双环和多环四唑含能化合物的合成研究进展

彭 蕾^a 李玉川^a 杨雨璋^a 刘 威^b 张雪娇^a 庞思平^{*,a}^(a) 北京理工大学材料学院 北京 100081)^(b) 北京理工大学生命学院 北京 100081)

摘要 综述了近年来双环和多环四唑含能化合物的合成研究进展, 包括偶氮四唑、联四唑、双环四唑胺、胍基四唑、硝胺基四唑、硝基四唑、烷基相连的双环四唑、多环四唑等, 结合化合物的表征, 对双环和多环四唑含能化合物的性质做了阐述, 对双环和多环四唑含能化合物的发展做了展望。

关键词 四唑; 含能化合物; 合成; 表征; 综述

Research Progress in Synthesis of Energetic Compounds of Bicyclo- and Multicyclo-tetrazoles

Peng, Lei^a Li, Yuchuan^a Yang, Yuzhang^a Liu, Wei^b Zhang, Xuejiao^a
Pang, Siping^{*,a}^(a) School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)^(b) School of Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

Abstract The progress in synthesis of bicyclotetrazoles and multicyclotetrazoles energetic compounds is reviewed, including azotetrazoles, bistetrazoles, bis(tetrazole)amine, hydrazinebistetrazoles, nitramino-bicyclotetrazoles, nitro-bicyclotetrazoles, alkyl-bicyclotetrazole, multicyclotetrazoles, elaborating properties of bicyclotetrazoles and multicyclotetrazoles from the characterization. And the progress of bicyclotetrazoles and multicyclotetrazoles energetic compounds in the future is also discussed.

Keywords tetrazole; energetic compounds; synthesis; characterization; review

四唑环氮含量超过 80.0%, 是目前能够稳定存在的含氮量最高的一种环结构单元。四唑化合物特别是双环和多环四唑衍生物, 因其含有大量高能的 N—N 键、C—N 键以及大的环张力, 并且具有高密度、高生成焓^[1,2]、高气体生成量、低感度、热稳定性好以及爆轰产物多为洁净的 N₂ 等一系列优良性质, 而成为理想的高能量密度材料(HEDMs), 获得了国内外学者的广泛关注^[3-5]。

近年来四唑化合物得到很大发展, 在药物合成、炸药、推进剂等方面的应用报道较多。四唑环一般是通过叠氮化合物与有机氰化物进行[3+2]环加成反应制得, Himo 等^[6]提出了 Zn(II)催化有机氰化物与叠氮化物反应生成相应四唑化合物的反应机理。目前已经有很多关于单环四唑类化合物的综述^[7]。

随着研究的深入, 在单环四唑化合物的基础上衍生出双环和多环四唑化合物。双环和多环四唑化合物比单环四唑化合物有更多的修饰位点, 可以更好地根据需要调节性能, 目前已合成出大量性能优越的双环和多环四唑含能化合物, 但迄今还没有关于双环和多环四唑含能化合物的全面综述。笔者查阅了大量的文献, 对于近年来国内外双环和多环四唑化合物的研究包括双环及多环四唑化合物的合成近况、表征方法、应用性能等都进行了综述。

1 双环四唑

双环四唑化合物(bicyclotetrazoles)即为含有两个四唑环的化合物, 根据连接方式的不同, 双环四唑化合物可以分为偶氮四唑、联四唑、联氮四唑、硝胺基四唑、

* E-mail: pangsp@bit.edu.cn

Received September 6, 2011; revised November 3, 2011; published online November 21, 2011.

Project supported by the Program for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-09-0046).

新世纪优秀人才支持计划(No. NCET-09-0046)资助项目。

四唑盐等.

1.1 偶氮四唑

偶氮四唑含有 2 个 π 体系, 将偶氮基引入四唑分子结构中, 既提高了化合物的氮含量又增加了其生成焓.

早在 20 世纪前, Thiele 等^[8]就完成了 5,5'-偶氮四唑 (**1**) 的合成和表征, 晶体结构测试证实在一 30 °C 以下 **1** 与甲醇形成加合物, 并且只在固态时才能稳定存在, 在室温条件下该物质很容易分解为 5-肼基-1*H*-四唑和甲酸.

