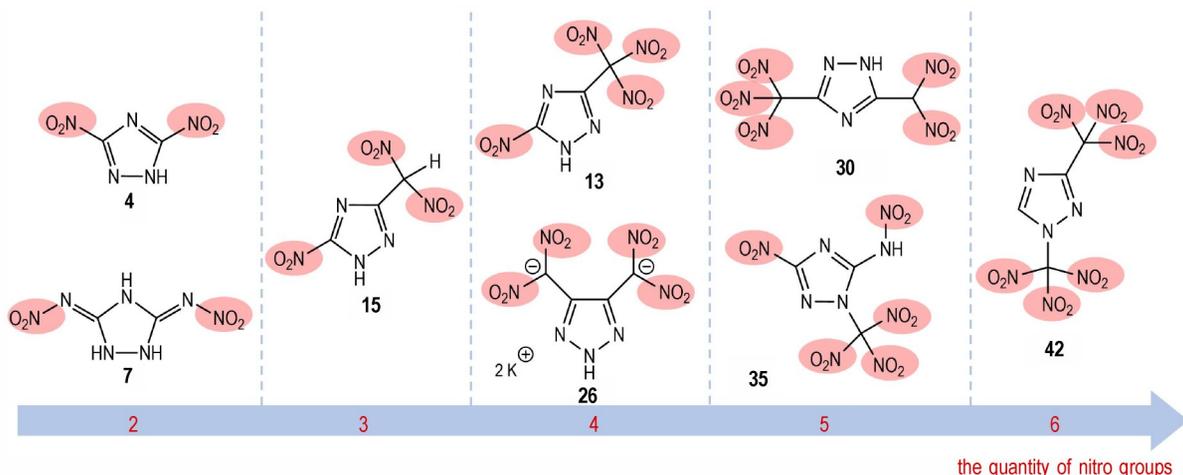


图1 单三唑化合物的硝基数量

Fig.1 Mono-triazole compounds bearing nitro groups

## 2 双三唑类含能化合物

三唑与三唑可以通过C—C、C—N、烷基、偶氮基等方式连接,进一步调控目标化合物的性能,丰富双三唑类含能化合物种类。

### 2.1 C—C联三唑化合物

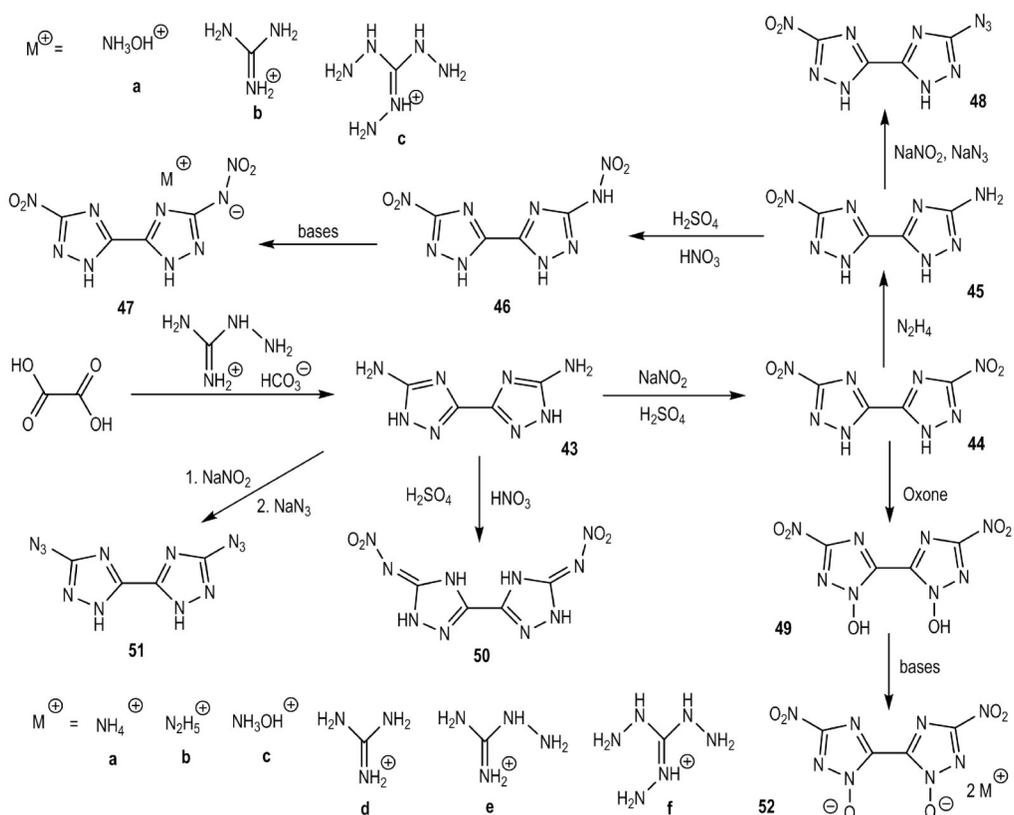
C—C连接是最基础的连接方式,Klapötke课题组对此进行了深入研究。5,5'-二氨基-3,3'-双-1,2,4-三唑(43)分子结构中有两个活性较高的氨基,可以发生多种官能化反应(Scheme 10)<sup>[8, 27-29]</sup>。使用NaNO<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>氧化可以得到5,5'-二硝基-3,3'-双-1,2,4-三唑(44),再使用Oxone进行氧化可以得到羟基化合物49,而化合物44与水合肼反应只会将其中一个硝基还原为氨基,此氨基可以进一步衍生为叠氮基和硝胺基。此外,化合物43中的两个氨基也可以衍生为叠氮基和硝胺基。这些化合物中,化合物49的密度最高,达到了1.92 g·cm<sup>-3</sup>,离子盐52c的爆速最高,达到了9087 m·s<sup>-1</sup>,优于RDX(8748 m·s<sup>-1</sup>)<sup>[28]</sup>。

为对比不同C-官能化策略对C-C联三唑的影响,Klapötke课题组还制备了5,5'-二偕二硝基-3,3'-双-1,2,4-三唑(54)(Scheme 11)<sup>[27]</sup>。得益于更多

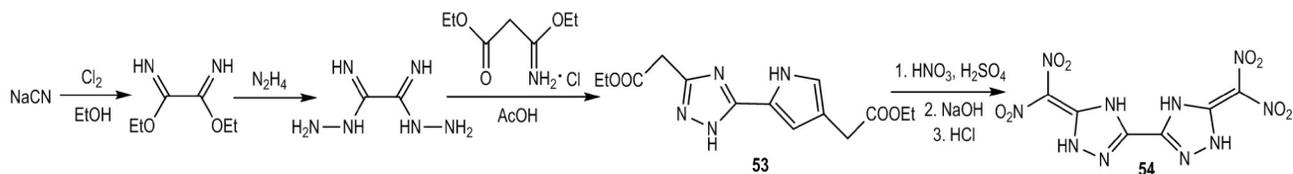
的硝基,化合物54的密度高达1.95 g·cm<sup>-3</sup>,爆速也达到了8499 m·s<sup>-1</sup>,均优于化合物44( $\rho$ : 1.90 g·cm<sup>-3</sup>,  $D$ :8413 m·s<sup>-1</sup>)和50( $\rho$ :1.80 g·cm<sup>-3</sup>,  $D$ :8355 m·s<sup>-1</sup>),验证了偕二硝基对构建高能量密度材料的积极作用。

尹平等<sup>[30]</sup>以化合物44为基础化合物,采用N-官能化策略,分别制备了N—NO<sub>2</sub>化合物55、N—NH<sub>2</sub>化合物57和N—NHNO<sub>2</sub>化合物58及其离子盐59a~f和60(Scheme 12)。研究发现,化合物55易吸湿且热稳定性差。化合物57的热稳定性最好,热分解温度为271℃。化合物58及其离子盐均表现出较好的爆轰性能,其中化合物58及其羟胺盐(59b)、肼盐(59c)、4,5-二氨基四唑盐(59d)的爆速均超过了9000 m·s<sup>-1</sup>,特别是59b的爆速高达9330 m·s<sup>-1</sup>,略高于HMX(9320 m·s<sup>-1</sup>)的爆速<sup>[30]</sup>。

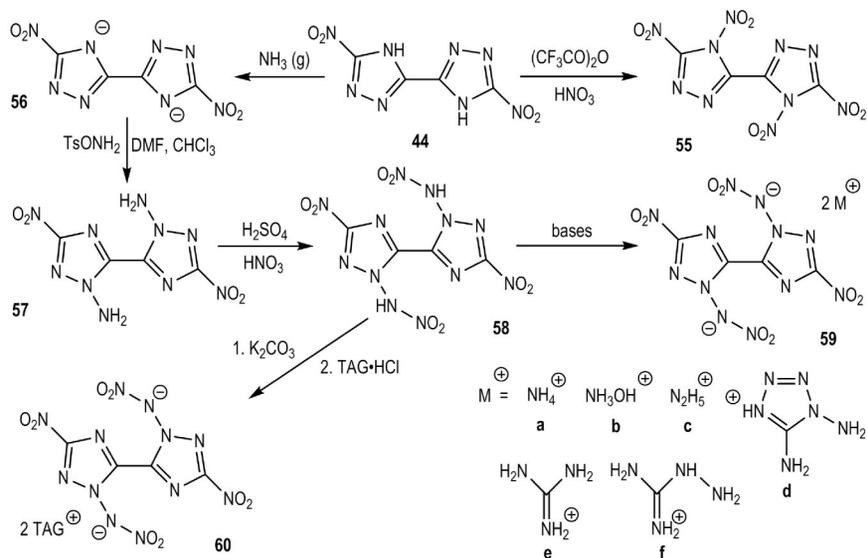
将氨基胍盐酸盐替换为二氨基胍盐酸盐与乙酸反应可以合成4,4',5,5'-四氨基-3,3'-双-1,2,4-三唑(61)<sup>[31]</sup>,其分解温度高达342℃。通过与富氧阴离子配对,可以发展一系列含能离子盐(Scheme 13)。这些离子盐均具备良好的热稳定性,尤其是62h的热分解温度达到了290℃。二硝酰胺盐(62a)的生成焓为301.5 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆速为9053 m·s<sup>-1</sup>,显著高于其它二硝酰胺盐,例如FOX-12的生成焓仅为-355.0 kJ·mol<sup>-1</sup>,爆



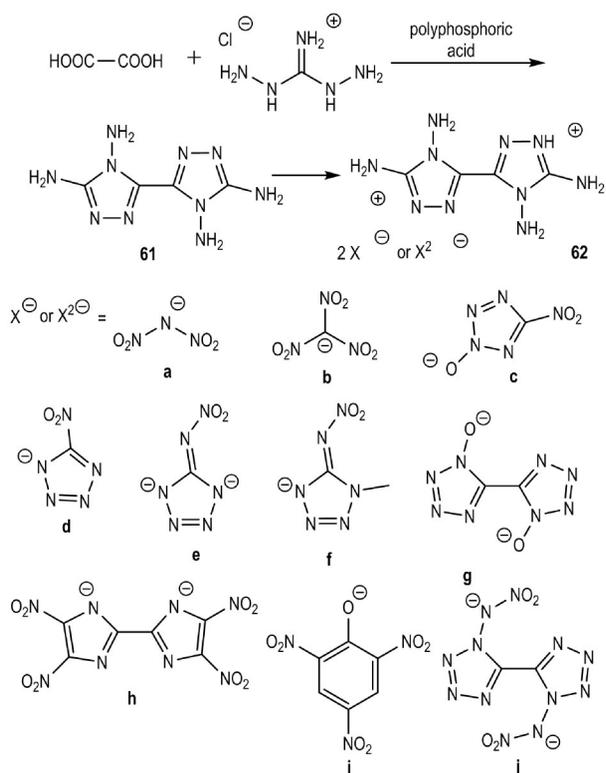
**Scheme 10** Derivatives of 5,5'-diamino-3,3'-bis-1,2,4-triazole<sup>[8, 27-29]</sup>



**Scheme 11** Synthesis of 3,3'-dinitromethyl-5,5'-bis-1,2,4-triazole<sup>[27]</sup>



**Scheme 12** Derivatives of 5,5'-dinitro-3,3'-bis-1,2,4-triazole<sup>[30]</sup>

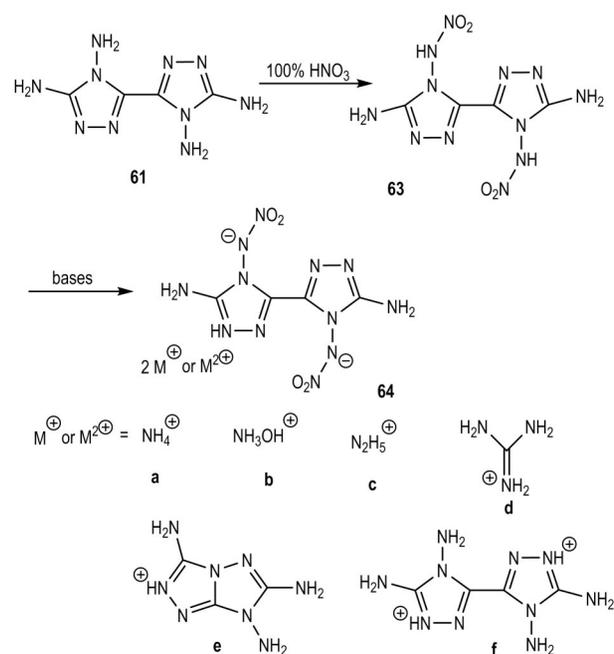


**Scheme 13** Synthesis of 4, 4', 5, 5'-tetraamino-3, 3'-bi-1, 2, 4-triazole and its salts<sup>[31]</sup>

速为  $8323 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。此外,测试结果表明 **62a** 在水介质中的毒性小于 RDX,与 TNT 的相容性也较好<sup>[31]</sup>。这些结果表明 **62a** 是一种具有应用前景的绿色含能材料。

为提高化合物 **61** 的氧平衡, Klapötke<sup>[32]</sup> 通过硝化反应引入了 2 个 N—NHNO<sub>2</sub> 基团,并制备了一系列离子盐(Scheme 14)。研究表明,在 C—NH<sub>2</sub> 邻位引入 N—NHNO<sub>2</sub> 可以有效提高密度,同时在氢键网络的作用下保持热稳定性。化合物 **63** 及其离子盐的爆速介于  $8883\sim 9497 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  之间,高于 RDX ( $8861 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 的爆速。羟胺盐 (**64b**) 的热分解温度 ( $T_d$ :  $210 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和爆轰性能 ( $D$ :  $9313 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p$ :  $34.0 \text{ GPa}$ ) 与 RDX ( $T_d$ :  $205 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $D$ :  $8861 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p$ :  $34.5 \text{ GPa}$ ) 相当,同时比 RDX 的毒性小,是最具潜力的 RDX 替代物<sup>[32]</sup>。

