

1,2,3-三唑类含能化合物的合成研究进展

陆祖嘉^a 秦 润^b 吴金婷^c 曹文丽^a 匡保龙^a 张建国^{*,a}^(a) 北京理工大学 爆炸科学与技术国家重点实验室 北京 100081)^(b) 中国北方化学研究院集团有限公司 北京 100089)^(c) 西南科技大学材料科学与工程学院 四川绵阳 621010)

摘要 1,2,3-三唑类含能化合物具有密度高、生成焓高及热稳定性好等特点,近年来受到科研人员的广泛研究和报道。较全面地综述了单环 1,2,3-三唑、多环 1,2,3-三唑和稠环 1,2,3-三唑类含能化合物的研究成果,对其合成方法、感度和爆轰性能进行了总结。结果表明,1,2,3-三唑类含能化合物具有良好的爆轰性能和热稳定性,在含能材料领域具有重要的研究价值和应用潜力。最后,对 1,2,3-三唑类含能化合物的发展现状进行总结与展望,提出了各类 1,2,3-三唑类含能化合物未来可能的应用方向,以期从事含能化合物研究的科研人员提供一定的参考。

关键词 1,2,3-三唑; 含能化合物; 合成; 感度; 爆轰性能; 研究进展

Advances in the Synthesis of Energetic Compounds Based on 1,2,3-Triazoles

Lu, Zujia^a Qin, Jian^b Wu, Jinting^c Cao, Wenli^aKuang, Baolong^a Zhang, Jianguo^{*,a}^(a) State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)^(b) China North Chemical Research Academy Group Co. LTD., Beijing 100089)^(c) School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang, Sichuan 621010)

Abstract Energetic compounds based on 1,2,3-triazole have the features of high density, high enthalpy of formation and good thermal stability, and these compounds have been extensively studied by researchers in recent years. The latest achievements of energetic compounds based on monocyclic 1,2,3-triazole, polycyclic 1,2,3-triazole and fused ring 1,2,3-triazole are reviewed, and their preparation, sensitivities and detonation performance are also summarized in details. The results show that 1,2,3-triazole compounds have good performance and stability. These compounds show important research value and potential for application in the field of energetic materials. Finally, the development status of 1,2,3-triazole compounds is summarized and prospected, and the possible research directions of various 1,2,3-triazole energetic materials in the future are put forward, in order to provide some reference for researchers engaged in energetic materials.

Keywords 1,2,3-triazole; energetic material; synthesis; sensitivity; detonation performance; research progress

含能材料作为武器系统的能源物质,实现其发射和毁伤等功效,直接影响着武器系统的使用安全性和作用可靠性。随着现代战争的发展,武器系统对含能材料提出高能量指标的同时,对其安全性要求也越来越高。因此,研发具有高能量、低感度的含能材料是科研工作者长期的追求目标。而高氮杂环含能化合物作为一类新型含能材料,日益引起该领域国内外科研工作者的重视。其分子结构存在较多的 N—N、C—N、N=N 和 C=N

键,并且大多满足休克尔规则,具有芳香性,因此高氮杂环含能化合物兼具生成热高、热稳定性好、感度适中以及燃烧产物多为绿色环保的氮气等优点^[1-3],已成为含能材料领域研究热点之一^[4-12]。

在具有稳定结构的含氮杂环中,四唑具有较高的含氮率(80.0%)和较高的生成焓(320 kJ·mol⁻¹),但其环上活性位点较少,难以引入多个含能基团。与四唑相比,三唑结构氮含量和生成焓虽略有下降,但其修饰位点增

* Corresponding author. E-mail: zjgbit@bit.edu.cn

Received July 6, 2022; revised August 18, 2022; published online October 24, 2022.

Project supported by the National Natural Science Foundation (No. 22175025).

国家自然科学基金(No. 22175025)资助项目。

加, 具有更好的可修饰性, 故具有独特的优势, 受到研究人员的广泛关注. 三唑化合物包含 1,2,3-三唑和 1,2,4-三唑, 由于 1,2,4-三唑的结构更为稳定, 目前对 1,2,4-三唑类含能化合物的研究工作报道较多^[13-18], 而对 1,2,3-三唑类含能化合物的研究则相对较少. 然而, 1,2,3-三唑的生成焓(262.8 kJ·mol⁻¹)比 1,2,4-三唑(192.7 kJ·mol⁻¹)高得多, 且其含能衍生物也具有良好的安全性和热稳定性. 因此, 系统开展 1,2,3-三唑类含能化合物的研究具有重要的理论意义和应用价值.

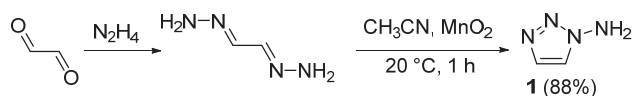
本文以文献发表时间和工作内容的继承逻辑为线索, 按单环类、多环类及稠环类分别阐述了近年来国内外 1,2,3-三唑类含能化合物的合成方法、感度特性和性能参数等内容, 以期对 1,2,3-三唑类含能化合物的研究提供参考.

1 单环 1,2,3-三唑类含能化合物

单环 1,2,3-三唑类含能化合物具有结构致密及热稳定性好等优点. 研究人员对单环 1,2,3-三唑各种含能基团取代的情况进行了较为充分的合成探索, 并大量制备了它们的含能离子盐和含能配合物. 本节按合成的前体分类, 将单环 1,2,3-三唑类含能化合物分为 1-氨基-1,2,3-三唑及其含能衍生物、4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑及其含能衍生物和 4,5-二氨基-1,2,3-三唑及其含能衍生物三类, 梳理了单环 1,2,3-三唑类含能化合物的研究现状.

1.1 氨基-1,2,3-三唑及其含能衍生物

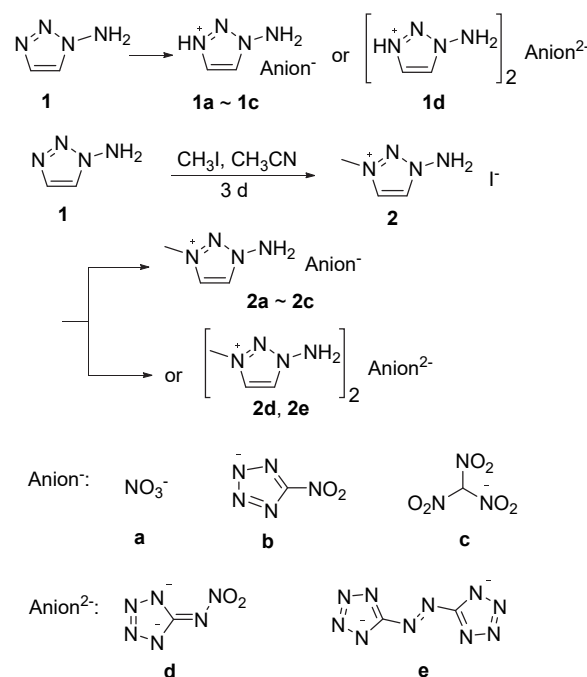
1-氨基-1,2,3-三唑(**1**)是最简单的 1,2,3-三唑类含能化合物, 而且是很多其它此类含能化合物的前体. 许多文献报道了化合物 **1** 的合成方法, 如氧化取代双腈法^[19-20]等. 然而, 这些方法均存在着产物难分离及产率较低等问题^[21]. 2005 年, Drake 等^[22]提出了新的合成方法, 并报道了 **1** 的单晶结构. 该方法以乙二醛为起始原料, 与水合肼反应得到乙二醛双腈, 乙二醛双腈在活性二氧化锰催化下氧化生成目标产物 **1**, 通过升华法进行分离提纯, 产率达到 88% (Scheme 1). 2006 年, Laus 等^[23]报道了 **1** 的盐酸盐单晶结构. 2008 年, 施宏刚等^[24]对 Drake 的合成路线进行了改进, 对中间体乙二醛双腈进行了重结晶纯化, 优化了氧化剂二氧化锰用量, 改进了 **1** 的纯化方法, 将其纯度提高到 96%, 并对它的成环和分解机理进行了讨论.



图式 1 **1** 的合成路线
Scheme 1 Synthetic route of **1**

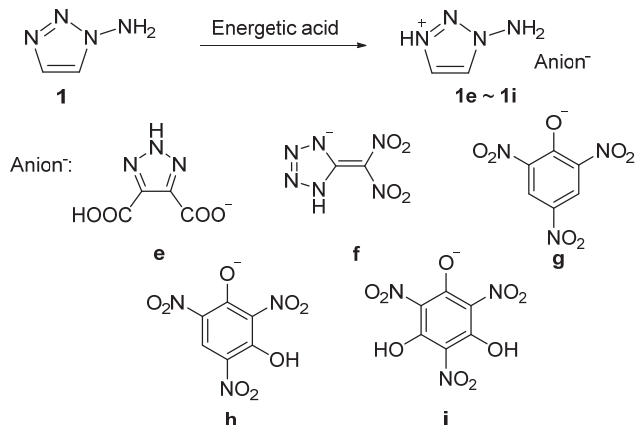
2012 年, 庞思平等^[25]分别以 **1** 和 3-甲基-1-氨基-

1,2,3-三唑(**2**)为阳离子, 以硝酸根、5-硝基四唑、三硝基甲烷和 5-硝胺基四唑为阴离子制备了两个系列含能离子盐(**1a~1d**, **2a~2d**), 另外还制备了 **2** 的偶氮四唑盐(**2e**) (Scheme 2). 通过红外光谱(IR)、核磁共振光谱(NMR)、差示扫描量热仪(DSC)和撞击感度仪对所有含能离子盐进行了全面的表征. 利用 X 射线单晶衍射仪(SXRD)测定了 **1b**、**2b** 和 **2e** 的单晶结构, 利用真密度仪测得所有含能离子盐的密度范围为 1.56~1.86 g·cm⁻³, 使用量化计算程序 Gaussian 03 计算得到相关离子的生成焓并基于 Born-Haber 循环算得含能离子盐的生成焓. 由 Kamlet-Jacobs 方程(K-J 方程)算得爆压范围为 21.2~37.3 GPa, 爆速范围为 7239~9082 m·s⁻¹. 其中, 三硝基甲烷阴离子的含能离子盐 **1d** 和 **2d** 分别具有各自系列中最高爆轰性能, 然而其易于潮解的缺陷大大降低了它们的实用价值. DSC 测试表明这些含能离子盐的热分解温度为 152.3~241.8 °C, 且都具有较低的熔点(82.2~144.6 °C), 除 **1c**、**1d** 和 **2e** 外, 熔点都低于 100 °C, 可用作含能离子液体. 其中, 硝酸盐 **2a** 的熔点为 87 °C, 热分解温度为 241.8 °C, 爆压为 23.7 GPa, 爆速为 7596 m·s⁻¹, 其热分解温度低于 2,4,6-三硝基甲苯(TNT), 而爆轰性能优于 TNT, 是一种潜在的熔铸炸药载体. 比较两个系列含能离子盐的熔点可看出, 引入甲基可使化合物熔点降低; 比较 **1a** (*T_m*=99 °C)与 1,2,3-三唑硝酸盐(*T_m*=110 °C)的熔点可看出, 引入 N-氨基后化合物熔点降低, 表明若不考虑氢键作用, 引入 N-氨基也会使化合物熔点降低^[26].



图式 2 含能离子盐 **1a~1d** 及 **2a~2e** 的制备
Scheme 2 Preparation of energetic salts **1a~1d** and **2a~2e**

2018年,本课题组^[27]制备了5种含能离子盐**1e~1i**(Scheme 3),在常温下测定了它们的单晶结构,并进行了系统的表征,其常温晶体密度为1.692~1.868 g·cm⁻³,计算爆速为6699~8231 m·s⁻¹,计算爆压为19.2~30.7 GPa. 2019年,Klapötke等^[28]以**1**为配体、以Cu²⁺、Mn²⁺、Fe²⁺和Zn²⁺五种过渡金属阳离子为中心原子,以Cl⁻、NO₃⁻、ClO₄⁻、苦味酸根离子(PA)、斯蒂芬酸根离子(TNR)、2,4,6-三硝基-3-羟基苯酚(HTNR)与2,4,6-三硝基-3,5-二羟基苯酚阴离子(H₂TNPG)为配体或外界阴离子,制备了12种含能配合物(**1j~1v**, Scheme 4),对它们进行了全面的表征,得到了除**1k**外的所有配合物的晶体结构,测定了它们的机械感和静电感度,并将部分产物作为起爆药,开展了快烤、热针、热盘、激光引爆以及起爆季戊四醇四硝酸酯(PETN)等测试,其中,**1q**和**1t**可被功率为45 W,波长为915 nm的激光引爆,**1q**和**1u**装药可引爆PETN并击穿铜见证板.



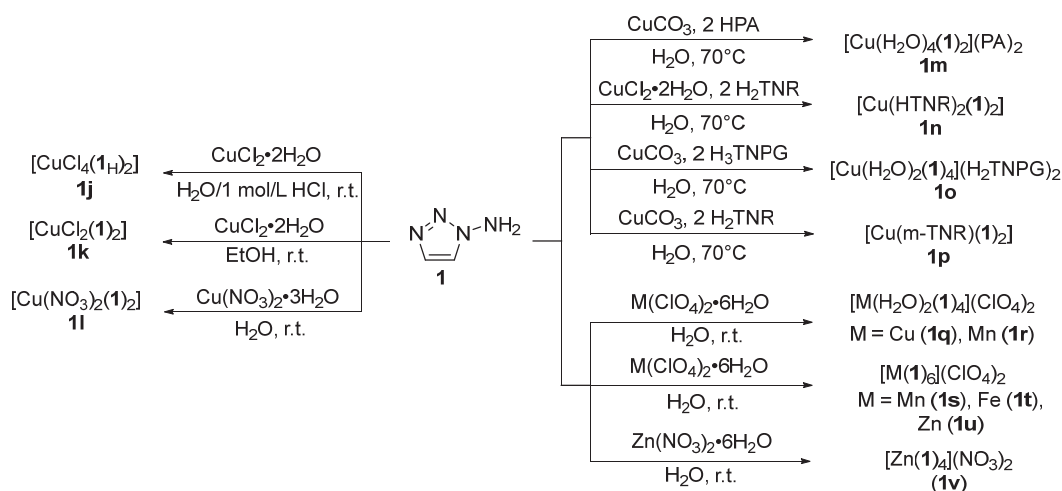
图式3 5种含能离子盐**1e~1i**的制备
Scheme 3 Preparation of five energetic salts of **1e~1i**

2008年,Shreeve等^[29]通过硝化**1**合成了1-硝胺基-

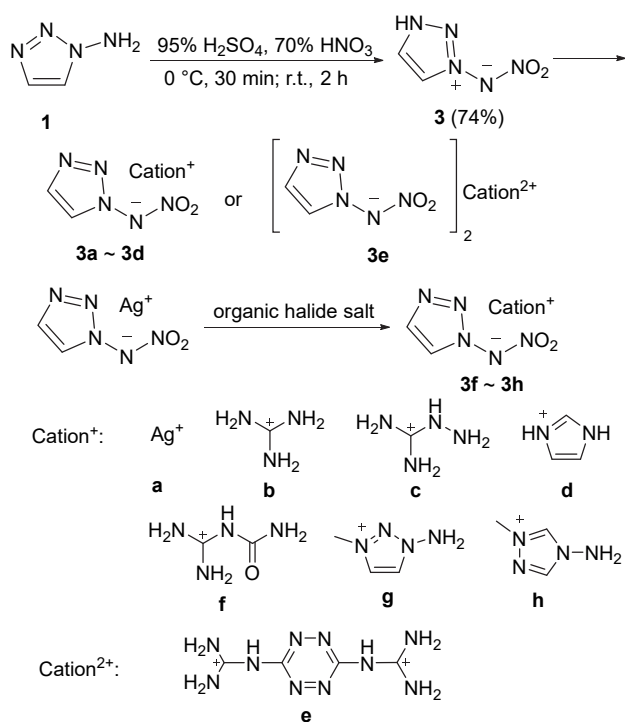
1,2,3-三唑(**3**),并利用SXRD确定了其两性离子结构(Scheme 5). 计算得到**3**的爆轰性能($P=33.0$ GPa, $D=8743$ m·s⁻¹)与环三亚甲基三硝胺(RDX)相当,但其机械感度极高,撞击感度<1 J. 基于**3**的阴离子,制备了一系列含能离子盐(**3a~3h**),并进行了全面的表征,测定了**3e**的晶体结构. 其有机盐密度在1.43~1.63 g·cm⁻³之间,爆速区间为7282~7957 m·s⁻¹,爆压区间为18.6~22.7 GPa,其中,**3g**的熔点为-45 °C,但热分解温度高达195 °C,可作为含能离子液体应用.

Piercey等^[30]在2015年报道了1-氨基-1,2,3-三唑-3-氧化物(**4**)的合成和晶体结构,并对其进行了全面的表征,合成路线如Scheme 6. 路线(a)利用氟氧酸氧化**1**可直接得到**4**;路线(b)以对甲苯磺酰胍胺(THA)作为胺化试剂胺化1-苄氧基-1,2,3-三唑,产生1-氨基-3-苄氧基-1,2,3-三唑的对甲苯磺酸盐,脱去苄基后得到目标产物**4**,但该路线在胺化过程中副反应较多,使得最终产率偏低. THA在室温下不稳定,易分解,使用时通常需要现场制备. **4**在173 K下测得的晶体密度为1.571 g·cm⁻³,据此利用EXPLO5 (v5.04)计算得到爆压为24.9 GPa,爆速为8117 m·s⁻¹. 值得注意的是,计算爆轰性能时应使用常温下测得的晶体密度或粉末密度,使用低温下测得的晶体密度将使计算结果偏高.

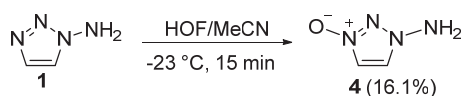
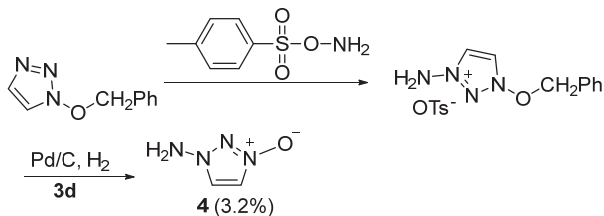
1989年,Tartakovsky等^[31]将**1**用苦味酸羟胺胺化后得到1,3-二氨基-1,2,3-三唑(**5**)阳离子的苦味酸盐,加入硝酸后转化为硝酸盐(**5a**),随后使用NO₂BF₄对硝酸盐进行硝化得到1,3-双(硝基亚胺基)-1,2,3-三唑(**6**)阴离子的钾盐(**6a**),合成过程Scheme 7所示. 测得**6a**的熔点为226 °C,对此结构而言表现出反常的高热稳定性. Tartakovsky等认为这是**6**的阴离子结构中7个连续N原子正负电荷交替的特殊共振结构引起的.



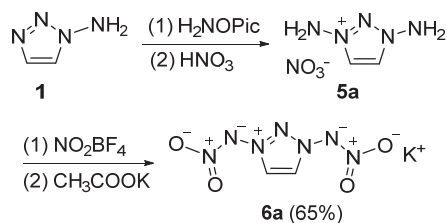
图式4 以**1**为配体的含能配合物
Scheme 4 Energetic complexes with **1** as ligand



图式 5 3 及其含能离子盐的合成路线

Scheme 5 Synthetic route of **3** and its energetic salts(a) Synthesis of **4** by oxidation(b) Synthesis of **4** from 1-benzyloxy-1,2,3-triazole

图式 6 4 的两种合成路线

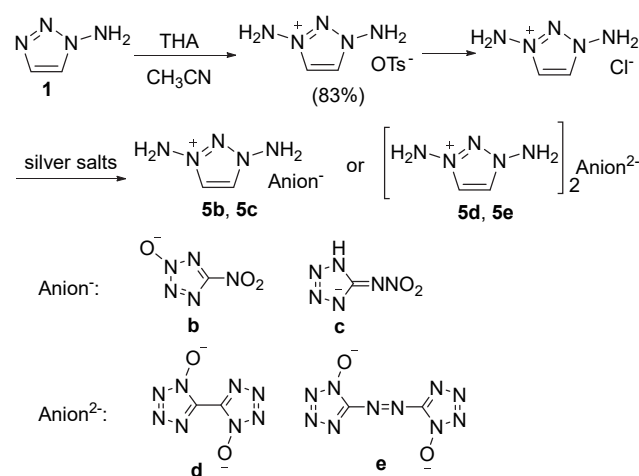
Scheme 6 Two synthetic routes of **4**

图式 7 5a 与 6a 的合成路线

Scheme 7 Synthetic route of **5a** and **6a**

2006 年, Laus 等^[23]报道了 **5** 的盐酸盐的晶体结构. 2013 年, Klapötke 等^[32]尝试用 **5** 的阳离子代替常用的三氨基胍阳离子来制备富氮含能离子盐. 结果表明, **5** 的

含能离子盐的生成焓与三氨基胍含能离子盐相当, 但密度更高, 因此具有更好的综合性能. **1** 在 THA 作用下胺化得到 **5** 的对甲苯磺酸盐, 再与溴化氢反应或利用阴离子交换树脂制备出 **5** 的溴盐、盐酸盐和硝酸盐(**5a**), 最后分别与 2-羟基-5-硝基四唑、5,5'-二羟基联四唑、5,5'-二羟基偶氮四唑和 5-硝胺基四唑的银盐通过复分解反应, 合成了 4 种富氮含能离子盐(**5b~5e**), 并得到了除 **5c** 外的其它产物的单晶结构, 合成路线如 Scheme 8 所示. 性能和感度结果表明, 4 种含能离子盐的热分解温度范围为 154~220 °C, 撞击感度为 1~3 J, 摩擦感度为 14~42 N, 机械感度较高. 其爆速为 8784~9013 m·s⁻¹, 与 RDX 相当, 而爆压为 31.5~33.6 GPa, 低于 RDX.