由于稳定性差, **1** 在实际应用中受限, 但是高氮含量(85.4%)使其成为一个令人着迷的高能化合物结构单元, **1** 的阴离子可以与别的基团组成离子化合物(含能离子盐)^[9~11], 初步实验结果显示, 其可望作为调整火箭推进剂燃烧速率的材料、气囊的气体发生剂、炸药等使用.

1.1.1 烷基取代的偶氮四唑化合物

2010 年 Serebryanskaya 等^[12]报道了烷基取代的 5-氨基四唑(5-AT)氧化偶联为烷基偶氮四唑 **2** 和 **3** 的新方法(Scheme 1). 该方法采用廉价易得的 *N*-溴代丁酰亚胺(NBS)为氧化剂, CH_2Cl_2 或者 CH_3CN 回流, 5-AT 衍生物: NBS: 偶氮二异丁腈 = 1: 2: 0.001(物质的量的比), 产率较高. X 射线单晶衍射发现叔丁基取代的 5-AT 形成的偶氮四唑化合物为 *S-cis-S-cis* 结构, 而甲基取代的 5-AT 形成的偶氮四唑化合物为 *S-trans-S-trans* 结构.

Scheme 1

1.1.2 偶氮四唑金属盐

偶氮三唑、四唑金属盐可以作为高能材料^[13,14]或者氮气发生剂^[15]. 1892 年 Thiele 等^[8]首次通过高锰酸钾氧化 5-AT 合成出了 5,5'-偶氮四唑钠盐 **4**. 2002 年 Hammerl 等^[16]用合成出的 **4** 与二价氯盐反应得 **5**. 偶氮四唑钡盐 **5b** 分别与一价、二价和三价金属硫酸盐反应得到 **6**, **7** 和 **8** (Scheme 2). 偶氮四唑金属盐的水合物因为水分子的存在感度不是很高, 一旦失水, 金属盐的感度会迅速

升高.

Scheme 2

化合物 **4** 经常结合 5 个单位的水分子形成五水合偶氮四唑钠盐(SAZ), 该化合物是合成很多金属盐的重要前体. 2005 年, Singh 等^[17]发表了 SAZ 的 UV 和 FT-IR 的光谱数据, 其实验得到的元素分析数据与理论值误差小于 $\pm 1\%$.

2007 年 Klapötke 等^[18]报道了合成偶氮四唑盐的新方法, 他们研究发现白色固体联氮四唑(HBT, **9**)可以转化为黄色的 **1**, 因此他们由 5-氨基-1*H*-四唑经 2 步反应以较高产率得到 **9**, 然后由中间产物 **9** 制得对应的盐 **10** (Scheme 3), 用钝感的 **9** 替代易爆的偶氮四唑钡盐合成其它偶氮四唑金属盐大大提高了安全性.

Scheme 3

与 Ba(II)、Pb(II) 和 Hg(II) 相比, Cu(II) 阳离子毒性较小. 2009 年 Tao 等^[19] 用 SAZ 分别与硫酸铜和氯化镉反应得到相应的铜盐和镉盐的二水合物 **12** 和 **14** (Scheme 4), 并对其进行表征, 但是这些盐的感度都较高, 且分解产物含有的重金属对环境有害.

Scheme 4

1.1.3 偶氮四唑非金属盐

大多数偶氮四唑非金属盐与其金属盐相比, 感度降低且不吸湿, 这些非金属盐包括铵盐、胍盐、胂盐、氨基胍盐、二氨基胍盐、三氨基胍盐等. 氮含量从 78.8% 的二胍盐到 85.2% 的双胂盐衍生物, 感度都较低, 热稳定性可以达到 170 °C 以上, 与 TNT 有很多相似之处. 其中偶氮四唑铵盐(AZT)不含结晶水也不吸湿, 撞击感度与 RDX 相当; 偶氮四唑胍盐(GZT)热稳定性好, 对撞击高度钝感; 偶氮四唑三氨基胍盐(TAGZT)生成焓高达 1074 kJ/mol, 标准状况下单位质量成气量高达 981 mL/g^[20]. GZT 感度与标准的钝感炸药 TATB 相当, 生成的气体温度低, 可代替叠氮钠应用于安全气囊装置, 以避免叠氮钠存在的毒性以及反应时放出难闻气体等问题. AZT 和 TAGZT 还可作为替代 HMX 的组分应用于固体推进剂.