为进一步改善化合物 **61** 的氧平衡和爆轰性能,陆明教授课题组<sup>[33]</sup> 使用过量乙酸酐与其反应,使其四个氨基活化,进一步硝化得到四硝胺基化合物 **66**,并制备了二价离子盐和四价离子盐(Scheme 15)。研究表明,得益于丰富的硝胺基,共价化合物 **69** 的密度最高,达到了  $1.91 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。爆轰性能方面,化合物 **69** ( $9421 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 的爆速与 CL-20 ( $9445 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 相当<sup>[33]</sup>,而离子盐 **67c** ( $9446 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )、**68b** ( $9609 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 和 **68c**

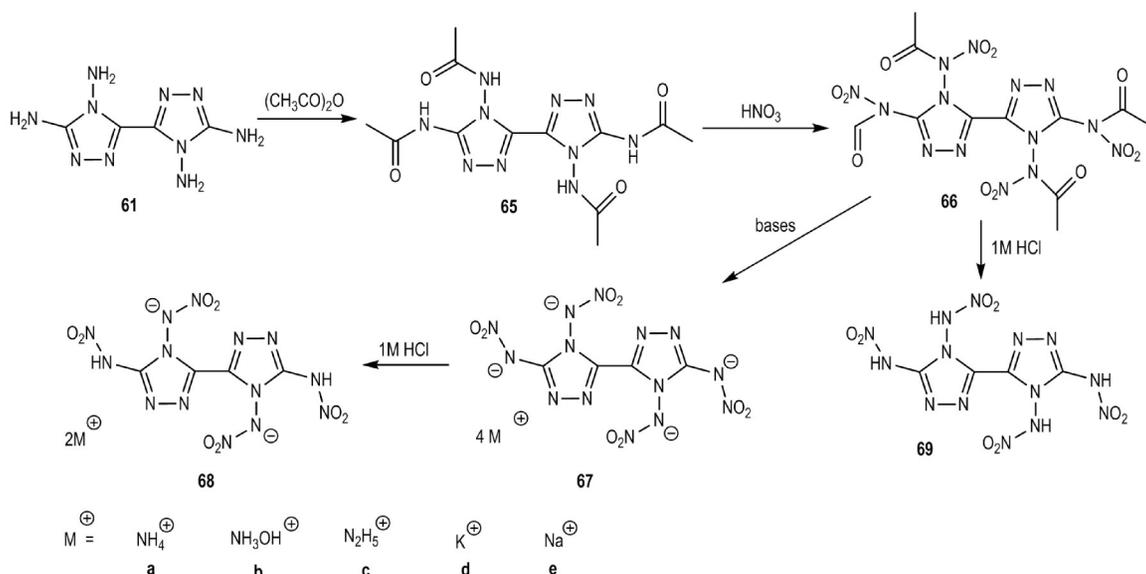


**Scheme 14** Synthesis of 5, 5'-diamino-4, 4'-dinitramino-3, 3'-bi-1, 2, 4-triazole and its salts<sup>[32]</sup>

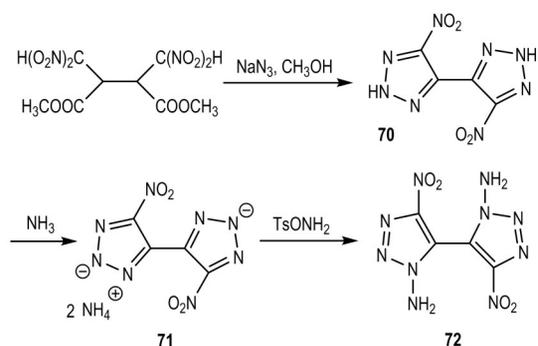
( $9597 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 的爆速均超过了 CL-20 的爆速。同时,由于大量氢键的存在,这些非金属离子盐表现出令人满意的热稳定性 ( $T_d$ :  $208\sim 244 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 和机械感度 ( $IS$ :  $9\sim 10 \text{ J}$ ,  $FS$ :  $80\sim 120 \text{ N}$ )。

与上述发展较为成熟的 C—C 连接双 1, 2, 4-三唑体系不同, C—C 桥联双 1, 2, 3-三唑发展较为缺乏。虽然早在 1992 年就有研究报道了 4, 4'-双(5-硝基-1, 2, 3-三唑)的合成<sup>[34]</sup>,但是直到 2015 年才报道了其含能衍生物的合成(Scheme 16)<sup>[35]</sup>。二铵盐 **71** 的密度为  $1.71 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $8336 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,而引入 N—NH<sub>2</sub> 之后,化合物 **72** 的密度达到了  $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,相应地爆速也提高到了  $8930 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,优于 RDX ( $8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[35]</sup>。因此,引入 N—NH<sub>2</sub> 是改善铵盐密度和爆轰性能的有效方法。

除了上述分子结构对称的双三唑体系外,研究人员还探索了非对称的双三唑含能化合物,酯基三唑与氨基胍盐反应是合成此类材料的常用方法。2018 年,许振等<sup>[36]</sup> 以化合物 **73** 为原料,与氨基胍硫酸盐反应制备了前体化合物 **74**,并分别硝化、氧化得到了硝胺基化合物 **75** 和硝基化合物 **76** 及其离子盐(Scheme 17)。这些材料的密度介于  $1.688\sim 1.883 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,热分解温度介于  $162.61\sim 263.32 \text{ }^\circ\text{C}$  之间。更重要的是,所有离子盐展现出良好的机械感度。最有应用前景的是二胍盐 **78c**,密度高达  $1.824 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速高达  $9341 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,同时具有令人满意的感度 ( $IS$ :  $28 \text{ J}$ ,  $FS$ :  $300 \text{ N}$ )。

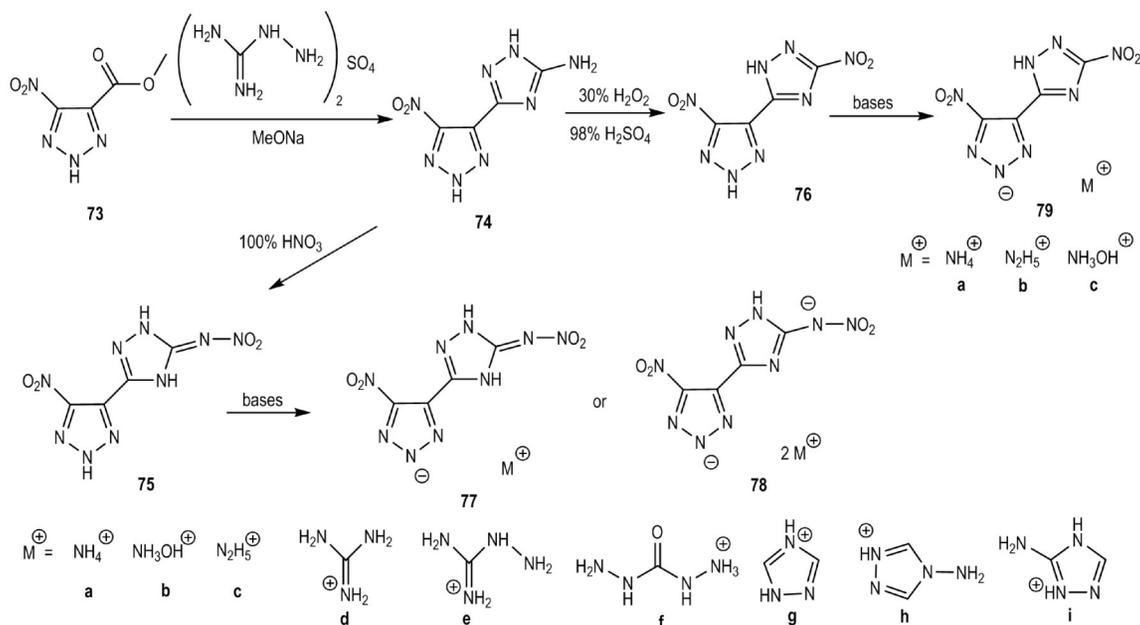


**Scheme 15** Synthesis of tetranitroamino-substituted bis-1,2,4-triazole and its salts<sup>[33]</sup>

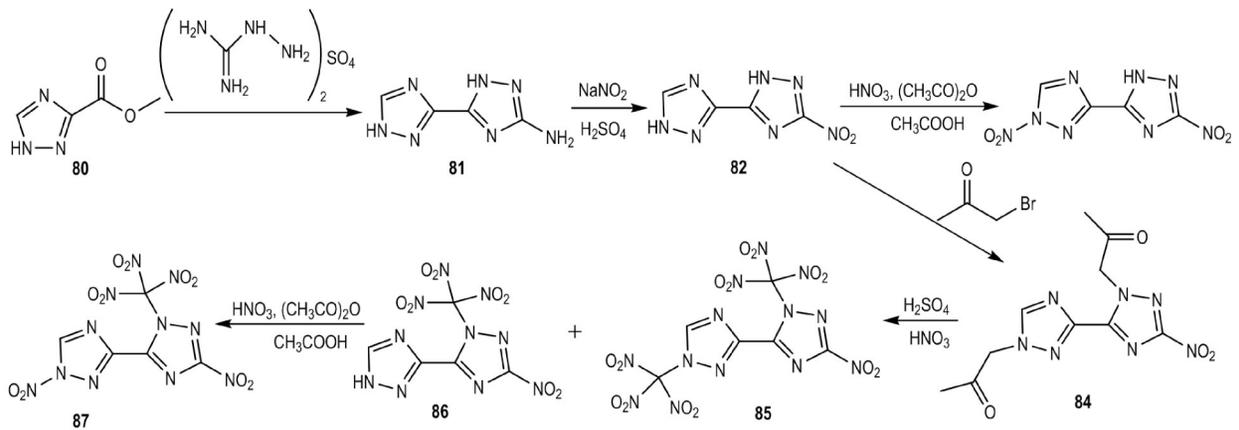


**Scheme 16** N-amino compound based on 3,3'-dinitro-5,5'-bi-1,2,4-triazole<sup>[34-35]</sup>

2020年, 颜廷鸥等<sup>[37]</sup>报道了化合物 **81** 及其含能衍生物的合成 (Scheme 18)。通过氧化、硝化反应引入了 C—NO<sub>2</sub> 和 N—NO<sub>2</sub>, 从而合成了化合物 **83**; 而通过与溴丙酮反应, 然后硝化, 得到了一系列三硝基甲基化合物 **85**、**86** 和 **87**。相比于已报道的对称 1,2,4-三唑化合物 **44**, 化合物 **83** 有更低的感度 ( $IS: 22 \text{ J}$ ,  $FS > 360 \text{ N}$ ) 和更高的爆轰性能 ( $D: 8656 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p: 31.3 \text{ GPa}$ )。化合物 **87** 展现出高爆轰性能 ( $D: 9254 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p: 37.7 \text{ GPa}$ ) 和可接受的机械感度 ( $IS: 11 \text{ J}$ ,  $FS: 250 \text{ N}$ ), 均优于 HMX ( $9193 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[37]</sup>。此外, 化合物 **85** 有两个三硝基甲基官能团, 表现出高密度 ( $1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ),



**Scheme 17** Derivatives of 4-nitro-5-(5-amino-1,2,4-triazol-3-yl)-2H-1,2,3-triazolate<sup>[36]</sup>



**Scheme 18** Unsymmetrical functionalization of bis-1,2,4-triazoles<sup>[37]</sup>

正氧平衡(+25.1%),同时爆轰性能( $D$ : 9107  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p$ : 36.2 GPa)较高,因此其可作为高能氧化剂应用于固体火箭推进剂。这些结果表明,多种官能团的引入和非对称官能化策略可以有效调节化合物性质,从而发展高性能含能材料。

大部分C—C联三唑化合物在分子结构上表现出对称性,如化合物**44**、**49**、**50**和**51**等,但也可以通过组装1,2,3-三唑和1,2,4-三唑或者进行不对称官能化制备非对称联三唑化合物,从而达到调控性能的目的。

## 2.2 C—N联三唑化合物

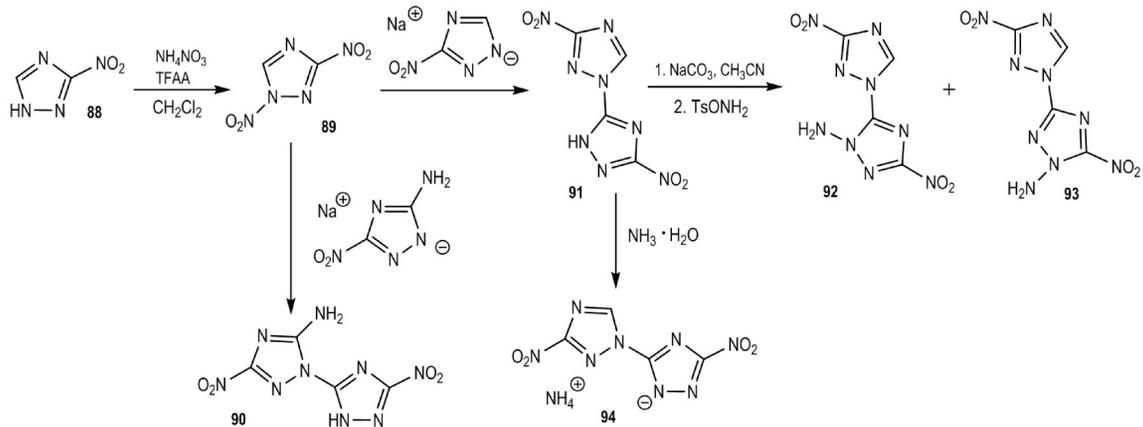
与上述丰富的C—C联三唑化合物不同,C—N联三唑化合物的研究较为缺乏。2016年,汤永兴等<sup>[38]</sup>以3-硝基-1,2,4-三唑为原料,与 $\text{NH}_4\text{NO}_3$ 、三氟乙酸酐在二氯甲烷中反应得到了1,3-二硝基-1,2,4-三唑**89**,接着与不同的三唑钠盐反应分别得到了化合物**90**和**91**(Scheme 19)。使用 $\text{TsONH}_2$ 与化合物**91**反应,得到了N— $\text{NH}_2$ 化合物的同分异构体。这些化合物具有较低的感受度,尤其是化合物**93**,爆速达到了8630  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,同时撞击感受度为25 J,摩擦感受度为240 N,