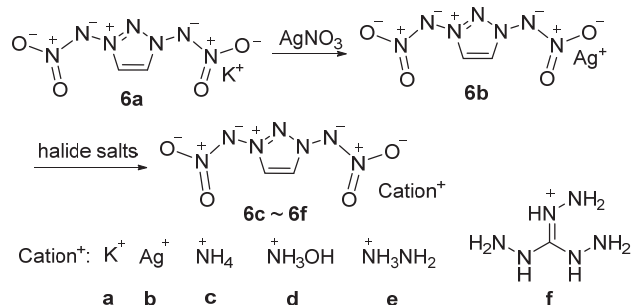


图式 8 5 及其含能离子盐的合成路线

Scheme 8 Synthetic route of **5** and its energetic salts

2012 年, Klapötke 等^[33]制备了 **6** 阴离子的 6 种含能离子盐(Scheme 9), 阳离子分别为 K⁺、Ag⁺、NH₄⁺、NH₃OH⁺、NH₂NH₃⁺和三氨基胍阳离子(**6a~6f**), 并对它们进行了全面的表征. 通过 DSC 测试测得它们的热分解温度范围为 149~238 °C; 利用 SXRD 测定了它们在 173 K 下的晶体结构, 该温度下测得的晶体密度范围为 1.683~2.682 g·cm⁻³. 利用 EXPLO5 (v5.05)计算了除银盐外的含能离子盐的爆轰参数(*D* 为 8698~9426 m·s⁻¹, *P* 为 31.9~40.7 GPa), 其中铵盐(**6c**)、羟胺盐(**6d**)和胍盐的爆轰性能均超过 RDX, 但机械感度过高, **6c** 和 **6d** 的撞击感度仅有 1 J, 摩擦感度仅为 20 N, **6e** 的撞击感度为 5 J, 摩擦感度仅为 6 N. 基于晶体数据和量化计算分析(NBO、Mulliken 电荷和价键理论), 作者讨论了交替正负电荷(APNC)体系^[34]的有利共振形式, 并指出具有这种共振形式的分子具有更好的热稳定性.

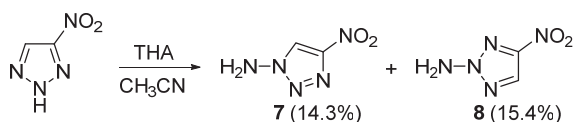
1995 年, Ugrak 等^[35]以 4-硝基-1,2,3-三唑为原料, 羟胺-*O*-磺酸为胺化剂合成了 1-氨基-4-硝基-1,2,3-三唑(**7**)



图式 9 6 的含能离子盐的制备

Scheme 9 Preparation of energetic salts of 6

和 2-氨基-4-硝基-1,2,3-三唑(8). 2020 年, Piercey 等^[36]改用 THA 作为胺化剂, 重新合成了 7 和 8 (Scheme 10), 获得了它们的晶体结构, 并对其进行了表征. 7 和 8 的感度相当于起爆药, 撞击感度均 < 1 J, 摩擦感度分别为 14~16 和 16~18 N. 在 150 K 下 SXR D 测得其密度分别为



图式 10 7 和 8 的合成路径

Scheme 10 Synthetic route of 7 and 8

1.721 和 1.766 g·cm⁻³, 爆压分别为 28.2 和 29.6 GPa, 爆速分别为 8602 和 8425 m·s⁻¹.

1-氨基-1,2,3-三唑(1)作为最简单的三唑类含能化合物, 具有合成路线短及原料廉价等优点, 然而其自身密度和能量水平较低, 需结合富氮或强氧化性阴离子制备成含能离子盐, 以提高爆轰性能. 即便如此, 1 的含能离子盐的密度仍然较低, 一般低于 1.70 g·cm⁻³, 爆轰性能很难超过 RDX, 但 1 表现出许多有益的特性, 其含能离子盐常常具有较低的熔点和相对较高的热分解温度, 有作为离子型熔铸炸药和离子液体应用的潜力; 1 的 3 位 N 原子具有配位能力, 其与过渡金属和高氯酸根形成的配合物(1q, 1u)被证明具有一定的起爆能力, 并且部分配合物(1q, 1t)可被激光引爆. 在含能配合物中, 以 1 作为配体的研究较少, 未来可进一步探索 1 的含能配合物在起爆药或激光敏感药剂领域的应用. 1 同时是其它单环 1,2,3-三唑含能化合物的良好前体, 对其进行胺化、氧化和硝化都可得到能量更高的含能化合物, 这些含能化合物及其含能离子盐都已被作为含能材料进行了全面的表征. 除双硝胺产物 6 外, 大部分产物的爆轰性能都不及 RDX, 而 6 的含能离子盐感度较高, 也难以直接应用.

化合物 1~8 及其含能离子盐的性能参数见表 1.

表 1 1~8 及其含能离子盐的性能参数

Table 1 Energetic and physicochemical properties of 1~8 and their salts

Compd. ^a	<i>T</i> _m ^b /°C	<i>T</i> _d ^c /°C	ρ^d /(g·cm ⁻³)	ΔH^e /(kJ·mol ⁻¹)	<i>p</i> ^f /GPa	<i>D</i> ^g /(m·s ⁻¹)	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
1a	99	178	1.75	119.3	30.5	8366	21.5	—	—	K-J
1b*	99	201	1.69	577.1	27.0	7948	3.1	—	—	K-J
1c	112	163	1.72	1042.7	28.9	8187	5.7	—	—	K-J
1d	133	152	1.86	232.3	37.3	9082	—	—	—	K-J
1e*	—	151	1.69 (298)	-75.8	19.2	6699	40	—	—	K-J
1f*	138	149	1.77 (298)	263.2	26.8	7818	6.5	—	—	K-J
1g*	111	148	1.72 (298)	407.8	25.9	7742	40	—	—	K-J
1h*	112	162	1.71 (298)	204.2	25.4	7687	40	—	—	K-J
1i*	—	131	1.87 (298)	69.4	30.7	8231	28	—	—	K-J
2a	87	242	1.59	116.4	23.7	7596	28.9	—	—	K-J
2b*	93	224	1.59	574.0	23.1	7509	3.4	—	—	K-J
2c	90	197	1.57	1056.8	23.0	7524	6.9	—	—	K-J
2d	82	177	1.70	234.1	29.7	8320	—	—	—	K-J
2e*	145	183	1.56	1463.7	21.2	7239	28.2	—	—	K-J
3	—	105	1.80	367.0	33.0	8743	—	—	—	K-J
3b	189	230	1.51	256.8	20.4	7587	—	—	—	K-J
3c	71	187	1.50	494.5	20.9	7783	—	—	—	K-J
3d	86	147	1.51	407.7	18.6	7403	—	—	—	K-J
3e*	—	226	1.62	888.3	21.2	7765	—	—	—	K-J
3f	142	162	1.54	64.6	19.3	7282	—	—	—	K-J
3g	-45	195	1.43	684.2	19.2	7532	—	—	—	K-J
3h	92	192	1.63	600.2	22.7	7957	—	—	—	K-J
5b*	50	155	1.72 (173)	681.8	32.1	8784	3	42	0.3	5.05
5c	—	154	1.71	766.7	31.5	8800	3	42	0.5	5.05
5d*	210	220	1.71 (173)	1550.9	31.9	8860	2	14	0.3	5.05
5e*	165	185	1.74 (173)	1755.8	33.6	9013	1	18	0.2	5.05

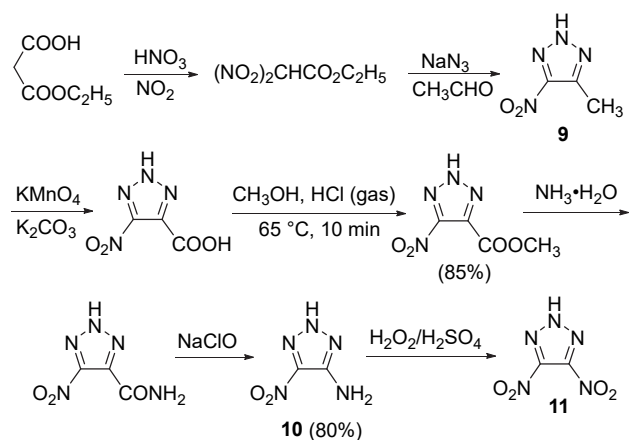
续表

Compd. ^a	$T_m^b/^\circ\text{C}$	$T_d^c/^\circ\text{C}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	p^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS^h/J	FS^i/N	ESD^j/J	Method ^k
6a *	—	210	1.92 (173)	256.1	36.7	8823	1	20	0.02	5.06
6c *	—	184	1.83 (173)	468.0	39.9	9406	1	20	0.8	5.05
6d *	—	149	1.80 (173)	531.3	40.7	9426	1	20	0.2	5.05
6e *	—	210	1.75 (173)	621.6	37.6	9337	5	6	0.1	5.05
6f *	—	185	1.68 (173)	761.9	32.6	8954	>5	20	0.2	5.05
7 *	—	175	1.72 (150)	282.7	28.2	8425	<1	14~16	—	6.05
8 *	—	100	1.77 (150)	276.4	29.6	8602	<1	16~18	—	6.05
TNT		295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353		
RDX		210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120		
HMX		280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120		
CL-20		210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94		
TATB		360	1.94	-154.2	32.1	8544	50	>360		

^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

1.2 4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑及其含能衍生物

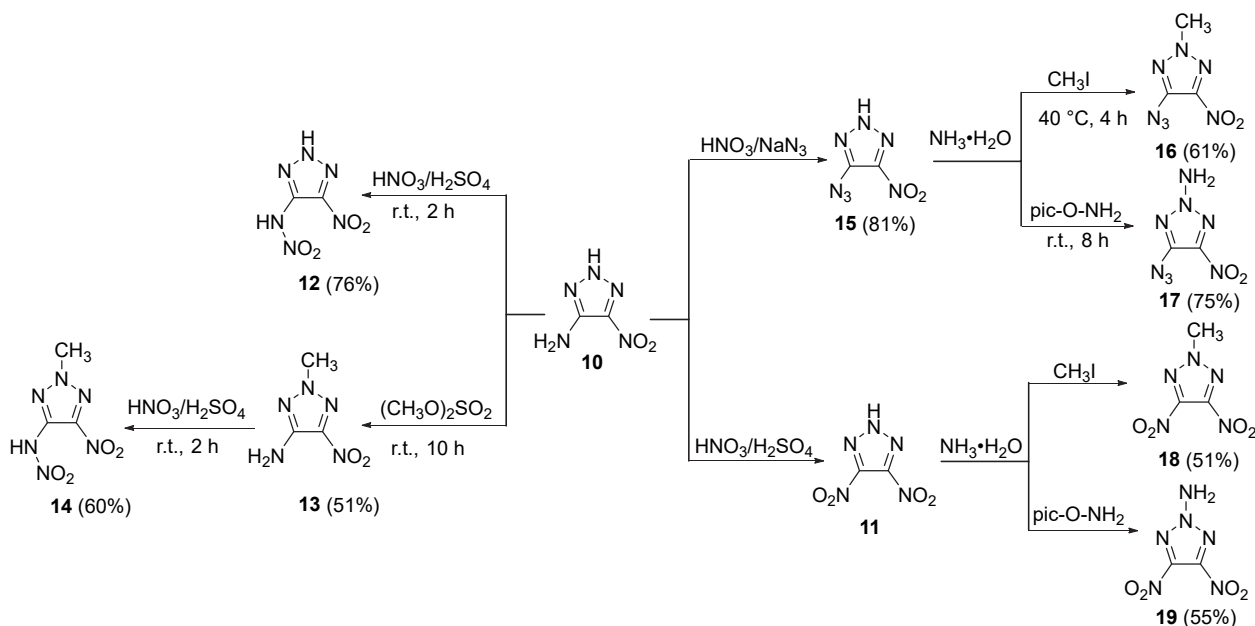
1992年, Baryshnikov等^[37]以丙二酸单乙酯为原料, 经脱羧、氧化和缩合环化, 合成了关键中间体4-甲基-5-硝基-1,2,3-三唑(**9**), 然后再经氧化、酯化、酰化及霍夫曼重排反应得到4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(**10**) (Scheme 11). 2001年, Pagoria等^[38]重新合成了**10**, 并报道了其热分解温度为297 °C. 2010年, Li等^[39]对**10**进行了全面的表征, 报道了其密度为1.837 g·cm⁻³, 生成焓为134.7 kJ·mol⁻¹, 爆速为8909 m·s⁻¹, 爆压为35.7 GPa. **10**比其同分异构体3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑表现出更高的密度(1.82 g·cm⁻³)和更好的热稳定性(245 °C)^[40]. 这些性质表明, **10**是一种性能优异的含能化合物和其它高能材料的前体. Baryshnikov等^[37]同时报道了4,5-二硝基-2H-1,2,3-三唑(**11**)的合成(Scheme 11). **11**在室温下为淡黄色液体, 其热分解温度仅为100 °C, 限制了它作为含能材料的应用范围.



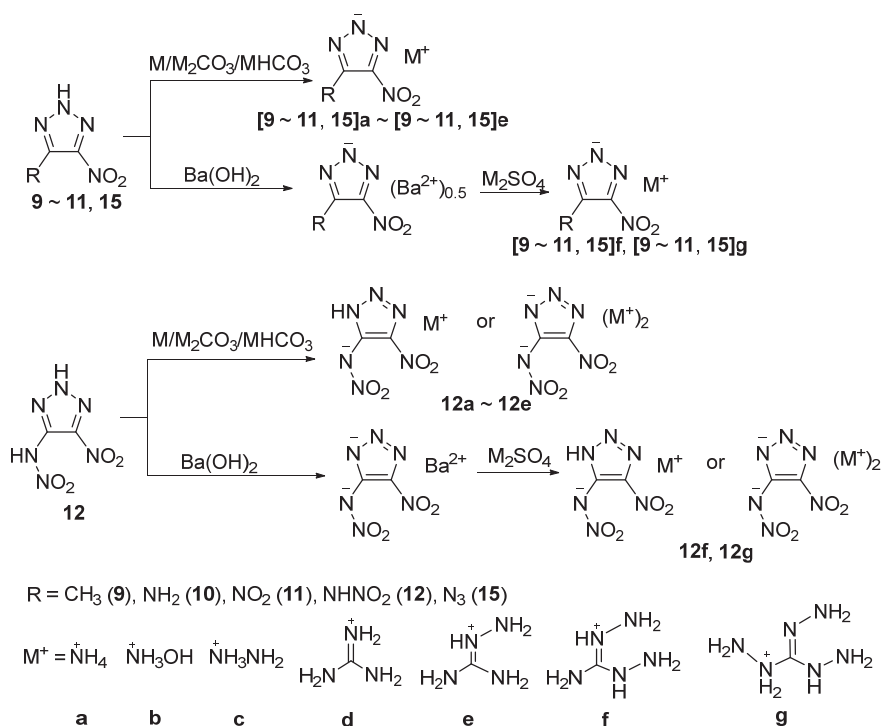
图式 11 **10** 和 **11** 的合成路线
Scheme 11 Synthetic route of **10** and **11**

2013年, Shreeve等^[41]以**10**为原料, 分别进行硝化、叠氮化、甲基化和氨基化反应, 得到了8种含能化合物(**12**~**19**) (Scheme 12). 所有化合物均通过质谱、红外光谱、核磁共振光谱和元素分析等方法进行了表征, **12**和**19**则进一步通过SXRD表征了晶体结构. 这8种含能化合物的密度范围为1.58~1.919 g·cm⁻³, 爆压范围为20.8~36.9 GPa, 爆速范围为7497~8876 m·s⁻¹, 热分解温度范围为112~190 °C. 其中, 含叠氮基和硝胺基的产物热稳定性均较差, 热分解温度不超过150 °C; **19**的熔点为94 °C, 热分解温度为190 °C, 密度为1.83 g·cm⁻³, 爆速为8843 m·s⁻¹, 爆压为36.2 GPa, 撞击感度为24 J, 综合性能优良, 具有作为新型高能熔铸炸药载体的应用潜力.

2015年, 张延强等^[42]在之前工作^[41]的基础上, 分别以**9**~**12**及**15**为阴离子, 制备了一系列的富氮含能离子盐(Scheme 13). 其中**11a**, **11e**, **11f**, **12a**, **12b**, **15d**通过挥发溶剂法培养得到了单晶, 并通过SXRD测定了单晶结构. 这些富氮含能离子盐具有良好的爆轰性能和热稳定性, 其密度范围为1.42~1.86 g·cm⁻³, 爆压范围为16.1~38.8 GPa, 爆速范围为7239~9505 m·s⁻¹, 热分解温度范围为105~237 °C. 化合物**15**的含能离子盐的热稳定性较差, 热分解温度在102~142 °C之间; 其余化合物的含能离子盐的热分解温度与其中性分子相比有了显著提高, 大多在200 °C左右. 其中, **11b**的爆速为9302 m·s⁻¹, 爆压为38.0 GPa, 热分解温度为178 °C, 撞击感度为11 J, 摩擦感度为108 N; **12b**的爆速为9464 m·s⁻¹, 爆压为38.8 GPa, 热分解温度为185 °C, 撞击感度为7 J, 摩擦感度为64 N. 两者的爆速均超过环四亚甲基四硝胺(HMX), 爆压与HMX相当, 然而热稳定性略差, 限制了它们的应用.



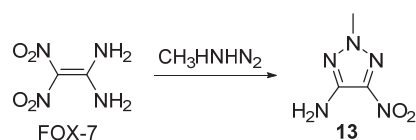
图式 12 11~19 的合成路线
Scheme 12 Synthetic route of 11~19



图式 13 4-*R*-5-硝基-1,2,3-三唑(9~15)的含能离子盐的制备路线
Scheme 13 Preparation route of energetic salts of 4-*R*-5-nitro-1,2,3-triazole (9~15)

2017 年, Xu 等^[43]在研究 FOX-7 与胍类化合物的反应时, 意外合成了 **13** (Scheme 14), 并对其进行了全面的表征, 测定了其单晶结构. 此工作提供了一种新的合成 2,4,5-三取代-1,2,3-三唑类含能化合物的策略.

2016 年, Shreeve 等^[44]以 **10** 为前体, 对甲苯磺酰胺为胺化剂, 进行 N-氨基化反应, 获得了三种同分异构体



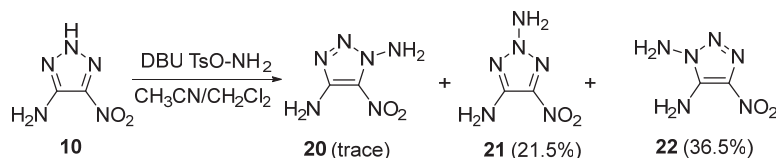
图式 14 FOX-7 衍生合成 **13**
Scheme 14 Derived synthesis of **13** from FOX-7

(20~22), 并测定了它们的晶体结构(Scheme 15). 使用柱层析法将化合物进行分离, 结果表明, 产率最高的是 1,5-二氨基-4-硝基-1,2,3-三唑(22), 其次是 2,4-二氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(21), 仅得到微量的 1,4-二氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(20). 21 和 22 两个主产物的密度分别为 1.73 和 1.71 g·cm⁻³, 热分解温度分别为 212.1 和 193.9 °C, 计算爆速分别为 8511 和 8451 m·s⁻¹, 计算爆压分别为 28.0 和 27.4 GPa. 其中, 22 的感度与 RDX 相近, 而 21

要比 RDX 钝感, 其撞击感度为 26 J, 摩擦感度为 240 N.