1.1.3.1 偶氮四唑胂盐

Hammerl 等^[11] 2001 年合成出了一个新型的富氮含能材料—偶氮四唑胂盐(**10a**), 氮含量超过 85%. 硫酸胂与偶氮四唑钡盐反应得到偶氮四唑胂盐二水合物, 加热失水得到 **10a** (Scheme 5). Sivabalan 等^[21] 经过分析测试提出 **10a** 的分解机理为: 1 分子的 **10a** 分解得到 1 分子氢

Scheme 5

气、2 分子氮气和 3 分子甲烷. **10a** 能量主要是来自高的正生成热, 其计算密度为 1.564 g/cm³, 分解热 3743 kJ/mol, 爆炸温度为 3200 K, 气体生成量为 1436 L/kg, 有望成为新型气体发生剂、低特征信号推进剂、低烟或者无烟烟火以及高性能炸药的重要组成部分.

1.1.3.2 偶氮四唑胍盐

2008 年王义惠等^[22] 报道了偶氮四唑二胍盐(GZT, **15**)的合成优化与性能表征. 优化后的条件为: NaOH 溶液的浓度为 1.5 mol/L, 5-AT 与 KMnO₄ 的物质的量的比为 3 : 3, 在 80 °C 下反应 60 min, 平均产率超过 80%, 可重复性良好. **15** 分子式为 C₄H₁₂N₁₆, 含氮量高达 78.8%, 产气量大、热稳定好、对摩擦和撞击钝感. TG-DTA 可以看出在 251.99~253.29 °C 之间失去 79.8% 的质量, 说明 **15** 分解速度很快, 是一种性能良好的新型产气剂.

偶氮四唑三氨基胍(**17**)首先被印度总部的海军表面武器中心(NSWC)研制成功. **17** 是一种亮黄色针状晶体, 密度最大为 1.60 g/cm³, 分解焓为 +1076 kJ/mol. 徐松林等^[23] 以 5-AT 为起始原料在温和的条件下经两步反应合成了 **17**, 产物为很纯的晶体, 产率为 73.3 %, 熔点为 196~197 °C, 并对其结构进行 ¹H NMR, ¹³C NMR, FT-IR 和元素分析表征. **17** 可以通过 Scheme 6 所示的合成步骤大幅度地降低生产成本, 在爆炸、烟火、气体发生剂和低特征推进剂领域得到广泛应用. 2006 年 Tappan 等^[24] 详细报道了 **17** 的燃烧速率、撞击感度、摩擦感度、热分解、燃烧速率指数等作为含能材料的基本性能指标. Tremblay^[25] 和 Hiskey 等^[26] 先后对 **17** 的物理性质进行了综合分析, 测定了 **17** 的燃烧速度、激光引燃和瞬间分解特性, 通过对比实验验证: **17** 与 BTATz, DAATO 和 HMX 中燃烧速率最快的 DAATO 的燃烧速率相近, 是在低压条件下燃烧速率最快的物质之一; **17** 的燃烧速率

Scheme 6

的压力指数为 0.672, 介于 HMX 和一些其他的高能材料之间; 凝固相反应发出大约 65% 的热量, 有助于其在低压条件下达到高的燃烧速度。

1.1.3.3 其它偶氮四唑非金属盐

2005 年 Ye 等^[27]报道以富氮的氨基三唑、四唑等作为阳离子与偶氮四唑钠盐和钡盐进行反应合成含能离子盐(Scheme 7)。化合物 **18a** 和 **18b** 表现出了很高的正生成焓, 分别为 4360 和 4679 kJ/mol, **18a**, **18b** 和 **19** 的密度为 1.5~1.6 g/cm³, 可以作为炸药、气体发生剂等应用, 并已经尝试将其用于纳米金刚石的合成。

Scheme 7

Klapötke 等^[28]以三取代四唑作为阳离子, 偶氮四唑为阴离子在温和的条件下较高产率得到相应含能离子盐(Scheme 8), 并对这些新型化合物的光谱特性、固态晶体结构、氢键等进行了分析表征。所有的化合物都对撞击、摩擦钝感, 热力学稳定性高达 170 °C 以上。与金属偶氮四唑相比, 此类非金属偶氮四唑的爆炸产物对环境更友好, 但是成本较高, 目前在实际中的应用很少。

