

文章编号: 1006-9941(2014)05-0709-07

N,N-二(1(2)氢-5-四唑基)胺及其衍生物的研究进展

高福磊, 陈斌, 范红杰, 汪莹磊, 刘卫孝, 刘亚静, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 四唑类含能化合物具有氮含量高、密度高、热稳定性好、成气量大等优点。汇总和评述了 *N,N*-二(1(2)氢-5-四唑基)胺及其非金属盐类化合物、金属配合物的合成、性能及应用研究进展。建议: (1)设计分子中有更多氮、氧原子和配位氧的化合物,以改善氧平衡、提高密度; (2)选制备容易、结构简单、性能优异的化合物为研究对象,开展该类化合物在钝感高能炸药、固体推进剂、火工品及新型气体发生剂等领域中的应用研究。

关键词: 有机化学; 四唑类含能化合物; 合成; 性能; 进展

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.025

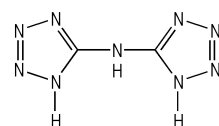
1 引言

四唑类含能化合物因其氮含量高、结构致密,具有生成焓高、成气量大、燃烧或爆炸产物主要为洁净的 N_2 等特点^[1-6],而成为理想的高能量密度材料,在新型气体发生剂、低特征信号推进剂、无烟焰火技术等方面进行的研究引起了国内外学者的广泛关注^[7-8]。由于四唑类化合物中具有丰富的氮原子,易与金属离子形成配位键,且其配位方式多样,既能以单齿配位,又能以桥联方式配位用来桥联过渡和稀土金属离子,构筑一系列结构新颖、性能优良的功能配合物,在火炸药、光电、磁性、催化等领域都具有巨大的应用潜力^[9]。其中 *N,N*-二(1(2)氢-5-四唑基)胺是最重要的四唑类化合物代表之一。

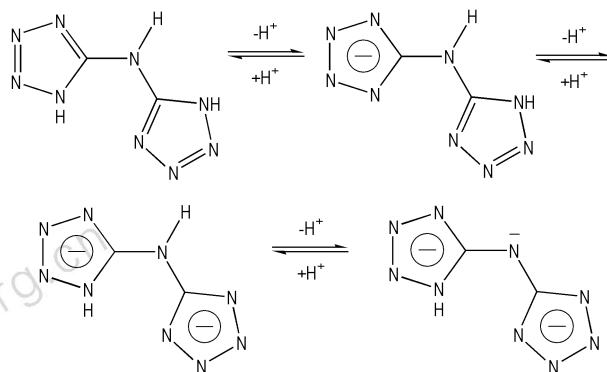
N,N-二(1(2)氢-5-四唑基)胺 (*N,N*-bis(1(2)-*H*-Tetrazol-5-yl) amine, H_2 BTA), 也称 5,5'-氨基双四唑,或双四唑胺,是一种白色固体,密度为 $1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,氮含量高达 82.3%,易溶于热水、强酸,微溶于甲醇、冷水,难溶于丙酮、二氯甲烷等^[10-11]。其分子结构见 Scheme 1。*N,N*-二(1(2)氢-5-四唑基)胺在不同的 pH 条件下有 4 种存在形式^[12](Scheme 2)。

本文综述了 *N,N*-二(1(2)氢-5-四唑基)胺及其非金属盐类化合物、配合物的制备方法、理化性能及应

用,以为该类化合物的研究和发展提供参考。



Scheme 1^[1]



Scheme 2^[12]

2 H_2 BTA 的合成、性能

H_2 BTA 的合成方法主要有三种: ①以二氰胺钠和叠氮化钠为原料,酸为催化剂,回流法合成; ②以二氰胺钠和叠氮化钠为原料,改用路易斯酸作为催化剂; ③以 5-氨基四唑,溴化氰和叠氮化钠为原料合成得到目标化合物。

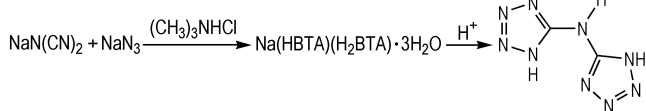
1963 年, Norris 等^[13]就报道了以二氰胺钠和叠氮化钠为原料,盐酸三甲胺为催化剂,回流合成

