

文章编号: 1006-9941(2014)01-0100-08

3-叠氮基-1,2,4-三唑及其衍生物的研究进展

肖啸, 葛忠学, 汪伟, 刘庆, 苏海鹏, 李陶琦, 毕福强, 纪晓唐

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 综述了3-叠氮基-1,2,4-三唑及其衍生物, 包括 *N*-烷基化衍生物、*N*-芳基化衍生物、*N*-杂环化衍生物、卤化衍生物、金属配合物和其它衍生物的合成与性能研究进展。附参考文献 43 篇。

关键词: 有机化学; 叠氮杂环; 3-叠氮基-1,2,4-三唑; 衍生物; 综述

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.021

1 引言

高氮化合物具有高密度^[1-2]、高生成焓^[3-5]、热稳定性好^[6-8]等一系列优良的性质, 因此受到人们的广泛关注。已经报道的高氮化合物主要以氮杂环类为主, 例如咪唑^[9]、咪唑^[10]、三唑^[11]、四唑^[12-14]、五唑^[15]、三嗪^[16-18]、四嗪^[19-23]、七嗪^[24-25]等。这些氮杂环骨架自身包含了较多的 C—N 键、N—N 键和 N=N 键等高焓化学键, 如果再向其分子结构中引入一些含能取代基, 如氨基、硝基和叠氮基等, 其能量水平将会进一步提高, 例如在氮杂环上每引入一个叠氮基, 其生成焓至少增加 87 kJ·mol⁻¹^[26-27]。

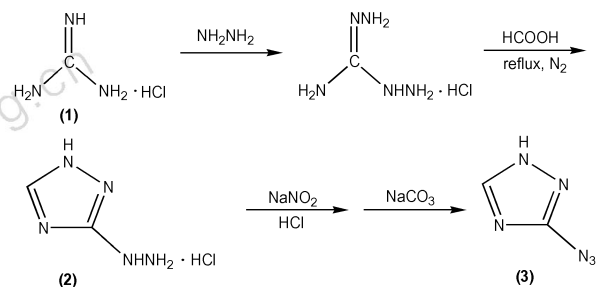
近年来, 国内外研究人员从理论和实验方面均对叠氮杂环类含能化合物进行了大量的研究, 主要包括叠氮咪唑类、叠氮三唑类、叠氮四唑类、叠氮五唑类以及叠氮三嗪类、叠氮四嗪类和叠氮七嗪类等。目前, 关于叠氮三唑类含能化合物的研究主要集中在 3-叠氮基-1,2,4-三唑及其衍生物的合成及性能, 因此本文主要针对 3-叠氮基-1,2,4-三唑及其衍生物的合成研究展开论述, 为相关研究提供借鉴。

2 3-叠氮基-1,2,4-三唑

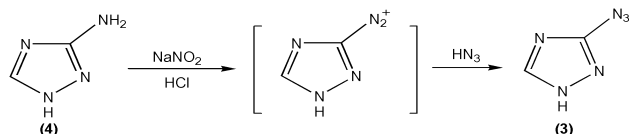
1968 年, Denault G C^[28] 等首次报道了 3-叠氮基-1,2,4-三唑的合成路线, 该路线以盐酸胍(1)、水合肼和甲酸为原料, 经两步反应首先得到 3-胍基-1,2,4-

三唑盐酸盐(2), 再与亚硝酸钠和盐酸反应得到目标化合物(3), 收率为 81%, 化学反应式如 Scheme 1 所示。此外, 他还考察了叠氮基的引入对 1,2,4-三唑骨架生成焓的影响, 研究表明 3-叠氮基-1,2,4-三唑的生成焓为 +458 kJ·mol⁻¹, 是 1*H*-1,2,4-三唑生成焓(+109 kJ·mol⁻¹)的四倍多。可见, 将叠氮基引入 1,2,4-三唑骨架结构中, 可以大幅度提高其分子的生成焓。

2004 年, Kofman T P 等^[29] 采用另一条路线合成了 3-叠氮基-1,2,4-三唑(3), 该合成路线直接以 3-氨基-1,2,4-三唑(4)为原料, 经重氮化取代反应得到 3-叠氮基-1,2,4-三唑(3), 化学反应式如 Scheme 2 所示。该合成路线反应步骤简单, 收率可达 80%。



Scheme 1



Scheme 2

收稿日期: 2013-05-15; 修回日期: 2013-07-02

基金项目: 国防 973 专项(613740102)

作者简介: 肖啸(1987-), 男, 助工, 主要从事高能量密度材料合成研究。e-mail: 358240234@qq.com

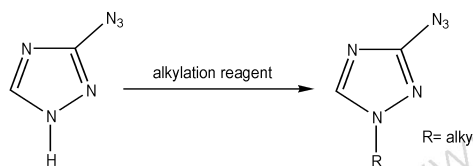
3 3-叠氮基-1,2,4-三唑衍生物

由于 3-叠氮基-1,2,4-三唑(3)结构中亚氨基上

的氢原子呈现弱酸性 ($pK_a = 9.37$)^[29], 可以与多种亲电试剂发生取代反应得到相应的衍生物。这些衍生物主要包括: *N*-烷基化衍生物、*N*-芳基化衍生物、*N*-杂环化衍生物、卤化衍生物、金属配合物和其它衍生物。

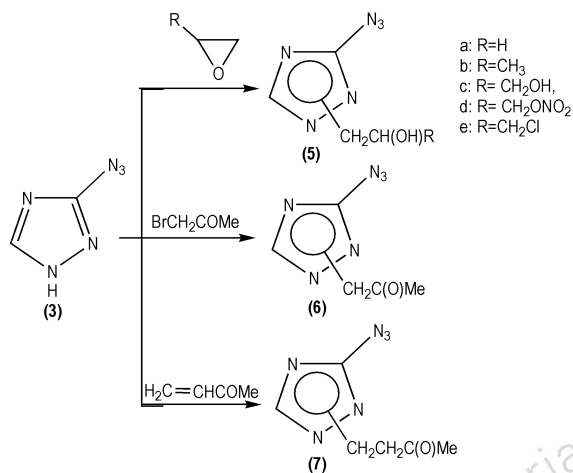
3.1 *N*-烷基化衍生物

是利用烷基化试剂对 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**) 结构中的亚氨基氢原子进行加成或取代反应, 可得到相应的 *N*-烷基化衍生物, 化学反应通式见 Scheme 3。