1.2 联四唑

1920 年首次报道用叠氮酸水溶液与氰气反应制备 5,5'-联四唑(**24**)的方法^[29]。2000 年日本联氮公司研究开发了批量生产联四唑的工艺, 采用合成联四唑铵盐的方法来生产 **24**, 将产率提高到 70% 以上^[30]。近期联氮公司又采用新的合成方法, 经中间产物均二胍基乙二亚胺, 联四唑铵盐产率提高到 80% 以上, 更适合工业化大规模生产, 同时得到高纯度的联四唑铵盐 **25** (Scheme 9)。

Hiskey 等^[31]用 **24** 分别与浓氨水、水合肼、氢氧化铯、氢氧化钡和硫酸铜在一定条件下反应得到相应的盐, 并将其应用于气体发生剂和少烟彩色火焰烟火的研究。5,5'-联四唑分子和它的阴离子 BT²⁻, 可以作为配位化合物的单、双、三或者四配体。2008 年 Eulgem 等^[32]以 BT²⁻ 和 3,6-双(2H-四唑)-1,2,4,5-四嗪(BTT)的离子

Scheme 8

Scheme 9

BTT³⁻为阴离子, 得到新型的稀土金属配合物(Scheme 10). 联四唑锰盐(MnBT, 26)是合成 24, 27 和 28 的理想前体. 由于这些碱土金属四唑化合物不溶于水和有机溶剂, 对它们进行质谱或者红外检测较困难, 目前还没有发现其在含能材料方面的应用.

Scheme 10

1.3 联氨四唑

2008 年 Klapötke 等^[33]用 4 与过量的镁粉在水中反应, 经过酸化得到 9, 9 为白色粉末, 产率提高到 95.2%. 9 为钝感、高氮含量的化合物(含氮 83.3%), 爆速(8523 m/s)、爆压(27.7 GPa), 分别与 RDX 和 PETN 接近, 而且热稳定性很好(>200 °C). Eberspächer 等^[34]进一步研究发现 9 分别可以与酸和碱反应, 作为阳离子或者阴离子形成非金属含能盐(Scheme 11), 此方法有望应用到大量的有机含能盐的合成上.

1.4 联四唑胺

2005 年 Friedrich 等^[35]以联四唑胺 BTA 为配体合成出三个 BTA 的铜络合物. 文章给出了两种 H₂BTA·H₂O 的合成方法, 方法一: 双氰氨钠盐与叠氮钠在酸催化条件下反应, 高产率(89%)地得到 H₂BTA·H₂O; 方法二:

Scheme 11

采用溴化氰与氨基四唑一水合钠盐在氢氧化钠碱性条件下反应得到目标产物. H₂BTA·H₂O 在 120 °C 真空条件下脱去一分子水, 得到 H₂BTA. H₂BTA 和 BTA²⁻ 分别在稀氨水中反应, 而 HBTA⁻ 是在浓氨水中反应(Scheme 12). H₂BTA 和 BTA²⁻ 在稳定性、感度和能量方面均具有良好性能, 可以作为烟火的添加剂和以 AP 为基础的火箭推进剂的组分.

Scheme 12

Guo 等^[36]以 BTA²⁻为阴离子与有机阳离子反应高产率(超过 95%)的合成出 8 种四唑盐. 计算表明这 8 个化合物的密度均超过 1.5 g/cm³, 生成热较大, 分解温度超过 160 °C, 在室温下可以稳定存放几个月. 2010 年 Guo 等^[37]在此基础上成功合成出联四唑胺盐 33a~33i (Scheme 13), 并且对其做了充分的特性分析: 所有产物均为白色固体且产率较高, 大部分产物产率超过 95%. 所有的化合物表现出了良好的物理性质, 包括高密度(1.55~1.75 g/cm³)、良好的热稳定性(分解温度为 189~169 °C). 这些高能材料爆速计算值(7677~9487 m/s)、