收稿日期: 2013-10-20; 修回日期: 2014-03-17

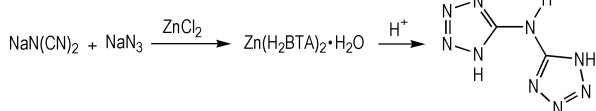
基金项目: 总装十二五预研项目(51328040304)

作者简介: 高福磊(1985-),男,硕士研究生,主要从事含能材料合成研究。e-mail: gfl198510@163.com

H₂BTA, 收率为 67%, 反应式见 Scheme 3。此法所用催化剂价格昂贵, 且由于叠氮化钠过量反应过程中会产生剧毒、易爆炸的 HN₃ 气体, 难以实现工业化生产。

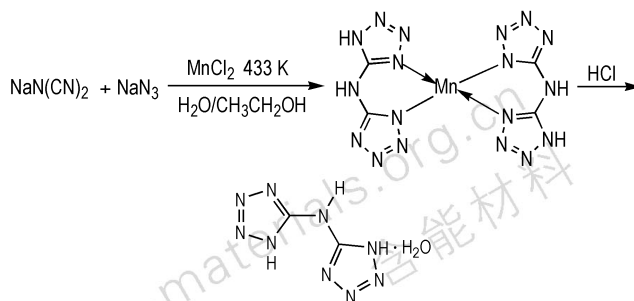
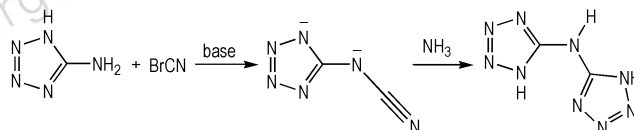
Scheme 3^[13]

Highsmith^[14] 和 Naud^[15] 等对 Norris 报道的方法进行了改进, 以 HCl 代替盐酸三甲胺等作为催化剂, 反应过程中控制酸的滴加速度以控制反应速度防止 HN₃ 气体的溢出, 并改进酸化后处理工艺提高产品的纯度, 反应收率提高至 85.6%。此法所用催化剂更廉价, 工艺的安全性也得到提高, 且收率由 67% 提高至 85.6%。反应式见 Scheme 4。

Scheme 4^[14-15]

2004 年, Marecek^[10] 报道了一种更为简单、安全、高效的合成方法, 解决了方法一中反应过程中有毒 HN₃ 气体的溢出、催化剂昂贵等问题, 避免了有机溶剂的使用。采用二氰胺钠和叠氮化钠, 以水为溶剂, ZnCl₂ 或 ZnBr₂ 为催化剂, 热回流合成 H₂BTA, 反应收率为 67%。董文等^[11] 在此基础上进行了合成优化, 以 MnCl₂ 作催化剂, 在水热条件下合成得到目标产物, 反应式见 Scheme 5。此法操作简便、安全, 产物收率高(94%)、纯度高。

2005 年, Thomas^[16] 报道了以 5-氨基四唑为原料制备 H₂BTA 的新方法。5-氨基四唑在碱性条件下与溴化氰反应生成中间体 5-氰基氨基四唑离子, 5-氰基氨基四唑离子在酸性条件下与叠氮化钠反应制备 H₂BTA, 但此法收率仅为 67%, 反应式见 Scheme 6。

Scheme 5^[10]Scheme 6^[16]

以上三种合成方法中, 以二氰胺钠和叠氮化钠为原料, 路易斯酸作为催化剂, 水热条件下合成 H₂BTA, 通过控制反应条件, 可以获得较高的产率, 并且反应过程中不会产生有毒的 HN₃ 气体, 更加安全、高效, 此法具有工业应用价值。

2011 年, Thomas 等^[8] 对 H₂BTA 的爆轰、感度等性能进行了研究, 结果见表 1。研究表明, H₂BTA 计算爆压为 34.3 GPa, 爆速为 9120 m · s⁻¹, 性能与 RDX 相当, 摩擦感度 >10 J, 撞击感度 >360 N, 较 RDX、HMX 钝感, 爆炸主要产物为清洁的氮气, 且合成工艺简单, 原材料来源广泛, 可与强氧化剂一起应用代替 RDX^[17]。