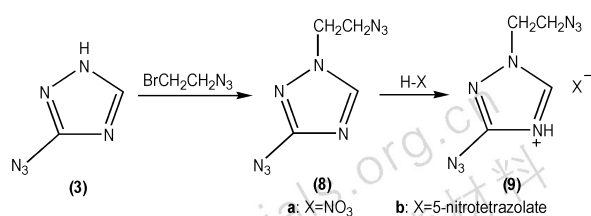
Scheme 3

2004 年, Kofman T P 等^[29] 研究了 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**) 与多种亲电子试剂的反应, 化学反应式如 Scheme 4 所示。 (**5**)、 (**6**)、 (**7**) 三种衍生物的合成分别利用了三种不同的烷基化试剂: 氧杂环丙烷类、卤素取代酮类和不饱和烃类。



Scheme 4

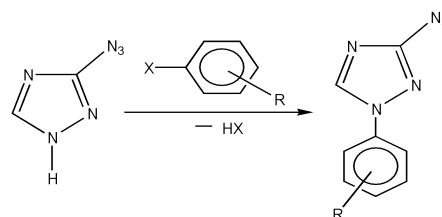
2005 年, Xue H 等^[30] 以 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**) 为原料, 首先与叠氮溴乙烷反应得到 1-(2-叠氮乙基)-1,2,4-三唑 (**8**), 然后将 (**8**) 与硝酸及 5-硝基四唑进行成盐反应得到两种叠氮乙基取代的叠氮三唑类液体含能离子盐, 即 1-(2-叠氮乙基)-3-叠氮基-1,2,4-三唑硝酸盐 (**9a**) 和 1-(2-叠氮乙基)-3-叠氮基-1,2,4-三唑-5-硝基四唑盐 (**9b**), 化学反应式如 Scheme 5 所示。二者均具有较低的熔点, 分别为 $T_{m(9a)} = -54$ °C, $T_{m(9b)} = -46$ °C, 生成焓分别为 $\Delta H_{f(9a)}^0 = +651.5$ kJ · mol⁻¹ 和 $\Delta H_{f(9b)}^0 = +1098.9$ kJ · mol⁻¹。



Scheme 5

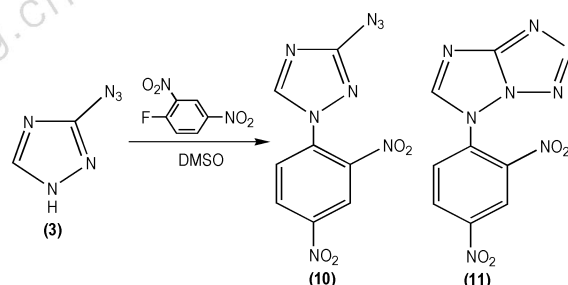
3.2 *N*-芳基化衍生物

利用卤化芳基试剂对 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**) 结构中的亚氨基氢原子进行取代反应, 可得到相应的 *N*-芳基化衍生物, 化学反应通式如 Scheme 6 所示。



Scheme 6

1975 年, Ricardo G 等^[31] 研究了 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**) 与 2,4-二硝基氟苯的取代反应, 其反应式如 Scheme 7 所示。实验发现, 该反应能够得到 1-(2,4-二硝基苯基)-3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**10**, 收率 68%) 及其同分异构体 5-(2,4-二硝基苯基)-5*H*-1,2,4-三唑并[1,5-*d*]四唑 (**11**, 收率 17%)。究其原因, 可能是因为三唑环受到取代基强吸电子效应的影响使叠氮基活化, 从而与 C=N 键发生分子内成环反应。

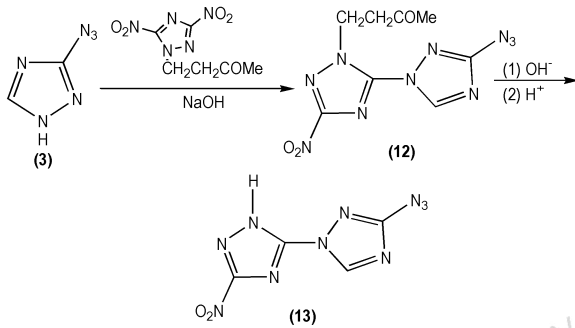


Scheme 7

3.3 *N*-杂环化衍生物

Kofman T P 等^[29] 研究了 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**) 与 1-乙酰乙基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的之间的 *N*-杂环化反应, 得到目标化合物 5-(3-叠氮基-1,2,4-三唑-1-基)-1-乙酰乙基-3-硝基-1,2,4-三唑 (**12**), 收率为 65%; (**12**) 能够在碱性条件下发生脱乙酰乙基

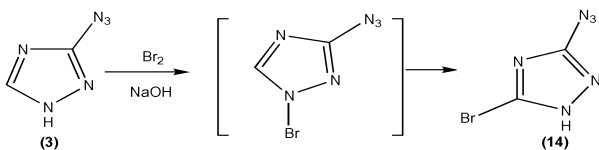
反应, 然后经酸化反应得到 5-(3-叠氮基-1,2,4-三唑-1-基)-1*H*-3-硝基-1,2,4-三唑 (**13**), 收率为 72%。化学反应式如 Scheme 8 所示。