具有成为高能含氮材料的潜能。

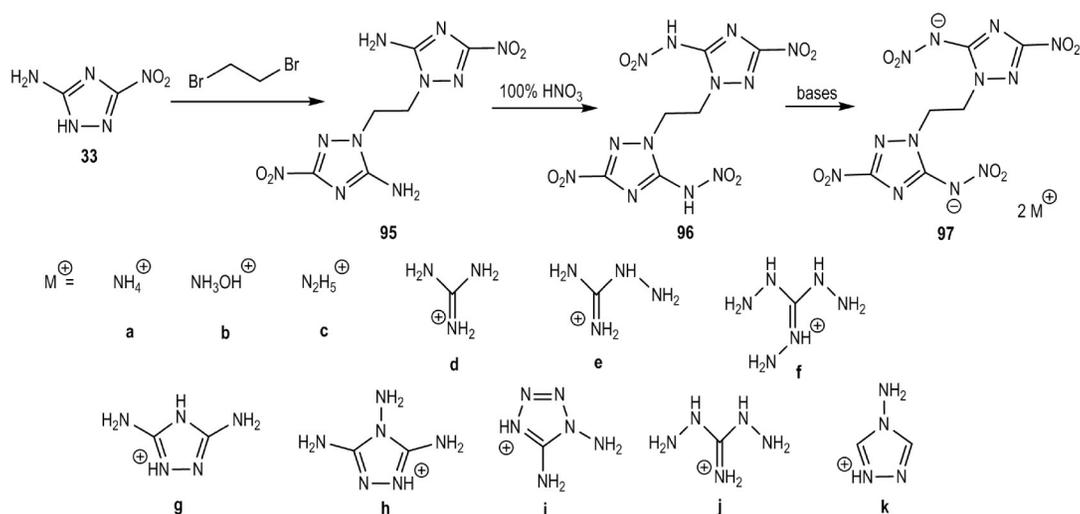
## 2.3 N-烷基桥联双三唑化合物

大量的含能基团的引入会导致含能材料的敏感化,而N-烷基有助于降低材料的感度。2014年,Shreeve教授课题组<sup>[39]</sup>使用溴化四乙基铵作为相转移催化剂,KOH作为碱,二溴乙烷与3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑反应生成N-亚乙烷基化合物,进一步硝化、成盐制备了一系列含能离子盐(Scheme 20)。其中大部分离子盐表现出良好的爆轰性能和低机械感度。例如,二羟胺盐**97b**的密度高达1.83  $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速达到了8966  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,可与RDX(8977  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[39]</sup>媲美,同时其撞击感度和摩擦感度分别为10 J和360 N。

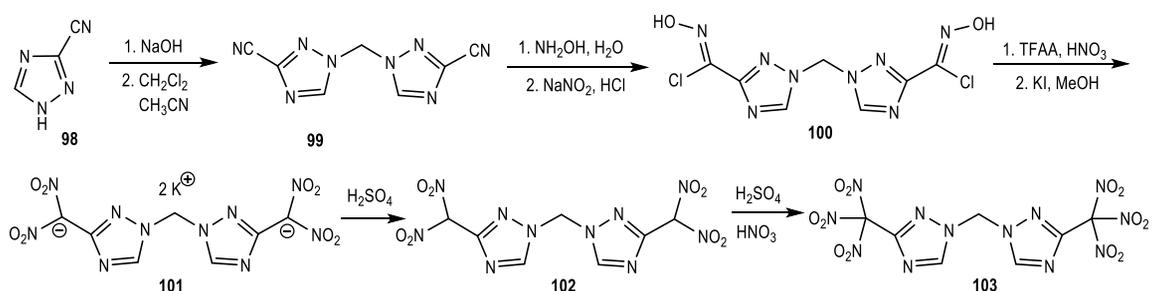
在此工作基础上,该课题组又报道了N-亚甲基联三唑化合物(**103**)的合成(Scheme 21)<sup>[26]</sup>。3-氨基-1,2,4-三唑与二氯甲烷反应得到了化合物**99**,氨基进一步衍生为偕氯脒官能团,通过两步硝化为三硝基甲基。化合物**103**的爆速和爆压分别为8568  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和31.4 GPa,高于AP( $D$ : 6368  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p$ : 15.8 GPa)和( $D$ : 7860  $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p$ : 23.6 GPa)的爆速和爆压<sup>[26]</sup>。同



**Scheme 19** Derivatives of C-N bonded bis-1,2,4-triazoles<sup>[38]</sup>



Scheme 20 Synthesis of bis(nitroamino-1,2,4-triazolates) and its salts<sup>[39]</sup>



Scheme 21 Synthesis of bis(3-(trinitromethyl)-1H-1,2,4-triazol-1-yl)methane<sup>[26]</sup>

时,化合物 **103** 的氧含量达到了 43%。

引入烷基的主要方法是三唑环上的 NH 与卤代烷烃发生反应,从而使烷基连接 2 个三唑环,是制备分子结构对称的双三唑化合物的有效策略。

#### 2.4 偶氮基双三唑化合物

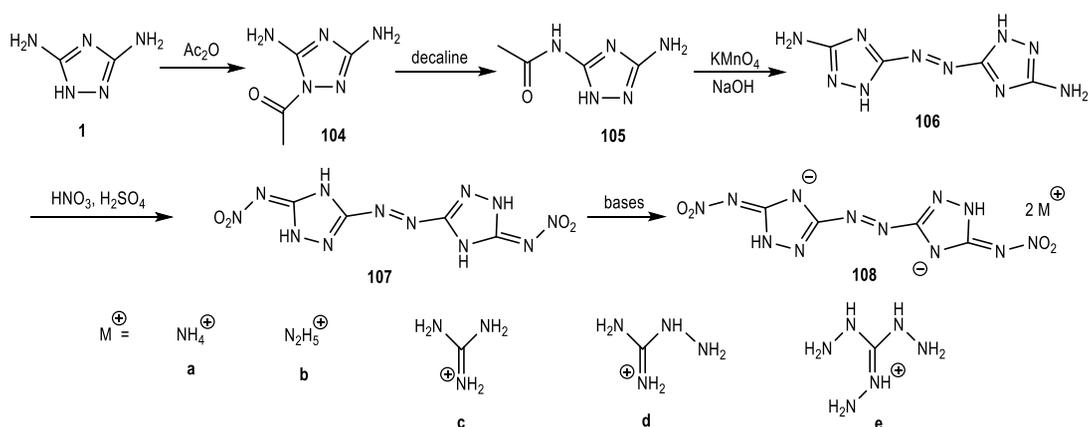
在三唑化合物中引入偶氮基具有以下优点:(1)可以提高目标化合物生成焓;(2)可以提高热稳定性,降低化合物感度;(3)可以提高化合物密度。偶氮三唑的偶氮基团一般可由氧化三唑上的氨基获得。

氨基三唑是发展偶氮基双三唑的基础材料。Klapötke 等<sup>[40]</sup>以化合物 **1** 为原料,经两步反应合成了化合物 **105**,接着使用  $\text{KMnO}_4/\text{NaOH}$  体系氧化三唑上的氨基得到化合物 **106**,再经硝化、成盐制备了一系列含能离子盐(Scheme 22)。化合物 **107** 表现出较高的感度,撞击感度、摩擦感度和电火花感度分别为 2 J, 20 N, 0.1 J。而其离子盐却表现出较好的热稳定性和较低的感度,例如,化合物 **108e** 的热分解温度达到了 219 °C,高于 RDX(204 °C)的热分解温度,计算结果表明爆速为  $8596 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,略低于 RDX( $8748 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )的爆速<sup>[40]</sup>。生成焓方面,与化合物 **50**( $405 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )相比,

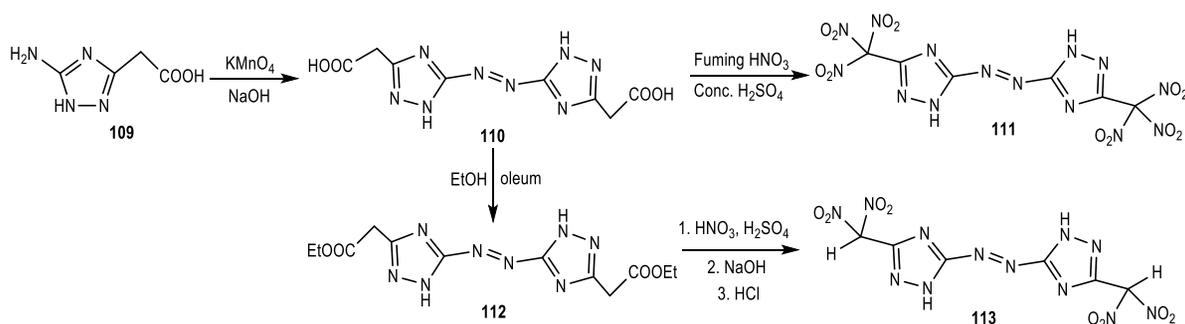
化合物 **107** 的生成焓提高到了  $648 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,表明了引入偶氮基在提高生成焓方面的积极作用。

为进一步提高偶氮基双三唑的氧平衡,Klapötke 课题组和 Shreeve 课题组都对其进行了研究(Scheme 23)。Klapötke 等<sup>[41]</sup>将化合物 **110** 衍生为乙酯基化合物 **112**,接着将其硝化为偕二硝基甲基化合物 **113**;而 Shreeve 等<sup>[21]</sup>则是直接使用发烟硝酸和浓硫酸将化合物 **110** 硝化为三硝基甲基化合物 **111**。化合物 **113** 的热分解温度仅为 80 °C,密度达到了  $1.798 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $8433 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,撞击感度为 4 J,而化合物 **111** 的热分解温度达到了 150 °C,受益于更多的硝基,其密度达到了  $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为  $8964 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,但其撞击感度仅有 1.5 J。

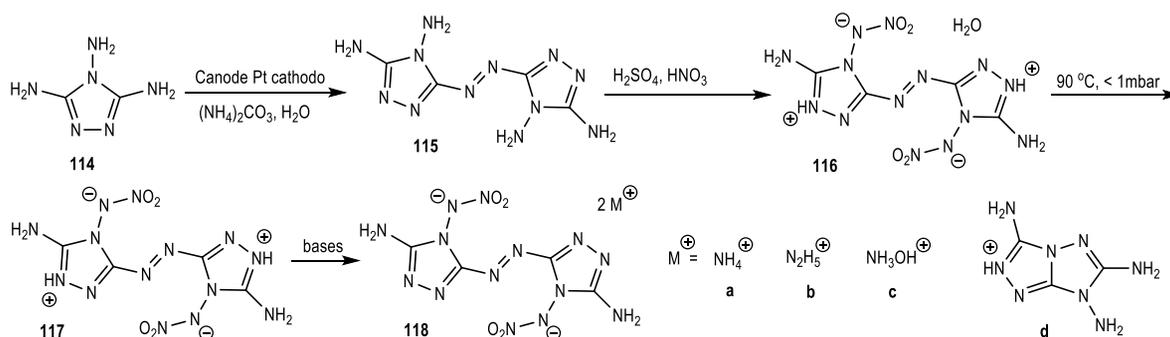
2020 年,Piercey 等<sup>[42]</sup>通过电化学方法以 3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑为原料合成了 4,4',5,5'-四氨基-3,3'-偶氮-双-1,2,4-三唑(**115**)。在此基础上,该课题组又使用混酸体系硝化化合物 **115** 得到了化合物 **116**,并制备了一系列离子盐(Scheme 24)<sup>[43]</sup>。这些离子盐都表现出优异的爆轰性能,尤其是化合物 **118b**,其爆速高达  $9664 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,高于 RDX( $8801 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )



Scheme 22 Synthesis of 5,5'-amino-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole and its salts<sup>[40]</sup>



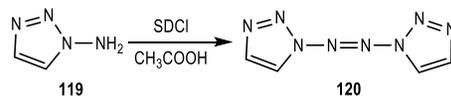
Scheme 23 Synthesis of polynitro-substituted azo-1,2,4-triazoles<sup>[21, 41]</sup>



Scheme 24 Synthesis of 4,4'-dinitrimino-5,5'-diamino-3,3'-azo-bis-1,2,4-triazole and its salts<sup>[42-43]</sup>

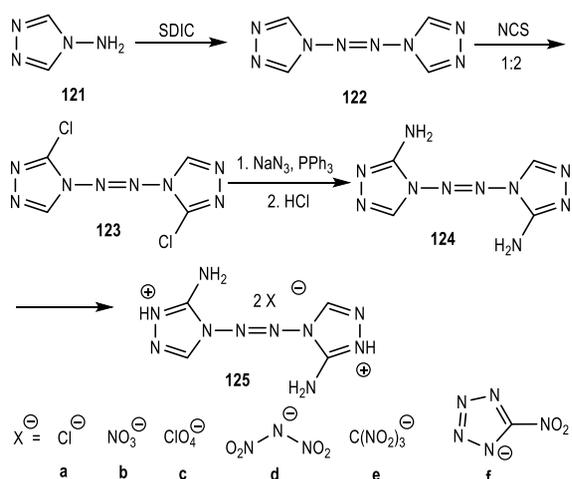
的爆速<sup>[43]</sup>。但是化合物 **118a~c** 的感度较高,特别是 **118b** 和 **118c** 的撞击感度 < 1 J, 摩擦感度 < 5 N。只有化合物 **118d** 表现出钝感,其撞击感度 > 40 J, 摩擦感度 > 360 N。电化学方法的引入为含能材料的合成开辟了新的思路。

相比于 C, C'-偶氮桥联, N, N'-偶氮桥联可以构筑更长的氮链,这有助于提高化合物的生成焓和密度。庞思平教授课题组<sup>[44]</sup>对 N, N'-偶氮-三唑进行了深入研究。二氯异氰尿酸钠(SDCI)与 1-氨基-1,2,3-三唑的乙酸溶液在低温下反应 30 min 得到化合物 **120**, 得率为 78% (Scheme 25)。值得注意的是,该化合物结构中有 N8 链,因此该化合物的生成焓高达 962 kJ·mol<sup>-1</sup>。



Scheme 25 Synthesis of 1,1'-azo-bis-1,2,3-triazole<sup>[44]</sup>

使用同样的方法,该课题组又以 3-氨基-1,2,4-三唑为原料合成了 3,3'-偶氮-双-1,2,4-三唑<sup>[45]</sup>。通过氯代和氨基化反应合成了化合物 **124**, 并制备了其阳离子盐 (Scheme 26)。经测试,这些离子盐的密度介于 1.71~1.99 g·cm<sup>-3</sup>, 除了硝仿盐 **125e** 外,其它离子盐都表现出优异的热稳定性,分解温度介于 209.7~275.4 °C。这些离子盐还表现出优异的爆轰性能,特别是化合物 **125d** 的爆速高达 9580 m·s<sup>-1</sup>, 优于