4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(10)的爆轰性能与 RDX 相当, 且可进行丰富的衍生化反应, 其部分衍生产物的爆轰性能可与 HMX 相媲美, 表明此类含能化合物在高能量密度含能化合物领域具有一定的应用前景. 然而, 10 的合成路线冗长, 最终得率很低, 极大地限制了此类含能化合物的实际应用.

化合物 9~15 及其含能离子盐的性能参数见表 2.



图式 15 10 的氨基化反应

Scheme 15 Amination of 10

表 2 9~15 及其含能离子盐的性能参数

Table 2 Energetic and physicochemical properties of 9~15 and their salts

Compd. ^a	<i>T</i> _m ^b /°C	<i>T</i> _d ^c /°C	<i>ρ</i> ^d /(g·cm ⁻³)	<i>ΔH</i> ^e /(kJ·mol ⁻¹)	<i>p</i> ^f /GPa	<i>D</i> ^g /(m·s ⁻¹)	<i>IS</i> ^h /J	<i>FS</i> ⁱ /N	<i>ESD</i> ^j /J	Method ^k
9a	116	159	1.50	117.0	20.1	7839	>40	>360	—	6.01
9c	113	200	1.48	277.0	22.0	8188	>40	>360	—	6.01
9d	199	265	1.42	100.0	16.1	7239	>40	>360	—	6.01
9e	141	233	1.44	193.0	18.1	7612	>40	>360	—	6.01
9f	153	211	1.55	310.0	23.6	8489	>40	>360	—	6.01
9g	157	201	1.55	426.0	25.2	8724	>40	>360	—	6.01
10	278	297	1.84	134.7	35.7	8909	81.3 (cm)	—	—	K-J
10a	120	124	1.62	140.0	22.5	7945	>40	>360	—	6.01
10c	149	171	1.64	298.0	29.2	9067	>40	>360	—	6.01
10d	237	251	1.57	131.0	21.4	8066	>40	>360	—	6.01
10e	175	219	1.61	222.0	24.7	8557	>40	>360	—	6.01
10f	152	191	1.58	343.0	25.3	8676	>40	>360	—	6.01
10g	169	181	1.66	448.0	30.2	9354	>40	>360	—	6.01
11a*	—	194	1.68	130.0	28.9	8418	12.5	160	—	6.01
11b	126	178	1.86	173.0	38.0	9302	11	108	—	6.01
11d	—	221	1.70	107.0	26.3	8292	17.5	>360	—	6.01
11e*	114	206	1.71	199.0	27.6	8532	25	360	—	6.01
11f*	120	192	1.64	321.0	26.2	8436	15	80	—	6.01
11g	114	195	1.74	423.0	31.7	9129	12.5	72	—	6.01
12*	—	130	1.87	226.6	36.9	8876	3.5	—	—	5.05
12a*	—	214	1.83	159.0	35.4	9139	2.5	80	—	6.01
12b*	105	185	1.85	119.0	38.8	9464	7	64	—	6.01
12c	—	155	1.73	347.0	34.2	9505	2	80	—	6.01
12d	—	216	1.75	141.0	28.4	8639	10	288	—	6.01
12e	176	187	1.57	329.0	24.1	8405	10	>360	—	6.01
12f	147	200	1.58	594.0	26.7	8814	15	>360	—	6.01
12g	—	205	1.65	466.0	28.3	8799	2	72	—	6.01
13	169	—	1.58	125.1	20.8	7497	>40	—	—	5.05
14	—	112	1.74	196.1	30.0	8350	25	—	—	5.05
15	—	149	1.77	523.0	32.9	8669	4	—	—	5.05
15a	—	136	1.65	488.0	30.2	8856	3.5	64	—	6.01
15c	—	115	1.63	649.0	29.6	8884	4	96	—	6.01
15d*	—	142	1.60	476.0	23.8	8229	4	56	—	6.01

续表

Compd. ^a	$T_m^{b/^\circ\text{C}}$	$T_d^{c/^\circ\text{C}}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	p^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
15e	—	112	1.63	566.0	26.2	8611	4	144	—	6.01
15f	—	110	1.59	686.0	26.4	8646	2	80	—	6.01
15g	—	102	1.60	796.0	28.1	8896	7.5	120	—	6.01
16	124	—	1.65	493.9	26.3	8096	8	—	—	5.05
17	132	141	1.75	594.6	33.0	8756	3	—	—	5.05
18	79	—	1.70	174.0	28.5	8126	35	—	—	5.05
19*	94	190	1.83	274.6	36.2	8843	24	—	—	5.05
20*	—	—	1.72 (150)	—	—	—	—	—	—	6.01
21*	—	212	1.73	229.3	28.0	8511	26	240	—	6.01
22*	190	194	1.71	242.2	27.4	8451	7	120	—	6.01
TNT	—	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	—	—
RDX	—	210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120	—	—
HMX	—	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	—	—
CL-20	—	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	—	—
TATB	—	360	1.94	-154.2	32.1	8544	50	>360	—	—

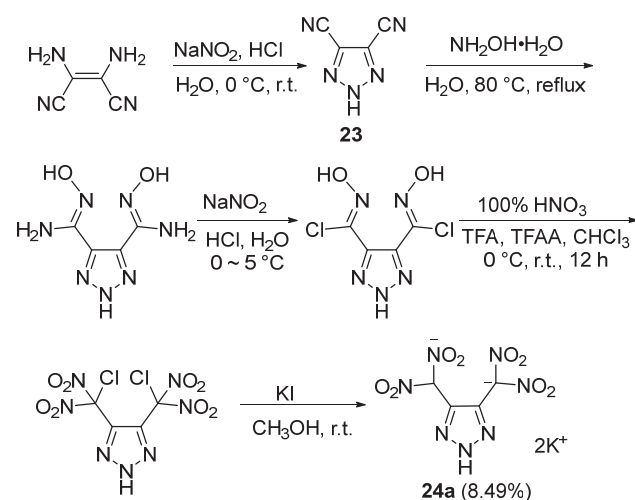
^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

1.3 4,5-二氰基-2H-1,2,3-三唑及其含能衍生物

4,5-二氰基-2H-1,2,3-三唑(**23**)的能量较低, 但因其具有弱酸性, 且环内N原子和氰基上的N原子都具有配位能力, 可用作含能配体. 此外, 氰基具有很好的反应性, 容易被转化为含能基团, 以进一步提高化合物的能量水平. 2003年以来, 一系列4,5-二氰基-2H-1,2,3-三唑(**23**)的金属盐, 包括其锂、钾、铷、铯、镁、钙、锶和钡盐被先后合成与表征^[45-47], 这些化合物表现出良好的燃烧行为, 具有优异的热稳定性和较低的机械感度. 2009年, Klapötke等^[48]报道了它的钠、银、铵、胍、氨基胍、二氨基胍和三氨基胍盐. 2015年, 韩志跃等^[49]又报道了**23**阴离子与5-氨基四唑、1,5-二氨基四唑和1,5-二氨基-4-甲基四唑阳离子的富氮含能离子盐的制备和表征.

氰基是含能化合物合成领域中常用的功能衍生化基团, 可与叠氮化钠加成、关环得到四唑基, 或与羟胺加成变为胺基肟, 胺基肟片段可进一步发生取代或关环反应. 2018年, 杨红伟等^[50]先通过二氨基马来二腈与HNO₂的亲电取代关环反应得到化合物**23**, 这是合成**23**的一般方法; **23**与羟胺加成得到二胺基肟三唑, 再经NaNO₂/HCl混合体系取代得到关键中间体二氯肟三唑, 氯肟基在100% HNO₃的硝化作用和三氟乙酸酐(TFAA)/三氟乙酸(TFA)的脱水催化作用下变为二硝基氯甲基, 最后在碘化钾的还原作用下脱氯得到4,5-二(偕二硝基甲基)-1,2,3-三唑二钾盐(**24a**) (Scheme 16). 值得注意的是, TFAA沸点低(39 °C), 易挥发, 并且对湿气敏感, 遇水剧烈分解成TFA, 因此在进行硝化反应时需要密封严格的回流装置进行充分回流反应. 基于1,3,4-噁二唑^[51]、

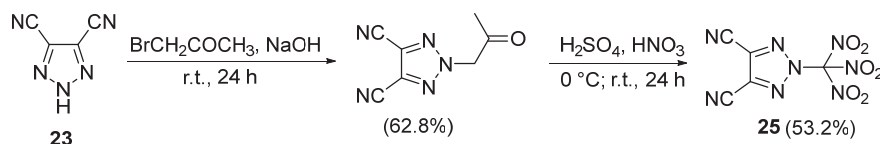
1,2,4-三唑^[52]和氧化1,2,5-噁二唑^[53]的二(偕二硝基甲基)含能化合物都已被报道, 这是基于1,2,3-三唑的二(偕二硝基甲基)含能化合物的首次合成, 并获得了**24a**的晶体结构. 其在室温下具有较高的密度(2.04 g·cm⁻³)和爆速(8715 m·s⁻¹), 撞击感度为1 J, 摩擦感度为60 N.



图式 16 **24a** 的合成路线
Scheme 16 Synthetic route of **24a**

2018年, 马卿等^[54]以**23**为原料, 利用与溴丙酮的取代反应, 在三唑的2位引入丙酮基, 硝化试剂进攻丙酮基的 α -C可使其变为三硝基甲基, 最终合成2-三硝基甲基-4,5-二氰基-1,2,3-三唑(**25**), 并首次获得了它的晶体结构(Scheme 17). 其在296 K下的晶体密度为1.729 g·cm⁻³, 爆压和爆速分别为30.8 GPa和8619 m·s⁻¹, 具有较高的撞击感度和摩擦感度(IS=1.25 J, FS=32 N).

化合物**24**, **25**及其含能离子盐的性能参数见表3.



图式 17 25 的合成路线
Scheme 17 Synthetic route of 25

表 3 24~25 的性能参数
Table 3 Energetic and physicochemical properties of 24~25

Compd. ^a	<i>T_m</i> ^b /°C	<i>T_d</i> ^c /°C	ρ^d /(g·cm ⁻³)	$\Delta_f H^e$ /(kJ·mol ⁻¹)	<i>p</i> ^f /GPa	<i>D</i> ^g /(m·s ⁻¹)	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
24a*	—	131	2.04 (296)	-135.0	28.3	8715	1	60	—	6.02
25*	83	142	1.73 (296)	564.0	30.8	8619	1.25	32	—	6.02
TNT		295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353		
RDX		210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120		
HMX		280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120		
CL-20		210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94		
TATB		360	1.94	-154.2	32.1	8544	50	>360		

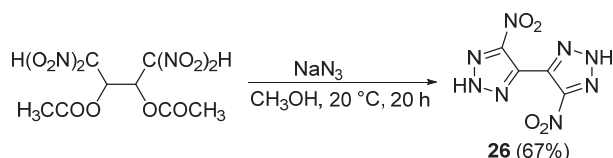
^aThe asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^bMelting point temperature; ^cThermal decomposition temperature; ^dDensity, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^eEnthalpy of formation; ^fDetonation pressure; ^gDetonation velocity; ^hImpact sensitivity; ⁱFriction sensitivity; ^jElectrical spark sensitivity; ^kMethod or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

2 多环 1,2,3-三唑类含能化合物

已报道合成的多环 1,2,3-三唑类含能化合物远多于单环和稠环 1,2,3-三唑类含能化合物,原因在于 1,2,3-三唑可使用多种连环或合环方法,与各类的芳环相连,这不仅利于实现其性能调控,也极大地丰富了此类含能化合物的种类.根据与 1,2,3-三唑相连的芳环结构,将多环 1,2,3-三唑类含能化合物分为以下三类:三唑基含能衍生物、四唑基含能衍生物和噁二唑基含能衍生物.

2.1 三唑基含能衍生物

1992 年, Baryshnikov 等^[55]将 1,1,4,4-四硝基丁烷-2,3-二醇二乙酸酯与叠氮化钠在甲醇中反应 20 h, 然后用硫酸酸化处理, 直到没有气体放出, 再经过旋蒸、萃取和干燥等处理后得到 4,4'-双(5-硝基-2H-1,2,3-三唑)(26) (Scheme 18). 可能的成环机理为, 在叠氮根离子的进攻下, 中间的 2,3 位 C 原子处发生亲核取代引入叠氮基团, 随后叠氮基带负电的末端 N 原子再与相邻的偕二硝基甲基上缺电子的 C 原子成键, 同时其中一个硝基离去, 最终形成含有 C 取代硝基的 C—C 联三唑结构.



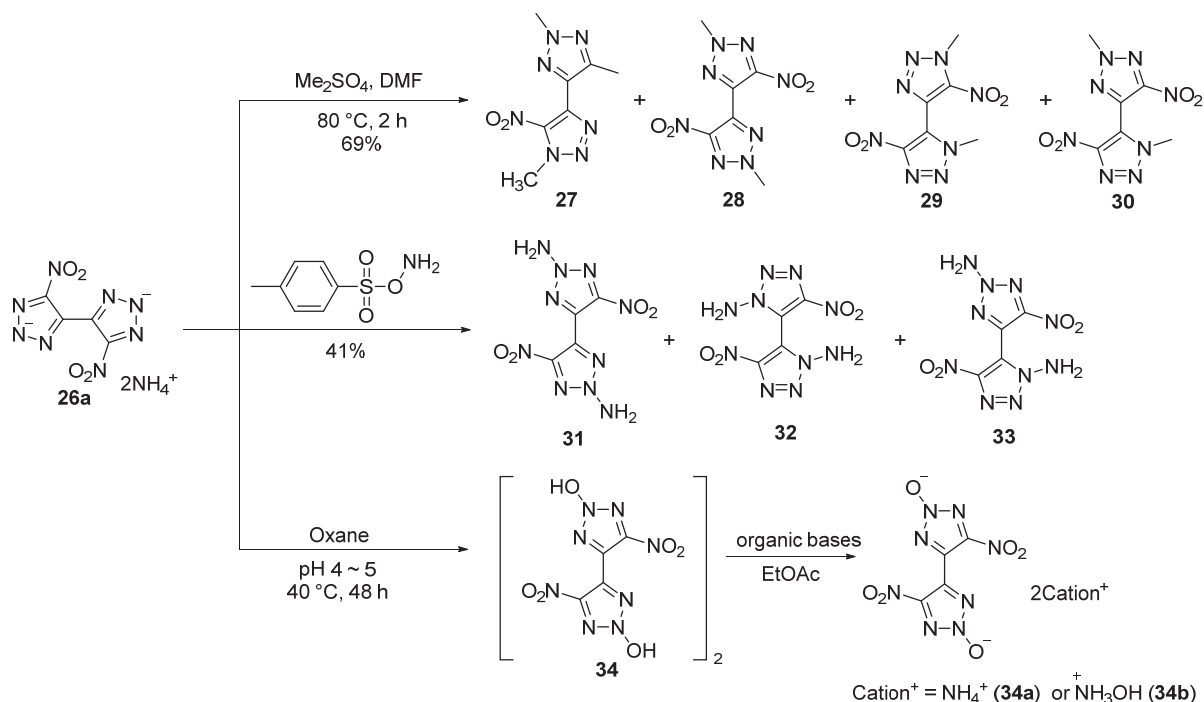
图式 18 26 的合成路线
Scheme 18 Synthetic route of 26

2015 年, Shreeve 等^[56]先按文献^[55]重新合成了 26 及其铵盐 26a 和羟胺盐 26b, 获得了 26b 的单晶, 并利

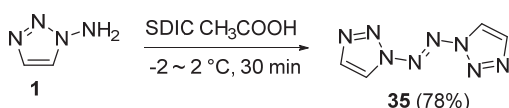
用 SXRD 进行了表征. 以 26a 为原料, 分别进行甲基化、氨基化和羟基化反应, 合成了 8 种中性化合物(27~34), 测定了 30 和 32 的单晶结构(Scheme 19). 甲基化反应得到 4 种同分异构体, 其中 28 是主产物. 氨基化反应得到 3 种同分异构体, 其中 32 是主产物, 密度为 1.876 g·cm⁻³. 32 比 RDX 稍钝感, 撞击感度为 9 J, 爆轰性能与 RDX 相当, 爆速为 8930 m·s⁻¹, 爆压为 34.5 GPa. 羟基化产物 34 为油状液体, Shreeve 等^[56]进一步合成其铵盐 34a 和羟胺盐 34b. 34a 比 RDX 钝感, 撞击感度 >40 J, 爆轰性能与 RDX 相当; 34b 的爆轰性能与 HMX 相当, 爆速为 9171 m·s⁻¹, 爆压为 39.1 GPa, 但未报道其撞击感度.

2010 年, 庞思平等^[57-58]以 1 为原料, 经二氯异氰尿酸钠(SDIC)氧化偶联合成具有稳定 N8 结构和光致变色特性的含能化合物 1,1'-偶氮-1,2,3-三唑(35), 并报道了其晶体结构, 合成路线如 Scheme 20 所示. 通过红外、拉曼、核磁共振、质谱、元素分析和单晶衍射等方法对其进行了表征. 35 在 93 K 下测得的晶体密度为 1.640 g·cm⁻³, 生成焓为 962 kJ·mol⁻¹, 感度稍高于 RDX.

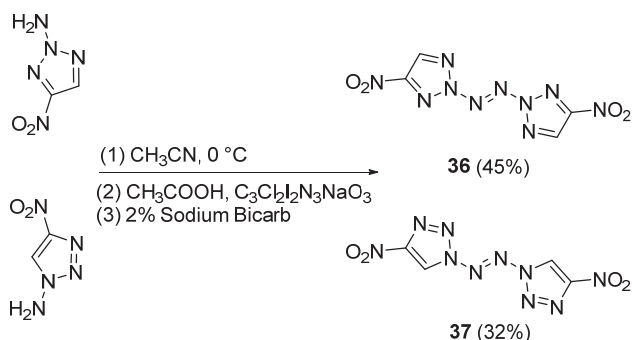
2020 年, Piercey 等^[59]与尹平等^[60]几乎同时报道了 4,4'-二硝基-2,2'-偶氮-1,2,3-三唑(36)和 4,4'-二硝基-1,1'-偶氮-1,2,3-三唑(37)的合成, 并都报道了其晶体结构, 合成路线如 Scheme 21 所示. 研究发现两种同分异构体具有相近的爆轰性能(36: *D*=9068 m·s⁻¹, 37: *D*=9014 m·s⁻¹), 但两者的感度和热稳定性却表现出显著差异, 37 的感度接近于起爆药(IS<1 J, FS<5 N), 36 的感度相当于较敏感的猛炸药(IS=4.0~4.5 J, FS=36~40 N), 36 的热分解温度比 37 高了 80~90 °C. 这种差异体现了



图式 19 26 的功能化反应
Scheme 19 Functional reaction of 26



图式 20 35 的合成路线
Scheme 20 Synthetic route of 35



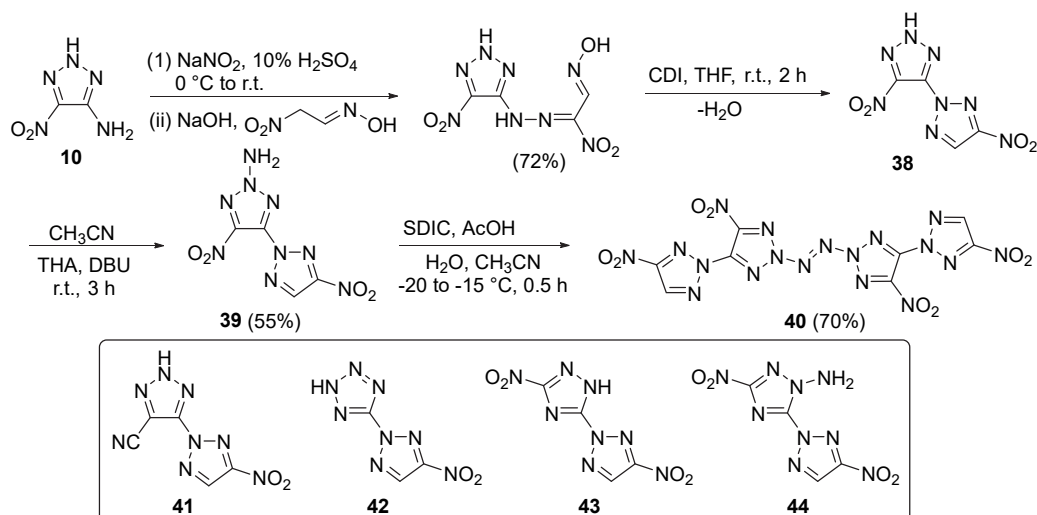
图式 21 两种 N8 含能化合物 36 和 37 的合成路线
Scheme 21 Synthetic route of two N8 energetic materials 36 and 37

区域化学对长氮链化合物的性质影响. Piercey 等^[59]通过实验证明 37 在点燃时会经历燃烧转爆轰(DDT), 而 36 只会经历爆燃. 尹平等^[60]运用了 ESP 映射表面、Hirshfeld 表面和 2D 指纹图等量化分析工具, 探究了两者的结构与稳定性之间的关系. ESP 映射表面表明, 37 的正负电荷差比 36 高得多, 最大正静电势也更高, 说明其化合物的静电势表面不平均化程度较大, 局域缺电子程度也较高. 一般来说, 这两者都会导致化合物的机械

感度增加. Hirshfeld 表面和 2D 指纹图表明, 分子间相互作用主要发生在三唑环及其取代基之间. 根据接触的贡献百分比, 36 的氢键相互作用明显强于 37 (36 为 26.6 %, 37 为 17.8 %), 较强的氢键作用也是 36 具有更好的稳定性的原因.

