

文章编号: 1006-9941(2006)04-0315-06

## 高氮含能化合物的研究新进展

周 阳<sup>1</sup>, 龙新平<sup>1</sup>, 王 欣<sup>2</sup>, 舒远杰<sup>1</sup>, 田安民<sup>2</sup>

(1. 中国工程物理研究化工材料研究所, 四川 绵阳 621900;

2. 四川大学化学系, 四川 成都 610064)

**摘要:** 对国内外高氮化合物的最新研究以及应用进行了综述。介绍了高氮含能化合物中有代表性的噁类、叠氮类和四唑类化合物在实验和理论研究方面的进展, 评价了一些可以作为含能材料候选物的高氮化合物的理化性能, 为高氮含能化合物的分子设计提供了参考依据。

**关键词:** 有机化学; 高氮含能材料; 三噁; 四噁; 叠氮化合物; 四唑; 综述

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标识码:** A

### 1 引 言

含能材料的发展大致经历了四个重要时期: 20 世纪初, 以 TNT 为代表材料的广泛应用; 20 世纪 30 年代, 以追求高能量为主的材料, 如 RDX、HMX 的应用; 20 世纪 60 年代, 以追求安全性能为主的材料, 如钝感炸药 TATB 的应用; 20 世纪 80 年代至今, 以实验和理论相结合, 寻找新型高能钝(低)感炸药的新阶段<sup>[1]</sup>。炸药的能量和安全性能是对立的, 为了满足能量和安全性的双重要求, 高氮化合物以其优异的理化性能进入了化学家们的研究视线。

高氮含能化合物是近年来发展起来的一类具有良好应用前景的新型含能材料<sup>[2,3]</sup>, 它具有高正生成热<sup>[4,5]</sup>、高热稳定性<sup>[6,7]</sup>的特点。作为新型的含能材料, 高氮含能化合物主要应用于高能钝感炸药<sup>[8]</sup>、小型推进系统固体燃料<sup>[9,10]</sup>、无烟烟火剂<sup>[11,12]</sup>、气体发生剂<sup>[13,14]</sup>、无焰低温灭火剂<sup>[15,16]</sup>。Los Alamos 国家实验室的 Hiskey 研究小组<sup>[3-5,8,10,12]</sup>, 对高氮化合物的合成以及应用进行了大量的研究。在理论工作方面, 德国慕尼黑的 Ludwig-Maximilian 大学的 Klapötke 研究小组, 国内南京理工大学肖鹤鸣等<sup>[17]</sup>人对五元环的四唑类高氮化合物进行了大量的理论计算研究, 四川大学的田安民研究小组在氮原子簇合物<sup>[18]</sup>和三均三噁类衍生物方面也开展了很多理论研究工作<sup>[19-22]</sup>。

目前合成的高氮含能化合物主要是氮杂环有机化

合物, 以含氮量较高的六元四噁环和五元四唑环为母体, 通过连接单元并引入取代基而形成。本文按高氮化合物各组成单元的分类, 对高氮化合物进行了分类, 综述了有代表性的高氮含能化合物(六元环的噁类、五元环的四唑类以及叠氮类化合物)的实验和理论研究情况, 对其性能进行了总结。

### 2 高氮化合物的实验和理论研究

高氮化合物的主要组成单元可分为三类: 结构单元、连接单元和取代基。结构单元以六元环的噁类, 五元环的唑类等为主(见表 1); 连接单元有氨基(—NH—)、偶氮基(—N=N—)、胂基(—HN—NH—)和双偶氮基(—N=N—N=N—)等, 其中最常见的是偶氮基和胂基; 取代基除了传统的含能基团氨基和硝基以外, 还有高能基团——叠氮基。由表 1 可见, 含氮量最高的分别为六元环中的四噁和五元环中的四唑, 分别为 68.3% 和 80%。

表 1 结构单元及其含氮量

Table 1 Structural units of some heterocyclic nitrogen compounds and their nitrogen content

	structural unit	nitrogen content/%
hexahydric heterocycle	pyrazine	35.0
	pymidine	35.0
	pyridazine	35.0
	1,3,5-triazine	51.9
	1,2,4,5-tetrazine	68.3
pentahydric heterocycle	1,2,3-triazole	60.9
	1,2,4-triazole	60.9
	1H-tetrazole	80.8
	2H-tetrazole	80.8