Scheme 13

爆压(19.4~33.6 kJ/mol), 与 TNT, RDX 和 HMX 相当, 有望成为一种新型的高性能炸药。

1.5 硝胺基双环四唑

硝胺基四唑化合物具有高氮含量、芳香性、热稳定性好等性质。硝胺基四唑系列化合物可以作为新型含能

材料, 特别在低毒含能材料方面很有用处。

2010 年 Joo 等^[38,39]连续发表了两篇关于硝胺基四唑合成的文章。反应过程为: 叠氮脒与甲氧基氨反应生成 1-甲氧基-5-氨基四唑, 室温条件下用 100% 的硝酸硝化氨基四唑得到 1-甲氧基-5-硝胺基四唑, 在此基础上很容易得到硝胺基四唑盐(Scheme 14)。产物具有良好的稳定性、高密度、强吸热性、高爆压和高爆速, 与 HMX 相近($P=39.63$ GPa, $D=9320$ m/s), 但是它们的撞击感度比较高(1 和 1.5 J), 通过与低感度的氧化剂(比如硝酸铵)结合可以降低感度。

1.6 硝基双环四唑

1997 年 Koldobskii 等^[40]对硝基取代的双环四唑化合物进行了深入研究。以 5-硝基四唑钠盐四水合物为起始原料合成出 2,5-二取代四唑衍生物 39 和 40 (Scheme 15)。产物含氮量较高, 合成方法简单, 产率较高, 在空气中稳定, 但是目前对各方面的性质研究不是很充分。5-硝基四唑钠的水合物为原料有望合成出更多的 5-硝基四唑类含能化合物。

5-硝基-2H-四唑的氢酸性较强, 易成盐。2009 年 Klapötke 等^[41]用 5-硝基四唑铵盐与氯代乙腈反应, 氰基与叠氮化钠成环反应生成 41, 41 成盐得到一类新型的含能材料 42~44 (Scheme 16)。化合物 41b 是性能良好、高吸热的富氮盐, 与普通的含能材料相比感度低, 可以作为钝感、环境友好的含能材料, 有良好的应用前景。

1.7 烷基相连的双环四唑

2002 年 Bronisz^[42]报道了一种新型的双四唑环化合物——2-取代四唑化合物 45。45 只能通过 1H-2,3,4-四唑的烷基化来获得, 乙腈重结晶后得到无色的结晶, 熔点为 115~116 °C, 热力学分析表明, 化合物 EBTZ (45) 在

Scheme 14

Scheme 15

Scheme 16

达到 200 °C 以上时就会分解。45 与 $\text{Zn}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ 以 1 : 3 的比例在乙腈(含水 1%)中反应得到的络合物为 $\{\text{Zn}(\text{EBTZ})_3\}(\text{ClO}_4)_2$ 。产物在低温乙腈、甲醇中不溶,但是溶解度随着温度的升高而增加。目前对 2-取代四唑含能化合物的研究还不是很深入,对其各方面的性质了解还不够。

45

2003 年, Bottaro 等^[43]在 SRI International 上发表文章,介绍了一些双环四唑的合成路线,可以为高能材料的合成提供一个平台。双氮化合物与叠氮有机盐反应得到双四唑化合物 46 (Scheme 17)。反应物氰化物和叠氮盐都有很大的毒性,使该合成方法应用受限,需要作进一步的改进。

Scheme 17

1.8 其它双环四唑

Löbbecke 等^[44]采用 DSC, TGA, EGA 等分析方法,研究了约 60 种含有四唑环或者四嗪环的富氮化合物热力学性质。含有双四唑环的联四唑化合物的分解放出的热量远大于单环四唑化合物,当增加一个四唑环之后化合物分解时所放出的热量远大于其二倍,其分解温度较高,感度也较低,与传统的含能材料相比优势明显。

2001 年 Sauer 等^[14]采用 1915 年 Curtius 的合成方法合成出了 BTT (48), 48 自 231 °C 开始剧烈分解至 236 °C 分解结束。分解热达到 533 kJ/mol, 大约是 TNT 的四倍。48 可以发生 Diels-Alder 反应,生成目标产物 49 和 50 (Scheme 18)。

Scheme 18

低爆热富氮化合物的发展引起了人们很大的兴趣。2009 年 Heppekausen 等^[45]从很简单的伯氨出发制得胍基四唑,然后在溴和乙酸的作用下得到目标产物双四唑基四氮烯 51 (Scheme 19),其爆热较低,有可能用作汽车安全气囊。文章给出了高效生产四唑氮烯的一般方法,以及一个新的高产率合成甲基四唑基胍的方法。