**Scheme 26** Synthesis of nitrogen-rich salts based on poly-amino substituted  $N,N'$ -azo-1,2,4-triazole<sup>[45]</sup>

HMX( $9187 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )<sup>[45]</sup>。此外,这些离子盐还展现出高比冲( $265\sim 301 \text{ s}$ )。这些结果表明  $N,N'$ -偶氮-三唑是构筑新型含能材料的优异骨架。

通过 C—C、C—N、烷基、偶氨基等方式连接两个三唑环,丰富了双三唑类含能化合物种类。更重要的

是,部分双三唑类含能化合物呈现出优异的综合性能(表1),但随之而来的问题是,部分双三唑类含能化合物的合成路线较为复杂,得率较低,限制了其实际应用。因此,探索新合成路线和优化合成工艺成为重中之重。

### 3 吡唑基三唑类含能化合物

吡唑类含能化合物具有良好的热稳定性和较低的感受度。因此,在三唑类含能化合物中引入吡唑基有利于提高目标化合物的安全性。

通过现有的三唑化合物和吡唑化合物脱去小分子可以将三唑和吡唑组装在同一分子内。汤永兴等<sup>[46]</sup>使用氯甲基官能化的1,2,4-三唑(126)与2 eq. 硝基吡唑铵盐反应,脱去2 eq.  $\text{NH}_4\text{Cl}$ ,合成了一系列1,2,4-三唑桥联的多硝基吡唑含能化合物(Scheme 27)。化合物128表现出高热稳定性,其热分解温度高达 $309 \text{ }^\circ\text{C}$ 。而化合物127则表现出钝感,撞击感度 $>40 \text{ J}$ ,摩擦感度 $>360 \text{ N}$ 。此外,计算结果表明这些化合物( $7848\sim 8052 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )的爆速高于TNT( $7304 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )的爆速<sup>[46]</sup>。

**表 1** 部分双三唑化合物的性能

**Table 1** Energetic properties of selected bitriazole compounds

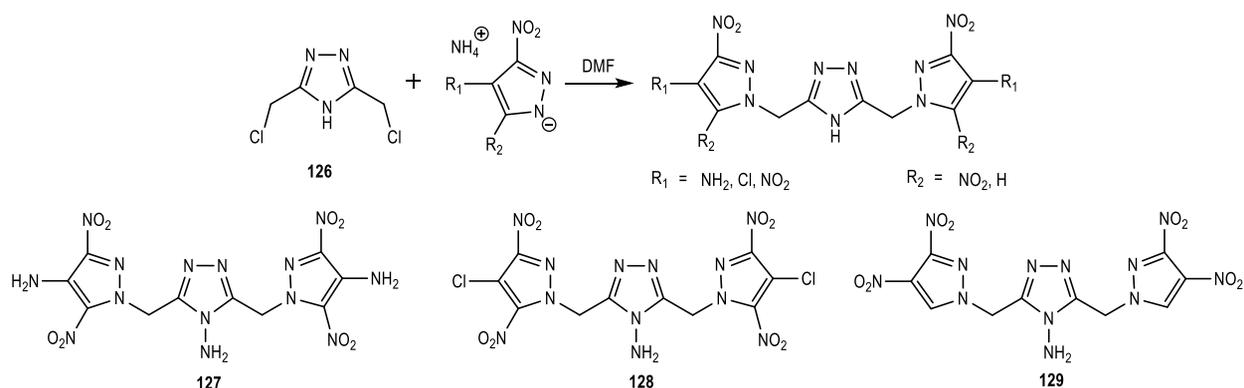
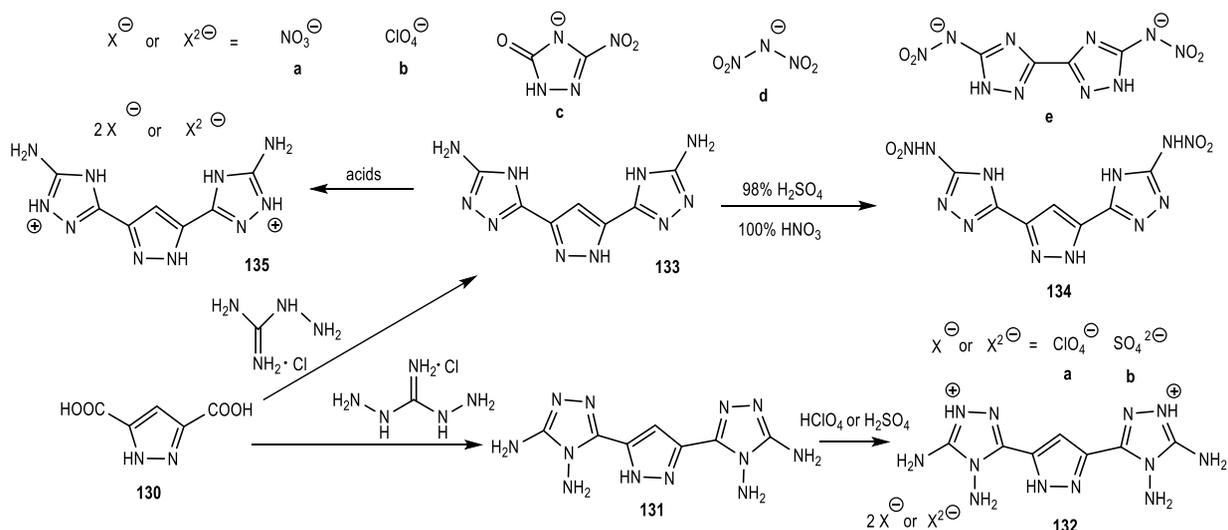
compound	$IS / \text{J}$	$FS / \text{N}$	$\Delta_f H_f^\circ / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	ref.
52b	15	324	413	228	1.80	8915	34.2	24
52c	>40	>360	213	217	1.90	9087	39.0	24
52f	>40	>360	812	207	1.78	8919	32.8	24
57	40	360	440	271	1.83	8677	31.8	26
64e	35	360	923	296	1.82	9191	31.0	28
64f	30	360	1674	200	1.71	8977	29.0	28
68b	10	120	889	208	1.89	9609	42.4	29
78c	28	300	598	190	1.82	9341	34.5	32
97b	10	360	358	186	1.83	8966	35.4	35
118d	25	>360	—	187	1.83	9452	33.6	39
125b	>40	>360	1230	239	1.77	9432	39.1	41
RDX	7	120	80	205	1.81	8748	34.9	26
HMX	7	120	105	280	1.90	9320	39.5	26

Note:  $IS$  is the impact sensitivity;  $FS$  is the friction sensitivity;  $\Delta_f H_f^\circ$  is heat of formation;  $T_d$  is decomposition temperature;  $\rho$  is the density measured by gas pycnometer ( $25 \text{ }^\circ\text{C}$ );  $D$  is calculated detonation velocity;  $p$  is calculated detonation pressure; the density of 64e is recalculated from low temperature X-ray density ( $\rho_{298\text{K}} = \rho_{\text{T}} / (1 + \alpha_{\text{V}}(298 - T_0))$ ;  $\alpha_{\text{V}} = 1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$ ).

吡唑上的羧基(酯基)与氨基胍盐或二氨基胍盐缩合成三唑环也是三唑和吡唑组装起来的常用方法。

以3,5-二羧基吡唑为底物,分别与氨基胍盐和二氨基胍盐反应可以得到二氨基化合物133和四氨基化合物131(Scheme 28)<sup>[47-48]</sup>。化合物133可进一步被硝化为二硝胺基化合物134,也可与富氧阴离子形成一系

列离子盐。相比于化合物133,离子盐135a~e的爆速和爆压分别提高了 $100\sim 1329 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $0.1\sim 12.2 \text{ GPa}$ 。其中135e的综合性能最好,爆速达到了 $8964 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,撞击感度 $>40 \text{ J}$ ,摩擦感度 $>360 \text{ N}$ ,是一种有应用前景的新型含能化合物。化合物131可通过自组装与无机阴离子形成含能离子盐。测试结果表明,化合物131表

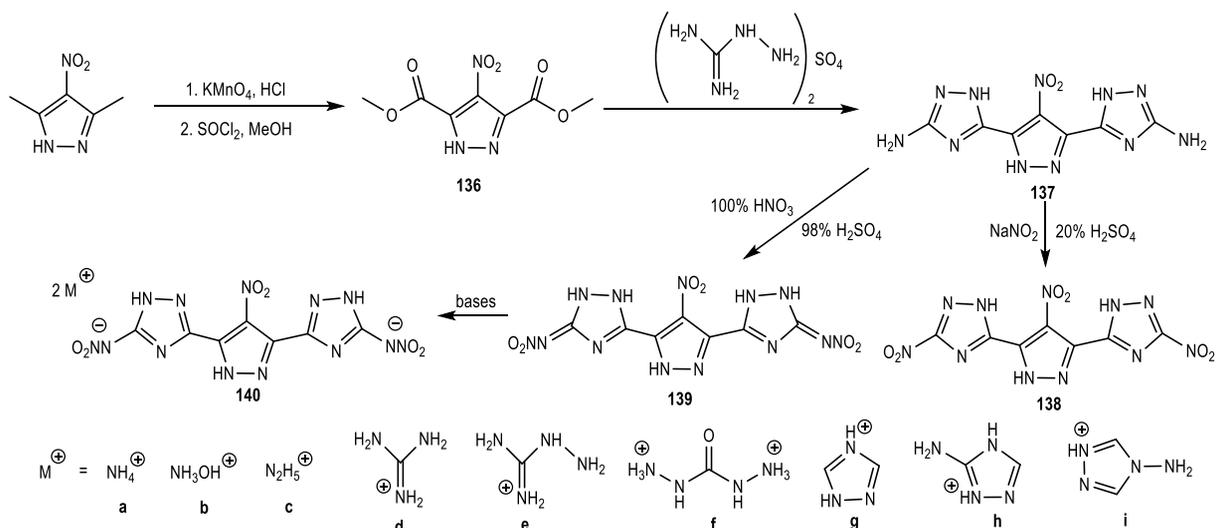
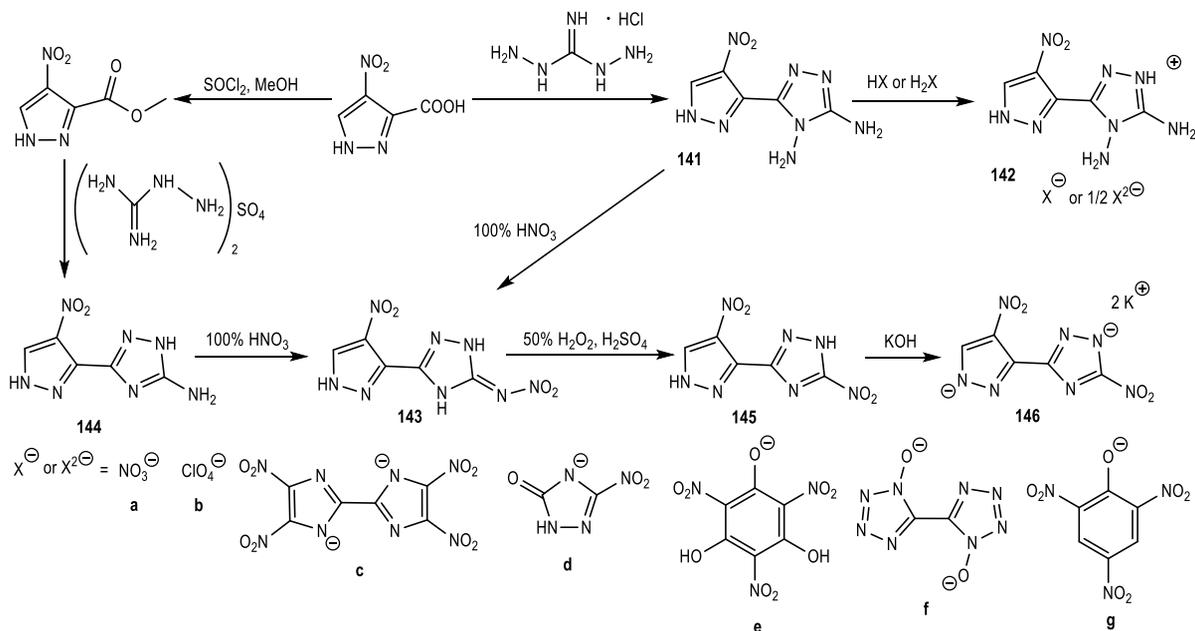
Scheme 27 Synthesis of triazole-linked energetic compounds<sup>[46]</sup>Scheme 28 Synthesis of pyrazol-bridged energetic compounds<sup>[47-48]</sup>

现出优异的稳定性,热分解温度达到了 353 ℃,高于六硝基蔗(318 ℃)的热分解温度,略低于二苦氨基-二硝基吡啶(360 ℃)的热分解温度<sup>[47]</sup>,同时其撞击感度 >80 J,摩擦感度 >360 N。此外,化合物 **131** 的爆速也达到了 9275 m·s<sup>-1</sup>,超过了 RDX(8795 m·s<sup>-1</sup>)的爆速<sup>[47]</sup>。相比于化合物 **131**,其离子盐的爆轰性能有所下降,高氯酸盐和硫酸盐的爆速分别为 7702 m·s<sup>-1</sup>和 8739 m·s<sup>-1</sup>。

为改善化合物 **133** 的氧平衡,徐旻贤等<sup>[49]</sup>以硝基取代的吡唑化合物为原料,经氧化和酯化合成了前体化合物 **136**,再与氨基胍硫酸盐反应得到了化合物 **137**,分别通过硝化反应和氧化反应引入硝胺基和硝基官能团,得到了硝胺基化合物 **139**和硝基化合物 **138**(Scheme 29)。测试结果表明,**139** 的密度为 1.915 g·cm<sup>-3</sup>,同时其爆速也超过了 9000 m·s<sup>-1</sup>,但其热分解温度仅有 134.4 ℃。其离子盐较好地改善了这一不足,**140a-i** 的热分解温度较 **139** 提高了 34.1~

73.8 ℃,机械感度也有一定改善。此外,化合物 **138** 在性能与安全之间表现出较好的平衡,其爆速高达 8747 m·s<sup>-1</sup>,分解温度为 238.2 ℃,撞击感度和摩擦感度分别为 30 J和 360 N,均优于 RDX。