收稿日期: 2006-01-12; 修回日期: 2006-04-05

基金项目: 国家自然科学基金—中科院 NASF 联合基金重点资助项目 (10576030)

作者简介: 周阳(1980—), 男, 在读研究生, 主要从事含能材料的理论计算。通讯联系人: 舒远杰 e-mail: syjfree@sohu.com

## 2.1 噁类高氮化合物

四噁类高氮化合物主要是以1,2,4,5-四噁环为母体、在其容易发生取代的3,6位置直接取代或加桥(即连接单元)取代的化合物。目前合成的四噁类高氮化合物种类繁多,但具有含能材料应用潜力的主要有:3,6-双胍基-1,2,4,5-四噁(**1**)及其盐(**1a**、**1b**);3,6-二胍基-1,2,4,5-四噁(DHT,**2**);3,6-双(2H-四唑)-1,2,4,5-四噁(BTT,**3**);3,6-双(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑)-1,2,4,5-四噁(**4**);3,6-双(1-氢-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四噁(BTATz,**5**);3,3'-偶氮基-双(6-氨基-1,2,4,5-四噁)(DAAT,**6**),其分子结构如图1、2。三噁类高氮化合物多以1,3,5-三噁环为母体、在容易发生取代的2,4,6位置上直接取代或加桥连接后的高氮化合物,主要是含有叠氮基团的高能化合物。

化合物DHT(**2**)用于焰火剂时,燃烧会产生无色无嗅的氮气,火焰温度较高,不产生灰尘和含硫烟雾,能够减少重金属着色剂的使用,有利于人身健康和环

保,所以被用于室内焰火剂<sup>[23,24]</sup>。Talawar等<sup>[25]</sup>研究了DHT(**2**)的合成,认为它是一种潜在的含能材料,并理论预测了它的爆轰性能,给出了感度数据(见表2)。

化合物BTT(**3**)在1915年由Curtius首次合成<sup>[26]</sup>,Sauer等人<sup>[27]</sup>研究了BTT的[4+2]环加成反应,他们认为BTT是一种含能化合物,DSC的起始温度为231℃,分解放出 $533\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 的能量,是TNT的四倍,但目前尚未见其爆轰性能和感度的报道。BTATz(**5**)和DAAT(**6**)是两种爆轰性能和感度相对较好的高氮含能化合物,其合成、性能以及应用研究报道的较多。Hiskey<sup>[28,29]</sup>、Kerth<sup>[2]</sup>和岳守体<sup>[30]</sup>等人都对这两种化合物的合成、性能以及应用进行过详细的研究。其爆轰性能和感度数据见表2。

由表2可见,这些高氮含能化合物在低密度情况下的爆速和爆压,已经和钝感炸药TATB相当,甚至超过TATB;感度虽然比TATB高一些,但优于高能炸药RDX,所以这些炸药在低感炸药范围内。

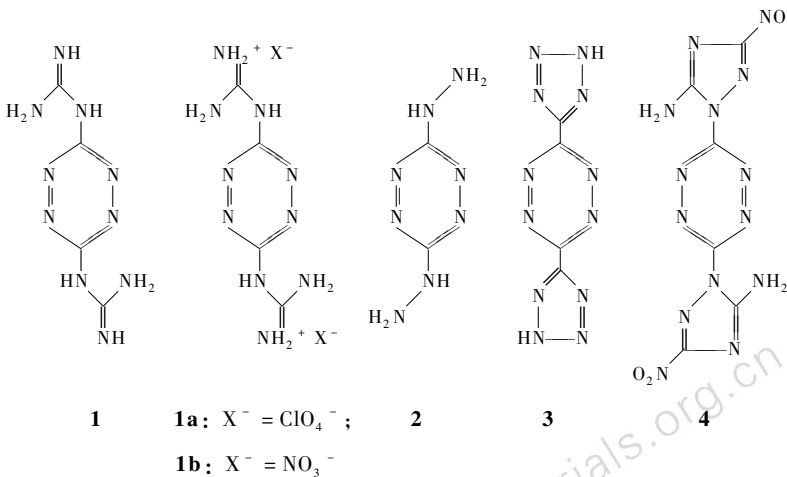


图1 1,2,4,5-四噁直接连接其他结构单元的分子结构

Fig. 1 Chemical structures of 3,6-diguanidino-s-tetrazine (**1**), its diperchlorate (**1a**) and dinitrate (**1b**), DHT (**2**), BTT (**3**) and 3,6-bis(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazolyl)-s-tetrazine (**4**)