Scheme 8

3.4 卤化衍生物

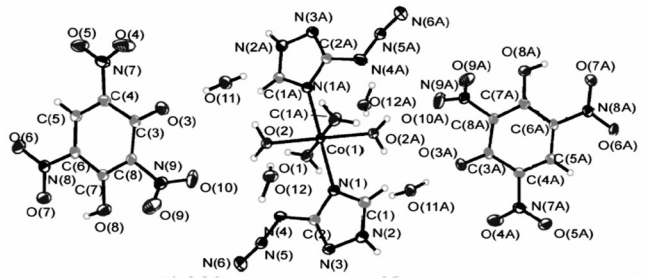
Kofman T P 等^[29]以溴/氢氧化钠作为溴化反应体系, 研究了 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**) 的溴化反应行为。然而, 在溴化反应产物中并未检测到 1 位溴化物, 取而代之的是 5 位溴化物。这种现象与大多数唑环溴化反应的规律相致^[32], 原因为 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**) 在溴化过程中, 首先是亚氨基上的氢原子被溴取代, 得到 1 位溴化中间体, 而这种中间体不稳定, 在受热过程中发生了重排, 得到 5 位溴化物 (**14**), 化学反应式如 Scheme 9 所示。



Scheme 9

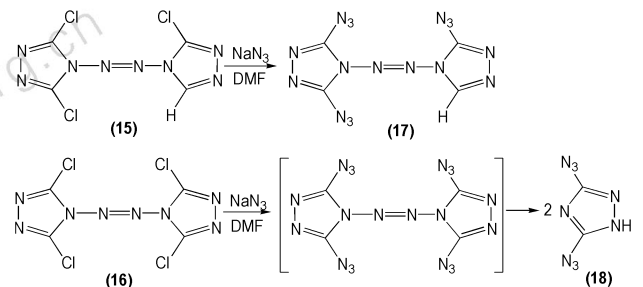
3.5 金属配合物

2010 年, 冯金玲等^[33]以 3-叠氮基-1,2,4-三唑 (**3**)、碳酸钴和三硝基间苯二酚为原料, 合成了 3-叠氮基-1,2,4-三唑的金属有机配合物 $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$, 其中 AZT 代表 3-叠氮基-1,2,4-三唑, HTNR 代表酸式三硝基间苯二酚, 其分子结构如图 1 所示。该晶体属于三斜晶系, 空间群为 *P1*, 晶胞参数: $a=7.1824 \text{ \AA}$, $b=10.1812 \text{ \AA}$, $c=13.115 \text{ \AA}$, $\alpha=98.046^\circ$, $\beta=105.367^\circ$, $\gamma=104.103^\circ$, $V=875.2 \text{ \AA}^3$, $Z=1$ 。该配合物选取无毒害的钴原子作为中心离子, 以含能唑环 3-叠氮基-1,2,4-三唑和三硝基间苯二酚为配体, 具有很强的爆炸性能。其结构中钴离子与两个 AZT 分子和四个水分子形成畸变八面体结构, 分子中含有大量氢键, 结构较为稳定。

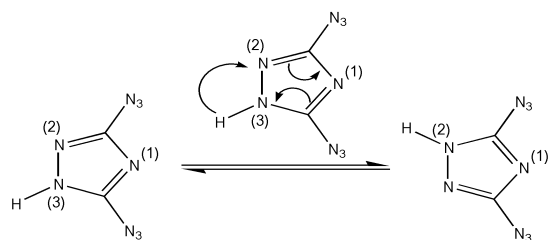
图 1 $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ 的分子结构^[33]Fig. 1 Molecular structure of $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{HTNR}) \cdot 4\text{H}_2\text{O}$

3.6 其它衍生物

2008 年, 李生华等^[34]以 3,3',5-三氯-4,4'-偶氮-1,2,4-三唑 (**15**) 和 3,3',5,5'-四氯-4,4'-偶氮-1,2,4-三唑 (**16**) 为原料, 经叠氮化反应合成了两类叠氮三唑类化合物: 3,3',5-三叠氮-4,4'-偶氮-1,2,4-三唑 (**17**) 和 3,5-二叠氮-1,2,4-三唑 (**18**), 化学反应式如 Scheme 10 所示。研究表明: 1,1',5,5'-四氯-4,4'-偶氮-1,2,4-三唑与叠氮化钠反应得到产物的并不是 1,1',5,5'-四叠氮基-4,4'-偶氮-1,2,4-三唑, 而是 3,5-二叠氮-1,2,4-三唑。推测其原因可能是因为 1,1',5,5'-四叠氮基-4,4'-偶氮-1,2,4-三唑只是以中间体的形式存在, 其结构中四氮烯 ($\text{N}-\text{N}=\text{N}-\text{N}$) 单元极不稳定, 在两个 $\text{N}-\text{N}$ 单键中间发生断裂, 分解成两分子的 3,5-二叠氮-1,2,4-三唑。此外, 通过 3,5-二叠氮-1,2,4-三唑的晶体结构表征发现, 3,5-二叠氮-1,2,4-三唑结构中三唑环的共轭体系使氮上的氢原子具有酸性, 使分子存在互变异构现象, 化学反应式如 Scheme 11 所示。