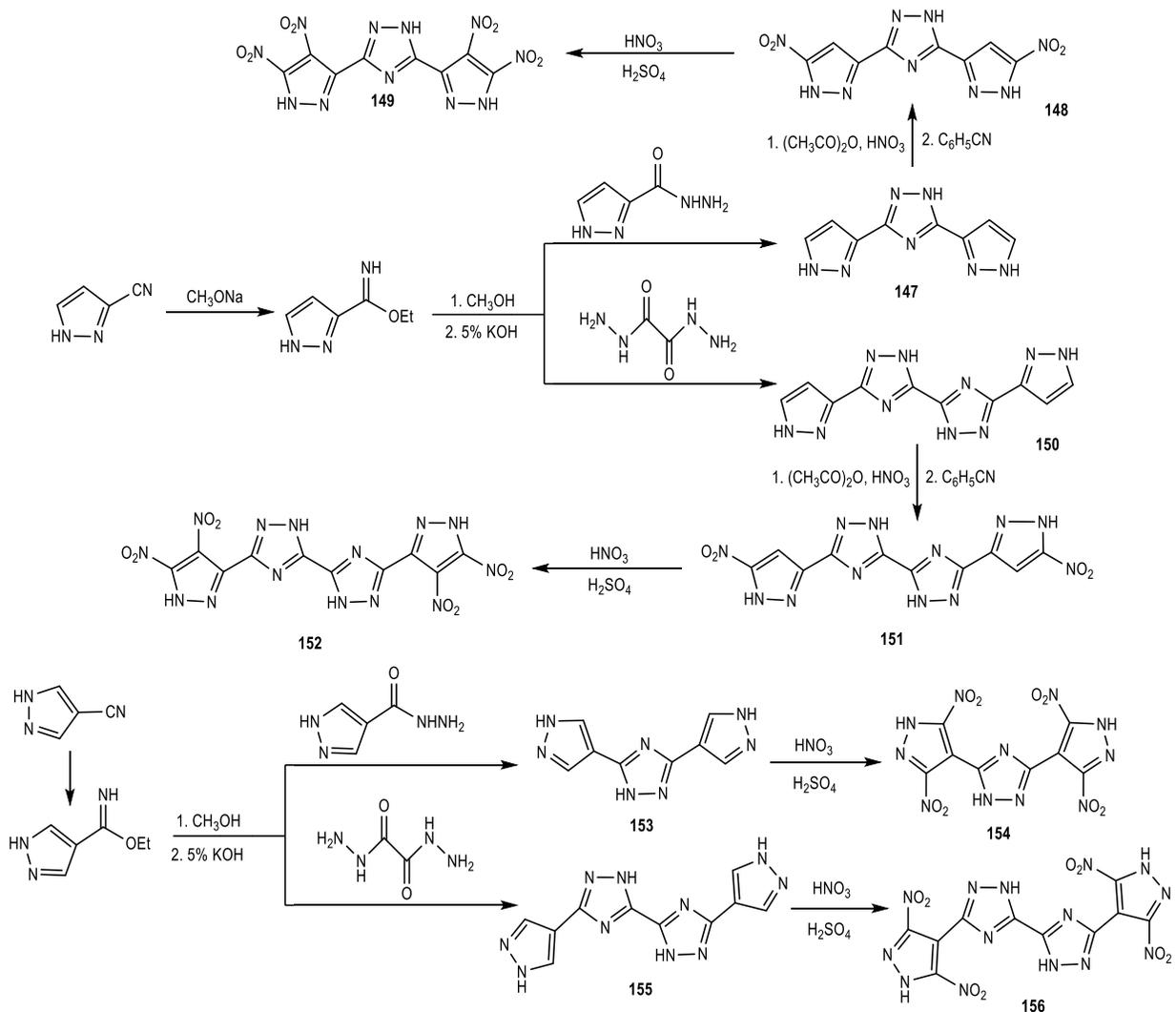
中国工程物理研究院范桂娟课题组<sup>[50]</sup>通过 2 种成环方法分别将硝基吡唑与氨基三唑和二氨基三唑组装,合成了化合物 **141**和 **144**(Scheme 30)。使用 100% 硝酸硝化这 2 种吡唑-三唑化合物的产物都是 4-硝基-5-(5-硝胺基-1,2,4-三唑-3-基)-吡唑(**143**)。使用 50% H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 体系氧化化合物 **144** 可以得到二硝基取代的吡唑-三唑化合物 **145**。测试结果表明,化合物 **141** 表现出优异的稳定性,热分解温度为 331 ℃,撞击感度 >80 J,摩擦感度 >360 N,同时具有良好的能量性能,密度达到了 1.87 g·cm<sup>-3</sup>,爆速也超过了 9000 m·s<sup>-1</sup>,高于 RDX(8748 m·s<sup>-1</sup>)的爆速<sup>[50]</sup>。此外,相比于其它联四唑二醇(BTO)盐,离子盐 **146f** 表现出较高的密度(1.81 g·cm<sup>-3</sup>)和较低感度(*IS*: 50 J, *FS*: 360N)。

Scheme 29 Synthesis of nitro-pyrazol-bridged energetic compounds<sup>[49]</sup>Scheme 30 Synthesis of energetic derivatives based on 4-nitro-1H-pyrazole-5-carboxyl<sup>[50]</sup>

颜廷鸥等<sup>[51]</sup>则采用了不同于以上的合成思路。通过羧酰亚胺酸乙酯基团与酰肼基团反应缩合成三唑环,从而制备了化合物 147、150、153 和 155 (Scheme 31), 再通过硝化反应引入硝基官能团, 其中化合物 149 和 154、化合物 152 和 156 分别为同分异构体。互为同分异构体的化合物在能量性能上差异不大, 化合物 149 和 154 的密度和爆速分别为  $1.867 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和  $1.860 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $8847 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $8813 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 化合物 152 和 156 的密度和爆速分别为  $1.882 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$  和  $1.877 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $8729 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$  和  $8705 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ; 但在热稳定性方面却表现出较大的差异, 尤其是化合物 152 和 156, 两者的

热分解温度分别为  $276 \text{ }^{\circ}\text{C}$  和  $372 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 。这些结果有力地证明了区域选择性化学在制备耐热炸药的良好应用前景。

从以上内容可以看出, 组合三唑和吡唑一般有 2 种思路, 一是通过现有的三唑化合物和吡唑化合物脱去小分子, 二是在吡唑环上通过有机反应闭合成三唑环。吡唑环的引入提供了更多的官能化位点, 导致了目标化合物良好的爆轰性能, 同时还能保持一定的稳定性。但吡唑环不含氧, 因此大多数吡唑基三唑化合物的氧平衡较差。



Scheme 31 Synthesis of triazole-bridged energetic compounds<sup>[51]</sup>

#### 4 噁二唑基三唑类含能化合物

相比于其它唑环,噁二唑环的氧含量更高,噁二唑环有四唑同分异构体,即1,2,5-噁二唑、1,2,4-噁二唑、1,2,3-噁二唑和1,3,4-噁二唑,但目前只有前两者与三唑环组装的报道。

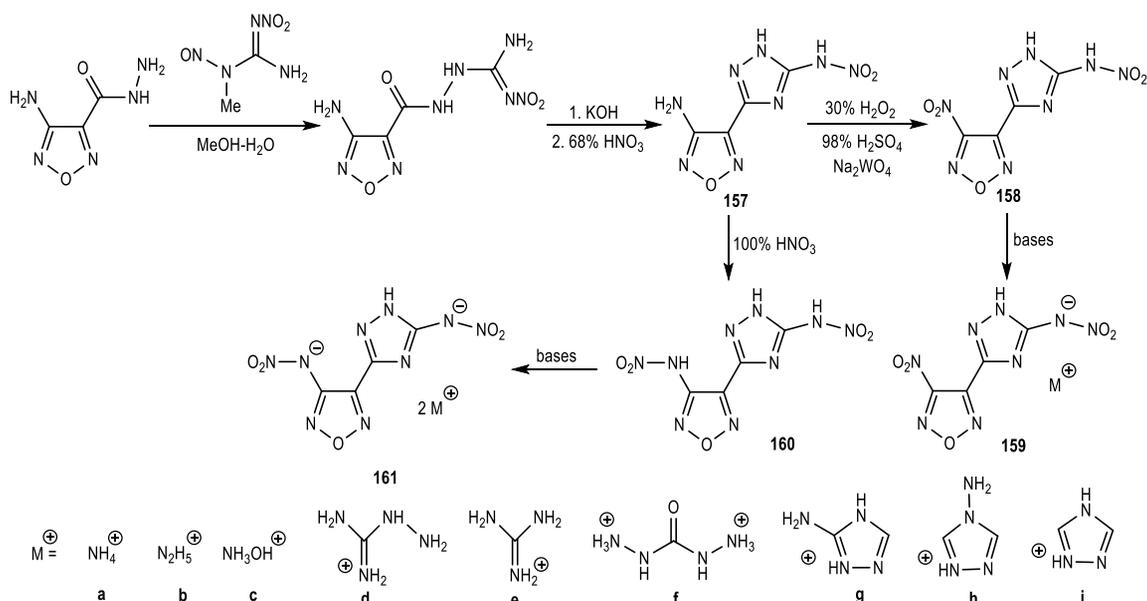
##### 4.1 咪唑基三唑类含能化合物

咪唑在四种噁二唑异构体中生成焓最高,且结构中N—N和N—O键数量最多。此外,引入咪唑基还有助于提高密度和爆轰性能,因而大量的咪唑-三唑化合物被合成出来。

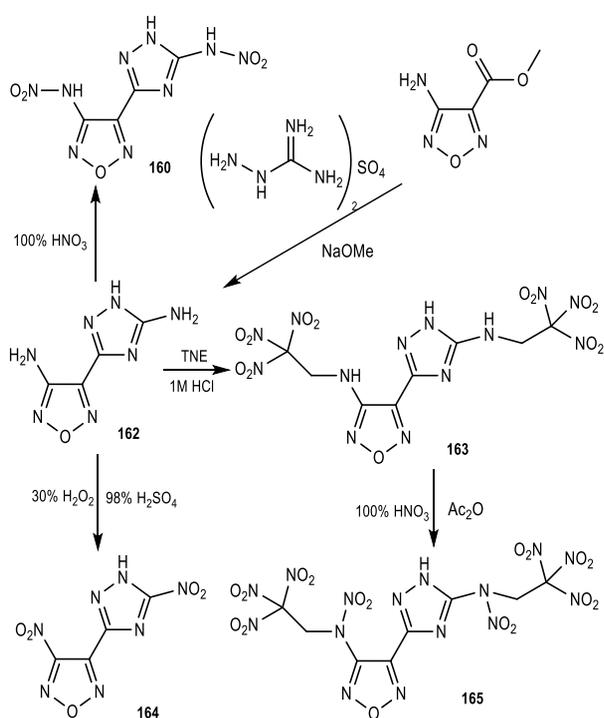
许振等<sup>[52-53]</sup>以3-氨基-4-酰肼基咪唑为原料,先与1-甲基-1-亚硝基-2-硝基胍反应,接着缩合成环得到3-氨基-4-(5-硝胺基-1,2,4-三唑-3-基)咪唑(157),再经氧化得到3-硝基-4-(5-硝胺基-1,2,4-三唑-3-基)咪

唑(158);另一方面,使用100% HNO<sub>3</sub>硝化得到3-硝胺基-4-(5-硝胺基-1,2,4-三唑-3-基)咪唑(160)(Scheme 32)。其中,160的爆轰性能最高,密度高达1.920 g·cm<sup>-3</sup>,爆速也达到了9258 m·s<sup>-1</sup>,但是其热稳定性较差,热分解温度只有128.7 °C,此外强酸性导致的腐蚀性也限制了其实际应用。通过形成含能离子盐可以解决这一问题,不仅降低了其酸性,还提高了热稳定性。除了160f、160h和160i以外,其他含能离子盐的热分解温度都超过了200 °C。与此同时,二胍盐160b的爆速达到了9045 m·s<sup>-1</sup>,撞击感度大于40 J,摩擦感度大于360 N,均优于RDX(*D*: 8795 m·s<sup>-1</sup>, *IS*: 7.4 J, *FS*: 120 N)<sup>[53]</sup>,表明该化合物具有潜在的应用价值。

该课题组还通过另外一种合成路线合成了3-硝胺基-4-(5-硝胺基-1,2,4-三唑-3-基)咪唑(Scheme 33)<sup>[53]</sup>。通过3-氨基-4-乙酯基-咪唑与氨基胍硫酸盐反应生成



**Scheme 32** Synthesis of 4-(1,2,4-triazole-5-yl) furazan-based compounds<sup>[52-53]</sup>



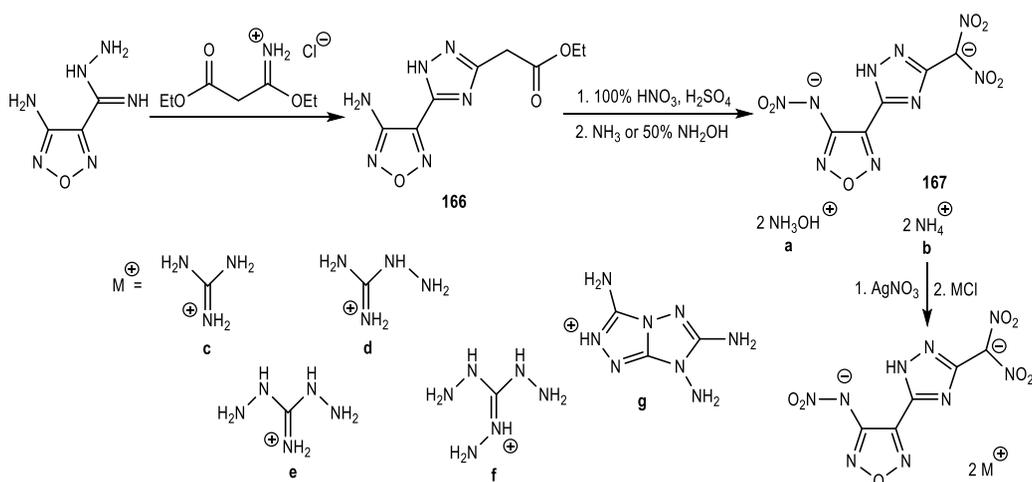
**Scheme 33** Derivatives of 3-amino-4-(5-amino-1,2,4-triazole-3-yl) furazan<sup>[53]</sup>

中间体 **162**, 硝化可得到 **160**。进一步官能化呋咱-三唑骨架上的两个氨基, 制备了二硝基衍生物 **164** 和二(三硝基乙基)衍生物 **163**。其中, **164** 综合性能最好, 该化合物的密度为  $1.863 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 爆速为  $9152 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 分解温度为  $191 \text{ }^\circ\text{C}$ , 同时表现出较好的机械感度 ( $IS: 23 \text{ J}$ ,  $FS: 300 \text{ N}$ ), 具有一定的应用前景。