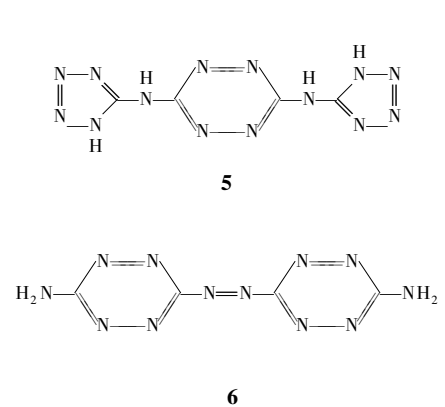


图2 1,2,4,5-四噁加桥连接其他结构单元的分子结构

Fig. 2 Chemical structures of BTATz (**5**) and DAAT (**6**)

表2 高氮含能化合物与传统含能材料的爆轰和感度性能比较

Table 2 Detonation and sensitivity data for some high-nitrogen and traditional energetic materials

performance	1a <sup>[28]</sup>	1b <sup>[28]</sup>	DHT <sup>[25]</sup>	BTATz <sup>[28]</sup>	DAAT <sup>[28]</sup>	TATB <sup>[31]</sup>	RDX <sup>[31]</sup>
$D_v/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	8.07(1.79) <sup>1)</sup>	7.31(1.60)	10.15(1.69)	7.52(1.76)	7.40(1.64)	7.62(1.86)	8.67(1.765)
$H_{50}/\text{cm}$	24	116	70	32	71	>320	26
$p_{CJ}/\text{GPa}$	31.2(1.794)	20.7(1.6)	39.2(1.69)	26.2(1.65)	24.1(1.78)	25.9(1.85)	32.6(1.765)
$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	-125	-255	+536	+883	+862	+140	+81
$T_{\text{onset}}^{2)}/\text{°C}$	265	226	140	264	251	342	203
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.90	1.72	1.69	1.76	1.78	1.938	1.816

Note: 1) Results in the bracket is the density used for testing  $D_v$  or  $p_{CJ}$ ; 2)  $T_{\text{onset}}$  is the initial decomposition temperature obtained by DSC method.

但是这些高氮化合物有一个共同的缺点,就是密度和传统含能材料相比普遍较低,很少超过  $1.80 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。为了提高密度,主要通过两种途径:

第一种就是 Gilardi<sup>[32]</sup> 提出的用氧化分子中的叔氮来增加密度和改善氧平衡的方法, Hiskey<sup>[28]</sup> 等用该方法氧化了化合物 **1a**、BTATz(**5**) 和 DAAT(**6**) 中的叔氮,得到分子结构如图 3 所示的化合物。化合物 **7** 较 **1a**, 密度略有提升,为  $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 而 DSC 起始温度有所下降,为  $196 \text{ }^\circ\text{C}$ 。BTATz 中的四嗪环上叔氮被氧化以后,稳定性变差,所以化合物 **8** 需进一步研究。化合物 **9** 中的 *a, b, c, d, e* 不同时为零,是一种混合物,密度相对 DAAT(**6**) 有很大提高,为  $1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。混合物 **9** 是目前所知燃烧速率最快的一种有机化合物,是潜在的高性能推进剂材料。A. N. Ali<sup>[11]</sup> 等把混合物 **9** 作为单元推进剂进行了详细研究。