2008 年 Joo 等^[46]通过改变现有的实验路线制得 1-取代-5-氨基联四唑。二胺化合物与 5~6 倍物质的量的溴化氰以及过量的叠氮钠反应, 得到联四唑化合物。采用同样的路线用三氨基三氮与叠氮氰在水/乙腈中反应, 得到三取代氨基四唑。

2 多环四唑

随着研究的不断深入, 一些更复杂的多环四唑被合成出来, 其可以作为气体发生剂和下一代火箭推进剂系统的燃速调节剂以及生物材料等。2008 年 Chafin 等^[47]把羟乙基引入四唑化合物, 得到羟乙基双四唑化合物 **54** 和 **57** (Scheme 20)。其中羟乙基四唑极性较大, 柱色谱分离时用常用的溶剂难以洗脱, 但是用甲醇和丙酮或者乙酸乙酯会把产物洗脱下来, 产物里面会含有氯化钠, 而正丙醇会溶解产物但是不溶解盐, 通过这个方法得到了分析纯的羟乙基四唑化合物。

2009 年 Touti 等^[48]合成出了高度对称的含有 4 个四唑基团的二胺化合物 **58**~**59** (Scheme 21), 得到纯 **58** 产率为 82%, 纯 **59** 产率为 70%。合成方法简单, 有望应用到其它多环四唑含能化合物的合成。

2006 年 Bond 等^[49]报道了长链卤代烷取代的双四唑。以 1,4-二(四唑基)衍生物为起始原料与二溴化合物反应得到相应的目标产物 **60**, 并对 **60** 进行了核磁分析和 X 射线分析(Scheme 22)。

2007 年 Bond 等^[50]合成和表征了大环四唑化合物。在固相里, 大环化合物的构型受到苯环上面四唑环定位、烷基链长以及分子间作用的影响。该小组已经报道了一些用四唑环作为配体与这些金属或者碱土金属反应形成络合物的研究成果。

应用较广的聚乙烯四唑含有大量的四唑环, 因其具有强大的能量、高的热力学稳定性, 在很多方面都有广泛的应用, 包括炸药、特种聚合物等. 2004 年 Huang 等^[51]报道了从聚丙烯腈合成聚乙烯基四唑的合成方法 (Eq. 1). 以 DMF 为溶剂, 用便宜的聚丙烯腈(PAN)作为起始原料与叠氮钠在 60~120 °C 下反应制得 PVTs, 四唑环的含量从 18.3%~97.5% 不等. 得到的四唑化产率最高为 98%, 固有粘度达到 10.5 dL/g, 四唑含量为 97.5%. 四唑含量比较高的 PVTs 在爆炸时放出大量的热, 可以作为火箭推进剂的一个有效组分.

2010 年俄罗斯科学家 Vereshchagin 等^[52]以三氯三嗪为原料与四唑化合物反应制得三取代的四唑含能化合物. 丙酮和水为溶剂, 加入三乙胺或者 NaHCO_3 反应得到对应的四唑化合物 **62a~62c** (Eq. 2). 三氯三嗪可以作为亲核取代反应的底物与不同的四唑化合物合成得到稳定的产物. 但目前对于多环四唑化合物的爆轰性能、感度、密度等特性还没有系统的研究报道.

3 结语与展望

双环和多环四唑化合物因含大量的四唑环、高氮含量、产气多为 N_2 等一系列优良性质, 有望在新型炸药、火箭推进剂、气体发生剂、低烟或无烟烟火方面应用而得到了广泛关注, 近年来大量新型双环或多环四唑化合物被合成出来, 针对其中一些性能良好的化合物已经在开展应用研究.

下一步双环和多环四唑化合物的研究重点仍集中在两个方面: (1)与单环四唑相比, 双环和多环四唑化合物修饰位点更多, 可以引入更多的含能基团, 应系统研究其构效关系, 设计合成综合性能更好的新型含能材料, 在提高密度、爆轰、爆压、爆速等爆轰性能的同时降低感度, 增强安定性. (2)由于合成路线长, 使用原料、中间体很多毒性比较大等因素, 双环和多环四唑化合物

的制备成本还比较高, 限制了其应用和推广, 应开发高效、安全的新合成反应, 降低生产成本.