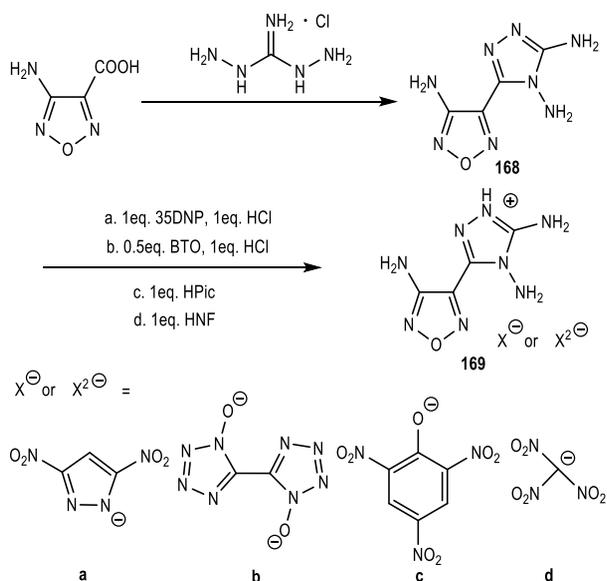
平面度高的分子骨架, 有利于分散电子云密度, 从

而降低感度提高稳定性。依据这一思路, 汤永兴等<sup>[54]</sup> 研究了一系列硝胺基、偕二硝基官能化的呋咱-三唑类含能材料 (Scheme 34)。4-氨基-3-酰胺胍基呋咱与 3-乙氧基-3-亚氨基丙酸乙酯盐酸盐发生环缩合反应得到 3-氨基-4-(5-乙酸乙酯基-1,2,4-三唑-3-基)呋咱 **166**, 进一步硝化得到硝胺基、偕二硝基化合物 **167**。羟胺盐 **167a** 和三氨基胍盐 **167f** 表现出优异的爆轰性能 ( $D: 8868\sim 8897 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,  $p: 30.1\sim 35.8 \text{ GPa}$ ) 和适中的撞击感度 ( $IS: 20\sim 30 \text{ J}$ ), 同时, 对摩擦刺激完全钝感。单晶衍射结果表明, 相比于单呋咱环和单三唑环化合物, 呋咱-三唑骨架具有更大的环平面, 有利于分散硝胺基和偕二硝基的电子云密度, 从而这一系列呋咱-三唑含能化合物表现出令人满意的机械感度, 这些积极的结果为设计和合成钝感含能材料提供了新的思路 and 方向。

南京理工大学陆明课题组<sup>[55]</sup> 以 3-氨基呋咱-4-羧酸为原料, 与二氨基胍盐酸盐反应制备了前体化合物 **168**, 并通过引入含氧阴离子合成了一系列离子盐 (Scheme 35)。除了硝仿盐 **169d** 以外, 其它离子盐的热分解温度均超过  $240 \text{ }^\circ\text{C}$ , 也均高于 RDX ( $T_d: 204 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 的分解温度。标准 BAM 法测得这些离子盐的撞击感度在  $16\sim 40 \text{ J}$  之间, 摩擦感度在  $200\sim 360 \text{ N}$  之间, 均比 RDX ( $IS: 7.4 \text{ J}$ ,  $FS: 120 \text{ N}$ ) 更为钝感<sup>[55]</sup>。非共价相互作用和 Hirshfeld 表面分析结果表明, 受益于呋咱-三唑骨架较好的平面度和大量的氨基, 这些离子盐中含有丰富的  $\pi\text{-}\pi$  相互作用和氢键作用, 这使得它



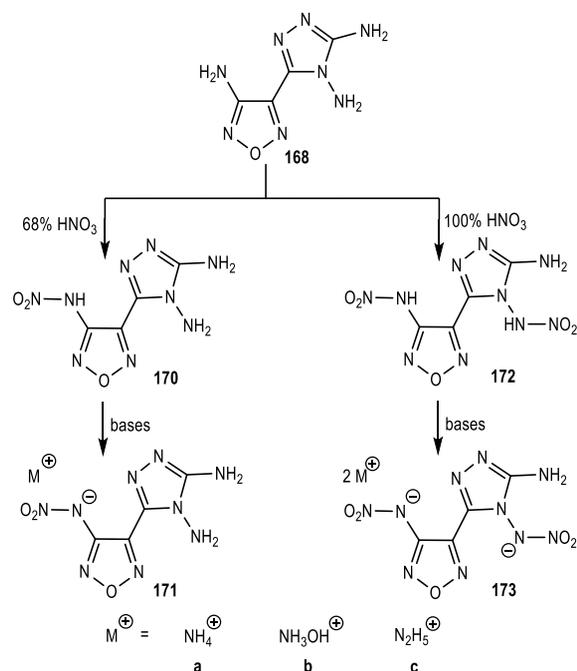
**Scheme 34** Synthesis of energetic salts based on polynitro furazan-triazole<sup>[54]</sup>



**Scheme 35** Synthesis of energetic salts based on polyamino furazan-triazole<sup>[55]</sup>

们表现出较好的稳定性。

在后续研究中,该课题组使用不同浓度的硝酸硝化 **168**,得到了不同数量硝胺基取代的呔唑-三唑化合物,分别制备了这两个硝化产物的离子盐(Scheme 36)<sup>[56]</sup>。单晶衍射结果表明,化合物 **170** 和 **171c** 的平面度较好,因此呈面对面堆积,而化合物 **172** 和 **173a** 因为 N-硝胺基与呔唑-三唑骨架不共平面,因此呈波浪状堆积。非共价相互作用分析表明,面对面堆积更有利于  $\pi$ - $\pi$  相互作用的形成。化合物 **170** 及其离子盐表现出较好的稳定性。其中,化合物 **171b** 的分解温度高达 324 °C,撞击感度大于 40 J,摩擦感度大于 360 N,可与典型的钝感含能化合物 TATB ( $T_d$ : 330 °C,  $IS$ : 50 J,  $FS > 360$  N) 相媲美<sup>[56]</sup>。化合物 **172**



**Scheme 36** Synthesis of nitramino-furazan substituted triazoles and their salts<sup>[56]</sup>

及其离子盐表现出较高的爆轰性能。其中,化合物 **173b** 的爆速为 9114  $m \cdot s^{-1}$ ,爆压为 35.8 GPa,同时其机械感度 ( $IS$ : 20 J,  $FS$ : 280 N) 较低,是一种有前景的 RDX 替代物。此工作为调控含能化合物性质提供了新的思路。

#### 4.2 1,2,4-噁二唑基三唑类含能化合物

1,2,4-噁二唑在能量上略低于呔唑,但其感度则较低。此外,可在侧链上引入含能基团提高其能量性能。

张建国课题组<sup>[57]</sup>以氰基三唑化合物为原料,经两步反应制备了化合物 **176** (62.4%),同时还生成了副产物 **177** (5.6%),使用  $NH_3(g)$  与 **176** 发生氨解反应即

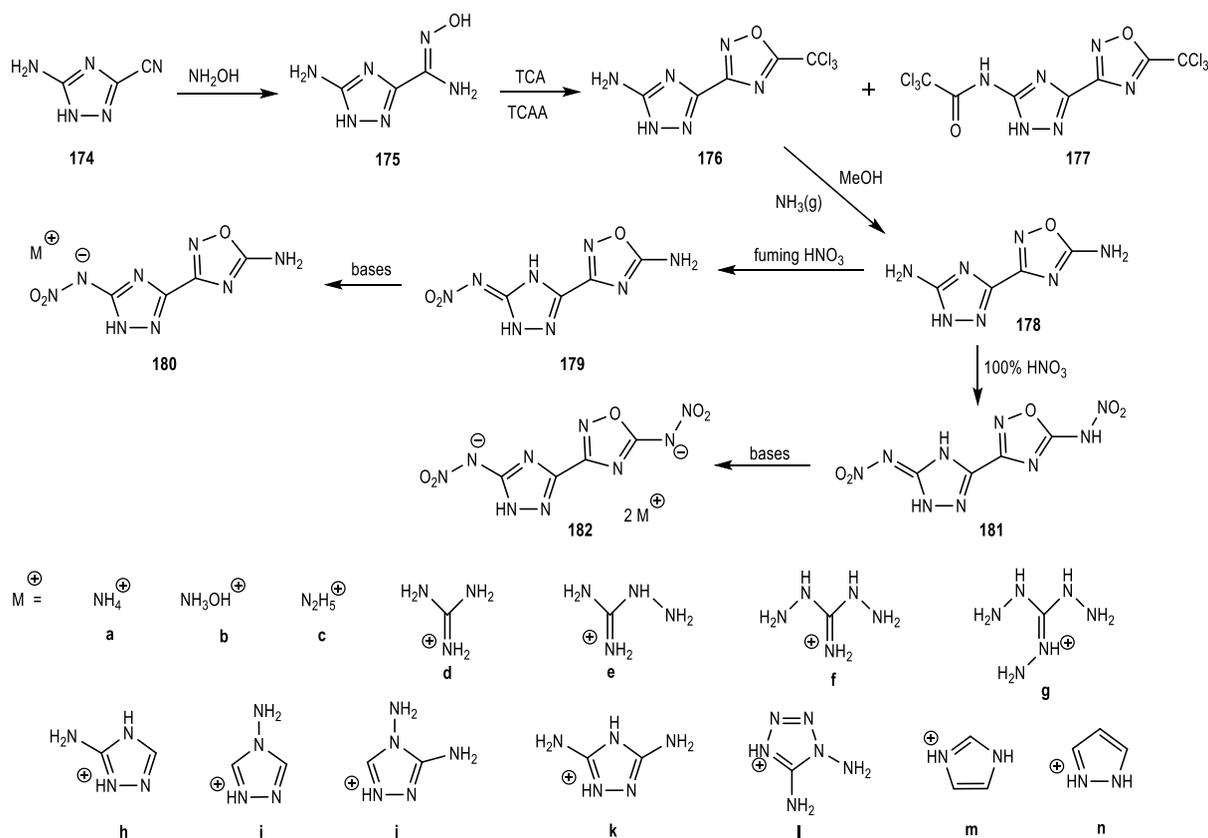
可得到氨基化合物 **178**, 由于其具有两个不同化学活性的氨基, 因此可通过控制硝化条件对其进行选择性硝化 (Scheme 37)。其中化合物 **181** 的密度最高, 达到了  $1.924 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 但其热稳定性较差, 热分解温度仅有  $150.7 \text{ }^\circ\text{C}$ 。制备离子盐较好地解决了这一不足, 例如其二羟胺盐 **182b**, 分解温度提高到了  $191.3 \text{ }^\circ\text{C}$ , 同时爆速也达到了  $9135 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

相比于吡唑环, 噁二唑环多了一个氧原子, 可以改善目标化合物的氧平衡。同时, 噁二唑环易官能化的

特点有利于引入多种官能团, 例如偕二硝基、三硝基甲基等。受益于以上优点, 部分噁二唑基三唑含能化合物呈现出高能钝感的特点 (表 2)。

## 5 四唑基三唑类含能化合物

四唑环由四个氮原子和一个碳原子组成。在未取代的中性唑类化合物中, 四唑比五唑具有更好的稳定性, 比吡唑和咪唑具有更高的氮含量和更高的能量。



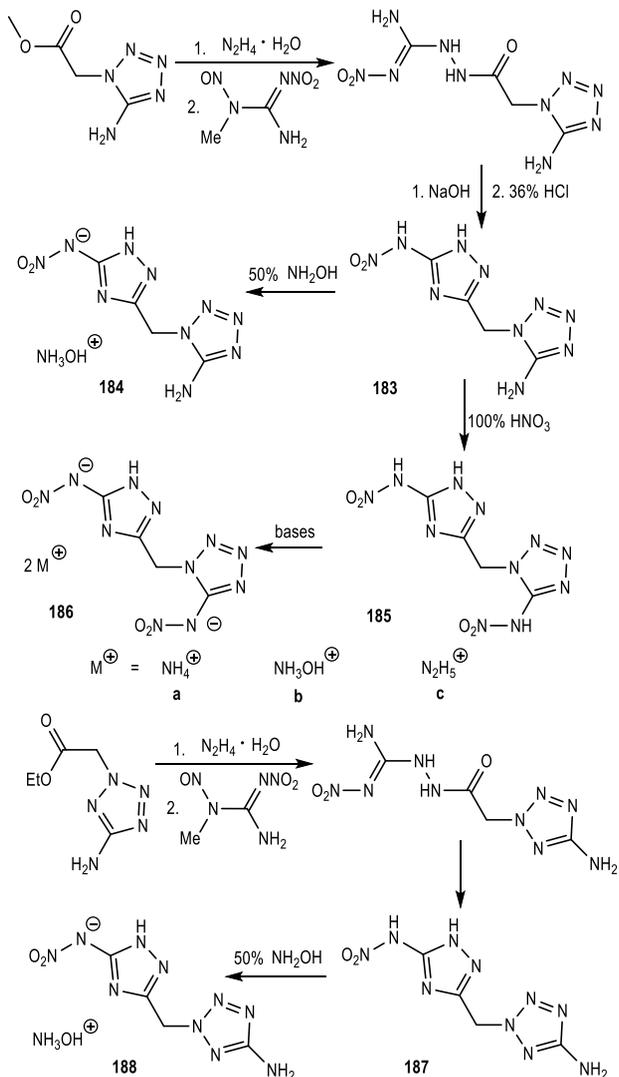
Scheme 37 Derivatives of diamino 1,2,4-oxadiazole-triazole<sup>[57]</sup>

表 2 部分噁二唑基三唑化合物的性能

Table 2 Energetic properties of selected oxadiazole-triazole compounds

compound	$IS / J$	$FS / N$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p / \text{GPa}$	ref.
<b>158</b>	20	280	525	163	1.85	9025	36.0	48
<b>159b</b>	>40	>360	519	178	1.85	9060	35.8	49
<b>161a</b>	>40	>360	246	204	1.82	8897	31.9	49
<b>161b</b>	>40	>360	616	209	1.83	9045	34.9	49
<b>164</b>	23	300	500	191	1.86	9152	37.1	49
<b>167a</b>	20	>360	156	190	1.85	8897	35.8	50
<b>173b</b>	20	280	736	226	1.76	9114	35.8	52
<b>182b</b>	20	324	429	232	1.78	9018	31.5	53
RDX	7	120	80	205	1.81	8748	34.9	26
HMX	7	120	105	280	1.90	9320	39.5	26