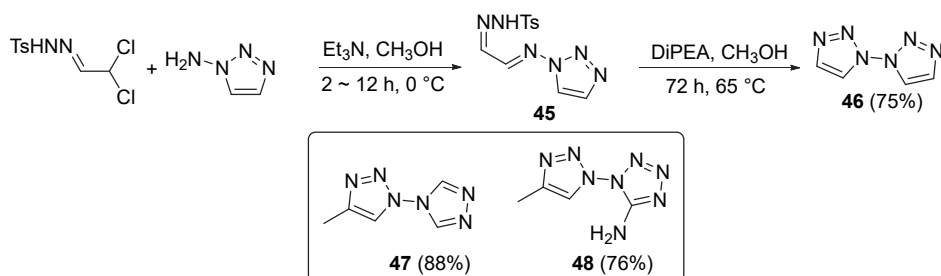
相较而言, 具有支链结构的 36 综合性能更加优良, 然而 4-硝基-1,2,3-三唑的氨基化反应的选择性很差, 1-氨基产物与 2-氨基产物的得率比为 1.25 : 1, 使得 36 的总体产率不高. 为此, 庞思平等^[61]尝试在 4-硝基-1,2,3-三唑的 5 位上再引入一个 4-硝基-1,2,3-三唑得到 38, 通过位阻效应使得 2-胺化产物的选择性增加, 最终经氨基的氧化偶联得到化合物 40. 此过程中, 10 的氨基被 $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 重氮化后, 重氮基与 2-硝基乙醛肟发生亲电取代, 所引入的侧链再经脱水反应合环形成 4-硝基-1,2,3-三唑结构. 40 的爆速为 $8860 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 33.43 GPa, 爆轰性能较 36 略有降低, 机械感度则明显下降 ($\text{IS}=7 \text{ J}$, $\text{FS}=72 \text{ N}$). 同时, 利用与 38 相似的合成过程得到了另外 4 种含能产物 41~44, 并获得了 38~40, 43 和 44 的晶体结构.

2019 年, 程广斌等^[62]以对甲苯磺酰胺和 *N*-氨基唑为原料开发了一种简便、通用的获得长氮链化合物的合成策略, 以较高收率合成了含有 1,2,3-三唑双环的六氮链(N6, 46)和含有 1,2,3-三唑、1*H*-四唑双环的七氮链(N7, 48)新型含能化合物(Scheme 23). 通过关键中间体 45 的 X 射线单晶结构验证了 *N*-氨基唑形成双(1,2,3-三唑)反应的可能机理为 Hanselmann 机理^[63]. 两种含 N6 和 N7



图式 22 40 的合成路线和其它 4 种含能产物(41~44)

Scheme 22 Synthetic route of 40 and other 4 energetic products (41~44)



图式 23 46 的合成路线及 47 和 48 的分子结构

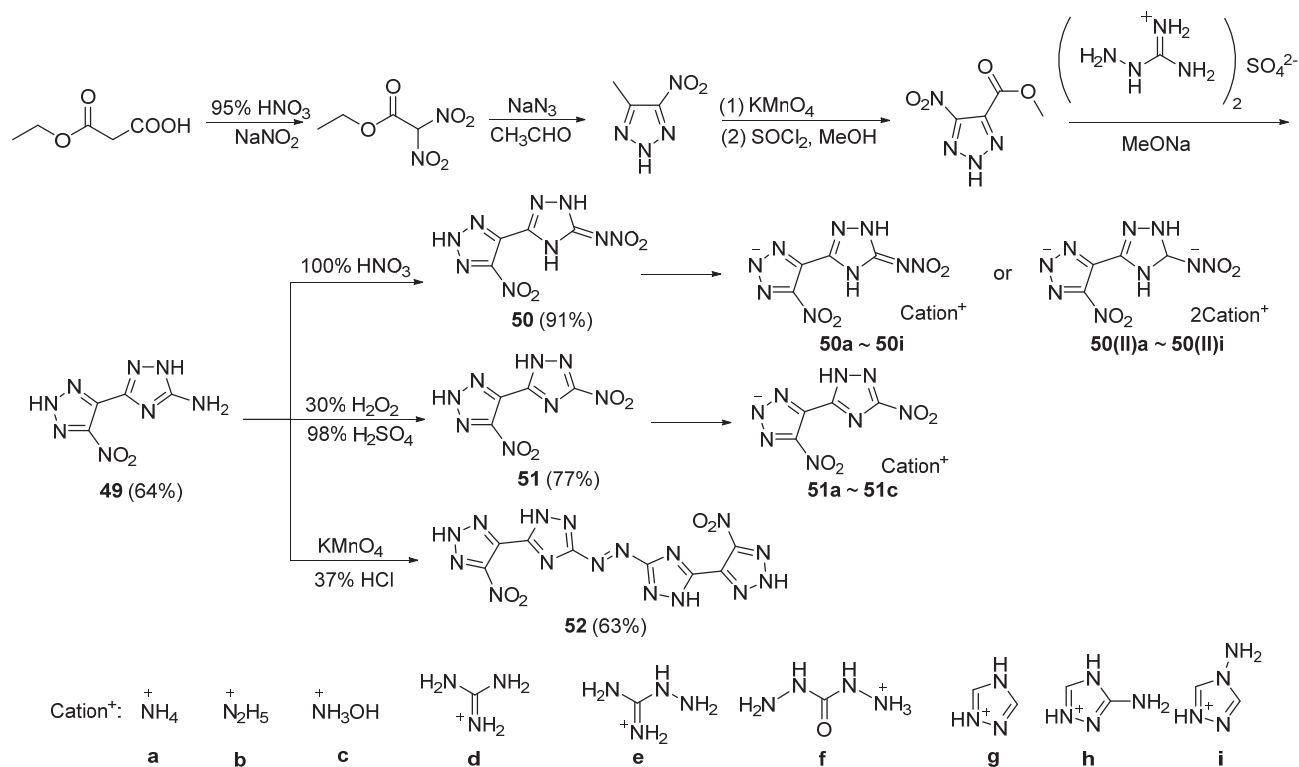
Scheme 23 Synthetic route of 46 and the molecular structures of 47 and 48

结构的含能化合物 46 和 48 具有可接受的热分解温度 (150.1~185.3 °C) 和中等的爆轰性能 (D 为 7208~7724 m·s⁻¹). 他们同时合成了 N—N 连的 4-甲基-1-(1,2,4-三唑-4-基)-1,2,3-三唑(47).

2018 年, 杨红伟等^[64]报道了 4 种中性 4-硝基-5-(5-取代-1,2,4-三唑-3-基)-2H-1,2,3-三唑化合物的合成, 4 种含能取代基分别为氨基(49)、亚硝胺基(50)、硝基(51)和偶氮基(52) (Scheme 24). 首先, 由丙二酸氢乙酯通过改进的三步反应制备中间产物 4-硝基-2H-1,2,3-三唑-5-羧酸甲酯^[55-65], 然后在含有 2 equiv. 氨基胍硫酸盐的 NaOMe/甲醇溶液中, 4-硝基-2H-1,2,3-三唑-5-羧酸甲酯很容易地通过一锅环化反应形成 49. 其中所涉及的酯基或羧基与氨基胍离子的成环反应是构建 1,2,4-三唑环的常用反应, 过程机理为氨基胍上的氨基首先进攻羧基 C 原子发生亲核加成反应, 然后另一氨基再与羧基 C 原子成键, 羟基和氧烷基同时离去. 利用 49 在相应条件下合成亚硝胺基、硝基和偶氮基取代的产物. 此外, 将 50 与 51 的阴离子与富氮阳离子结合得到了一系列含能离子盐(50a~50i, 50(II)a~50(II)i, 51a~51c), 对该系列产物进行了系统的表征, 并测定了 50, 51, 50d 和 50(II)d

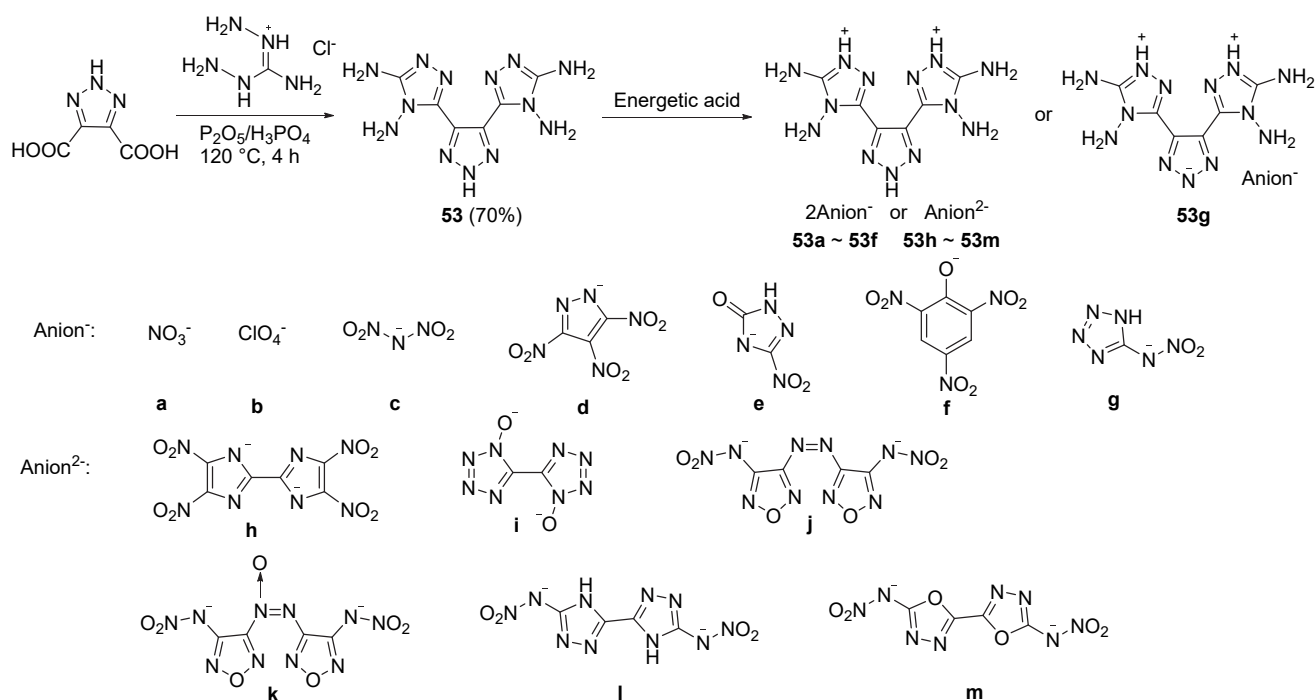
的单晶结构. 利用 EXPLO5 (v6.01) 计算得出它们的爆轰性能, 4 种中性分子的爆速范围为 8384~9067 m·s⁻¹, 爆压范围为 27.4~36.2 GPa, 含能离子盐中性能最好的为 50(II)b, 爆速达到 9341 m·s⁻¹, 爆压达到 34.5 GPa.

2020 年, 汤永兴等^[66]以 4,5-二氨基-1,2,3-三唑为原料, 在酸性条件下与二氨基胍盐酸盐反应, 合成了 4,5-二(3,4-二氨基-1,2,4-三唑-5-基)-2H-1,2,3-三唑(53)及其 5 种富氮含能离子盐(53d, 53h~53k); 2021 年, 杨红伟等^[67]接着制备了 53 的另外 8 种富氮含能离子盐(53a~53c, 53e~53g, 53i, 53m) (Scheme 25). 对所有产物进行了全面的表征, 其中, 53, 53a, 53b, 53g 和 53i 的结构利用 SXRD 进行了进一步表征. 其中, 53d 具有良好的爆轰性能 ($P=32.6$ GPa, $D=8715$ m·s⁻¹) 和较低的机械感度 ($IS>40$ J, $FS>360$ N). 53c 和两性离子盐 53g 具有较高的计算爆轰性能, 爆速分别为 8770 和 8545 m·s⁻¹, 与 RDX 相当. 定容燃烧实验测试表明, 化合物 53, 53a~53c 及 53g 具有优异的燃烧性能 ($P_{\max}$ 4.57~13.38 MPa). 53c 和 53g 有较高的爆轰气体体积, 分别为 826.74 和 799.77 L·kg⁻¹, 同时具有中等爆轰性能和适当的机械感度, 可作为新型气体发生剂组分使用.



图式 24 4-硝基-5-(5-取代-1,2,4-三唑-3-基)-2H-1,2,3-三唑化合物及其含能离子盐的合成

Scheme 24 Synthesis of 4-nitro-5-(5-substituted-1,2,4-triazole-3-yl)-2H-1,2,3-triazole compounds and their energetic salts



图式 25 53 及其含能离子盐的合成

Scheme 25 Synthesis of 53 and its energetic salts

构建 1,2,3(4)-三唑基多环结构的策略可归纳为 3 种：其一，从具有两个成环片段的前体出发，两处成环片段分别成环，如在合成化合物 **26** 时，以对称的 1,1,4,4-四

硝基丁烷-2,3-二醇二乙酸酯为原料，用叠氮根同时进攻其两侧并分别成环，最终得到 C—C 联的双(1,2,3-三唑)结构；其二，以氨基取代的三唑为原料，通过氨基的氧

化偶联反应, 形成以偶氮键连接产物, 如 **35**, **36**, **37** 和 **40** 的合成; 其三, 向三唑引入可成环片段, 经关环反应后得到多环化合物, 如在合成 **49** 或 **53** 时, 先引入酯基

或羧基, 再与氨基胍反应合环是含能化合物合成中获得氨基-1,2,4-三唑结构的常用策略。

化合物 **26**~**53** 及其含能离子盐的性能参数见表 4。

表 4 **26**~**53** 及其含能离子盐的性能参数
Table 4 Energetic and physicochemical properties of **26**~**53** and their salts

Compd. ^a	<i>T</i> _m ^b /°C	<i>T</i> _d ^c /°C	ρ^d /(g·cm ⁻³)	$\Delta_f H^e$ /(kJ·mol ⁻¹)	<i>p</i> ^f /GPa	<i>D</i> ^g /(m·s ⁻¹)	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
26	—	155	—	439.3	—	—	—	—	—	—
26a	—	241	1.71	284.8	26.5	8336	40	—	—	6.01
26b *	—	166	1.80	404.4	34.4	8954	16	—	—	6.01
27	139	229	—	396.9	—	—	—	—	—	6.01
28	165	227	1.62	373.3	21.3	7563	>40	—	—	6.01
29	165	237	1.63	390.5	21.9	7626	>40	—	—	6.01
30 *	160	275	1.63	403.1	22.0	7642	>40	—	—	6.01
31	—	235	1.85	576.3	33.9	8884	10	—	—	6.01
32 *	—	198	1.85	581.1	34.5	8930	9	—	—	6.01
33	—	191	1.84	578.9	34.0	8887	9	—	—	6.01
34a	—	251	1.81	152.2	32.1	8744	>40	—	—	6.01
34b	—	172	1.88	271.9	39.1	9171	—	—	—	6.01
35 *	—	194	1.62 (calc)	962.0	25.2	7764	16.6 (cm)	—	—	—
36 *	—	264	1.80 (296)	835.2	33.5	8917	2	20	—	6.02
37 *	—	177	1.78 (296)	877.7	33.5	8916	1.5	10	—	6.02
38 *	152	195	1.75	497.0	28.5	8320	>40	240	—	6.05
39 *	—	231	1.72	580.4	28.1	8306	>40	288	—	6.05
40 *	—	205	1.80	1494.4	33.4	8860	7	72	—	6.05
43 *	72	231	1.83	452.1	30.7	8554	>40	324	—	6.05
44 *	134	246	1.82	576.1	31.7	8688	>40	360	—	6.05
46 *	132	185	1.52	664.9	17.5	7208	17	290	0.43	6.01
48	75	150	1.52	747.2	20.3	7724	14	250	0.38	6.01
49	—	263	1.76	520.8	27.4	8384	>40	>360	—	6.01
50 *	156	168	1.88	593.3	36.2	9067	16	180	—	6.01
50a	—	202	1.83	393.8	31.6	8779	40	>360	—	6.01
50b	—	207	1.81	562.7	32.8	8960	36	360	—	6.01
50c	—	194	1.84	447.2	34.3	8939	32	360	—	6.01
50d *	—	230	1.80	355.0	28.5	8570	>40	>360	—	6.01
50e	—	225	1.71	548.0	26.8	8378	>40	>360	—	6.01
50f	—	174	1.72	514.7	27.9	8454	>40	>360	—	6.01
50g	—	178	1.79	665.5	28.9	8477	>40	>360	—	6.01
50h	148	163	1.79	765.5	29.5	8585	>40	>360	—	6.01
50i	146	176	1.70	616.7	24.8	8071	>40	>360	—	6.01
50(II)a	—	187	1.82	225.8	30.1	8825	40	>360	—	6.01
50(II)b	—	190	1.82	598.4	34.5	9341	28	300	—	6.01
50(II)c	133	182	1.84	362.8	35.4	9125	32	360	—	6.01
50(II)d *	137	212	1.73	235.4	25.3	8299	>40	>360	—	6.01
50(II)e	131	200	1.69	644.3	26.2	8459	>40	>360	—	6.01
50(II)f	141	181	1.72	595.9	28.3	8643	>40	>360	—	6.01
50(II)g	—	185	1.80	870.9	28.0	8504	>40	>360	—	6.01
50(II)h	—	180	1.74	1092.4	27.7	8510	>40	>360	—	6.01
50(II)i	129	176	1.69	792.9	23.6	8007	>40	>360	—	6.01
51 *	—	211	1.86	559.6	35.2	8961	24	360	—	6.01
51a	—	241	1.80	333.9	30.2	8568	>40	>360	—	6.01
51b	149	217	1.84	506.0	33.6	8966	36	360	—	6.01
51c	—	219	1.83	385.8	33.9	8823	28	320	—	6.01
52	90	210	1.80	1206.9	29.0	8458	28	360	—	6.01
53 *	—	258	1.70	984.1	25.1	8450	40	>360	0.72	6.05