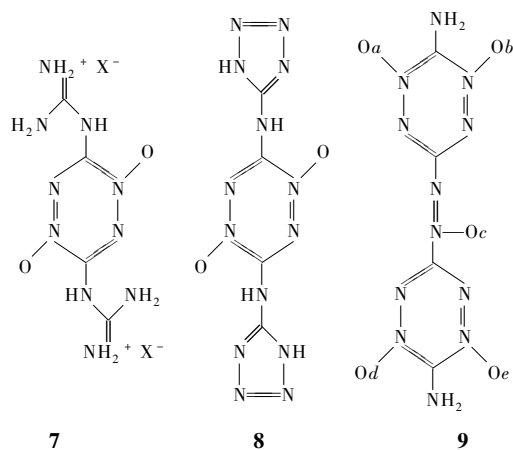


图 3 叔氮氧化后得到的分子结构

Fig. 3 Chemical structures of the 1,4-di-N-oxide of **1a**, and BTATz (**7,8**), a mixture obtained from oxidation of DAAT (**9**)

第二种途径是 Talawar 等<sup>[25]</sup> 把 DAAT(**6**) 和传统的高密度炸药混合,提高了混合炸药的密度,而且使其爆轰性能优于每个组分的爆轰性能。表 3 给出了 DAAT 和 TATB 混合后的性能参数。从表 3 可见,随着高密度炸药 TATB 含量的增加,混合炸药的整体密度增加,爆速和爆压相对于单个组分 DAAT 和 TATB 也明显增加。所以我们认为相对于 Hiskey 等人的方法,这是目前提高高氮含能化合物密度的一种行之有效的办法。

## 2.2 叠氮类高氮化合物

含有叠氮基团的高氮化合物,在能量上非常有吸引力,但是其稳定性和感度很差,有待于进一步研究。Hiskey 等人对此做出了很多有价值的尝试。这类化合

物主要有 5-叠氮基-1H-四唑 ( $\text{CHN}_7$ , **10**); 3,6-双(叠氮基)-1,2,4,5-四嗪 (DAT, **11**); 2,4,6-三(叠氮基)-1,3,5-三嗪 (TAT, **12**); 2,5,8-三叠氮-三均三嗪 (**13**); 4,4',6,6'-四(叠氮基)胍基-1,3,5-三嗪 (TAHT, **14**); 4,4',6,6'-四(叠氮基)偶氮-1,3,5-三嗪 (TAAT, **15**), 分子结构如图 4 所示。

表 3 DAAT 和 TATB 混合后的性能参数

Table 3 The data for the mixtures of DAAT and TATB

explosive formulation	$\rho$ / $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f$ / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$p_{\text{CJ}}$ / $\text{GPa}$	$D_v$ / $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	$T_{\text{CJ}}$ / $^\circ\text{C}$
DAAT/TATB (75 : 25)	1.75	184.71	28.0	8.047	2261
DAAT/TATB (50 : 50)	1.81	116.35	30.7	8.305	2090
DAAT/TATB (25 : 75)	1.87	42.9	32.4	8.434	1894