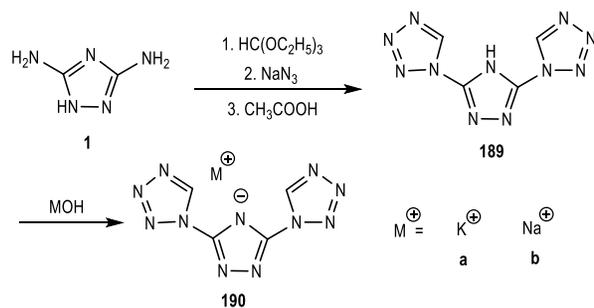
2016年, Shreeve课题<sup>[58]</sup>组设计合成了一系列亚甲基桥联四唑-三唑含能化合物(Scheme 38)。该课题组主要通过羰基与1-甲基-1-亚硝基-2-硝基胍反应将三唑和四唑通过亚甲基连接。化合物**185**的密度最高, 经测试为 $1.811 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , 其理论爆速也达到了 $8750 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 与RDX相当。理论计算结果表明, 化合物**186c**( $9052 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )的爆速最高, 超过了RDX( $8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )的爆速<sup>[58]</sup>。



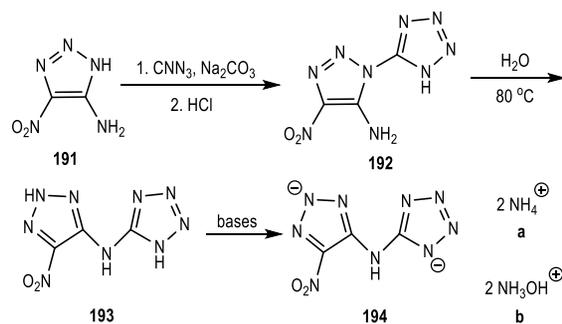
Scheme 38 Synthesis of alkyl-bridged tetrazole-triazoles<sup>[58]</sup>

还可以通过三唑上的氨基与叠氮化物反应引入四唑基。如Scheme 39所示, 化合物**1**与叠氮化钠反应得到化合物**189**, 再与碱金属的氢氧化物反应得到其碱金属盐。以上2种盐的生成焓较高, 计算结果表明两者的生成焓均超过 $600 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ <sup>[59]</sup>。冯尚彪等以4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(**191**)为底物, 与叠氮化氰反应合成了化合物**192**, 再经过Dimroth重排反应得

到了化合物**193**, 并制备了其离子盐(Scheme 40)<sup>[60]</sup>。这2种离子盐的热分解温度均超过了 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ , 其中**194b**的爆速高达 $9482 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。



Scheme 39 Synthesis of triazole-linked bis-tetrazole and its salts<sup>[59]</sup>

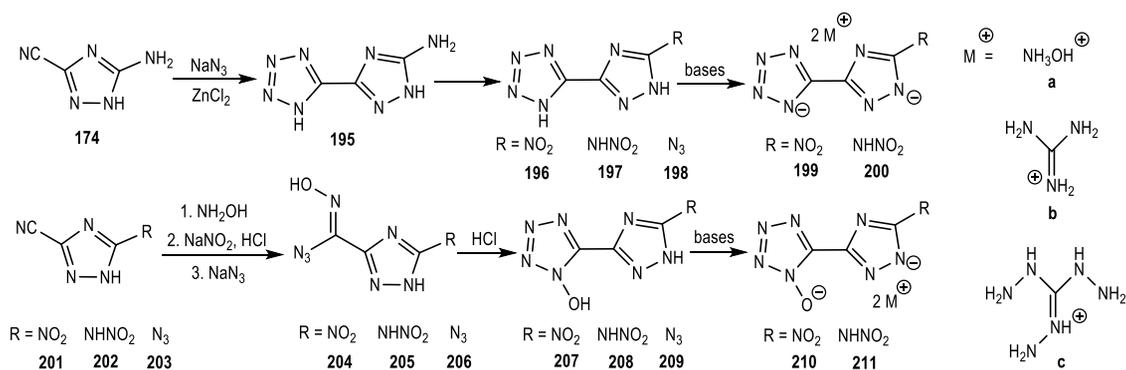


Scheme 40 Synthesis of N-tetrazole 1,2,3-triazole and derivatives from Dimroth rearrangement<sup>[60]</sup>

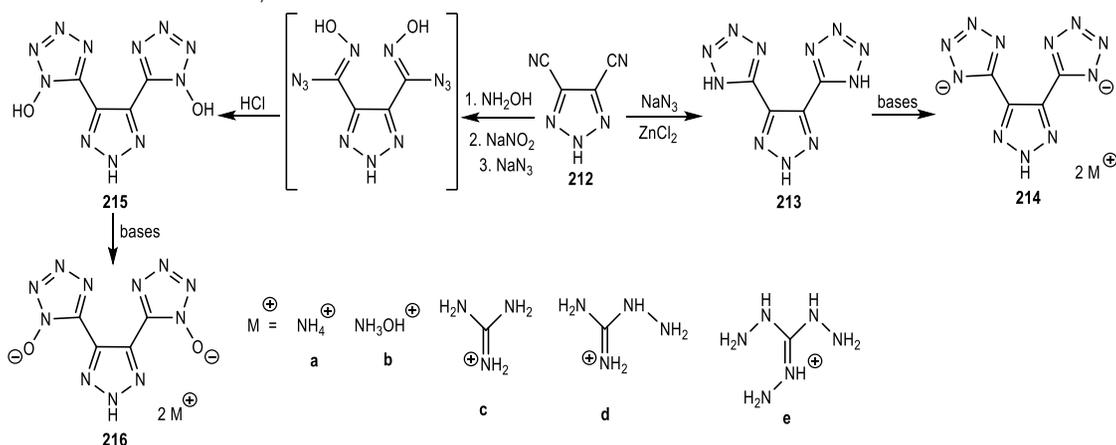
除上述方法外, 将三唑上的氰基衍生为四唑基也是制备四唑基三唑化合物的常用方法。Klapötke课题组通过此方法制备了一系列C—C键桥联四唑-三唑含能化合物(Scheme 41)<sup>[61-63]</sup>。化合物**207**在室温下具有 $1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的高密度, 高于RDX( $1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )的密度, 同时其理论爆速为 $8655 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 可与RDX( $8787 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )媲美, 遗憾的是其热分解温度仅有 $152 \text{ }^\circ\text{C}$ <sup>[61]</sup>。离子盐中, **199b**的热稳定性最好, DSC结果表明其热分解温度为 $296 \text{ }^\circ\text{C}$ , 机械感度方面, 其撞击感度为 $40 \text{ J}$ , 摩擦感度 $>360 \text{ N}$ 。

随后, 该课题组又依照该思路设计合成了双四唑取代的三唑化合物(Scheme 42)<sup>[64]</sup>。两个中性化合物对撞击都较为敏感, 化合物**213**和**215**的撞击感度分别为 $2 \text{ J}$ 和 $1 \text{ J}$ , 两者的离子盐在这一方面有较大改善, 例如, 化合物**213**的离子盐的撞击感度均 $>40 \text{ J}$ , 化合物**216c**的撞击感度 $>40 \text{ J}$ 。这些离子盐中**214d**的爆速最高, 超过了 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

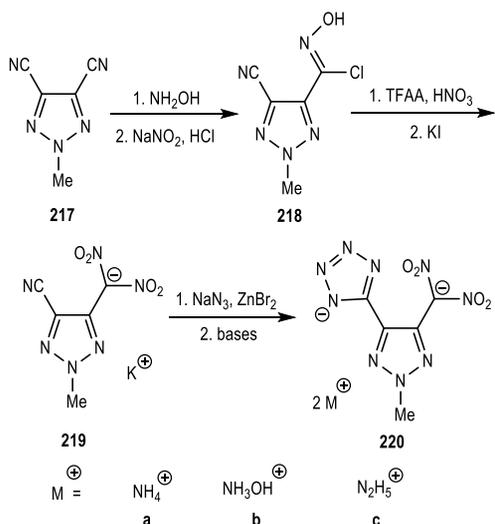
而Shreeve课题<sup>[65]</sup>组却对1,2,3-三唑环上的两个氰基进行了不同的衍生化反应, 设计合成了化合物**219**及其非金属离子盐(Scheme 43)。经测试, 这些



**Scheme 41** Derivatives of tetrazolyl-triazoles<sup>[61-63]</sup>



**Scheme 42** Synthesis of triazole-linked oxyhydri-tetrazoles and their salts<sup>[64]</sup>



**Scheme 43** Synthesis of potassium (5-cyano-2-methyl-2H-1,2,3-triazol-4-yl) dinitro methanide and its metal-free salts<sup>[65]</sup>

化合物中钾盐 **219** ( $1.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 的密度最高, 与 RDX ( $1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ) 接近<sup>[65]</sup>。值得注意的是, **219** 的爆速远超传统起爆药叠氮化铅 ( $5877 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ) 的爆速<sup>[65]</sup>, 达到了  $7001 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 这表明其是一种有竞争力的绿色起爆药。此外, DSC 结果表明二胍盐 **220c** 的热分解温度最高, 达到了  $209 \text{ }^\circ\text{C}$ , 与 RDX ( $204 \text{ }^\circ\text{C}$ ) 相当。

四唑环是除五唑环之外氮含量最高的唑环, 因此四唑基的引入有利于构筑高氮含量含能化合物, 部分四唑基三唑含能化合物的氮含量如下图所示。但这些化合物表现出较差的氧平衡, 同时还有较差的机械感度等不足。因此, 在保证安全的前提下引入富氧含能基团, 是四唑基三唑含能化合物未来的发展方向。

## 6 结论与展望

研究人员通过多种成环方法构建三唑环结构, 并结合硝化、氧化、偶氮化、氯化及成盐等各类衍生反应, 获得了一系列结构各异的三唑类含能化合物。研究发现, 三唑类含能化合物具有较高的密度、高的生成焓和高稳定性等特点, 其中部分化合物表现出高能低感特性, 例如, 文中所介绍的化合物 **31a**、**61**、**77c**、**141**、**161c** 和 **214d** 等, 具有一定的潜在应用价值。针对以上三唑类含能化合物的合成与性能研究现状, 建议今后从以下几方面开展工作:

(1) 在设计新型三唑类含能化合物时应考虑构效关系, 将三唑环与其它唑环或者噁环组装为联环或者稠环骨架, 在保证安全性能的前提下引入含氧致爆基团

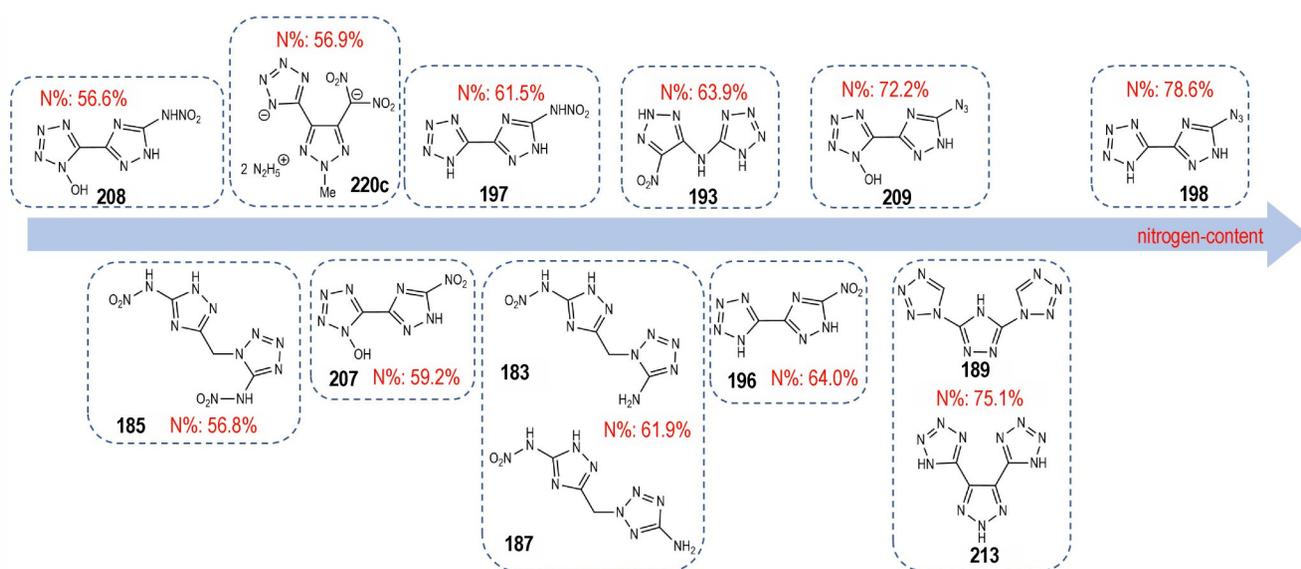


图2 部分四唑基三唑含能化合物的氮含量

Fig.2 The nitrogen-content of selected tetrazole-triazole compounds

(三硝基甲基、偕二硝基等),改善氧平衡,设计合成高能钝感三唑衍生物,增大开发力度是今后发展的重点;

(2)设计基于三唑的笼状分子结构,探索可能的合成路线,发展笼状三唑含能化合物;