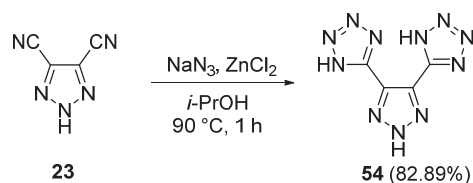
续表

Compd. ^a	$T_m^b/^\circ\text{C}$	$T_d^c/^\circ\text{C}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	p^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
53a *	—	232	1.78	119.2	24.9	8187	30	360	0.42	6.05
53b *	245	270	1.90	221.2	29.5	8328	7	120	0.23	6.05
53c	—	169	1.73	1132.6	31.2	8770	28	>360	0.3	6.05
53d	—	241	1.75	1930.8	32.6	8715	>40	>360	—	6.01
53e	—	249	1.67	989.0	22.5	7924	>40	>360	0.4	6.05
53f	194	236	1.71	733.9	21.7	7585	>40	>360	0.32	6.05
53g *	—	250	1.75	1141.9	26.4	8545	>40	>360	0.48	6.05
53h	—	235	1.77	538.5	21.5	7599	>40	>360	0.34	6.05
53i *	—	212	1.71	993.0	21.7	7906	32	>360	0.36	6.05
53j	—	196	1.70	1101.1	24.0	7995	24	252	0.32	6.05
53k ·H ₂ O	—	244	1.74	922.4	26.6	8264	25	>360	—	6.01
53l	—	216	1.70	1348.4	26.3	8192	>40	>360	0.38	6.05
53m	—	187	1.73	600.8	20.8	7555	37	>360	0.35	6.05
TNT		295	1.65	−59.3	21.3	7303	36.6	353		
RDX		210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120		
HMX		280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120		
CL-20		210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94		
TATB		360	1.94	−154.2	32.1	8544	50	>360		

^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

2.2 四唑基含能衍生物

4,5-双(1*H*-四唑-5-基)-1,2,3-三唑(**54**)在2007年首次被报道^[68],但所用的合成方法非常复杂,反应时间长达18 h,也没有进行相应的表征。2015年,韩志跃等^[69]根据文献^[70]对合成方法进行了改进,反应条件更为温和,减少了反应步骤和时间(Scheme 26),并对**54**进行了全面的表征和性能测试。测试表明其易吸湿(吸湿率6.47%),机械感度低(IS>40 J, FS>360 N),爆轰气体产物中氮气含量高达83.77%。利用氧弹量热仪测定了**54**的燃烧热,并据此计算出其生成焓高达1720.44 kJ·mol^{−1},由K-J方程算得其爆速为8971 m·s^{−1},爆压为35.36 GPa。因此,**54**可作为一种性能优良、绿色环保的含能化合物。



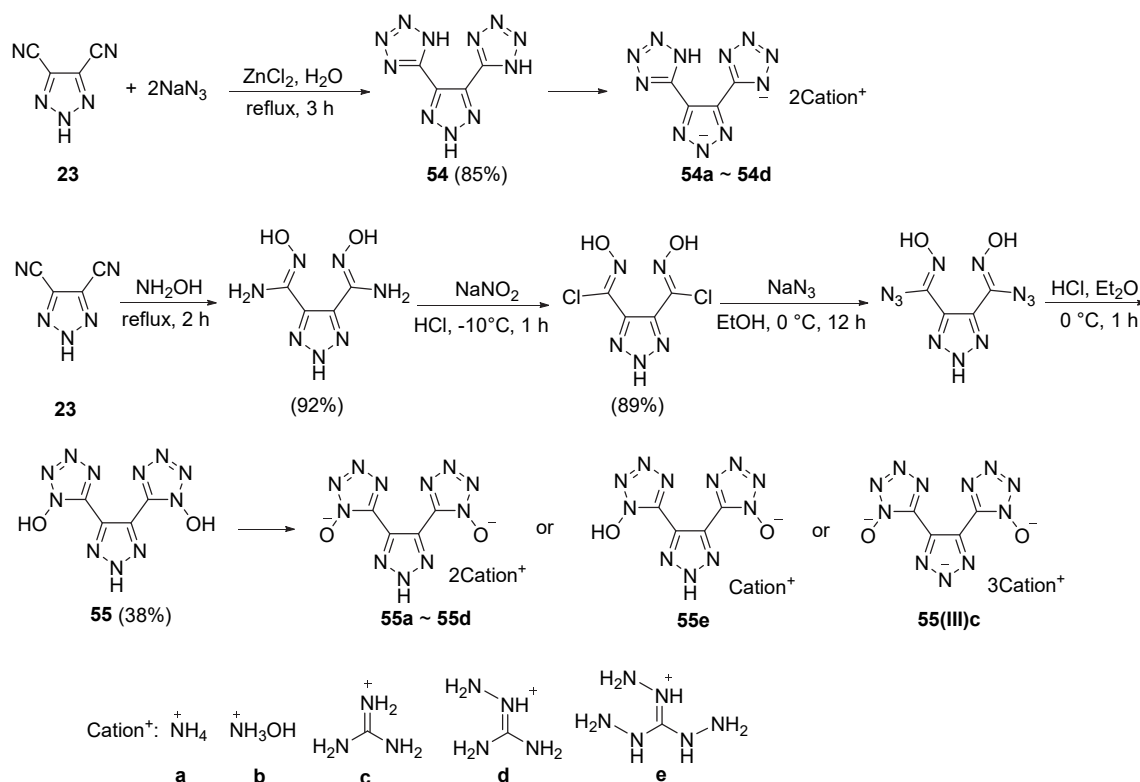
图式 26 **54** 的合成路线
Scheme 26 Synthetic route of **54**

2016年, Klapötke等^[71]也合成了**54**和它的衍生物4,5-双(1-羟基四唑-5-基)-1,2,3-三唑(**55**),制备了两种化合物的数种含能离子盐(**54a**~**54d**, **55a**~**55e**, **55(III)c**) (Scheme 27)。对所有产物进行了全面的表征,并得到了**54**的二甲基胺盐、**54d**、**55**、**55a**、**54b**和**55(III)c**的单

晶结构,揭示了**54**成盐时的脱质子情况。除羟胺盐**54b**和**55b**外,这些化合物都具有良好的热稳定性,热分解温度为215~301 °C。与韩志跃等的研究结论不同, Klapötke等^[71]的感度测试结果表明,**54**和**55**都具有极高的撞击感度(<2 J),而两者的含能离子盐的撞击感度则有明显降低。此外,作者利用EXPLO5 (v6.02)对这些产物的爆轰性质和发射药配方性能进行了计算,结果显示它们的爆速范围为7659~8991 m·s^{−1},爆压范围为18.3~28.8 GPa,其中爆轰性能最好的为**55a**。

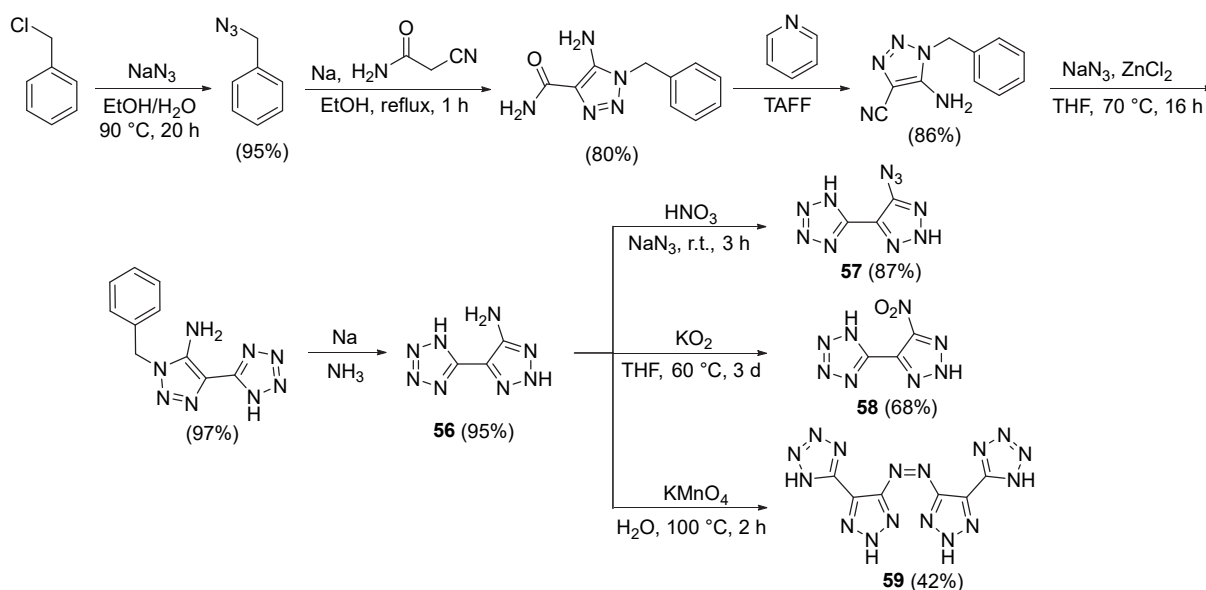
2017年,张祺等^[72]以碱金属、碱土金属和**54**为原料制备了6种含能金属配合物[Sr₂(HBTT)₂(H₂O)₉]_n (**54f**), [Ba(HBTT)(H₂O)₄]_n (**54g**), [Na(H₂BTT)(H₂O)₂]_n (**54h**), [Cs₂(H₂BTT)₂(H₂O)₂]_n (**54i**), [Ca(HBTT)(H₂O)_n] (**54j**)和[Ba₃(BTT)₂(H₂O)₉]_n (**54k**),所有结构均通过SXRD测定了单晶结构。结果表明,这6种配合物的结构具有1D~3D的不同维度,发现其热稳定性随维度的提高而升高,其中具有3D结构的**54k**的热分解温度高达397 °C。长贮试验表明,化合物**54j**和**54k**在高温下具有良好的环境适应性。燃烧试验进一步表明这6种化合物有望用作烟火药组分。

2015年, Klapötke等^[73]以苄基氯为原料,经5步反应合成了5-氨基-4-四唑基-1,2,3-三唑(**56**)并解析出其单晶结构;对**56**进行叠氮化、硝化和偶氮化反应,分别合成了5-叠氮基-4-四唑基-1,2,3-三唑(**57**)、5-硝基-4-四唑基-1,2,3-三唑(**58**)和4,4'-偶氮-5,5'-双四唑基-1,2,3-三唑(**59**) (Scheme 28)。化合物**56**的密度为1.66 g·cm^{−3},氮



图式 27 54~55 的合成及其含能离子盐的制备

Scheme 27 Synthesis of 54~55 and preparation of their energetic salts



图式 28 56 及其衍生物 57~59 的合成路线

Scheme 28 Synthetic route of 56 and its derivatives 57~59

含量为 74%，是一种新型高氮化合物；撞击感度为 10 J，摩擦感度 > 360 N，感度低于 RDX；爆速为 8397 m·s⁻¹，爆压为 23.7 GPa，均低于 RDX。57 与 58 比 RDX 敏感，撞击感度分别为 3 和 4 J，摩擦感度分别为 10 和 108 N；其密度分别为 1.56 和 1.69 g·cm⁻³，爆速分别为 7963 和

8251 m·s⁻¹，爆压分别为 22 和 26.3 GPa，同样低于 RDX。

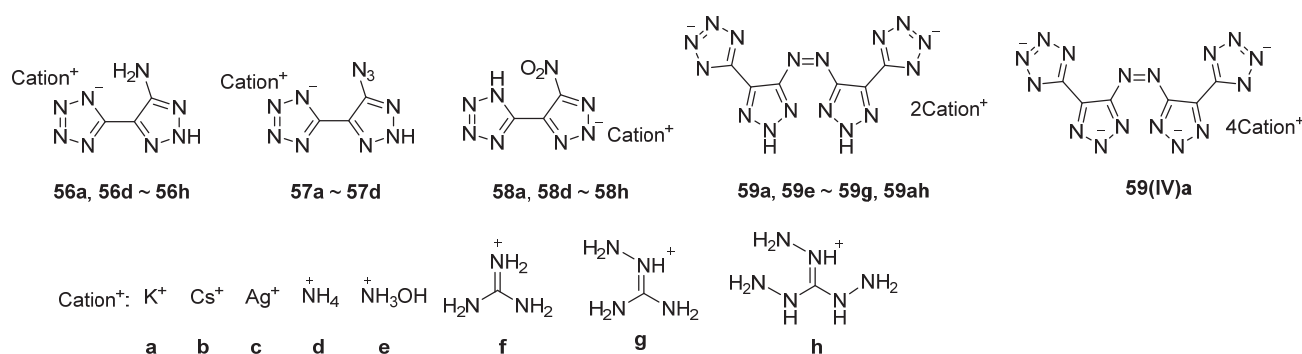
2016 年，Klapötke 等^[74]制备了 56~59 的一系列含能离子盐(Scheme 29)，并报道了 56a, 56d~56f, 56h 和 58h 的单晶结构。对这些离子盐进行了热稳定性和感度测试，结果表明，其热分解温度在 121~249 °C 之间，热

稳定性相对其中性分子没有明显提高;而机械感度和静电感度相较于中性分子则有不同程度的降低. 这些含能离子盐由于密度不高($1.62\sim 1.70\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 由K-J方程得出的爆压较低($24\sim 30\text{ GPa}$), 但它们的高生成焓和高氮含量使得其具有较高的爆速($8200\sim 9571\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$). 其中, **56**和**59**的胍类盐**56f~56h**和**59g**综合性能最好, 可考虑作为RDX的替代候选物. Klapötke等还测试了**57a~57c**作为起爆药的性能, 发现它们都能实现燃烧转爆轰过程, 其中, **57b**可起爆RDX; **58e**极度敏感, 在干燥状态下最轻微的摩擦刺激都会引发它的爆轰.

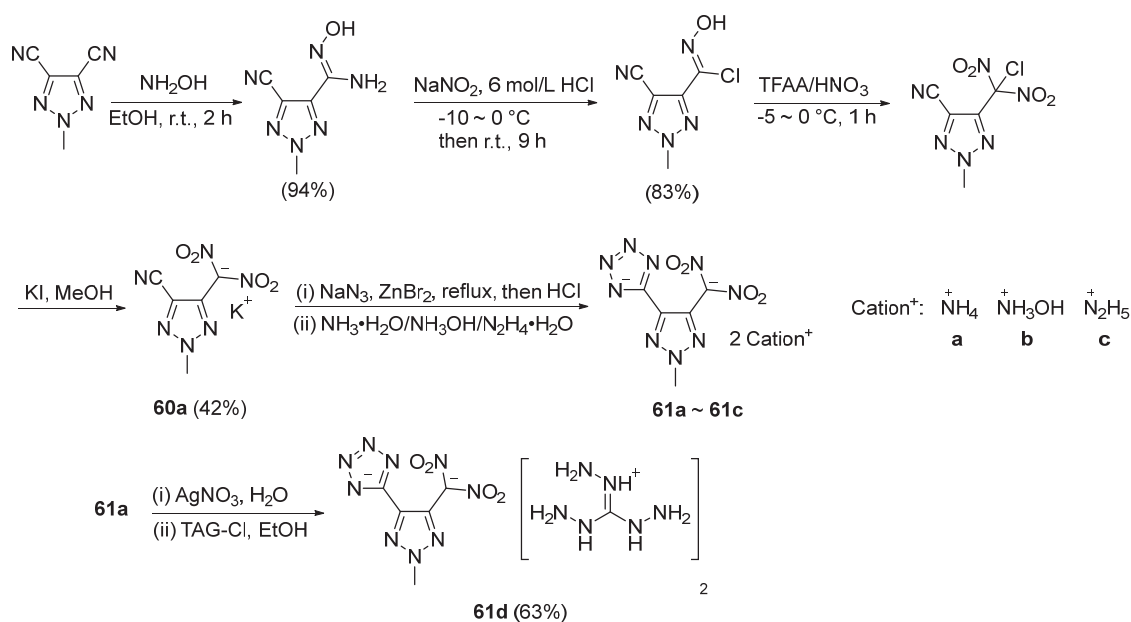
2019年, 刘迎乐等^[75]以2-甲基-4,5-二氰基-1,2,3-三唑为原料, 经加成、重氮化及硝化得到无色油状液体2-甲基-4-氰基-5-氯二硝基甲基-1,2,3-三唑, 然后立即用溶解在甲醇中的碘化钾处理, 得到**60**的黄色固体状钾盐**60a**. 随后, 经过与叠氮化钠的加成合环反应和盐酸酸

化, 得到相应的中性化合物**61**, 其为黄色油状物, 静置后会缓慢分解. **61**在乙醇中与含能碱反应制备得到含能离子盐**61a~61c**, 三氨基胍盐**61d**是通过与**61a**的复分解反应合成的(Scheme 30). 化合物**60**和**61a**及**61c**的单晶结构通过SXRD进行了表征. **61b**的计算爆速为 $8811\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 30.9 GPa .

2021年, 尹平等^[76]以**10**为原料, 在碱性条件下与叠氮化氰反应得到1-(1-*H*-四唑-5-基)-4-硝基-5-氨基三唑的钠盐, 用盐酸在 $0\sim 5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处理后获得其中性分子. 在 $80\text{ }^{\circ}\text{C}$ 加热下, 1-(1-*H*-四唑-5-基)-4-硝基-5-氨基三唑中性分子发生Dimroth重排, 即三唑上的1位N与2位N断开形成重氮基与亚胺基, 重氮基绕C—C键旋转后与原来三唑的5位氨基成键合环, 最终得到**62**, 并测定了其晶体结构. **62**与氨或甲醇中的羟胺水溶液反应, 分别得到其铵盐**62a**或羟胺盐**62b** (Scheme 31). 尹平等还利



图式 29 **56~59** 的含能离子盐的制备
Scheme 29 Preparation of energetic salts of **56~59**

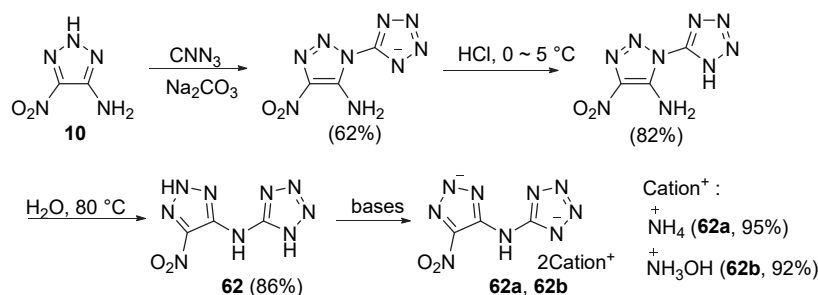


图式 30 **61** 的合成及其含能离子盐的制备
Scheme 30 Synthesis of **61** and the preparation of its energetic salts

用密度泛函理论(DFT)深入研究了 Dimroth 重排机理,发现重新合环过程为决速步,能垒为 $27.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,与 80°C 的反应条件对应得很好. **62** 的热分解温度高达 308°C ,用真密度仪测量的密度为 $1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,利用 EXPLO5 (v6.02)计算得到爆速为 $9153 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 33.71 GPa ,是一种综合性能优异的中性分子炸药.其羟胺盐 **62b** 的爆速更高,达到 $9482 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 34.75 GPa ,但热分解温度下降为 242°C .

利用氰基与叠氮化钠反应,或利用叠氮化氰取代后成环是引入四唑基的两种常用方法.四唑基衍生物在含能化合物中具有独特的优势.四唑基的引入可使化合物的氮含量和生成热提高,进而容易获得更高的爆速或爆热,具有作为高爆速炸药、高爆热炸药或推进剂应用的潜力,高的氮含量也使其有望用于气体发生剂领域.

化合物 **54**~**62** 及其含能离子盐的性能参数见表 5.