3 H₂BTA 非金属盐类化合物

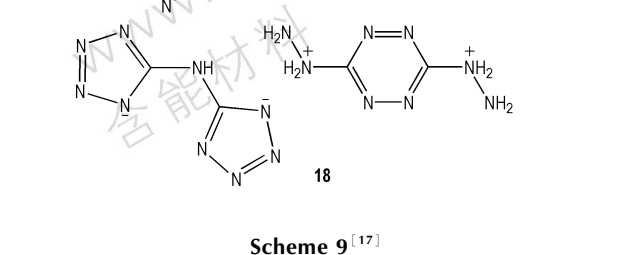
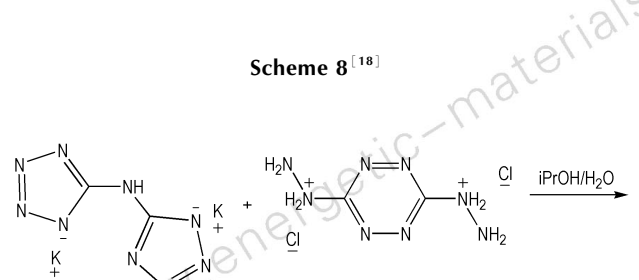
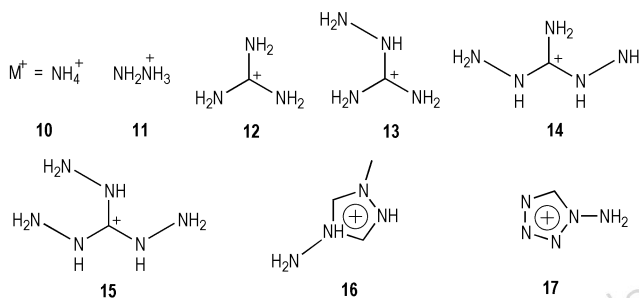
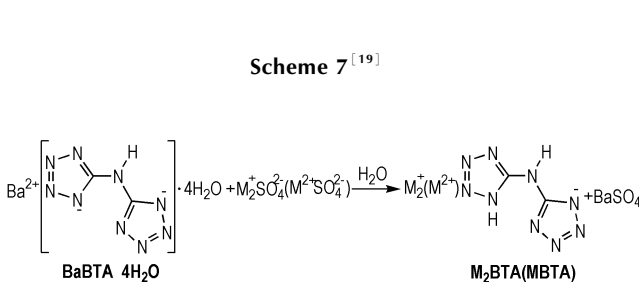
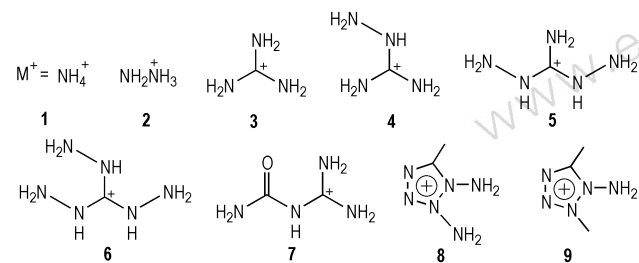
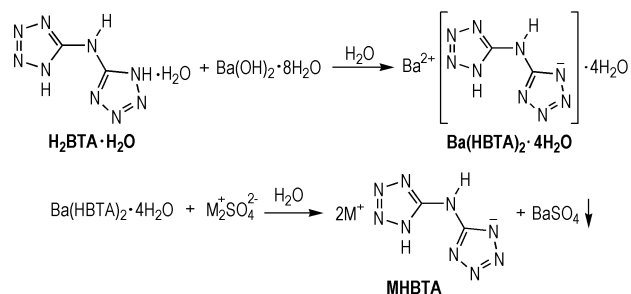
在一定条件 H₂BTA 环上或仲胺氮原子易被质子化形成 BTA²⁻ 或 HBTA⁻ 进而与阳离子结合形成盐类化合物。Guo 等^[18-19] 报道了 H₂BTA 非金属盐的合成与性能研究, 这些非金属盐包括铵盐、胍盐、胍盐、氨基胍盐、二氨基胍盐、三氨基胍盐等。H₂BTA 以 HBTA⁻ 与阳离子结合形成非金属盐的合成路线见 Scheme 7^[19], 此法合成非金属盐类化合物操作简便, 未涉及有机溶剂, 适合于唑类非金属盐化合物的合成。