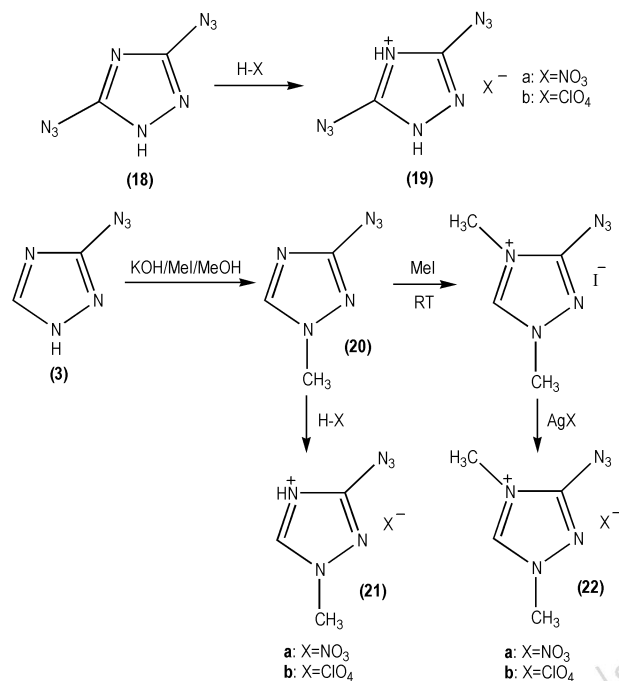


Scheme 10



Scheme 11

2005年, Hong Xue 等^[11]进行了一系列叠氮基取代的三唑类化合物及其含能离子盐的合成研究。首先以3,5-二叠氮-1,2,4-三唑(18)为原料,在硝酸或高氯酸体系中成盐得到3,5-二叠氮-1,2,4-三唑硝酸盐(19a)和3,5-二叠氮-1,2,4-三唑高氯酸盐(19b)两种含能非金属盐。此外,以3-叠氮基-1,2,4-三唑(3)为原料,首先经N-烷基化反应得到中间体1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑(20),然后进行成盐反应得到1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑硝酸盐(21a)、1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑高氯酸盐(21b)、1,4-二甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑硝酸盐(22a)、1,4-二甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑高氯酸盐(22b),化学反应式如 Scheme 12 所示。表 1 归纳了上述几种叠氮三唑类含能离子盐的性能。



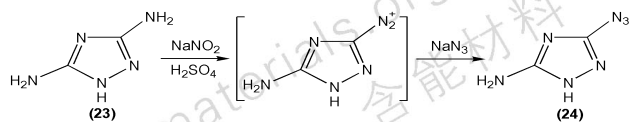
Scheme 12

表 1 3-叠氮基-1,2,4-三唑盐 19a~22b 的性能^[11]Table 1 Properties of 3-azido-1,2,4-triazolium salts 19a~22b^[11]

compound	anion	T_m /°C	T_d /°C	$\rho_{\text{Calc.}}$ /g·cm ⁻³	ΔH_f° /kJ·mol ⁻¹
19a	NO ₃ ⁻	97	136	-	712.5
19b	ClO ₄ ⁻	71	153	-	760.3
21a	NO ₃ ⁻	66	139	1.63 (1.66)	301.4
21b	ClO ₄ ⁻	55	187	1.66 (1.80)	353.2
22a	NO ₃ ⁻	98	129	-(1.58)	279.2
22b	ClO ₄ ⁻	68	147	-	-

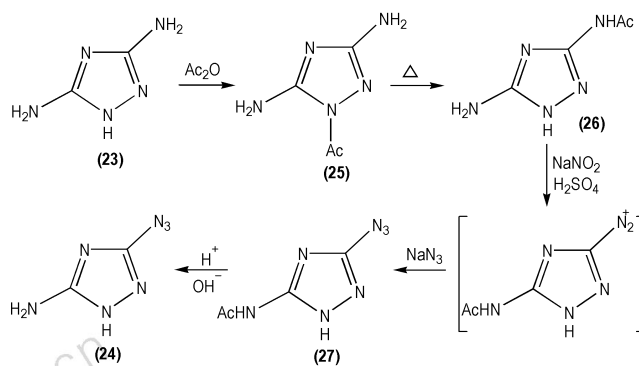
2003年, Kofman T P 等^[35]进行了3-叠氮基-5-氨

基-1,2,4-三唑(24)的初步合成研究,化学反应式如 Scheme 13 所示。该合成路线目标物的收率仅为 5.3%,原因在于原料3,5-二氨基-1,2,4-三唑(23)结构中含有两个氨基,导致重氮化反应的选择性较低。



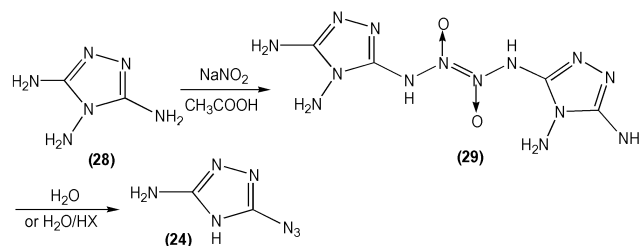
Scheme 13

为了提高反应收率, Kofman T P 等^[35]利用基团保护-脱保护方案对 Scheme 13 所示合成路线进行了优化,即首先将3,5-二氨基-1,2,4-三唑(23)与醋酐反应,得到中间体1-甲酰基-3,5-二氨基-1,2,4-三唑(25), (25)在加热条件下发生重排反应得到5-氨基-3-甲酰氨基-1,2,4-三唑(26),然后依次经重氮化和叠氮化反应得到3-叠氮基-5-甲酰氨基-1,2,4-三唑(27),最后进行脱保护得到目标化合物(24),化学反应式如 Scheme 14 所示。该反应路线虽然步骤较多,但总收率为 70%。



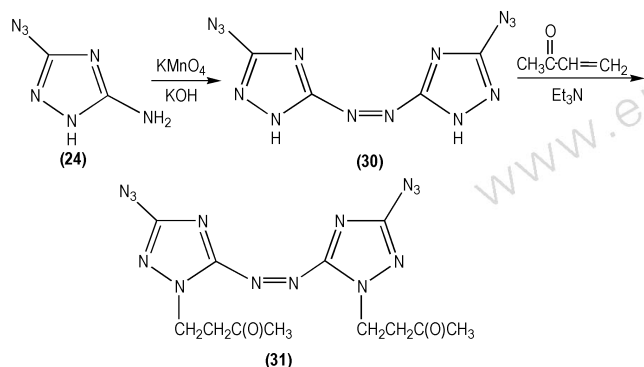
Scheme 14

2008年,美国专利^[36]公开了一种3-叠氮基-5-氨基-1,2,4-三唑(24)的合成方法,该方法以3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑(28)为原料,经偶联反应得到偶氮中间体(29),后者经水解反应得到目标化合物(24),两步反应的收率均为 72%,化学反应式如 Scheme 15 所示。