图式 31 **62** 及其含能离子盐的合成

Scheme 31 Synthesis of **62** and its energetic salts

表 5 **54**~**62** 及其含能离子盐的性能参数

Table 5 Energetic and physicochemical properties of **54**~**62** and their salts

Compd. ^a	$T_m^b/^\circ\text{C}$	$T_d^c/^\circ\text{C}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	p^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS^h/J	FS^i/N	ESD^j/J	Method ^k
54 *	—	277	1.69	801.0	24.8	8360	2	240	0.4	6.02
54a	—	301	1.62	591.0	23.7	8587	>40	>360	0.8	6.02
54b	—	160	1.64	745.0	27.3	8798	>40	>360	0.5	6.02
54c	—	289	1.52	615.0	18.4	7785	>40	>360	1.5	6.02
54d *	—	264	1.66	846.0	26.3	9022	>40	>360	1	6.02
55 *	—	246	1.67	823.0	26.0	8277	1	240	3	6.02
55a *	—	241	1.69	682.0	28.8	8991	10	>360	0.7	6.02
55b *	—	182	1.63	722.0	27.0	8561	7	>360	0.3	6.02
55c	—	244	1.56	331.0	18.6	7659	>40	>360	1.25	6.02
55d	—	215	1.63	928.0	26.6	8836	>40	>360	1.2	6.02
55e	—	212	1.60	1128.0	26.7	8726	10	>360	0.5	6.02
55(III)c *	—	240	1.52	357.0	18.3	7684	>40	>360	1	6.02
56 *	—	241	1.66	460.0	23.7	8397	10	>360	0.8	6.02
56e *	—	181	1.70	540.0	30.7	9350	25	>360	0.3	6.02
56f *	188	249	1.63	350.0	24.1	8706	>40	>360	1.5	6.02
56g	211	232	1.63	554.0	25.5	8926	>40	>360	1.5	6.02
56h *	203	215	1.66	773.0	30.0	9571	25	>360	0.4	6.02
57	—	152	1.56	846.0	22.0	7963	3	10	0.25	6.02
57a	—	135	—	—	—	—	2	60	0.04	—
57b	—	148	—	—	—	—	1	5	0.014	—
57c	—	121	—	—	—	—	1	<<5	—	—
57d	—	132	1.63	859.0	27.7	8903	20	360	0.1	6.02
58	180	188	1.69	516.0	26.3	8251	4	108	0.25	6.02
58d	—	207	1.62	463.0	—	8200	>9	>360	0.125	6.02
58e	142	168	1.67	514.0	27.9	8513	2	>360	600	6.02
58f	—	220	1.67	426.0	24.4	8340	>20	>360	0.15	6.02
58g *	198	214	1.67	532.0	26.1	8597	10	>360	0.1	6.02
58h	150	174	1.65	748.0	28.0	8918	8	>360	0.5	6.02
59g	—	192	1.63	1340.0	25.3	8740	12.5	>360	0.3	6.02

续表

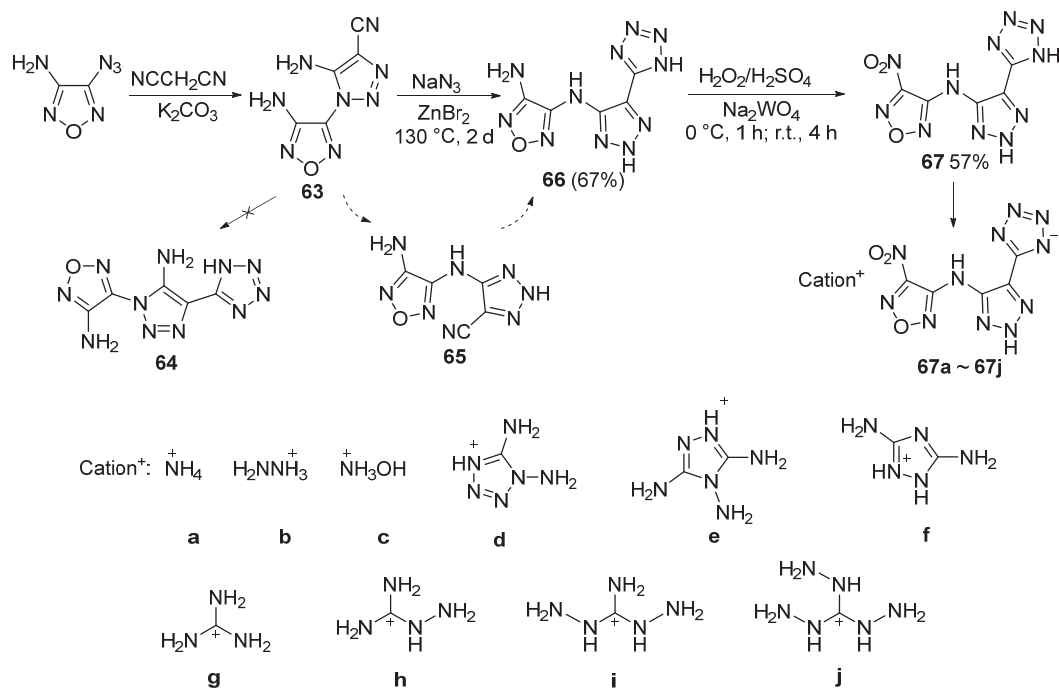
Compd. ^a	$T_m^b/^\circ\text{C}$	$T_d^c/^\circ\text{C}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	p^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
60*	—	194	1.79	201.1	19.6	7001	3	240	—	6.02
61a*	—	153	1.63	402.8	24.4	8178	19	>360	—	6.02
61b	—	181	1.73	509.9	30.9	8811	18	>360	—	6.02
61c*	—	210	1.65	724.0	27.7	8640	16	>360	—	6.02
61d	161	176	1.61	1144.9	25.9	8516	28	>360	—	6.02
62*	—	308	1.86	551.6	33.7	9153	40	360	—	6.02
62a	—	245	1.64	351.1	25.9	8696	40	360	—	6.02
62b	—	242	1.80	457.6	34.8	9482	40	360	—	6.02
TNT		295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353		
RDX		210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120		
HMX		280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120		
CL-20		210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94		
TATB		360	1.94	-154.2	32.1	8544	50	>360		

^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

2.3 噁二唑基含能衍生物

2014年,周智明等^[77]以3-氨基-4-叠氮基-1,2,5-噁二唑为原料,与丙二腈加成得到C—N连的三唑结构**63**,随后与叠氮化钠反应以引入四唑环时并未得到预期结构**64**,而是合成了化合物**66**,作者猜测反应过程中发生了Dimroth重排^[78-79],**65**为重排中间体。**66**经过硝化后得到目标产物**67**,对其进行了全面的表征,并通过SXRD测定了其晶体结构。基于**67**制备了10种富氮含能离子盐,**67**的合成路线及其含能离子盐的制备如Scheme 32所示。**67**的密度为 $1.80\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $8501\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 31.2 GPa ,10种衍生盐的密度范围为 $1.60\sim 1.83\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆压范围为 $24.6\sim 32.9\text{ GPa}$,爆速范围为 $7956\sim 8757\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,热分解温度范围为 $187\sim 236\text{ }^\circ\text{C}$ 。所有产物的机械和静电感度都远低于RDX。

2020年,庞爱民等^[80]以4-氰基-5-氨基-1,2,3-三唑为原料,经过4步反应成功合成了3-(5-氨基-1*H*-1,2,3-三唑-4-基)-1,2,4-噁二唑-5-胺(**68**),然后采用不同的硝化方法得到了其单硝化(**69**)和全硝化产物(**70**),合成路线如Scheme 33所示。氨基胍片段与三氯乙酸酐(TCAA)的成环机理为:氨基与羰基的碳氧双键发生亲核加成,随后

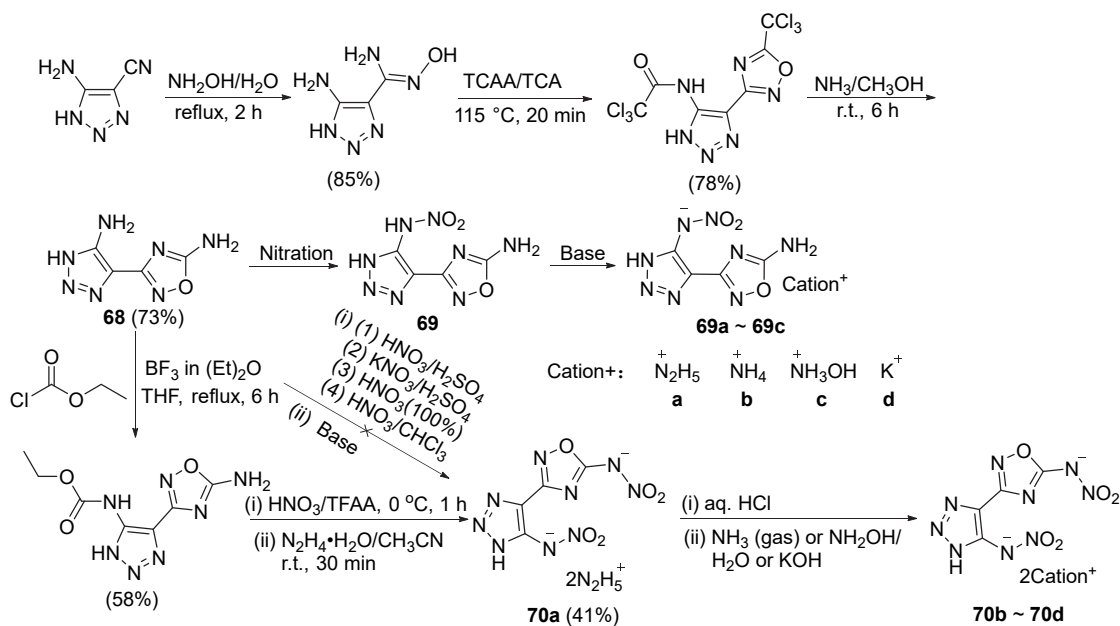


图式 32 **67** 及其含能离子盐的合成
Scheme 32 Synthesis of **67** and its energetic salts

肟羟基再与羰基 C 原子发生亲电取代合环. 作者用不同体系的硝化试剂直接硝化 **68** 均未能得到双硝化产物 **70**, 尝试硝化 **69** 的二噁唑氨基则会造成其分解. 相对噁二唑上的氨基, 三唑上的氨基反应活性更强, 因而在直接硝化时亦先被硝化. 作者于是利用氯甲酸乙酯与三唑上氨基发生取代, 引入的甲酸乙酯基起到保护作用, 保证两个氨基能在发烟硝酸与 TFAA 混合体系作用下同时被硝化, 最终获得双硝化结构 **70**. 用过量的游离碱处理中

间体 **69** 和 **70**, 可方便地得到一系列含能离子盐 **69a**~**69c** 和 **70a**~**70d**. 化合物 **68**, **69c** 和 **70d** 的结构经 SXRD 进一步确证. 这些盐具有中等的感度和良好的爆轰性能, 其中, 胍盐 **70a** 和羟胺盐 **70c** 爆轰性能最优(**70a**: $P=30.5$ GPa, $D=8493$ m·s⁻¹; **70c**: $P=33.6$ GPa, $D=8682$ m·s⁻¹).

化合物 **67**~**70** 及其含能离子盐的性能参数见表 6.



图式 33 **69**~**70** 的合成及其含能离子盐的制备

Scheme 33 Synthesis of **69**~**70** and preparation of their energetic salts

表 6 **67**~**70** 及其含能离子盐的性能参数

Table 6 Energetic and physicochemical properties of **67**~**70** and their salts

Compd. ^a	$T_m^b/^\circ\text{C}$	$T_d^c/^\circ\text{C}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	P^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS^h/J	FS^i/N	ESD^j/J	Method ^k
67 *	—	236	1.80	824.0	31.2	8501	25	128	5.39	5.05
67a	—	224	1.60	894.8	25.1	8016	28	168	2.75	5.05
67b	—	219	1.74	1034.5	31.2	8703	32	240	0.86	5.05
67c	—	217	1.71	1308.7	29.1	8448	27	160	0.69	5.05
67d	—	228	1.83	1164.4	32.1	8741	35	288	1.94	5.05
67e	—	224	1.77	932.5	32.9	8757	30	288	3.45	5.05
67f	—	216	1.68	1055.9	25.6	8048	>40	168	3.96	5.05
67g	—	212	1.64	857.5	24.6	7956	>40	324	4.64	5.05
67h	—	218	1.71	949.6	27.7	8320	>40	252	2.75	5.05
67i	—	214	1.68	1057.8	27.6	8340	33	240	1.76	5.05
67j	—	187	1.70	1167.2	29.2	8525	29	192	1.76	5.05
69a	—	186	1.73	430.7	27.0	7892	7	254	—	K-J
69b	—	213	1.70	286.6	24.3	7529	22	324	—	K-J
69c *	—	166	1.72	345.1	26.8	7889	10	216	—	K-J
70a	—	203	1.66	505.0	30.5	8493	14	160	—	K-J
70b	—	190	1.68	174.3	25.4	7721	18	192	—	K-J
70c	—	165	1.81	291.9	33.6	8682	6	120	—	K-J
TNT	—	295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353	—	—
RDX	—	210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120	—	—

续表

Compd. ^a	$T_m^b/^\circ\text{C}$	$T_d^c/^\circ\text{C}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	p^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS^h/J	FS^i/N	ESD^j/J	Method ^k
HMX		280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120		
CL-20		210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94		
TATB		360	1.94	-154.2	32.1	8544	50	>360		

^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

3 稠环 1,2,3-三唑类含能化合物

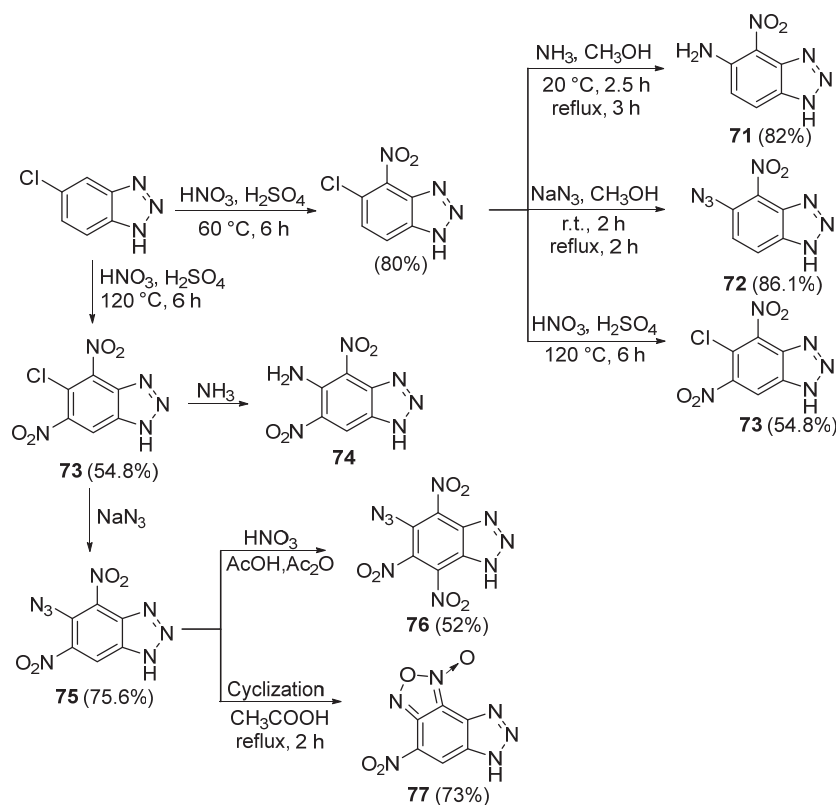
稠环含能化合物具有密度高和耐热性好的优点, 利用 1,2,3-三唑与其它环状结构形成稠环, 可以提高分子密度, 改善化合物的耐热性能. 按与 1,2,3-三唑稠合的结构分类, 可将现有的稠环 1,2,3-三唑类含能化合物分为四类, 分别为苯并 1,2,3-三唑类、六元杂环并 1,2,3-三唑类、1,2,5-噁二唑并 1,2,3-三唑类和吡唑并 1,2,3-三唑类含能化合物.

3.1 苯并 1,2,3-三唑类含能化合物

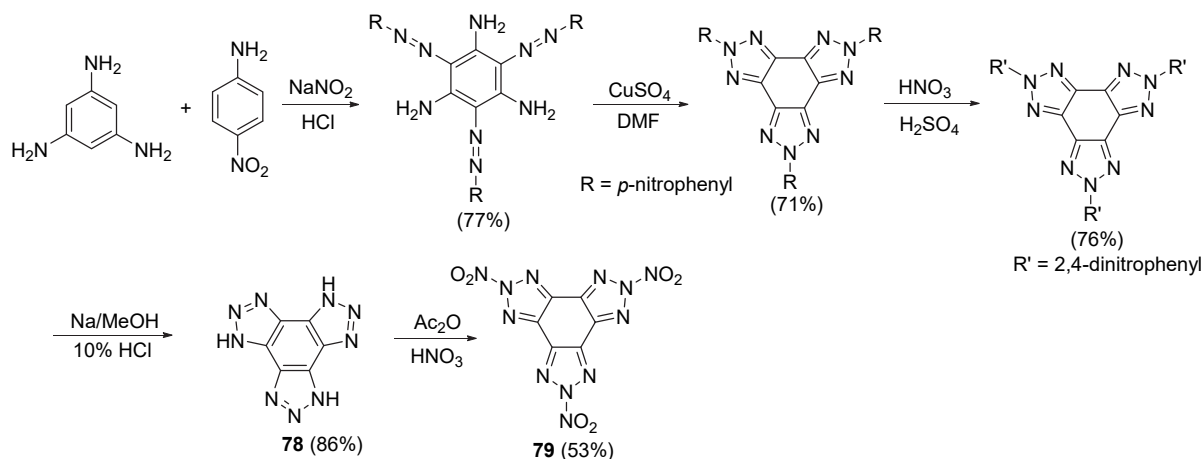
2012 年, Muralidharan 等^[81]根据文献[82]合成了 5-氯-1*H*-苯并三唑, 并以其为原料, 经过硝化、胺化和叠氮化反应, 合成了 1*H*-苯并三唑的氨基、硝基和叠氮基取代衍生物 **71**~**77**, 合成过程 Scheme 34 所示. 另外, 利用 You 等^[83]在 2007 年报道的卤代芳烃与含氮杂环进

行 C—N 偶合的方法, 分别合成了吡唑、咪唑、1,2,4-三唑和四唑取代的苯并三唑含能衍生物. 对所有产物进行了全面的表征. 利用 SXRD 测定了 **75** 的晶体结构, 其密度为 $1.77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$. 其它化合物的密度在 $1.61\sim 1.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 之间. 这些含能化合物的计算爆速范围为 $5450\sim 8060 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压范围为 $12.35\sim 28 \text{ GPa}$.

2012 年, Shreeve 等^[84]以 1,3,5-三氨基苯与对硝基苯胺为原料, 经 4 步反应合成了苯并三(1,2,3-三唑)(**78**), 并进一步硝化得到 2,5,8-三硝基-苯并三(1,2,3-三唑)(**79**), 合成路线如 Scheme 35 所示. 化合物 **78** 的密度为 $1.77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 热分解温度为 356°C , 具有优良的热稳定性; 其爆轰性能和感度与 TNT 相当, 爆速为 $7160 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 19.41 GPa , 撞击感度为 18 J . 化合物 **79** 的密度为 $1.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速为 $8376 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 31.2 GPa , 但其热稳定性差, 热分解温度仅为 38°C .



图式 34 **71**~**77** 的合成路线
Scheme 34 Synthetic route of **71**~**77**



图式 35 78 和 79 的合成路线
Scheme 35 Synthetic route of 78 and 79

2016 年, Klapötke 等^[85]以苯并三唑为原料, 经过硝化和胺化合成了 4,6-二氨基-5,7-二硝基苯并三唑(**81**); 以苦基氯为原料, 经过取代关环和胺化 2 步反应, 最终合成了 4,6-二氨基-5,7-二硝基苯并三唑-1-氧化物(**83**), 将合成的 4 种化合物 **80**~**83** 作为阴离子, 以钾、铵、羟胺、胍、氨基胍和三氨基胍为阳离子, 制备得到了一系列含能离子盐, 如 Scheme 36 所示. 结果表明, 这些化合物具有良好的热稳定性, 除 **80f** 和 **82c** 的热分解温度仅分别为 168 和 185 °C 外, 其余产物的热分解温度均高于 200 °C, 其中 **80d** 达到 316 °C. **82a**~**82c** 的撞击感度小于 10 J, 较为敏感, 其余产物的感度则较低($IS > 40$ J; $FS > 360$ N)或适中. **80** 和 **82** 的感度数据比较说明氧化三唑结构较无配氧的结构更为敏感, 而 **82** 和 **83** 比较则可以看出分子内氢键具有降感作用. 这些含能离子盐的密度范围为 1.56~1.79 g·cm⁻³, 爆压范围为 17.5~29.1 GPa,

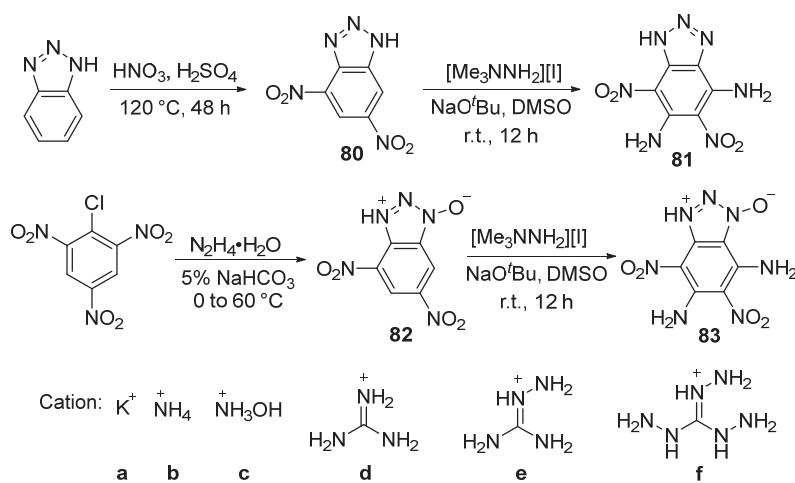
爆速范围为 6980~8384 m·s⁻¹. 其中, **83b**~**83e** 的爆轰性能较好, 其爆速与 FOX-7 相当, 但爆压低于 FOX-7.