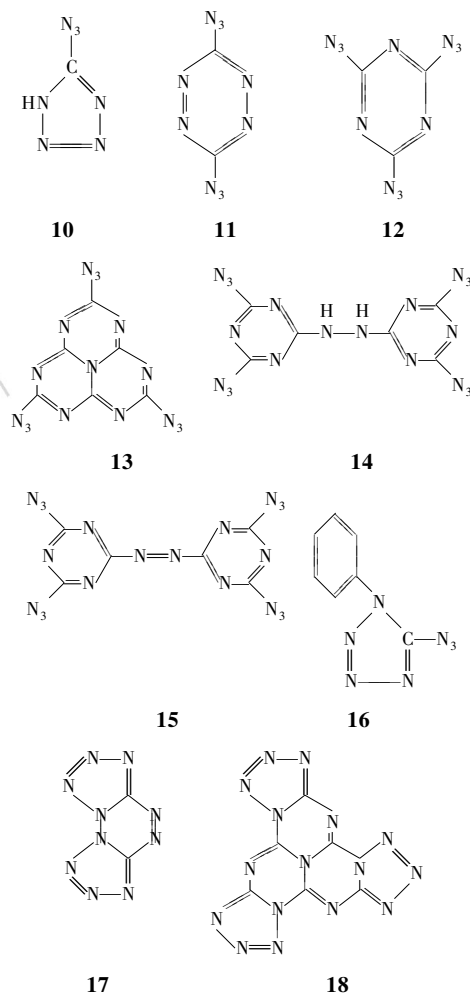


图 4 叠氮类高氮化合物以及环化后的分子结构

Fig. 4 Chemical structures of azide compounds and the cyclization of them

随着叠氮基的引入,化合物的生成热有所增加,高氮化合物所含的能量也有所增加,但是感度和稳定性却越来越差。表4中给出了部分叠氮化合物生成热、感度以及热稳定性的数据<sup>[4]</sup>,并和传统的传爆药PETN做了比较。表中数据显示,叠氮化合物DAT(11)和TAT(12)由于感度极差,不能作为含能材料使用。化合物 $\text{CHN}_7$ (10)<sup>[33]</sup>对静电、摩擦和撞击非常敏感,研磨即可导致其爆炸。而化合物13是一个刚性平面分子,形成了离域大 $\pi$ 键的稳定结构,其感度有所改善,是一种潜在含能化合物。这种化合物由Miller等人<sup>[34]</sup>首次合成,并对其表征。虽然叠氮基使化合物的感度非常差,但是其蕴含的巨大能量,还是对化学家充满了诱惑力,所以采用了很多方法来降低感度。Huynh等<sup>[5]</sup>在两个TAT之间引入胍基桥和偶氮桥,得到化合物TAHT和TAAT,其感度数据见表4。从表4可以看出,连接桥的引入,不仅增加了生成热,还改善了感度和密度。特别是胍基桥,使落锤感度和摩擦感度明显提高。偶氮桥的引入,还使其密度略有提升。Hammerl等人<sup>[33]</sup>在 $\text{CHN}_7$ (10)中引入苯环结构,得到了化合物 $\text{PhCN}_7$ ,相对于 $\text{CHN}_7$ (10),也极大程度的改善了其感度性能。

表4 部分叠氮化合物以及PETN的参数

Table 4 The properties for some azide compounds and PETN

performance	DAT	TAT	TAHT	TAAT	PETN
$H_{50}/\text{cm}$	<1	6.2	18.3	6.2	14.5
$\Delta H_f/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$		+1053	+1753	+2171	530.4 <sup>[4]</sup>
$T_{\text{onset}}/^\circ\text{C}$	130	187	202	200	178
$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.72		1.65	1.72	1.78 <sup>3</sup>
friction sensitivity/kg	<0.5	<0.5	2.9	2.4	5.4

最近,Hiskey研究小组<sup>[35]</sup>在得到化合物DAT晶体结构基础上,用间接的方法得知它的生成热为 $1101\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,单位原子生成热达 $+91.15\text{ kJ}$ ,在迄今为止所知的有机化合物中最高<sup>[35]</sup>。Hiskey等人还发现当对DAT用强极性溶剂处理时,四唑环上的叠氮基会发生环化<sup>[35]</sup>,形成化合物17等分子构型,其感度性能还在研究之中,他们也与理论化学家合作正在深入研究这一有趣的环化现象<sup>[35]</sup>。2004年,四川大学的郑文旭等<sup>[21]</sup>对化合物13进行理论预测研究时,对其环化的可能性也进行了理论研究<sup>[22]</sup>,得到其中的一个分子如图4中的化合物18。环化后化合物17和18都是很好的共面结构,利于分子的稳定性,有利于改善感

度,我们也期望环化处理能够成为降低感度的有效途径。值得注意的是在高氮含能材料研究中占主导地位的Hiskey研究小组开始与理论计算化学家的合作研究,这说明理论计算的工作在高氮化合物的研究中已受到了重视。

### 2.3 唑类高氮化合物

四唑是目前能够稳定存在的含氮量最高的一种结构单元。对以四唑环为母体的高能盐类进行分析,发现这种四唑盐类主要有以下几种,其分子结构如图5所示。Klapötke小组分别对化合物19、20、<sup>[36]</sup>21<sup>[37]</sup>、22<sup>[38]</sup>的合成和性能进行过实验和理论研究。他们用量子化学的方法计算了部分化合物的生成热,并和实验数据进行了对比;用Kamlet和Jacobs经验公式估算了爆速和爆压,结果如表5所示。