综上所述, 双环和多环四唑含能化合物表现出了很大的发展潜力, 相信随着科学的发展, 四唑环类化合物在含能材料的应用领域必将更加广阔.

References

- [1] Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Gilardi, R. D. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2000**, 39, 1791.
- [2] Xue, H.; Gao, H. X.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2006**, 2959.
- [3] Rossi, R. A.; Pierini, A. B.; Peññory, A. B. *Chem. Rev.* **2003**, 103, 71.
- [4] Bruney, L. Y.; Bledson, T. M.; Strout, D. L. *Inorg. Chem.* **2003**, 42, 8117.
- [5] Srinivasan, B. R.; Girkar, S. V.; Raghavaiah, P. *Acta Crystallogr.* **2007**, E63, m3100.
- [6] Himmo, F.; Demko, Z. P.; Noodleman, L.; Sharpless, K. B. *J. Am. Chem. Soc.* **2003**, 125, 9983.
- [7] Li, G. Q.; Li, Y. C.; Ma, Q. L.; Sun, C. H.; Pang, S. P. *Chin. J. Chem.* **2010**, 30, 1431 (in Chinese).
(李冠琼, 李玉川, 马巧丽, 孙成辉, 庞思平, 有机化学, **2010**, 30, 1431.)
- [8] Thiele, J. *Justus Liebigs Ann. Chem.* **1892**, 270, 54.
- [9] Sivabalan, R.; Talawar, M.; Senthikumar, N.; Kavitha, B.; Asthana, S. N. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2004**, 78, 781.
- [10] Hiskey, M. A.; Goldman, N.; Stine, J. R. *J. Energ. Mater.* **1998**, 16, 119.
- [11] Hammerl, A.; Klapötke, T. M.; Nöth, H.; Warchhold, M.; Holl, G.; Kaiser, M.; Ticmanis, U. *Inorg. Chem.* **2001**, 40, 3570.
- [12] Serebryanskaya, T. V.; Matulis, V. E.; Lyakhov, A. S.; Voitekhovich, S. V.; Gaponik, P. N.; Ivashkevich, O. A. *Heteroat. Chem.* **2010**, 21, 24.
- [13] Gao, H. X.; Ye, C. F.; Piekarski, C. M.; Shreeve, J. M. *J. Phys. Chem. C* **2007**, 111, 10718.
- [14] Sauer, J.; Pabst, G. R.; Holland, U.; Kim, H. S.; Loebbecke, S. *Eur. J. Org. Chem.* **2001**, 697.
- [15] Hammerl, A.; Hiskey, M. A.; Holl, G.; Klapötke, T. M.; Polborn, K.; Stierstorfer, J.; Weigand, J. J. *Chem. Mater.* **2005**, 17, 3784.
- [16] Hammerl, A.; Holl, G.; Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Nöth, H.; Piotrowski, H.; Warchhold, M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2002**, 834.
- [17] Singh, G.; Prajapati, R.; Fröhlich, R. *J. Hazard. Mater.* **2005**, A118, 75.
- [18] Klapötke, T. M.; Sabaté, C. M. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2007**, 633, 2671.
- [19] Tao, G. H.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 9918.
- [20] Xu, S. L.; Yang, S. Q.; Yue, S. T. *Chin. J. Explos. Propellants* **2005**, 28, 52 (in Chinese).
(徐松林, 阳世清, 岳守体, 火炸药学报, **2005**, 28, 52.)
- [21] Sivabalan, R.; Anniyappan, M.; Pawar, S. J.; Talawar, M. B.; Gore, G. M.; Venugopalan, S.; Gandhe, B. R. *J. Hazard. Mater.* **2006**, A137, 672.
- [22] Wang, Y. H.; Du, Z. M.; He, C. L.; Cong, X. M.; Wang, H. S.; Wang, C. Y. *Chin. J. Energ. Mater.* **2008**, 16, 581 (in Chinese).
(王义惠, 杜志明, 何春林, 丛晓民, 王宏社, 王春迎, 含能材料, **2008**, 16, 581.)
- [23] Xu, S. L.; Yang, S. Q.; Yue, S. T. *Chin. J. Synth. Chem.* **2005**, 13, 486 (in Chinese).