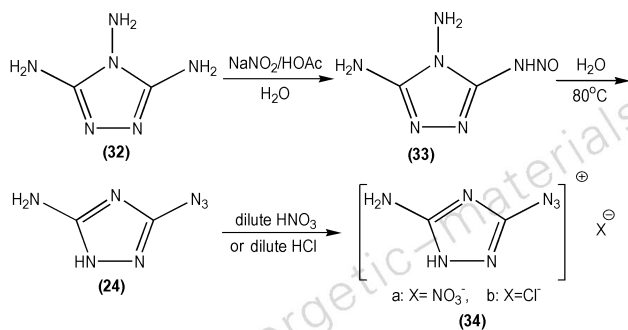
Scheme 15

在合成 3-叠氮基-5-氨基-1,2,4-三唑(24)的基础上, Kofman T P 等^[35]还进行了其偶氮衍生物 5,5'-偶氮基-3-叠氮基-1,2,4-三唑(30)和 5,5'-偶氮基-1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑(31)的合成。在碱性高锰酸钾环境中, 3-叠氮基-5-氨基-1,2,4-三唑结构(24)中的氨基发生氧化偶联反应, 得到(30); 然后(30)与甲基乙烯基甲酮进行加成反应得到(31), 两步反应的收率分别为 51% 和 30%, 化学反应式见 Scheme 16。



Scheme 16

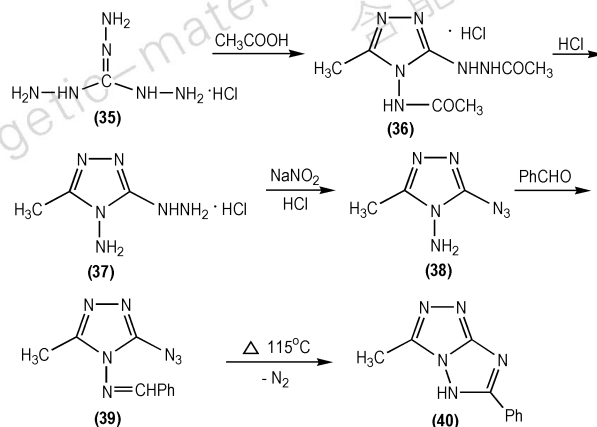
2006 年, Magdy B 等^[37]以 3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑(32)为原料, 首先用亚硝酸钠/醋酸体系进行选择性的亚硝化, 得到 3-亚硝氨基-4,5-二氨基-1,2,4-三唑(33), 然后经水解、重排反应得到 3-叠氮基-5-氨基-1,2,4-三唑(24), 三步反应总收率为 75%, 化学反应式如 Scheme 17 所示。此外, (24) 具有碱性, 可以与稀硝酸、稀盐酸等反应生成相应的硝酸盐(34a)和盐酸盐(34b)。



Scheme 17

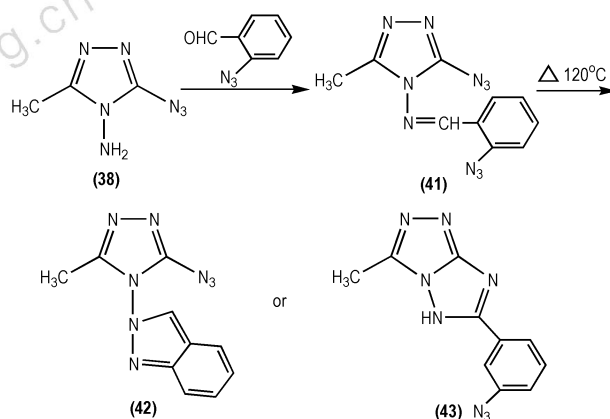
1965 年, Takimoto H H 等^[38]以三氨基胍盐酸盐(35)为原料, 首先在醋酸体系中进行成环反应, 得到中间体 3-甲酰胍基-4-乙酰氨基-5-甲基-1,2,4-三唑盐酸盐(36), 然后脱乙酰基得到中间体 3-胍基-4-氨基-5-甲基-1,2,4-三唑盐酸盐(37), 然后亚硝酸钠和盐酸反应得到 3-叠氮基-4-氨基-5-甲基-1,2,4-三唑(38);

(38) 结构中的氨基能够与苯甲醛发生缩合, 得到 3-叠氮基-4-苯甲酰基-5-甲基-1,2,4-三唑(39), 而将 3-叠氮基-4-苯甲酰基-5-甲基-1,2,4-三唑加热至 115°C 时, 叠氮基就会发生分解, 释放出氮气的同时, 环化生成 1H-6-甲基-2-苯基-1,2,4-三唑并[3,2-c]-1,2,4-三唑(40), 化学反应式如 Scheme 18 所示。



Scheme 18

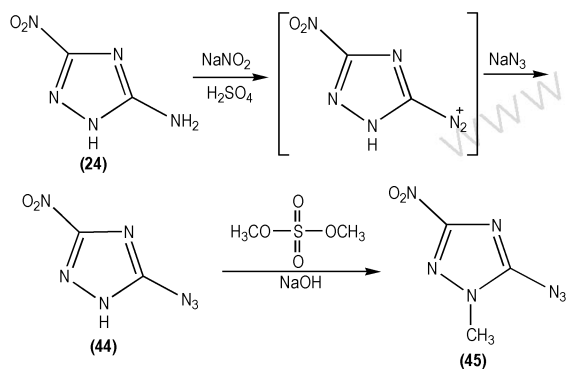
1966 年, Takimoto H H 等^[39]以 3-叠氮基-4-氨基-5-甲基-1,2,4-三唑(38)为原料, 经缩合反应得到 3-叠氮基-4-(2-叠氮苯甲酰基)-5-甲基-1,2,4-三唑(41), 并研究了 3-叠氮基-4-(2-叠氮苯甲酰基)-5-甲基-1,2,4-三唑的高温分解行为。研究表明, 三唑环上的叠氮基与苯环上的叠氮基均能够与碳氮双键发生分子内的成环反应, 分别生成 3-叠氮基-4-(2-吡唑)-5-甲基-1,2,4-三唑(42)和 1H-6-甲基-2-(叠氮苯基)-1,2,4-三唑并[3,2-c]-1,2,4-三唑(43), 化学反应式见 Scheme 19。