2018 年, 张同来等^[86]以 4-氯苯酸为原料, 经过硝化、胺化和偶氮反应合成了 **84**; 将 **84** 与叠氮化钠反应合成了 **85**, 并提出了可能的三唑合环的机理, 合成路线与推测机理如 Scheme 37 所示. 与偶氮基相邻的硝基被叠氮基取代, 然后偶氮基与叠氮基发生缩合反应形成 1,2,3-三唑结构. 这是一种获得苯并三唑结构的新方法. 利用 SXRD 测定了 **84** 和 **85** 的晶体结构, 并进行了全面的表征. 化合物 **85** 的计算爆速为 8094 m·s⁻¹, 计算爆压为 26.5 GPa.

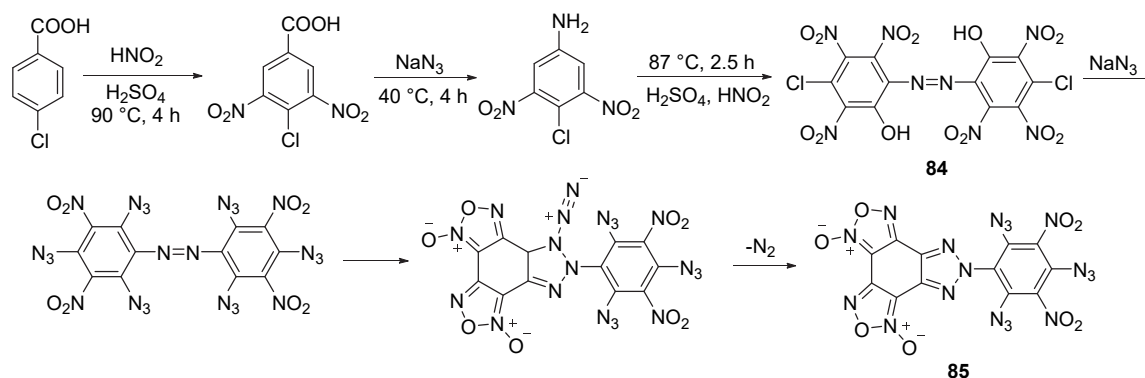
化合物 **71**~**82** 及其含能离子盐的性能参数见表 7.

3.2 六元杂环并 1,2,3-三唑类含能化合物

2014 年, Shreeve 等^[87]以 3,4-二氨基-1,2,5-噁二唑为



图式 36 80~83 的合成及其含能离子盐的制备
Scheme 36 Synthesis of 80~83 and preparation of their energetic salts



图式 37 84~85 的合成路线与三唑合环的猜想机理

Scheme 37 Synthetic route of 84~85 and the conjectural mechanism of formation of triazole ring

表 7 71~82 及其含能离子盐的性能参数

Table 7 Energetic and physicochemical properties of 71~82 and their salts

Compd. ^a	$T_m^{b/^\circ\text{C}}$	$T_d^{c/^\circ\text{C}}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	p^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
71	—	—	1.61	194.7	13.4	5700	—	—	—	K-J
72	—	—	1.62	513.6	12.4	5450	—	—	—	K-J
74	—	—	1.77	185.1	21.0	6910	—	—	—	K-J
75*	—	—	1.74	537.8	18.3	6480	—	—	—	K-J
76	—	—	1.73	560.5	28.2	8060	—	—	—	K-J
77	—	—	1.98	464.1	24.7	7250	—	—	—	K-J
78	—	356	1.77	463.0	19.4	7160	18	—	—	5.05
79	—	38	1.82	710.0	31.2	8376	3	—	—	5.05
80	193	291	1.65	179.0	19.9	7252	>40	>360	0.3	6.02
80b	189	266	1.65	198.0	21.1	7554	>40	>360	0.6	6.02
80c*	195	253	1.64	251.0	23.0	7709	30	>360	1.5	6.02
80d*	—	316	1.65	156.0	19.6	7473	>40	>360	0.75	6.02
80e	—	223	1.65	260.0	20.9	7726	>40	>360	0.5	6.02
80f*	—	168	1.61	475.0	22.2	7985	>40	>360	0.4	6.02
82	—	182	1.69	202.0	23.3	7637	2	>360	0.2	6.02
82a	—	295	1.71	62.0	17.5	6980	2	288	0.08	6.02
82b	—	222	1.67	194.0	23.5	7764	5	>360	0.3	6.02
82c	—	185	1.66	252.0	25.1	7893	2	>360	0.15	6.02
82d*	—	262	1.67	152.0	21.5	7664	>40	>360	1.5	6.02
82e	—	288	1.56	257.0	19.2	7357	20	>360	0.3	6.02
82f*	—	207	1.69	470.0	25.6	8334	>40	>360	0.5	6.02
83	—	257	1.75	140.0	24.7	7941	20	>360	1.5	6.02
83b	—	247	1.77	176.0	26.8	8348	20	>360	1.5	6.02
83c	—	174	1.73	233.0	27.1	8281	9	>360	1.5	6.02
83d*	—	289	1.79	127.0	26.2	8384	35	>360	1.5	6.02
83e*	—	258	1.72	235.0	24.8	8248	35	>360	1.25	6.02
84*	—	336	1.89 (calc)	-190.2	30.8	8082	15	192	—	6.01
85*	—	153	1.84 (calc)	1160.5	26.5	8094	6.6	96	—	6.01
TNT		295	1.65	-59.3	21.3	7303	36.6	353		
RDX		210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120		
HMX		280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120		
CL-20		210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94		
TATB		360	1.94	-154.2	32.1	8544	50	>360		

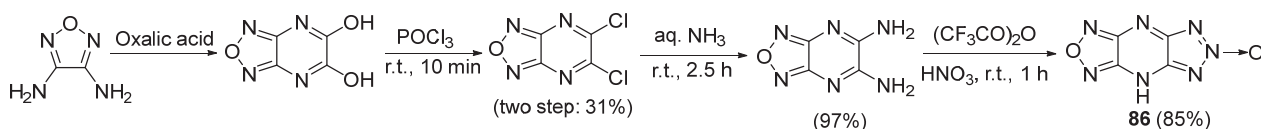
^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

起始原料, 经 4 步反应合成了 1,2,3-三唑[4,5-*e*]1,2,5-噁二唑[3,4-*b*]吡嗪-6-氧化物(**86**), 合成路线如 Scheme 38 所示. 该化合物的密度为 $1.85 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 热稳定性良好 ($T_d=281^\circ\text{C}$), 比 PETN 钝感, 撞击感度为 32 J ; 爆轰性能与 PETN 相当, 爆速为 $8532 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 32.4 GPa . 作者以化合物 **86** 为阴离子, 以铵、胍、羟胺、3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑及双(胍基)四嗪为阳离子, 制备了 5 种含能离子盐. 这些含能离子盐均具有良好的热稳定性, 且比 TNT 钝感, 撞击感度 $>40 \text{ J}$, 爆速为 $7871\sim 8518 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压 $24.0\sim 30.3 \text{ GPa}$, 爆轰性能优于 TNT.

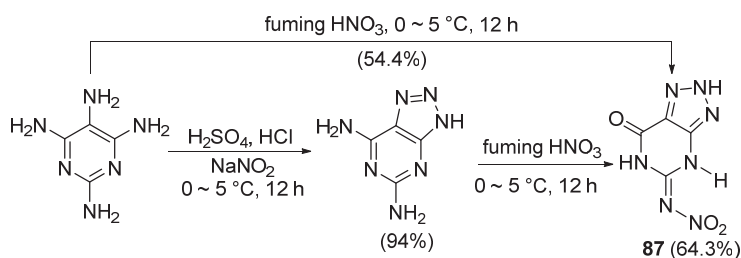
2021 年, 杨红伟等^[88]以 2,4,5,6-四氨基嘧啶为原料, 经两步或一步反应合成了化合物 **87**, 并测定了其单晶结构, 合成路线如 Scheme 39 所示. 两步反应时, 原料

首先在酸性条件下与 NaNO_2 发生重氮合环反应, 然后在发烟硝酸作用下, 两个氨基分别被氧化为羰基和硝基亚胺基, 两步产率为 60.4%; 利用发烟硝酸与原料共搅拌过夜也能得到目标产物 **87**, 产率为 54.4%. 化合物 **87** 具有良好的爆轰性能, 其密度高达 $1.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆压为 32.5 GPa , 爆速为 $8845 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 与 RDX 相当.

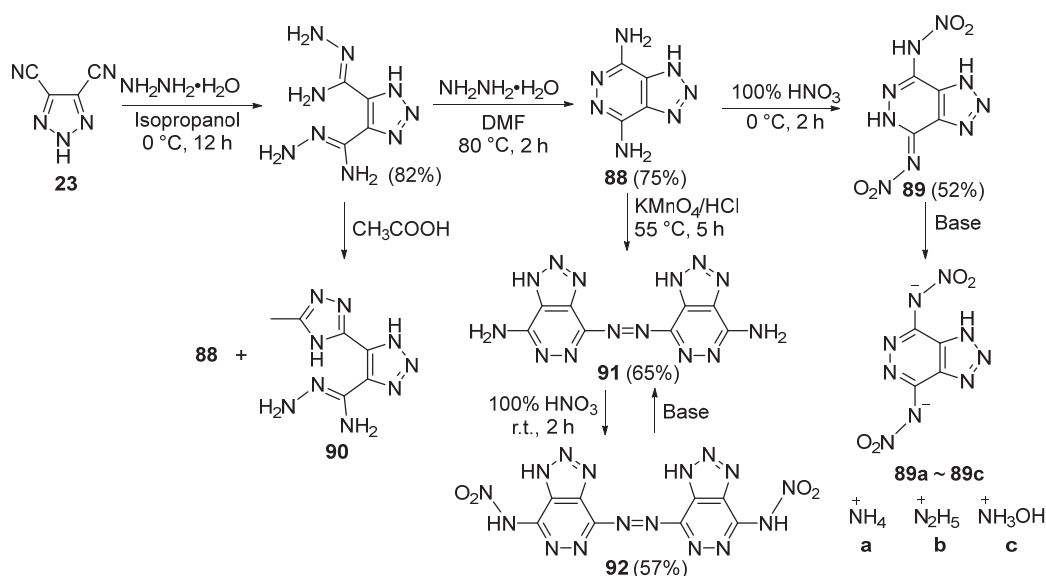
2021 年, Shreeve 等^[89]以 **23** 为原料, 与水合肼反应生成 4,7-二氨基-[1,2,3]三唑并[4,5-*d*]吡嗪(**88**), 再经 100% HNO_3 硝化得到 4-硝基氨基-7-硝基亚胺基-[1,2,3]三唑并[4,5-*d*]吡嗪(**89**), 并制备了其铵盐、胍盐和羟胺盐(**89a**~**89c**), 合成与制备路线如 Scheme 40 所示. 其中, **89b** 和 **89c** 的爆速分别为 9351 和 $9307 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$. 作者同时报道了相关的含能衍生物 **90**~**92**.



图式 38 **86** 的合成路线
Scheme 38 Synthetic route of **86**



图式 39 **87** 的合成路线
Scheme 39 Synthetic route of **87**



图式 40 **89**~**92** 的合成及其含能离子盐的制备
Scheme 40 Synthesis of **89**~**92** and preparation of their energetic salts

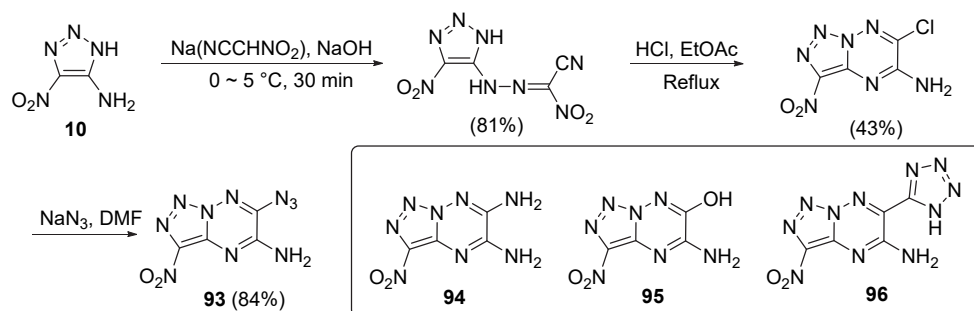
2021 年, 尹平等^[76]以 **10** 为原料, 经重氮化后与硝基乙腈钠发生取代引入侧链. 随后在乙酸乙酯溶剂中与盐酸回流, 侧链上的氰基与三唑 1 位 N 原子成键合环, 氰基上的 N 原子变为氨基, 硝基被氯所取代. 产生的稠合化合物经历 dimroth 重排, 经叠氮取代后得到含有 4 个连续 N 原子的化合物 **93**, 合成路线如 Scheme 41. **93** 的密度为 $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆压为 32.3 GPa, 爆速为 $8912 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击感度为 2 J, 摩擦感度为 10 N, 与起爆药相当. 利用类似的合成方法得到了氨基取代、羟基取代和

四唑基取代的含能化合物 **94~96**.

化合物 **86~96** 及其含能离子盐的性能参数见表 8.

3.3 1,2,5-噁二唑并 1,2,3-三唑类含能化合物

1993 年, Trudell 等^[90]以 3,4-二氨基-1,2,5-噁二唑为原料, 经 4 步反应合成了 5-(4-硝基-1,2,5-噁二唑-3-基)-[1,2,3]三唑 [4,5-*c*]1,2,5-噁二唑 (**97**), 合成路线如 Scheme 42 所示. 化合物 **97** 的密度为 $1.92 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 根据计算, 其爆压为 36.6 GPa, 爆速为 $9100 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 与 HMX 相当.



图式 41 **93** 的合成路线及 **94~96** 的结构

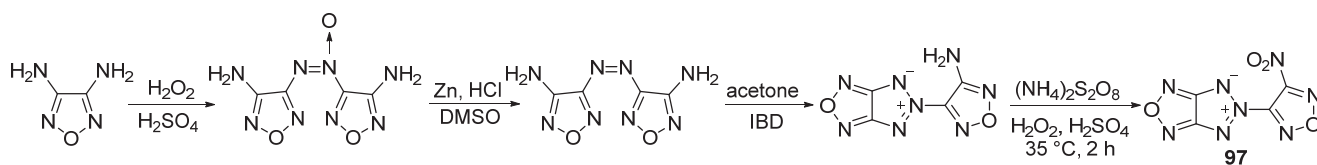
Scheme 41 Synthetic route of **93** and structure of **94~96**

表 8 **86~96** 及其含能离子盐的性能参数

Table 8 Energetic and physicochemical properties of **86~96** and their salts

Compd. ^a	$T_m^b/\text{°C}$	$T_d^c/\text{°C}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	p^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
86 *	281	1.85	597.0	223	32.4	8532	32	—	—	5.05
87 *	242	1.94	223	303.0	32.5	8845	36	348	—	6.02
89 ·H ₂ O*	162	1.87	303.0	490.3	34.5	8875	18	120	—	6.01
89a	210	1.77	490.3	827.5	31.0	8900	12	160	—	6.01
89b	211	1.78	827.5	615.8	34.5	9351	7	120	—	6.01
89c	178	1.83	615.8	—	37.4	9307	8	160	—	6.01
92 ·4H ₂ O	151	1.73	—27.5	—	—	—	>32	>240	—	6.01
93 *	166	1.83	781.4	472.8	32.3	8912	2	10	—	6.02
94	256	1.81	472.8	764.4	28.4	8623	30	360	—	6.02
96 *	240	1.77	764.4	27.3	27.3	8423	5	360	—	6.02
TNT	295	1.65	—59.3	70.7	21.3	7303	36.6	353	—	—
RDX	210	1.8	70.7	74.8	34.9	8795	7.4	120	—	—
HMX	280	1.91	74.8	397.8	39.2	9144	7	120	—	—
CL-20	210	2.04	397.8	—154.2	45.2	9706	4	94	—	—
TATB	360	1.94	—154.2	32.1	32.1	8544	50	>360	—	—

^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

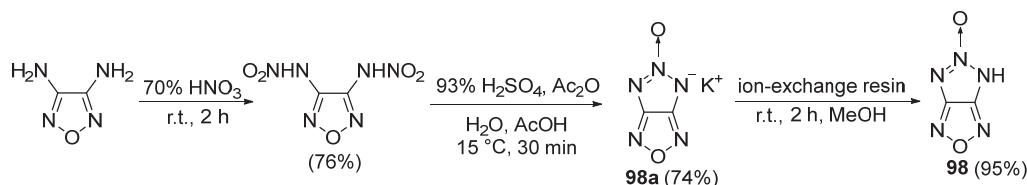


图式 42 **97** 的合成路线

Scheme 42 Synthetic route of **97**

2020 年, Churakov 等^[91]以 3,4-二氨基-1,2,5-噁二唑为原料, 经三步反应合成了 1,2,3-三唑并-1,2,5-噁二唑-5-氧化物(**98**), 并测定了其单晶结构, 合成路线如 Scheme 43 所示. 以化合物 **98** 为阴离子, 钾、银、铵、胍、羟胺及三氨基胍为阳离子, 制备了 6 种含能离子盐(**98a**~**98f**), 其中羟胺盐的计算爆压达到 41.3 GPa, 爆速达到 9310 m·s⁻¹, 但其热分解温度仅为 147 °C.

化合物 **98** 及其含能离子盐的性能参数见表 9.



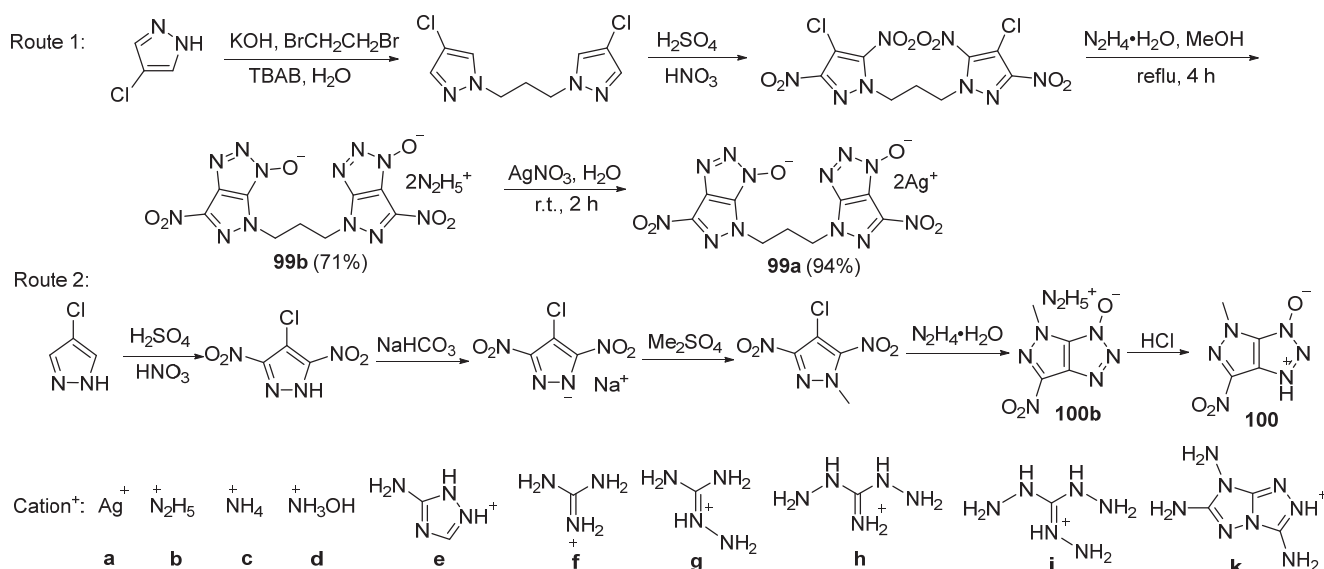
图式 43 **98** 的合成路线
Scheme 43 Synthetic route of **98**

表 9 **98** 及其含能离子盐的性能参数

Table 9 Energetic and physicochemical properties of **98** and their salts

Compd. ^a	$T_m^{b/^\circ\text{C}}$	$T_d^{c/^\circ\text{C}}$	$\rho^d/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	$\Delta_f H^e/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	P^f/GPa	$D^g/(\text{m}\cdot\text{s}^{-1})$	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
98 *	—	89	1.93	489.9	43.1	9250	3.2	31	—	Shock and Detonation program (V4.5)
98c *	—	185	1.70	372.0	33.9	8860	3.8	53	—	Shock and Detonation program (V4.6)
98d *	—	166	1.73	511.3	38.0	9200	6.7	87	—	Shock and Detonation program (V4.7)
98e *	—	147	1.84	415.5	41.3	9310	3.9	58	—	Shock and Detonation program (V4.8)
98f *	—	142	1.70	702.9	37.0	9140	4.8	113	—	Shock and Detonation program (V4.9)
TNT	295	1.65	—59.3	21.3	7303	36.6	353			
RDX	210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120			
HMX	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120			
CL-20	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94			
TATB	360	1.94	—154.2	32.1	8544	50	>360			

^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters.