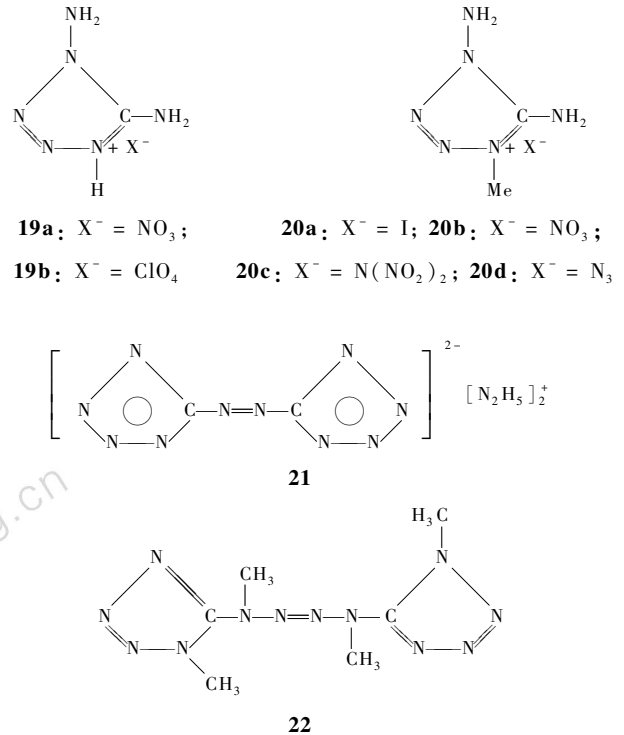


图5 四唑类高氮化合物的分子结构

Fig. 5 Chemical structures of some tetrazole compounds

表5 部分四唑衍生物的理论预测结果<sup>[36]</sup>Table 5 Theoretical calculational data for some tetrazole compounds<sup>[36]</sup>

compounds	$\Delta H_f^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D_v/\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	$p_{CJ}/\text{GPa}$
19a	+253.97	1.727	8.774	33.3
19b	+192.05 (+169.03)	1.902	8.383	32.2
20b	+174.47 (+172.38)	1.506	7.682	23.4
20c	+385.35 (+381.16)	1.719	8.827	33.6
20d	+676.13 (+675.72)	1.417	7.405	20.8

Note: Molar enthalpy of formation in the bracket are calculated by G3 method.

从表5中的生成热数据可以看出,高精度的G3方法得到的标准生成热与实验误差很小,可以作为估算爆轰性能以及表征材料性能的有效参数。Hammerl等<sup>[25]</sup>用二阶微扰理论计算得到化合物**21**的标准生成热为 $1104\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,是目前报道的高氮盐类中最高的一个。化合物**21**在室温下比较稳定,对摩擦和冲击不敏感,但快速加热会使其发生爆炸,估算的爆速为 $6.33\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压为 $24.7\text{ GPa}$ 。Klaptöke等<sup>[38]</sup>2004年首次合成化合物**22**,用X-Ray、分子轨道理论(MO)和自然键轨道理论(NBO)分析时,发现化合物**22**是共面结构,有离域的共轭大 $\pi$ 键存在,性能非常稳定,是一种很好的含能材料,可以作为绿色化学气体产生剂。

### 3 结束语

从近年来噁类、叠氮类和唑类高氮化合物的最新研究进展可见,高氮含能材料具有高的正生成热,高热稳定性等特点,初步展示了较好的应用前景,但是还需要进行更多的研究工作。目前合成研究方面仍停留在实验室阶段,还不能大批量地工业化生产,要使这些高氮含能化合物广泛应用于推进剂、烟火剂及其它领域,还需要深入研究其合成方法。

高氮含能化合物的研究应理论和实验相结合,在充分分析实验数据的基础上,判断各个结构单元、连接单元和取代基的性能优劣情况以及它们之间的相互影响。用理论研究指导合成工艺,设计性能较好、合成路径简单的分子结构,使这些高氮含能化合物真正的在实际中得到应用。