Scheme 19

1974 年, Pevzner M S 等^[40]首次报道了 3-硝基-5-叠氮基-1,2,4-三唑(44)的合成, 但缺乏充足有效的表征数据。2012 年, Dániel Izsák 等^[41]以 3-硝基-5-

氨基-1,2,4-三唑(24)为原料,经重氮化取代反应得到目标化合物3-硝基-5-叠氮基-1,2,4-三唑(44),然后用硫酸二甲酯进行甲基化反应得到1-甲基-3-硝基-5-叠氮基-1,2,4-三唑(45),化学反应式如 Scheme 20 所示。此外,还合成了3-硝基-5-叠氮基-1,2,4-三唑(44)的钾盐,其晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$, 晶胞参数: $a=4.4403 \text{ \AA}$, $b=11.8862 \text{ \AA}$, $c=12.7766 \text{ \AA}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=100.167^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=663.74 \text{ \AA}^3$, $Z=4$ 。其单晶结构如图 2 所示。



Scheme 20

2011年,Wang K等^[42]以98%硫酸/70%硝酸为硝化体系,对3-叠氮基-5-氨基-1,2,4-三唑(24)进行了硝化反应研究,合成了3-叠氮基-5-硝氨基-1,2,4-三唑(46),反应收率为88%,并对其进行了一系列的成盐研究,制备出了47a~47i九种非金属离子含能盐,化学反应式如 Scheme 21 所示。表 2 为3-叠氮基-5-硝氨基-1,2,4-三唑(25)及其九种非金属离子含能盐的性能。

2005年,Xue H等^[43]以3-叠氮基-1,2,4-三唑(3)

及其衍生物1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑(20)为原料,与4,5-二硝基咪唑和5-硝基四唑反应合成了四种离子液体态鎗盐:3-叠氮基-1,2,4-三唑-4,5-二硝基咪唑鎗盐(48)、1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑-4,5-二硝基咪唑鎗盐(49)、3-叠氮基-1,2,4-三唑-5-硝基四唑鎗盐(50)、1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑-5-硝基四唑鎗盐(51),化学反应式如 Scheme 22 所示。并对四种鎗盐进行了性能测试,如表 3 所示。

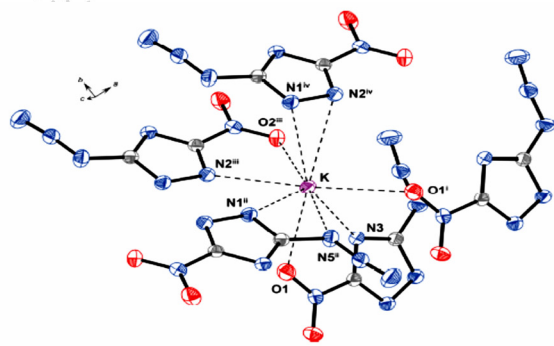
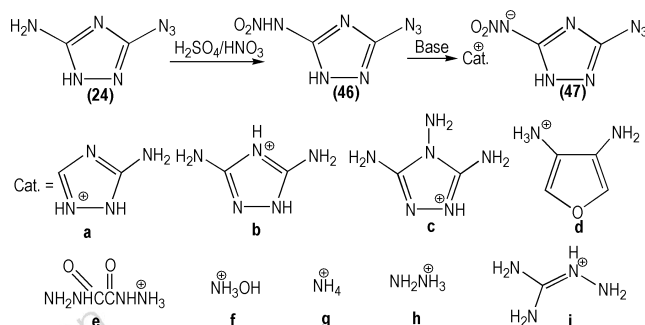


图 2 3-硝基-5-叠氮基-1,2,4-三唑(44)钾盐的分子结构图^[40]
Fig. 2 Molecular structure of potassium 5-azido-3-nitro-1,2,4-triazole (44)



Scheme 21

表 2 3-叠氮基-5-氨基-1,2,4-三唑(24)及其盐(47a)~(47i)的性能^[42]

Table 2 Properties of 3-azido-5-amine-1,2,4-triazole (24) and its salts (47a)~(47i)^[42]

compound	T_m /°C	ρ /g·cm ⁻³	ΔH_f^θ (cation) /kJ·mol ⁻¹	ΔH_f^θ (salt) /kJ·mol ⁻¹	OB /%	p /GPa	D /m·s ⁻¹	impact sensitivity /J
24	143	1.79	—	637.0	-9.4	35.7	8972	2.5
47a	180	1.68	804.5	923.0	-31.5	30.0	8582	25
47b	183	1.68	764.0	888.2	-32.7	30.2	8612	>40
47c	183	1.64	877.6	1011.9	-33.8	30.4	8685	>40
47d	150	1.67	953.3	1064.3	-23.7	30.9	8685	6
47e	164	1.73	561.8	690.2	-22.2	33.3	8877	8
47f	160	1.74	669.5	753.6	-11.8	39.3	9409	14
47g	167	1.60	626.4	709.7	-21.4	31.5	8821	13
47h	182	1.70	770.0	857.3	-20.9	36.3	9326	>40
47i	170	1.66	667.4	784.5	-32.8	29.4	8620	23

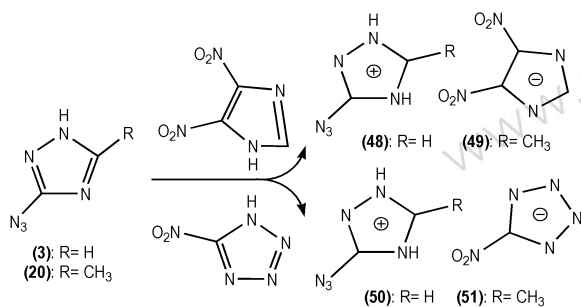
Note: T_m is melting point, ρ is density, ΔH_f^θ is formation enthalpy, OB is oxygen balance, p is detonation pressure calculated with corrected density using EXPLO version 5.05, D is detonation velocity calculated with corrected density using EXPLO version 5.05.