- (徐松林, 阳世清, 岳守体, 合成化学, **2005**, *13*, 486.)
- [24] Tappan, B. C.; Ali, A. N.; Son, S. F. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2006**, *31*, 163.
- [25] Tremblay, M. *Can. J. Chem.* **1965**, *43*, 1230.
- [26] Hiskey, M. A.; Goldman, N.; Stine, J. R. *J. Energ. Mater.* **1998**, *16*, 119.
- [27] Ye, C. F.; Xiao, J. C.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Chem. Commun.* **2005**, 2750.
- [28] Klapötke, T. M.; Sabaté, C. M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1750.
- [29] Gazz, E. O. *Chim. Ital.* **1920**, *50*, 256.
- [30] Hyoda, S.; Kita, M.; Sawada, H.; Nemugaki, S.; Otsuka, S.; Miyawaki, Y.; Ogawa, T.; Kubo, Y. *US 6040453*, **2000** [*Chem. Abstr.* **2000**, *133*, 225201].
- [31] Hiskey, M. A.; Chavez, D. E.; Naud, D. L. *US 6214139*, **2001** [*Chem. Abstr.* **2001**, *134*, 282929].
- [32] Eulgem, P. J.; Klein, A.; Maggiora, N.; Naumann, D.; Pohl, R. W. H. *Chem. Eur. J.* **2008**, *14*, 3727.
- [33] Klapötke, T. M.; Sabaté, C. M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 3629.
- [34] Eberspächer, M.; Klapötke, T. M.; Sabaté, C. M. *Helv. Chim. Acta* **2009**, *92*, 977.
- [35] Friedrich, M.; Gálvez-Ruiz, J. C.; Klapötke, T. M.; Mayer, P.; Weber, B.; Weigand, J. J. *Inorg. Chem.* **2005**, *44*, 8044.
- [36] Guo, Y.; Gao, H. X.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Adv. Mater.* **2007**, *19*, 2884.
- [37] Guo, Y.; Tao, G. H.; Zeng, Z.; Gao, H. X.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Chem. Eur. J.* **2010**, *16*, 3753.
- [38] Joo, Y. H.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2010**, *49*, 7320.
- [39] Joo, Y. H.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, *132*, 15081.
- [40] Koldobskii, G. I.; Soldatenko, D. S.; Gerasimova, E. S.; Khokhryakova, N. R.; Shcherbinin, M. B.; Lebedev, V. P.; Ostrovskii, V. A. *Russ. J. Org. Chem.* **1997**, *33*, 1771.
- [41] Klapötke, T. M.; Sabaté, C. M.; Rasp, M. *J. Mater. Chem.* **2009**, *19*, 2240.
- [42] Bronisz, R. *Inorg. Chim. Acta* **2002**, *340*, 215.
- [43] Bottaro, J. C.; Petrie, M.; Penwell, P. E.; Dodge, A. L.; Malhotra, R. *SRI International* **2003**.
- [44] Löbbecke, S.; Pfeil, A.; Krause, H. H. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1999**, *24*, 168.
- [45] Heppekausen, J.; Klapötke, T. M.; Sproll, S. M. *J. Org. Chem.* **2009**, *74*, 2460.
- [46] Joo, Y. H.; Shreeve, J. M. *Org. Lett.* **2008**, *10*, 4665.
- [47] Chafin, A.; Irvin, D. J.; Mason, M. H.; Mason, S. L. *Tetrahedron Lett.* **2008**, *49*, 3823.
- [48] Touti, F.; Maurin, P.; Hasserodt, J. *Eur. J. Org. Chem.* **2009**, 1495.
- [49] Bond, A. D.; Fleming, A.; Kelleher, F.; McGinley, J.; Prajapati, V. *Tetrahedron* **2006**, *62*, 9577.
- [50] Bond, A. D.; Fleming, A.; Kelleher, F.; McGinley, J.; Prajapati, V.; Skovsgaard, S. *Tetrahedron* **2007**, *63*, 6835.
- [51] Huang, M. R.; Li, X. G.; Li, S. X.; Zhang, W. *React. Funct. Polym.* **2004**, *59*, 53.
- [52] Vereshchagin, L. I.; Verkhovina, O. N.; Pokatilov, F. A.; Proidakov, A. G.; Kizhnyaev, V. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2010**, *46*, 206.

(Qin, X.)