#### 参考文献:

- [1] 舒远杰,龙新平. 含能材料辉煌的21世纪[A]. 四川省中青年专家大会[C],四川 成都,2002,10.  
SHU Yuan-jie, LONG Xin-ping. The splendent 21<sup>st</sup> century of energetic materials[A]. The Convention for Young Experts of Sichuan Province[C], Sichuan, Chengdu, 2002. 10.
- [2] Jochen Kerth, Stefan Löhbecke. Synthesis and characterization of 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT: A new promising nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 111 - 118.
- [3] Hiskey M, Chavez D, Son S F, et al. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics[A]. Proc. 27th International Pyrotechnics Seminar [C], July 16 ~ 21, USA, Colorado, 2000: 3 - 14.
- [4] Huynh M H V, Hiskey M, Pollard C J, et al. 4,4',6,6'-Tetra-substituted hydrazo- and azo-1,3,5-triazines[J]. *Energ Mater*, 2004, 22: 217 - 229.
- [5] Huynh M H V, Hiskey M, Ernest L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds: Hydrazo and azo - 1,3,5 - triazine [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2004, 43: 4924 - 4928.
- [6] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of guanidinium-5-aminotetrazolate (GA): A new nitrogen-rich compound [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28: 181 - 188.
- [7] Churakov A M, Smirnov O Y, Ioffe S L, et al. Benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides: Synthesis and NMR study [J]. *Eur J Org Chem*, 2002. 2342 - 2349.
- [8] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds [R]. NTIS No.: DE220012776133, 2001.
- [9] Son S F, Berghout H L, Bolme C A, et al. Burn rate measurements of HMX, TATB, DHT, DAAF and BTATz [A]. Proceedings of the Combustion Institute [C], Edinburgh, 2000, 28: 919 - 924.
- [10] Ali A N, Son S F, Hiskey M, et al. Novel high-nitrogen propellant use in solid fuel micropropulsion [J]. *J Propulsion and Power*, 2004, 20: 120.
- [11] Chavez D, Hiskey M, Naud D L. High-nitrogen fuels for low-smoke pyrotechnics [J]. *J Pyrotech*, 1999, 10: 17 - 36.
- [12] Hiskey M, Chavez D, Naud D L, et al. Low smoke pyrotechnic compositions [P]. US 6312537, 2001.
- [13] Khandhadia P S, Burns S P, Williams G K. High gas yield nonazide gas generants [P]. US 6201505, 2001.
- [14] Khandhadia P S, Burns S P. Thermally stable nonazide auto motive airbag propellants [P]. US 6306232, 2001.
- [15] Bennett G, Kolleck M L, Bennett J M. Fire in the air [J]. *Military Aerospace Technology*, Dec 31, 2003.
- [16] Fallis S, Reed R, Lu Y C F, et al. Advanced propellant additive development for fire suppressing gas generators [A]. Proceedings of Halon Options Technical Working Conference [C], 2000. 361 - 370.
- [17] 肖鹤鸣, 陈兆旭. 四唑化学的现代理论 [M]. 北京: 科学出版社, 2000.  
XIAO He-ming, CHEN Zhao-xu. The Modern Theory of Tetrazole's Chemistry [M]. Beijing: Science Press, 2000.
- [18] 王欣. 氮原子簇合物及蓝移氢键的量子化学研究 [D]. 成都: 四川大学, 2002.  
WANG Xin. Quantum chemistry investigation on nitrogen clusters and blue-shifting hydrogen bond systems [D]. Chengdu: Sichuan University, 2002.
- [19] ZHENG W X, WONG N B, TIAN A M, et al. Theoretical study of tri-s-triazine and some of its derivatives [J]. *New J Chem*, 2004, 28: 275 - 283.
- [20] ZHENG W X, WONG N B, TIAN A M, et al. Tri-s-triazine and its nitrogen isoelectronic equivalents: An ab initio study [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 11721 - 11727.
- [21] ZHENG W X, WONG N B, TIAN A M, et al. Theoretical study of 1,3,4,6,7,9,9b-heptaazaphenalene and its ten derivatives [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 97 - 106.
- [22] ZHENG W X, WONG N B, TIAN A M, et al. Theoretical prediction of properties of triazidotri-s-triazine and its azido-tetrazole isomerism [J]. *J Phys Chem A*, 2004, 108: 840 - 847.