表 3 四种鎧盐(48)~(51)的性能

Table 3 Properties of four onium salts (48)~(51)

salt	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f^0/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	OB/%	N/%
48	92	158	1.70	401.85	33.33	52.23
49	80	145	1.60	700.69	26.67	49.64
50	-35(T_g)	161	1.53	965.20	26.67	68.44
51	-38(T_g)	141	1.45	1070.68	19.05	64.22

Note: T_m is melting point, T_g is phase transition point, T_d is decomposition temperature, OB is oxygen balance, N is nitrogen content.



Scheme 22

4 结果与展望

目前,关于叠氮三唑类含能化合物的研究主要集中在 3-叠氮基-1,2,4-三唑及其衍生物(主要包括 *N*-烷基化衍生物、*N*-芳基化衍生物、*N*-杂环化衍生物、卤化衍生物、金属配合物和其它衍生物)的合成及基础性能方面。从已报道的文献来看,3-叠氮基-1,2,4-三唑的各种含能盐具有能量水平高、热稳定性好等优点,在高能量密度材料研究和应用领域将会有很好的发展前景,但缺乏更深层次的爆轰性能研究。因此,应在已有研究基础上加大 3-叠氮基-1,2,4-三唑含能盐的应用性研究,全面挖掘其应用潜力。

参考文献:

- [1] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(10):1791-1793.
- [2] Kerth J, Lobbecke S. 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(3):111-118.
- [3] Huynh M H V, Hiskey M A, Hartline E L. Polyazido high-nitrogen compounds: hydrazo- and azo-1,3,5-triazine[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 43(37): 4924-4928.
- [4] Zhou G, Zhang J L, Wong N B, et al. Computational studies on a kind of novel energetic materials tetrahedrane and nitro derivatives[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 2004, 668: 189-195.
- [5] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, Characterization and thermal behaviour of guanidinium-5-aminotetrazolate

(GA)-A new nitrogen-rich compound[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 181-188.

- [6] Huynh M H V, Hiskey M A, Pollard C J, et al. 4,4',6,6'-Tetra-substituted hydrazo- and azo-1,3,5-triazines[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2004, 22(4):217-229.
- [7] Churakov A M, Smimov O Y, Ioffe S L, et al. Benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides: synthesis and NMR study[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2002, 14:2342-2349.
- [8] Tartakovsky V A. The design of stable High nitrogen systems[J]. *Materials Research Society Symposium Proceedings*, 1996, 418: 15-24.
- [9] Ye C F, Gao H X, Boatz J A. Polyazidopyrimidines: high-energy compounds and precursors to carbon nanotubes[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2006, 45(43): 7262-7265.
- [10] Villarrasa J, Olivella S J. Diazo-, azo-, and azidoazoles. V. MINO Calculations on the 2-azidoimidazole/imidazo[1,2-d]tetrazole equilibrium[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1979, 16(4): 685-688.
- [11] Xue H, Gao Y, Brendan B, et al. New energetic salts based on nitrogen-containing heterocycles[J]. *Chemistry of Materials*, 2005, 17:191-198.
- [12] Hammerl A T, Klapötke T M. Tetrazolypentazoles: nitrogen-rich compounds[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41: 906-912.
- [13] Hammerl A T, Klapötke T M. [N₂H₅]⁺+2[N₄C-N=N-CN₄]²⁻: A new high-nitrogen high-energetic material[J]. *Inorganic Chemistry*, 2001, 40:3570-3575.
- [14] Hammerl A T, Klapötke T M, Mayer P. Synthesis, structure, molecular orbital calculations and decomposition mechanism for tetrazolylazide CHN₇, its phenyl derivative PhCN₇ and tetrazolypentazole CHN₉[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30(1):17-26.
- [15] Chung G, Schmidt M W, Gordon M S. An ab initio study of potential energy surfaces for N₈ isomers[J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 2000, 104:5647.
- [16] Huynh M H V, Hiskey M A, Archuleta J G. Preparation of nitrogen-rich nanolayered, nanoclustered, and nanodendritic carbon nitrides[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2005, 44(5): 737-739.
- [17] Gillan E G. Synthesis of nitrogen-rich carbon nitride networks from an energetic molecular azide precursor[J]. *Chemistry of Materials*, 2000, 12(12): 3906-3912.
- [18] Kebenich E, Klapötke T M, Knizek J, et al. Characterization, crystal structure of 2,4-bis(triphenylphosphanimino) tetrazolo[5,1-a]-[1,3,5] triazine, and improved crystal structure of 2,4,6-triazido-1,3,5-triazine[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 1998, 12: 2013-2016.
- [19] Huynh M H V, Hiskey M A, Archuleta J G. 3,6-Di(azido)-1,2,4,5-tetrazine: a precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides[J]. *Angewandte*