表 1 H₂BTA、RDX 和 HMX 的物化性能^[8]Table 1 Physico-chemical properties of H₂BTA, RDX and HMX

compound	density /g · cm ⁻³	T _d ¹⁾ /°C	nitrogen content /%	ΔH _f ²⁾ /kJ · mol ⁻¹	p ³⁾ /GPa	D ⁴⁾ /m · s ⁻¹	gas volume /L · kg ⁻¹	impact sensitivity /J	friction sensitivity/N
H ₂ BTA	1.86	250	82.3	633	34.3	9120	753	>10	>360
RDX	1.82	210	37.8	67	34.6	8936	794	7.5	120
HMX	1.96	285	37.8	75	41.1	9451	782	7	120

Note: 1) T_d is thermal decomposition temperature, 2) ΔH_f^o is heat of formation, 3) p is detonation pressure, 4) D is detonation velocity.

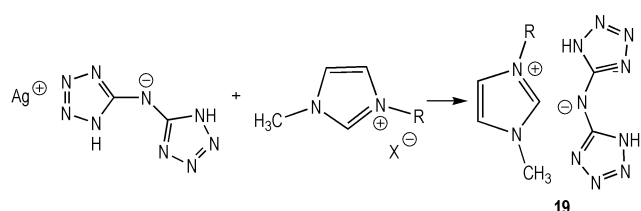
H₂BTA 以 BTA²⁻ 与阳离子结合形成非金属盐的合成路线见 Scheme 8^[18]、Scheme 9^[17]。



H₂BTA 铵盐、胍盐、胍盐、氨基胍盐、二氨基胍盐、三氨基胍盐的物化性能见表 2。

从表 2 可以看出, N,N-二(1(2)氢-5-四唑基)胺非金属离子盐具有良好的物化性能, 密度均超过 1.5 g·cm⁻³ (在 1.5 ~ 1.7 g·cm⁻³ 之间), 含氮量高 (>70%)、生成焓高, 热稳定性好 (分解温度为 165 ~ 269 °C), 计算爆速为 7636 ~ 9926 m·s⁻¹, 爆压为 17.5 ~ 34.9 GPa, 性能与 RDX 和 HMX 相当, 而且制备工艺简单, 因此, 此类化合物是一类极具潜力的新型含能材料。

近年来, 含能离子液体成为含能材料领域的研究热点, 董琳琳等^[20]以双四唑亚胺为阴离子合成一系列含能离子液体, 合成路线见 Scheme 10, 但此法需使用金属银, 成本较高, 不易于工业化生产, 合成工艺有待进一步改进; 对双四唑亚胺含能离子液体的性能。研究表明, 双四唑亚胺含能离子液体其含氮量都超过 40%, 在室温下均保持良好的液态性质, 结构中不含卤素, 释放能量后不会造成环境污染, 热稳定好, 并对撞击、摩擦等外界刺激具有很好的稳定性, 作为潜在的绿色液体推进剂具有很好的应用前景。



4 H₂BTA 配合物

H₂BTA 上的成环 N 原子具有孤对电子, 易与金属离子形成配位键, 可以提供丰富的配位方式, 是一种优良的含能配体。

2005 年, Friedrich 等^[21-22]合成了 H₂BTA 铜配合物, 配合物中配体为螯合桥联的配位模式, 得到了具有一维链状结构的配位聚合物, 研究了其结构和热稳定性, 并指出该类化合物可以作为添加剂催化 AP 系推进剂的分解。

2007 年, 高恩庆等^[23]运用原位方法合成了 H₂BTA 锰配合物, 得到了具有二维结构的配位聚合物, H₂BTA 配体桥联了三个锰离子从而使得该分子中出现了具有特殊三角结构的 [Mn₃^{II}(μ₃-F)(μ₂-N-N)₃] 金属簇, 并研究了该配合物的磁性。