- [23] Chavez D, Hiskey M, Huynh M H V, et al. The utility of 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazine (DHT) in indoor pyrotechnics [A]. Proc. 24th International Pyrotechnics Seminar [C], USA: Monterey California, 1998. 161 – 177.
- [24] Versatile explosive [R]. Los Alamos Research Quarterly, Summer 2003.
- [25] Talawar M B, Sivabalana R, Senthilkumar N, et al. Synthesis, characterization and thermal studies on furazan- and tetrazine-based high energy materials[J]. *Journal of Hazardous Materials*, A113: 2004; 11 – 25.
- [26] Curtius T, Darapsky A, E Müller, Chem. Ber. 1915, 48: 1614 ~ 1634.
- [27] Jürgen Sauer, Gunther R Pabst, Uwe Holland, et al. 3,6-Bis(2H-tetrazol-5-yl)-1,2,4,5-tetrazine: A versatile bifunctional building block for the synthesis of linear oligoheterocycles [J]. *Eur J Org Chem*, 2001, 6972706.
- [28] Chavez D, Hiskey M, Naud D. Tetrazine explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29: 209 – 215.
- [29] Chavez D, Hiskey M, Gilardi R. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material [J]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 39: 1791 – 1793.
- [30] 阳世清, 岳守体. 国外四唑四唑类高氮含能材料研究进展 [J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231 – 235.  
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231 – 235.
- [31] 董海山, 周芬芬. 高能炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 1989.
- DONG Hai-shan, ZHOU Fen-fen. The Property of High-energy Explosive and Its Relatives [M]. Beijing: Science Press, 1989.
- [32] Philip F P, Gregory S L, Alexander R M, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384: 187 – 204.
- [33] Anton Hammerl, Thomas M Klapötke, Peter Mayer, et al. Synthesis, structure, molecular orbital calculations and decomposition mechanism for tetrazolylazide  $\text{CHN}_7$ , its phenyl derivative  $\text{PhCN}_7$  and tetrazolyl-pentazole  $\text{CHN}_9$  [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30: 17 – 26.
- [34] Dale R Miller, Dale C Swenson, Edward G Gillan. Synthesis and structure of 2,5,8-triazido-s-heptazine: An energetic and luminescent precursor to nitrogen-rich carbon nitrides [J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 5372 – 5373.
- [35] My Hang V Huynh, Michael A Hiskey, David E Chavez, et al. Synthesis, characterization, and energetic properties of diazido heteroaromatic high-nitrogen C—N compound [J]. *J Am Chem Soc*, 2005, 127: 12537 – 12543.
- [36] Juan Carlos Ga'lvez-Ruiz, Gerhard Holl, Konstantin Karaghiosoff, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1h-tetrazole: A new family of energetic heterocyclic-based salts [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 4237 – 4253.
- [37] Anton Hammerl, Thomas M Klapötke, Heinrich NÖth, et al.  $[\text{N}_2\text{H}_5]_2^+ [\text{N}_4\text{C}=\text{N}=\text{N}-\text{CN}_4]^{2-}$ : A new high-nitrogen high-energetic material [J]. *Inorg Chem*, 2001, 40: 3570 – 3575.
- [38] Thomas M Klapötke, Peter Mayer, Axel Schulz, et al. 1,4-Bis-[1-methyltetrazol-5-yl]-1,4-dimethyl-2-tetrazene: A stable, highly energetic hexamer of diazomethane  $(\text{CH}_2\text{N}_2)_6$  [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29: 325 – 332.

## Review on High-Nitrogen Energetic Materials

ZHOU Yang<sup>1</sup>, LONG Xin-ping<sup>1</sup>, WANG Xin<sup>2</sup>, SHU Yuan-jie<sup>1</sup>, TIAN An-min<sup>2</sup>

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China;

(2. Faculty of Chemistry, Sichuan University, Chengdu 610064, China)

**Abstract:** The developments and application of high-nitrogen energetic materials are reviewed. The experimental and theoretical research progresses of azine, azido and tetrazole compounds are introduced. The physical and chemical properties of some high-nitrogen compounds which are the potential candidates as high-energy density materials are evaluated. The advantages and disadvantages of the units composing of high-nitrogen compounds are compared and may provide some useful suggestions for molecular design.

**Key words:** organic chemistry; high-nitrogen energetic material; triazine; tetrazine; azide; tetrazole; review