图式 44 **99** 和 **100** 的合成及其含能离子盐的制备
Scheme 44 Synthesis of **99** and **100** and preparation of their energetic salts

出其富氮离子盐(**100b**~**100c**, **100f**, **100g**, **100k**). 这些化合物爆速为 7911~8859 m·s⁻¹, 爆压为 22.4~31.9 GPa, 均优于 TNT. 其中, **100d** 的爆轰性能最好, 其爆速和感度与 RDX 相当.

化合物 **99**~**100** 及其含能离子盐的性能参数见表 10.

4 结论与展望

全面综述了 1,2,3-三唑类含能化合物的研究进展, 并按单环类、多环类和稠环类 1,2,3-三唑的分类结构进行总结. 单环 1,2,3-三唑类含能化合物具有结构紧凑的特点, 其中许多化合物的爆轰性能优异, 1,3-双(硝基亚胺基)-1,2,3-三唑的羟胺盐(**6d**)爆速为 9426 m·s⁻¹, 爆压达到 40.7 GPa, 优于 HMX. 1-氨基-1,2,3-三唑(**1**)和 4,5-二氰基-2H-1,2,3-三唑(**23**)可作为配体制备含能配合物, 应用于火工药剂领域. 然而, 4,5-双取代 1,2,3-三唑类含能化合物的重要中间体 4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑(**10**)的合成路线冗长, 大大限制了单环 1,2,3-三唑类含能化合物的应用潜力. 对 **10** 的合成方法优化或探索新的构建全碳取代 1,2,3-三唑的思路仍是未来的重要工作.

多环 1,2,3-三唑类含能化合物种类最为丰富, 这得益于其灵活多样的连环或成环方法. 通过改变与不同杂环的连接方式还可获得新的含能骨架, 对这些骨架用不同的含能基团功能化, 可进一步丰富多环 1,2,3-三唑类含能化合物的种类. 1,2,3-三唑同时具有较好的稳定性和连续 N3 结构, 这些性质特别有利于构筑长氮链分子. 因此, 1,2,3-三唑与其它具有连续氮原子结构的杂环或基团(如偶氮基和叠氮基)组合, 有望获得新的超长氮链含能化合物.

稠环 1,2,3-三唑类含能化合物易于实现高密度和高耐热性, 与高能杂环稠合可获得爆轰性能优异的含能化合物, 如 **98**, 其与能量较高的 1,2,5-噁二唑相稠合, 密度高达 1.93 g·cm⁻³, 计算爆速高达 9250 m·s⁻¹. 与耐热芳环稠合后进行含能化修饰, 可获得兼具耐热性能和良好爆轰性能的含能化合物, 如含有三个 1,2,3-三唑与苯环稠合的结构 **78**, 其热分解温度高达 356 °C, 爆轰性能则与 TNT 相当. 如今关于此类含能化合物的报道相对较少, 因此, 对潜在的高性能稠环 1,2,3-三唑类含能化合物的探索研究具有重要意义和很大的发展空间.

表 10 **99**~**100** 及其含能离子盐的性能参数

Table 10 Energetic and physicochemical properties of **99**~**100** and their salts

Compd. ^a	T _m ^b /°C	T _d ^c /°C	ρ ^d /(g·cm ⁻³)	Δ _f H ^e /(kJ·mol ⁻¹)	p ^f /GPa	D ^g /(m·s ⁻¹)	IS ^h /J	FS ⁱ /N	ESD ^j /J	Method ^k
99b	—	122	1.69	1096.3	28.2	8570	6	80	—	6.01
99e	—	85	1.70	1254.9	24.9	8115	20	160	—	6.01
99f	—	155	1.63	774.4	22.4	7865	40	360	—	6.01
99g	—	162	1.61	1021.4	23.0	7979	15	240	—	6.01
99h	—	143	1.65	1257.7	25.6	8344	25	360	—	6.01
99i	—	168	1.66	1452.0	26.7	8526	30	360	—	6.01
99d	—	101	1.75	881.9	31.3	8698	10	160	—	6.01
100c	—	144	1.67	393.1	26.3	8341	15	120	—	6.01
100d	—	112	1.76	439.4	31.9	8859	8	120	—	6.01
100f *	—	192	1.62	371.0	22.5	7911	40	360	—	6.01
100g *	—	181	1.64	485.3	24.3	8196	25	240	—	6.01
100k	—	188	1.74	916.4	27.5	8519	15	160	—	6.01
TNT	—	295	1.65	−59.3	21.3	7303	36.6	353	—	—
RDX	—	210	1.8	70.7	34.9	8795	7.4	120	—	—
HMX	—	280	1.91	74.8	39.2	9144	7	120	—	—
CL-20	—	210	2.04	397.8	45.2	9706	4	94	—	—
TATB	—	360	1.94	−154.2	32.1	8544	50	>360	—	—

^a The asterisk “*” indicates that its crystal structure has been reported; ^b Melting point temperature; ^c Thermal decomposition temperature; ^d Density, the values in parentheses represent the SXRD test temperature, and those without notes were measured by a densitometer at 25 °C; ^e Enthalpy of formation; ^f Detonation pressure; ^g Detonation velocity; ^h Impact sensitivity; ⁱ Friction sensitivity; ^j Electrical spark sensitivity; ^k Method or program for calculating detonation parameters, K-J means Kamlet-Jacobs equation, the rest mean EXPLO5 versions.

References

- Guo, Z.; Wu, Y.; Deng, C.; Yang, G.; Zhang, J.; Sun, Z.; Ma, H.; Gao, C.; An, Z. *Inorg. Chem.* **2016**, *55*, 11064.
- Liu, Q.; Jin, B.; Zhang, Q.; Shang, Y.; Guo, Z.; Tan, B.; Peng, R. *Mater.* **2016**, *9*, 681.
- Klapötke, T. M.; Sabate, C. M. *Chem. Mater.* **2008**, *20*, 1750.
- Devi, A.; Ghule, V. D. *Can. J. Chem.* **2016**, *94*, 738.
- Klapötke, T. M.; Stiasny, B.; Stierstorfer, J. *ChemistrySelect* **2016**, *1*, 4057.
- Shen, C.; Wang, P.; Lu, M. *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 8250.
- Roknabadi, A. G.; Keshavarz, M. H.; Esmailpour, K.; Zamani, M. *J. Iran. Chem. Soc.* **2017**, *14*, 57.
- Tsyshevsky, R.; Zverev, A. S.; Mitrofanov, A. Y.; Ilyakova, N. N.; Kostyanko, M. V.; Luzgarev, S. V.; Garifzianova, G. G.; Kuklja, M.

- M. J. *Phys. Chem. C* **2016**, 120, 24835.
- [9] Yin, P.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 14409.
- [10] Wu, J. W.; Zhang, J. G.; Zhang, T. L.; Yang, L. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2015**, 12, 417.
- [11] Wu, J.-T.; Zhang, J.-G.; Qin, J.; Yin, X.; Wu, L. *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2016**, 642, 409.
- [12] Cao, W.; Qin, J.; Zhang, J.; Sinditskii, V. P. *Molecules* **2021**, 26, 6735.
- [13] Zhang, J.; Dharavath, S.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. N. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7500.
- [14] Tao, G.-H.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem.* **2009**, 19, 5850.
- [15] Thottampudi, V.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2011**, 133, 19982.
- [16] Dippold, A. A.; Klapötke, T. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2013**, 135, 9931.
- [17] Rao, K. S.; Chaudhary, A. K. *RSC Adv.* **2016**, 6, 47646.
- [18] Yin, P.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2014**, 53, 12889.
- [19] Khadem, E.; Shafei, E. *J. Chem. Soc.* **1958**, 3117.
- [20] Bargamov, G. G.; Bargamova, M. D. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, 44, 2422.
- [21] Harada, K.; Oda, M.; Matsushita, A.; Shirai, M. *Heterocycles* **1998**, 48, 694.
- [22] Kaplan, G.; Drake, G.; Tollison, K.; Hall, L.; Hawkins, T. J. *Heterocycl. Chem.* **2005**, 42, 19.
- [23] Laus, G.; Kahlenberg, V.; Többsen, D. M.; Jetti, R. K. R.; Griesser, U. J.; Schütz, J.; Kristeva, E.; Wurst, K.; Schottenberger, H. *Cryst. Growth. Des.* **2006**, 6, 404.
- [24] Shi, H.-G.; Li, S.-H.; Li, Y.-C.; Li, X.-T.; Pang, S.-P. *Chin. J. Energy Mater.* **2008**, 16, 676 (in Chinese).
(施宏刚, 李生华, 李玉川, 李小童, 庞思平, 含能材料, **2008**, 16, 676.)
- [25] Lin, Q.-H.; Li, Y.-C.; Li, Y.-Y.; Wang, Z.; Liu, W.; Qi, C.; Pang, S.-P. *J. Mater. Chem.* **2012**, 22, 666.
- [26] Zhou, J.; Zhang, J.; Wang, B.; Qiu, L.; Xu, R.; Sheremetev, A. B. *FirePhysChem* **2022**, 2, 83.
- [27] Zhang, Z.-B.; Zhang, J.-G. *J. Mol. Struct.* **2018**, 1158, 88.
- [28] Szimhardt, N.; Wurzenberger, M. H. H.; Zeisel, L.; Gruhne, M. S.; Lommel, M.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. *Chem.-Eur. J.* **2019**, 25, 1963.
- [29] Huang, Y.; Gao, H.; Twamley, B.; Shreeve, J. N. M. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2008**, 2008, 2560.
- [30] Piercey, D. G.; Chavez, D. E.; Heimsch, S.; Kirst, C.; Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. *Propellants Explos., Pyrotech.* **2015**, 40, 491.
- [31] Shitov, O. P.; Vyazkov, V. A.; Tartakovskii, V. A. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1989**, 38, 2440.
- [32] Klapötke, T. M.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2013**, 2013, 1509.
- [33] Klapötke, T. M.; Petermayer, C.; Piercey, D. G.; Stierstorfer, J. *J. Am. Chem. Soc.* **2012**, 134, 20827.
- [34] Tartakovskii, V. A. *MRS Online Proc. Libr.* **1995**, 15.
- [35] Ugrak, B.; Vinogradov, V.; Dalinger, I.; Shevelev, S. *Russ. Chem. Bull.* **1995**, 44, 2087.
- [36] Wozniak, D. R.; Salfer, B.; Zeller, M.; Byrd, E. F. C.; Piercey, D. G. *ChemistryOpen* **2020**, 9, 806.
- [37] Baryshnikov, A.; Erashko, V.; Zubanova, N.; Ugrak, B.; Shevelev, S.; Fainzil'berg, A.; Laikhter, A.; Mel'nikova, L.; Semenov, V. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1992**, 41, 751.
- [38] Pagoria, P. F.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D. In *Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium*, Livermore, California, **2001**, pp. 1~7.
- [39] Wang, B.; Li, J.; Huo, H.; Fan, X.; Fu, X.; Zhou, C. *Chin. J. Chem.* **2010**, 28, 781.
- [40] Sikder, A. K.; Geetha, M.; Sarwade, D. B.; Agrawal, J. P. *J. Hazard. Mater.* **2001**, 82, 1.
- [41] Zhang, Y.-Q.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2013**, 1, 585.
- [42] Liu, L.; Zhang, Y.; Li, Z.; Zhang, S. *J. Mater. Chem. A* **2015**, 3, 14768.
- [43] Zhou, T.; Li, Y.; Xu, K.; Song, J.; Zhao, F. *New J. Chem.* **2017**, 41, 168.
- [44] He, C.-L.; Yin, P.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. N. M. *Chem. Commun.* **2016**, 52, 8123.
- [45] Johansson, P.; Béranger, S.; Armand, M.; Nilsson, H.; Jacobsson, P. *Solid State Ionics* **2003**, 156, 129.
- [46] Egashira, M.; Scrosati, B.; Armand, M.; Béranger, S.; Michot, C. *Electrochem. Solid-State Lett.* **2003**, 6, A71.
- [47] Sabaté, C. M.; Jeanneau, E.; Delalu, H. *Dalton Trans.* **2012**, 41, 3817.
- [48] Crawford, M.-J.; Karaghiosoff, K.; Klapötke, T. M.; Martin, F. A. *Inorg. Chem.* **2009**, 48, 1731.
- [49] Zhang, Y.; Du, Z.; Han, Z.; Zhao, Z.; Yao, Q. *Propellants Explos., Pyrotech.* **2015**, 40, 960.
- [50] Gu, H.; Ma, Q.; Huang, S.; Zhang, Z.; Zhang, Q.; Cheng, G.; Yang, H.; Fan, G. *Chem.-Asian J.* **2018**, 13, 2786.
- [51] Yu, Q.; Yin, P.; Zhang, J.; He, C.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2017**, 139, 8816.
- [52] Zhang, J.; Dharavath, S.; Mitchell, L. A.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M. *J. Am. Chem. Soc.* **2016**, 138, 7500.
- [53] He, C.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2016**, 55, 772.
- [54] Yin, X.; Li, J.; Zhang, G.; Gu, H.; Ma, Q.; Wang, S.; Wang, J. *J. Therm. Anal. Calorim.* **2018**, 135, 2317.
- [55] Baryshnikov, A. T.; Erashko, V. I.; Zubanova, N. I.; Ugrak, B. I.; Shevelev, S. A.; Fainzil'berg, A. A.; Semenov, V. V. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1992**, 41, 1657.
- [56] He, C.-L.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2015**, 54, 6260.
- [57] Li, Y.-C.; Qi, C.; Li, S.-H.; Zhang, H.-J.; Sun, C.-H.; Yu, Y.-Z.; Pang, S.-P. *J. Am. Chem. Soc.* **2010**, 132, 12172.
- [58] Li, Y.-C.; Li, S.-H.; Qi, C.; Zhang, H.-J.; Zhu, M.-Y.; Pang, S.-P. *Acta Chim. Sinica* **2011**, 69, 2159 (in Chinese).
(李玉川, 李生华, 祁才, 张慧娟, 朱梦宇, 庞思平, 化学学报, **2011**, 69, 2159.)
- [59] Wozniak, D. R.; Salfer, B.; Zeller, M.; Byrd, E. F. C.; Piercey, D. G. *Org. Lett.* **2020**, 22, 9114.
- [60] Lai, Q.; Fei, T.; Yin, P.; Shreeve, J. N. M. *Chem. Eng. J.* **2021**, 410, 7.
- [61] Feng, S.; Li, Y.; Lai, Q.; Cai, J.; Wang, Z.; Yin, P.; He, C.; Pang, S. *Chem. Eng. J.* **2022**, 430, 133181.
- [62] Yang, H.; Huang, L.; Xu, M.; Tang, Y.; Wang, B.; Cheng, G. *J. Org. Chem.* **2019**, 84, 10629.
- [63] Hanselmann, R.; Job, G. E.; Johnson, G.; Lou, R.; Martynow, J. G.; Reeve, M. M. *Org. Process Res. Dev.* **2009**, 14, 152.
- [64] Xu, Z.; Cheng, G.; Zhu, S.; Lin, Q.; Yang, H. *J. Mater. Chem. A* **2018**, 6, 2239.
- [65] Baryshnikov, A.; Erashko, V.; Zubanova, N.; Ugrak, B.; Shevelev, S.; Fainzil'berg, A.; Semenov, V. *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1992**, 41, 1657.
- [66] Tang, Y.; Yin, Z.; Chinnam, A. K.; Staples, R. J.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2020**, 59, 17766.
- [67] Gu, H.; Xiong, H.; Yang, H.; Cheng, G. *Chem. Eng. J.* **2021**, 408, 128021.
- [68] Hiskey, M. A.; Chavez, D. E.; Naud, D. L. *US 6214139*, **2001**.
- [69] Du, Z.; Zhang, Y.; Han, Z.; Yao, Q. *Propellants Explos. Pyrotech.* **2015**, 40, 954.
- [70] Vorona, S.; Artamonova, T.; Zevatskii, Y.; Myznikov, L. *Synthesis* **2014**, 46, 781.
- [71] Dippold, A. A.; Izsak, D.; Klapötke, T. M.; Pflüger, C. *Chemistry* **2016**, 22, 1768.
- [72] Chen, D.; Jing, D.; Zhang, Q.; Xue, X.; Gou, S.; Li, H.; Nie, F. *Chem.-Asian J.* **2017**, 12, 3141.
- [73] Izsak, D.; Klapötke, T. M.; Pflüger, C. *Dalton Trans.* **2015**, 44, 17054.
- [74] Izsak, D.; Klapötke, T. M.; Lutter, F. H.; Pflüger, C. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 1720.
- [75] Liu, Y.; He, C.; Tang, Y.; Imler, G. H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. M.

- Dalton Trans.* **2019**, 48, 3237.
- [76] Feng, S.; Yin, P.; He, C.; Pang, S.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2021**, 9, 12291.
- [77] Bian, C.; Wang, K.; Liang, L.; Zhang, M.; Li, C.; Zhou, Z. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2014**, 2014, 6022.
- [78] Biagi, G.; Giorgi, I.; Livi, O.; Nardi, A.; Scartoni, V. J. *Heterocycl. Chem.* **2002**, 39, 1293.
- [79] Baines, K. M.; Rourke, T. W.; Vaughan, K.; Hooper, D. L. *J. Org. Chem.* **2002**, 46, 856.
- [80] Cao, Y.; Huang, H.; Pang, A.; Lin, X.; Yang, J.; Gong, X.; Fan, G. *Chem. Eng. J.* **2020**, 393, 8.
- [81] Srinivas, D.; Ghule, V. D.; Tewari, S. P.; Muralidharan, K. *Chem.-Eur. J.* **2012**, 18, 15031.
- [82] Pereira, C.; Stefani, H.; Guzen, K.; Orfao, A. *Lett. Org. Chem.* **2007**, 4, 43.
- [83] Zhu, L.; Guo, P.; Li, G.; Lan, J.; Xie, R.; You, J. *J. Org. Chem.* **2007**, 72, 8535.
- [84] Thottampudi, V.; Forohor, F.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. N. *M. Angew. Chem., Int. Ed.* **2012**, 51, 9881.
- [85] Klapötke, T. M.; Pflueger, C.; Reintinger, M. W. *Eur. J. Inorg. Chem.* **2016**, 2016, 138.
- [86] Yang, X.; Lin, X.; Yang, L.; Zhang, T. *Chem. Commun.* **2018**, 54, 10296.
- [87] Thottampudi, V.; Yin, P.; Zhang, J.-H.; Parrish, D. A.; Shreeve, J. N. *M. Chem.-Eur. J.* **2014**, 20, 542.
- [88] Zhang, G.; Xiong, H.; Yang, P.; Lei, C.; Hu, W.; Cheng, G.; Yang, H. *Chem. Eng. J.* **2021**, 404, 126514.
- [89] Hu, L.; Staples, R. J.; Shreeve, J. M. *Chem. Eng. J.* **2021**, 420, 129839.
- [90] Gunasekaran, A.; Boyer, J. H. *Heteroat. Chem.* **1993**, 4, 521.
- [91] Voronin, A. A.; Fedyanin, I. V.; Churakov, A. M.; Pivkina, A. N.; Muravyev, N. V.; Strelenko, Y. A.; Klenov, M. S.; Lempert, D. B.; Tartakovsky, V. A. *ACS Appl. Energy Mater.* **2020**, 3, 9401.
- [92] Yin, P.; He, C.-L.; Shreeve, J. M. *J. Mater. Chem. A* **2016**, 4, 1514.

(Zhao, C.)