表 2 H₂BTA 非金属盐的物化性能^[18-19]Table 2 Physic-chemical properties of nonmetallic salts of H₂BTA^[18-19]

compound	$T_m/^\circ\text{C}$	$T_d/^\circ\text{C}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f^\theta/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	p/GPa	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
1	-	269	1.66	594	28.1	8936
2	248	249	1.66	749	30.7	9257
3	263	268	1.62	565	23.2	8343
4	210	234	1.64	668	25.7	8696
5	205	213	1.55	792	24.0	8413
6	211	213	1.58	900	26.3	8748
7	227	231	1.63	374	19.4	7677
8	-	201	1.64	1002	24.7	8401
9	257	258	1.58	920	21.3	7860
10	142	230	1.56	356	21.6	8309
11	216	235	1.72	671	34.9	9926
12	259	260	1.52	465	17.5	7636
13	192	218	1.59	678	22.9	8486
14	159	196	1.55	939	23.6	8560
15	164	165	1.51	1195	23.9	8572
16	170	180	1.58	1208	20.3	7814
17	-	244	1.71	1293	29.3	9009

Note: T_m is melting point, T_d is thermal decomposition temperature, ρ is density, ΔH_f^θ is heat of formation, p is detonation pressure, D is detonation velocity.

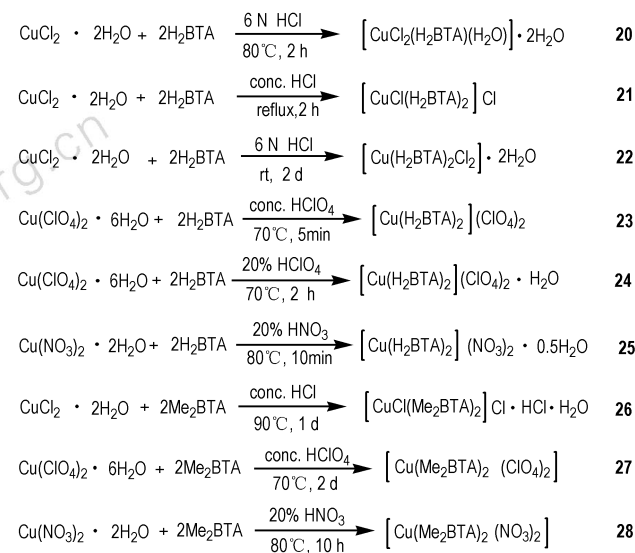
2007年,焦宝娟等^[9,24-26]以H₂BTA离子为基础配体,邻菲罗啉(phen),2,2-联吡啶(BPY)为辅助配体,在水或醇/水混合体系中通过液相反应合成了其金属配合物,研究了配合物的热稳定性,对推进剂主要组分(RDX、HMX、NG、NC、AP)热分解性能的影响,并将配合物Pb(BTA)(BPY)作为燃烧催化剂应用于双基推进剂和改性双基推进剂配方中。

2008年,张献明^[27]等利用原位合成法在不同的反应温度下得到了H₂BTA锌的三个配合物Zn₄O(HBTA)₃(H₂O)₆(I),Zn₇(OH)₂(HBTA)₆(H₂O)₆(II)和Zn₅(OH)₄(BTA)₂·2H₂O(III),并且该配体表现出两种价态-2和-3价。在配合物I中,Zn离子表现出了少见的三配位模式;在配合物III中,氨基双四唑配体桥联了六个锌离子,具有一维的孔洞结构的三维配位聚合物,水分子位于该孔道之中,并且加热失去水分子后,该孔洞骨架仍然能够稳定存在。

周春生等^[24]利用扩散法合成了一个H₂BTA锰固态配合物Mn(BTA)(phen)₂·5H₂O,并对配合物的结构、热稳定性及其对推进剂主要组分HMX热分解行为的影响进行了研究,结果表明配合物可以降低HMX的分解峰温,分解峰温降低了25.5K,即配合物促使HMX分解提前,加速了HMX的分解。

Thomas等^[12]通过H₂BTA、N,N-二(5-(2-甲基)四唑基)胺(Me₂BTA)分别与CuX₂·H₂O在相应的酸中反应制备了一系列H₂BTA、Me₂BTA铜的配合