(3)对已合成的三唑类含能化合物进行全面的评估,筛选出综合性能优异、具备应用前景的化合物,开展应用研究,为投入实际应用奠定科学基础。

#### 参考文献:

- [1] LIU G, BU R, HUANG X, et al. Energetic crystallization as the most significant crystal engineering way to create new energetic materials[J]. *Crystal Growth & Design*, 2022, 22(2): 954-970.
- [2] 袁媛,侯天阳,李冬雪,等.五唑羟胺/盐酸羟胺共晶化合物的合成、晶体结构和性能[J].含能材料,2022,30(2):96-102.  
YUAN Yuan, HOU Tian-yang, LI Dong-xue, et al. Synthesis, crystal structure and properties of an energetic cocrystal of hydroxylammonium pentazole/hydroxylamine hydrochloride [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2022, 30(2): 96-102.
- [3] 朱双飞,张树海,苟瑞君,等.3,4-二硝基吡唑与六硝基六氮杂异伍兹烷分子间相互作用的理论研究[J].含能材料,2018,26(3):201-209.  
ZHU Shuang-fei, ZHANG Shu-hai, GOU Rui-jun, et al. Theoretical investigation on the intermolecular interactions of 3,4-dinitropyrazole/hexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2018, 26(3): 201-209.
- [4] WANG P, XU Y, WANG Q, et al. Self-assembled energetic coordination polymers based on multidentate pentazole cyclo- $N_5^-$ [J].*Science China Materials*,2019, 62(1): 122-129.
- [5] YOCCA S R, ZELLER M, BYRD E F C, et al. 1,5-Diaminotetrazole-4N-oxide (SYX-9): A new high-performing energetic material with a calculated detonation velocity over  $10 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2022, 10(4): 1876-1884.
- [6] MA Q, ZHANG G, LI J, et al. High density energetic zwitterionic diazonium 1,2,4-triazolate resulting from an interesting bond cleavage of E-1,2-bis(3,4-diamino-1,2,4-triazol-5-yl)-ethane[J]. *Chemistry Select*,2018,3(6):1650-1654.
- [7] CHINNAM A K, STAPLES R J, SHREEVE J M. HFOX - 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethylene as a precursor to trifluoromethyl, dinitro, or trinitro-based energetic 1,2,4-triazoles[J]. *Organic Letters*, 2021, 23(1): 76-80.
- [8] DIPPOLD A A, KLAPÖTKE T M, WINTER N. Insensitive nitrogen-rich energetic compounds based on the 5,5'-dinitro-3,3'-bi-1,2,4-triazol-2-ide anion [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 21: 3474-3484.
- [9] FEIXAS F, MATITO E, SOLÀ M, et al. Analysis of Hückel's  $[4n+2]$  rule through electronic delocalization measures[J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2008, 112(50): 13231-13238.
- [10] ZHANG Y, PARRISH D A, SHREEVE J M. Derivatives of 5-nitro-1,2,3-2H-triazole-high performance energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013,1(3), 585-593.
- [11] DU Y, SU H, FEI T, et al. Structure-property relationship in energetic cationic metal-organic frameworks: new insight for design of advanced energetic materials [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(10): 5896-5903.
- [12] KUKULJAN L, KRANJC K. 3-(5-Amino-1,2,4-triazole)-1,2,4-oxadiazole: A new biheterocyclic scaffold for the synthesis of energetic materials [J]. *Tetrahedron Letters*, 2019, 60(2): 207-209.
- [13] GETTINGS M L, FINCH S E D, SETHIA A, et al. Heterocyclic nitrilimines and their use in the synthesis of complex high-nitrogen materials [J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(11): 7607-7611.
- [14] FENG S, LI F, ZHAO X, et al. Comparative study on 1,2,3-triazole based azo- and triazene-bridged high-nitrogen energetic materials[J].*Energetic Materials Frontiers*,2021,2(2):125-130.
- [15] NIE X, LEI C, XIONG H, et al. Methylation of a triazole-fused framework to create novel insensitive energetic materials [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2020, 1(3-4): 165-171.
- [16] YAO W, XUE Y, QIAN L, et al. Combination of 1,2,3-triazole and 1,2,4-triazole frameworks for new high-energy and low-sensitivity compounds [J]. *Energetic Materials Frontiers*,

- 2021, 2(2): 131–138.
- [17] HAIGES R, BÉLANGER-CHABOT G, KAPLAN S M, et al. Preparation and characterization of 3, 5-dinitro-1H-1, 2, 4-triazole[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(16): 7586–7594.
- [18] HAIGES R, BÉLANGER-CHABOT G, KAPLAN S M, et al. Synthesis and structural characterization of 3, 5-dinitro-1, 2, 4-triazolates[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(7): 2978–2988.
- [19] ZHOU C, WANG B, HUO H, et al. A novel energetic material hydrazinium 3, 5-dinitroamino-1, 2, 4-triazole: Synthesis and properties[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Han-neng Cailiao)*, 2014, 22(4): 576–578.
- [20] TANG Y, MITCHELL L A, IMLER G H, et al. Ammonia oxide as a building block for high-performance and insensitive energetic materials[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(21): 5894–5898.
- [21] THOTTEMPUDI V, GAO H, SHREEVE J M. Trinitromethyl-substituted 5-nitro- or 3-azo-1, 2, 4-triazoles: Synthesis, characterization, and energetic properties [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2011, 133(16): 6464–6471.
- [22] TANG Y, DHARAVATH S, IMLER G H, et al. Nitramino- and dinitromethyl-substituted 1, 2, 4-triazole derivatives as high-performance energetic materials[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2017, 23(38): 9185–9191.
- [23] GU H, MA Q, HUANG S, et al. Gem-dinitromethyl substituted energetic metal-organic framework based on 1,2,3-triazole from in-situ controllable synthesis[J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(19): 2786–2790.
- [24] DHARAVATH S, ZHANG J, IMLER G H, et al. 5-(Dinitromethyl)-3-(trinitromethyl)-1, 2, 4-triazole and its derivatives: A new application of oxidative nitration towards gem-trinitro-based energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 4785–4790.
- [25] LIU T, QI X, WANG K, et al. Green primary energetic materials based on N-(3-nitro-1-(trinitromethyl)-1H-1, 2, 4-triazol-5-yl) nitramide[J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(17): 9070–9076.
- [26] ZHAO G, KUMAR D, YIN P, et al. Construction of polynitro compounds as high-performance oxidizers via a two-step nitration of various functional groups[J]. *Organic Letters*, 2019, 21(4): 1073–1077.
- [27] DIPPOLD A A, KLAPÖTKE T M. Nitrogen-rich bis-1, 2, 4-triazoles—A comparative study of structural and energetic properties [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2012, 18(52): 16742–16753.
- [28] DIPPOLD A A, KLAPÖTKE T M. A study of dinitro-bis-1, 2, 4-triazole-1, 1'-diol and derivatives: Design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of N-oxides[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9931–9938.
- [29] DIPPOLD A A, KLAPÖTKE T M, OSWALD M. Asymmetrically substituted 5, 5'-bistriazoles—nitrogen-rich materials with various energetic functionalities [J]. *Dalton Transactions*, 2013, 42(31): 11136–11145.
- [30] YIN P, SHREEVE J M. From N-nitro to N-nitroamino: Preparation of high-performance energetic materials by introducing nitrogen-containing ions[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(48): 14513–14517.
- [31] KLAPÖTKE T M, SCHMID P C, SCHNELL S, et al. Thermal stabilization of energetic materials by the aromatic nitrogen-rich 4,4',5,5'-tetraamino-3,3'-bi-1,2,4-triazolium cation[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(6): 2658–2668.
- [32] KLAPÖTKE T M, LEROUX M, SCHMID P C, et al. Energetic materials based on 5, 5'-diamino-4, 4'-dinitramino-3, 3'-bi-1, 2, 4-triazole [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2016, 11(6): 844–851.
- [33] LANG Q, SUN Q, WANG Q, et al. Embellishing bis-1, 2, 4-triazole with four nitroamino groups: Advanced high-energy-density materials with remarkable performance and good stability[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(23): 11752–11760.
- [34] BARYSHNIKOV A T, ERASHKO V I, ZUBANOVA N I, et al. Gem-dinitro compounds in organic synthesis. 4. Use of the condensation product of glyoxal and dinitromethane in the synthesis of nitro-1, 2, 3-triazoles [J]. *Bulletin of the Russian Academy of Sciences, Division of Chemical Science*, 1992, 41: 1657–1664.
- [35] HE C, SHREEVE J M. Energetic materials with promising properties: Synthesis and characterization of 4,4'-bis(5-nitro-1, 2, 3-2H -triazole) derivatives [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2015, 54(21): 6260–6264.
- [36] XU Z, CHENG G, ZHU S, et al. Nitrogen-rich salts based on the combination of 1, 2, 4-triazole and 1, 2, 3-triazole rings: A facile strategy for fine tuning energetic properties[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 2239–2248.
- [37] YAN T, YANG H, CHENG G, et al. Unsymmetrical functionalization of bis-1, 2, 4-triazoles skeleton: Exploring for promising energetic materials [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(7): 6492–6500.
- [38] TANG Y, HE C, MITCHELL L A, et al. C—N bonded energetic biheterocyclic compounds with good detonation performance and high thermal stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(10): 3879–3885.
- [39] YIN P, PARRISH D A, SHREEVE J M. Bis(nitroamino-1, 2, -triazolates): N-Bridging strategy toward insensitive energetic materials[J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2014, 53(47): 12889–12892.
- [40] DIPPOLD 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.
- [41] DIPPOLD A A, KLAPÖTKE T M. Synthesis and characterization of 3, 3'-bis (dinitromethyl)-5, 5'-azo-1H-1, 2, 4-triazole [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2011, 637(11): 1453–1457.
- [42] YOUNT J R, ZELLER M, BYRD E F C, et al. 4, 4', 5, 5'-Tetraamino-3, 3'-azo-bis-1, 2, 4-triazole and the electro-synthesis of high-performing insensitive energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(37): 19337–19347.
- [43] YOUNT J, ZELLER M, BYRD E F C, et al. 4, 4'-Dinitrimino-5, 5'-diamino-3, 3'-azo-bis-1, 2, 4-triazole: A high-performing zwitterionic energetic material[J]. *Inorganic Chemistry*, 2021, 60(21): 16204–16212.
- [44] LI Y, QI C, LI S, et al. 1, 1'-Azobis-1, 2, 3-triazole: A high-nitrogen compound with stable N8 structure and photochromism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12172–12173.
- [45] LIU W, LI S, LI Y, et al. Nitrogen-rich salts based on polyamino substituted N, N'-azo-1, 2, 4-triazole: A new family of high-performance energetic materials[J]. *Journal of Materials*

- Chemistry A*, 2014, 2(38): 15978–15986.
- [46] TANG Y, GAO H, PARRISH D A, et al. 1,2,4-Triazole links and N-azo bridges yield energetic compounds[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2015, 21(32): 11401–11407.
- [47] GENG W, JIA Y, MA Q, et al. Superior thermally robust energetic materials featuring Z-E isomeric bis(3,4-diamino-1,2,4-triazol-5-yl)-1H-pyrazole: self-assembly nitrogen-rich tubes and templates with Hofmeister anion capture architecture[J]. *Cryst Eng Comm*, 2020, 22(18): 3144–3154.
- [48] DAI C, CHEN J, TANG J, et al. Combining 1,2,4-triazole and pyrazole frameworks for new insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2021, 45(38): 17960–17965.
- [49] XU M, CHENG G, XIONG H, et al. Synthesis of high-performance insensitive energetic materials based on nitropyrazole and 1,2,4-triazole[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(28): 11157–11163.
- [50] MA Q, ZHANG G, LI J, et al. Pyrazol-triazole energetic hybrid with high thermal stability and decreased sensitivity: Facile synthesis, characterization and promising performance [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 379, 122331.
- [51] YAN T, YANG H, YANG C, et al. An advanced and applicable heat-resistant explosive through controllable regiochemical modulation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8(45): 23857–23865.
- [52] XU Z, CHENG G, YANG H, et al. A facile and versatile synthesis of energetic furazan-functionalized 5-nitroimino-1,2,4-triazoles [J]. *Angewandte Chemie-International Edition*, 2017, 56(21): 5877–5881.
- [53] XU Z, CHENG G, YANG H, et al. Synthesis and characterization of 4-(1,2,4-triazole-5-yl) furazan derivatives as high-performance insensitive energetic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2018, 24(41): 10488–10497.
- [54] TANG Y, HE C, IMLER G H, et al. Energetic furazan-triazole hybrid with dinitromethyl and nitramino groups: Decreasing sensitivity via the formation of a planar anion[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(22): 7677–7684.
- [55] LIU Y, XU Y, YANG F, et al. Achieving good molecular stability in nitrogen-rich salts based on polyamino substituted furazan-triazole[J]. *Crystal Growth & Design*, 2020, 20(9): 6084–6092.
- [56] LIU Y, XU Y, SUN Q, et al. Energetic furazan-triazoles with high thermal stability and low sensitivity: Facile synthesis, crystal structures and energetic properties [J]. *Cryst Eng Comm*, 2019, 21(40): 6093–6099.
- [57] CAO W, DONG W, LU Z, et al. Construction of coplanar bicyclic backbones for 1,2,4-triazole-1,2,4-oxadiazole-derived energetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2021, 27(55): 13807–13818.
- [58] TANG Y, HE C, IMLER G H, et al. Design and synthesis of N-methylene-C linked tetrazole and nitramino-1,2,4-triazole: An approach to promising energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36): 13923–13929.
- [59] WU L, HE P, LI Z, et al. Synthesis of 3,5-ditrazolyl-1,2,4-triazole-based complexes: A strategy for developing C—N-linked triheterocyclic energetic compounds[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(12): 4975–4979.
- [60] FENG S, YIN P, HE C, et al. Tunable diradical rearrangement of versatile 1,2,3-triazoles towards high-performance energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9(20): 12291–12298.
- [61] DIPPOLD A A, IZSÁK D, KLAPÖTKE T M. A study of 5-(1,2,4-triazol-C-yl)tetrazol-1-ols: Combining the benefits of different heterocycles for the design of energetic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(36): 12042–12051.
- [62] DIPPOLD A A, KLAPÖTKE T M. Synthesis and characterization of 5-(1,2,4-triazol-3-yl)tetrazoles with various energetic functionalities [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2013, 8(7): 1463–1471.
- [63] DACHS M, DIPPOLD A A, GAAR J, et al. A comparative study on insensitive energetic derivatives of 5-(1,2,4-triazol-C-yl)-tetrazoles and their 1-hydroxy-tetrazole analogues [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2013, 693(12–13): 2171–2180.
- [64] DIPPOLD A A, IZSÁK D, KLAPÖTKE T M, et al. Combining the advantages of tetrazoles and 1,2,3-triazoles: 4,5-Bis(tetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, 4,5-bis(1-hydroxytetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, and their energetic derivatives [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(5): 1768–1778.
- [65] LIU Y, HE C, TANG Y, et al. Tetrazolyl and dinitromethyl groups with 1,2,3-triazole lead to polyazole energetic materials[J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(10): 3237–3242.

## Review on Energetic Compounds Based on Triazoles

LIU Yang, CHEN Ya-hong, GOU Rui-jun, ZHANG Shu-hai

(School of Environment and Safety Engineering, North University of China, Taiyuan 030051, China)

**Abstract:** Triazole-based energetic compound is a new class of energetic materials with the features of high heat of formation, high nitrogen content and good thermal stability. In this paper, the latest research achievements on synthesis of more than 40 series of energetic compounds based on mono-triazole, bis-triazole, pyrazole-triazole, oxadiazole-triazole and tetrazole-triazole were reviewed, and the performances of some compounds were introduced in detail. It is showed that designing new triazole-based energetic compounds based on structure-performance relationship and balancing energy and safety are the effective strategy to develop high energy and insensitive energetic compounds. On this basis, design and synthesis of cage triazole-based energetic compounds are the promising developing direction. The application study of existing triazole-based energetic compounds with outstanding overall performance is proposed.

**Key words:** triazoles; synthesis; energetic materials; performances; review

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2022131

(责编:姜梅)