- Chemie International Edition*, 2004, 43(42): 5658–5661.
- [20] Huynh M H V, Hiskey M A, Archuleta J G. 3,6-Di(azido)-1,2,4,5-tetrazine: a precursor for the preparation of carbon nanospheres and nitrogen-rich carbon nitrides [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2004, 116(42): 5776–5779.
- [21] Huynh M H V, Hiskey M A, Chavez D E. Synthesis, characterization, and energetic properties of diazido heteroaromatic high-nitrogen C—N compound [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2005, 127(36): 12537–12543.
- [22] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. Novel high-nitrogen materials based on nitroguanyl-substituted tetrazines [J]. *Organic Letters*, 2004, 6(17): 2889–2891.
- [23] 李小童, 庞思平, 于永忠. 3,6-二叠氮基-1,2,4,5-四唑的合成及理论研究 [J]. *化学学报*, 2007, 65(10): 971–976.
LI Xiao-tong, PANG Si-ping, YU Yong-zhong. Synthesis and theoretical studies of 3,6-diazido-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Acta Chim Sinica*, 2007, 65(10): 971–976.
- [24] Miller D R, Swenson D C, Gillan E G. Synthesis and structure of 2,5,8-triazido-s-heptazine: an energetic and luminescent precursor to nitrogen-rich carbon nitrides [J]. *Journal of American Chemical Society*, 2004, 126(17): 5372–5373.
- [25] Miller D R, Swenson D C, Gillan E G. Nitrogen-rich carbon nitride network materials via the thermal decomposition of 2,5,8-triazido-s-heptazine [J]. *Inorganic Chemistry*, 2007, 46(7): 2767–2774.
- [26] Swain P K, Singh H, Tewari S P. Energetic ionic salts based on nitrogen-rich heterocycles: A prospective study [J]. *Journal of Molecular Liquids*, 2010, 151: 87–96.
- [27] Petrie M A, Sheehy J A, Boatz J A, et al. Novel high-energy density materials. synthesis and characterization of triazidocarbenium dinitramide, -perchlorate, and-tetrafluoroborate [J]. *Journal of American Chemical Society*, 1997, 119(38): 8802–8808.
- [28] Denault G C, Marx H H. Energy of combustion and differential thermograms of organic azides [J]. *Journal of Chemical and Engineering Data*, 1968, 13(4): 514–516.
- [29] Kofman T P, Krasov K N. Reactions of 3-azido-1,2,4-triazole with electrophiles [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2004, 40(11): 1651–1656.
- [30] Xue H and Shreeve J M. Energetic ionic liquids from azido derivatives of 1,2,4-triazole [J]. *Advanced Materials*, 2005, 17: 2142–2146.
- [31] Ricardo G, Montse R, Jaume V. Diazo-, azo- et azidoazoles. III. Tautomérie azido/tétrazole dans des nouveaux azidoazoles (1). *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1976, 13: 281.
- [32] Joseph T W, Roland K R. Chemical synthesis of the 1,2,4-triazole nucleosides related to uridine, 2'-deoxyuridine, thymidine, and cytidine [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1970, 35(8): 2635–2641.
- [33] 冯金玲, 张建国, 李志敏, 等. 高氮含能配合物 [Co(AZT)₂(H₂O)₄](HTNR)·4H₂O的合成、晶体结构及性质 [J]. *化学学报*, 2010, 24: 2493–2499.
FENG Jin-ling, ZHANG Jian-guo, LI Zhi-min, et al. Synthesis, crystal structure and properties of a novel high-nitrogen energetic complex [Co(AZT)₂(H₂O)₄](HTNR)·4H₂O [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 24: 2493–2499.
- [34] 李生华, 庞思平, 李小童, 等. 多叠氮三唑类高氮化合物的合成与晶体结构 [J]. *有机化学*, 2008, 28(4): 727–731.
LI Sheng-hua, PANG Si-ping, LI Xiao-tong, et al. Synthesis and crystal structure of novel highly nitrogen-containing compound of polyazidotriazole [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(4): 727–731.
- [35] Kofman T P and Namestnikov V I. Synthesis of 3-azido-5-amino-1,2,4-triazole [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, 39(4): 579–584.
- [36] John W F, Michael E S, Michael D W. Method for azidoaminotriazole, nitrosoguanazine, and related compounds: US 7375221 [P], 2008.
- [37] Magdy B, John W F, Richard G, et al. Selective nitrosation of guanazine: preparation of azidoaminotriazole and nitrosoguanazine anion-Cu(II) complexes [J]. *Tetrahedron Letters*, 2006, 47: 6663–6666.
- [38] Takimoto H H, Denault G C, Hotta S. Synthesis and reactions of 5-alkyl-4-amino-3-hydrazino-s-triazoles [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1965, 30: 711–713.
- [39] Takimoto H H, Denault G C, Hotta S. The thermal decomposition of 3-azido-4-benzylideneamino-s-triazoles [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1966, 3(2): 119–123.
- [40] Pevzner M S, Martynova M N. Acid-base properties of 3-azido-1,2,4-triazoles [J]. *Khim Geterotsikl Soed*, 1974(9): 1288–1291.
- [41] Dániel Izsák, Thomas M K. Preparation and crystal structure of 5-azido-3-nitro-1H-1,2,4-triazole, its methyl derivative and potassium salts [J]. *Crystals*, 2012, 2(2): 294–305.
- [42] Wang K, Damon A P, Jean'ne M S. 3-Azido-N-nitro-1H-1,2,4-triazol-5-amine-based energetic salts [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(51): 14485–14492.
- [43] Xue H, Gao Y, Twamley B, et al. Energetic azolium azolate Salts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44: 5068–5072.

Progress of 3-Azido-1,2,4-Triazole and Its Derivatives

XIAO Xiao, GE Zhong-xue, WANG Wei, LIU Qing, SU Hai-peng, LI Tao-qi, BI Fu-qiang, JI Xiao-tang

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: The progresses of study on the synthesis and performance of 3-azido-1,2,4-triazole and its derivatives, including N-alkylation derivatives, N-arylation derivatives, N-heterocyclization derivatives, halogenations derivatives, metal complexes and other derivatives, were reviewed with 43 references.

Key words: organic chemistry; azido-heterocyclic; 3-azido-1,2,4-triazole; derivative; review

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.021