物,合成路线见Scheme 11,培养了单晶,研究了配合物的感度(见表3)、光敏性等,此类配合物的摩擦感度、撞击感度均低于Pb(N₃)₂,特别是配合物20,22,24,26较钝感。而且配合物20,22,26具有光敏感的特性,能够应用于激光引爆装置。因此,此类配合物可作为安全、无毒的起爆药用于激光雷管等火工品中。

Scheme 11^[12]

综上所述,H₂BTA与金属配位可以得到具有丰富配位模式和新颖结构的配合物^[28-31],丰富了配位化学领域内容,为探究结构与功能的关系以及定向设计和

合成具有特定结构的配合物提供理论依据^[32-34]。这一系列的功能配合物,在光电材料、磁性材料、燃速催化剂等领域都具有巨大的应用潜力。

表 3 H₂BTA 金属配合物的感度^[12]

Table 3 The sensitivity of metallic complexes of H₂BTA

compound	impact sensitivity/J	friction sensitivity/N
20	>40	>360
21	11	353
22	>40	>360
23	-	-
24	3.4	14.7
25	3.9	196
26	0	0
27	4.0	100
28	12.0	305
Pb(N ₃) ₂	2.5	10

5 应用

目前,叠氮化钠类气体发生剂广泛应用于汽车安全气囊,但是此类气体发生剂存在毒性、Na₂O 烟雾等问题,无毒的非叠氮化物型气体发生剂成为开发研究的重点^[35],而四唑类化合物由于氮含量高、成气量大、毒性小成为新型气体发生剂的热门研究对象^[36-38]。

Highsmith^[39-40]将 H₂BTA 应用于气体发生剂配方,并研究了与不同氧化剂组成气体发生剂配方燃温、燃速及产物的变化。气体发生剂配方及性能见表 4。

表 4 H₂BTA 气体发生剂配方及性能^[39]

Table 4 Formulation and properties of H₂BTA gas generating composition^[39]

bases and mass fraction	burning temperature /K	burning rate /mm · s ⁻¹ (6.9MPa)	primary gas production
BTA/CuO/Co ₃ O ₄ =22.8/59.3/17.9	1508	27.4	N ₂ , H ₂
5AT/NaNO ₃ /Sr(NO ₃) ₂ /SiO ₂ =33.0/10/49/8	1853	17.8	N ₂ , CO ₂ , H ₂ O
TAGN/NH ₄ NO ₃ /CuCO ₃ =34.9/59.2/5.9	2429	38.9(9MPa)	H ₂ O, N ₂ , CO ₂
AZODN/NH ₄ ClO ₄ /NaNO ₃ =79.1/12.1/8.8	2779	16.0	H ₂ O, N ₂ , CO ₂

从表 4 可以看出,以 H₂BTA 为产气剂的配方燃温低、燃速快、产物清洁,性能优异。

H₂BTA 金属配合物可以作为燃烧催化剂用于推

进剂中。焦宝娟等^[9]将配合物 Pb(BTA) (BPY)应用于双基推进剂和改性双基推进剂配方中,进行了燃烧催化性能研究,结果表明:两种配合物在实验范围内对基础推进剂的燃速均有提高,并产生了低压强指数区,使双基推进剂在 8~10 MPa 出现了“平台燃烧”,在 6~8 MPa 区间使改性双基推进剂出现了“平台燃烧”效应。在已经报道的 H₂BTA 的配合物中,其呈现出了丰富的配位模式,而且其配合物结构新颖,并且在含能燃烧催化剂^[40-41]、起爆药、磁性、孔洞吸附表现出了积极地潜在应用前景。

而 H₂BTA 的非金属离子盐具有含氮量高、生成焓高,热稳定性好、分解产物清洁,且蒸气压低、密度高,具有低信号特征、环境友好的特点,有望在高能炸药、低信号特征推进剂、烟火剂等领域获得广泛应用。

6 结论与展望

概述了 N,N-二(1(2)氢-5-四唑基)胺、非金属盐类化合物、配合物的制备方法及其性能,探讨了其在高能钝感炸药、固体推进剂、气体发生剂、火工品等领域应用。作为新型含能材料,N,N-二(1(2)氢-5-四唑基)胺、非金属盐类化合物、配合物的研究已取得重要进展,但已实际应用的化合物很少,笔者认为应当注重以下几方面的研究:(1)化合物设计时,结构中增加分子中环内氮、氧原子和配位氧,以改善氧平衡、提高密度;(2)筛选制备简单、性能优异的化合物,开展在气体发生剂、固体推进剂、火工品等领域的应用研究。

参考文献:

- [1] Gao H X, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111: 7377-7436.
- [2] 张建国, 张同来, 张志刚, 等. 唑类杂环化合物及其配合物的研究概述[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 90-93.
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, et al. A review on azotic heterocyclic compounds and their coordination compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 90-93.
- [3] 齐书元, 张同来, 杨利, 等. 1,5-二氨基双四唑及其系列化合物研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 486-489.
QI Shu-yuan, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Progress in 1, 5-diamino-1H-tetrazole and its derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 486-489.
- [4] 彭蕾, 李玉川, 杨雨璋, 等. 双环和多环四唑含能化合物的合成研究进展[J]. 有机化学, 2011, 32(4): 667-676.
PENG Lei, LI Yu-chuan, YANG Yu-zhang, et al. Research progress in synthesis of energetic compounds of bicyclo and multicyclo-tetrazoles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2011, 32(4): 667-676.

- [5] 郭云云, 叶志文. 三、四唑高能离子盐的研究概况[J]. 应用化学, 2013, 30(5): 489-499.
GUO Yun-yun, YE Zhi-wen. Progress in synthesis of energetic ionic salts of triazole and tetrazole compounds[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2013, 30(5): 489-499.
- [6] 代玲玲, 崔胜峰, 周成合, 等. 四唑类化合物的合成及应用研究进展[J]. 有机化学, 2013, 33: 224-244.
DAI Ling-ling, CUI Sheng-feng, ZHOU Cheng-he, et al. Recent advances in the synthesis and application of tetrazoles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 33: 224-244.
- [7] 阳世清, 徐松林, 黄亨健, 等. 高氮化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526-537.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compounds and their energy materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526-537.
- [8] Thomas M K, Michael G, Jörg S. High-nitrogen and high-oxygen explosives as possible replacements for RDX[J]. *International Journal of Energetic Materials and Chemical Propulsion*, 2011, 10(1): 45-54.
- [9] 焦宝娟. 双四唑类过渡金属含能配合物的合成及性质研究[D]. 西北大学, 2007.
JIAO Bao-juan. Synthesis and properties of bis-tetrazole energetic complexes of transition metals[D]. Northwest University, 2007.
- [10] Marecek P, Dudek K, Liska F, et al. Synthesis of di(1*H*-tetrazole-5-yl)amine(BTA) [C] // 7th International Seminar New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice, Czech Republic, 2004: 566.
- [11] 董文, 林焦敏, 周爱菊, 等. 多齿螯合配体双四唑胺合成方法改进[J]. 化学教育, 2010, 31(10): 87-89.
DONG Wen, LIN Jiao-min, ZHOU Ai-ju, et al. An improvement in the preparation of the multidentate ligand di(1*H*-tetrazole-5-yl)amine(BTA) [J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 2010, 31(10): 87-89.
- [12] Thomas M K, Peter M, Kurt P, et al. 5,5'-bis(1(2)*H*-terazol-5-yl)-amine (H₂BTA) and 5,5'-bis(2-methyl-terazol-5-yl)-amine(Me₂BTA): promising ligand new copper based priming charges(PC) [C] // 37th International Annual conference of ICT, Karlsruhe, Germany, 2006:175-185.
- [13] Norris W P, Henry R A. Cyanoguanyl azide chemistry[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1964: 650-660.
- [14] Highsmith T K, North O, Robert M H, et al. Methods for synthesizing and processing bis-(1(2)*H*-tetrazol-5-yl)-amine: USP 5468866 [P], 1995.
- [15] Naud D, Darren, Hiskey M A. Preparation of bis-(1(2)*H*-terazol-5-yl)-amine monohydrate: USP 6570022 [P], 2003.
- [16] Thomas M K, Kuffer C, Mayer P, et al. The dianion of 5-cyanoiminotetrazoline: C₂N₅²⁻ [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(16): 5949-5958.
- [17] Thomas M K, Andreas P, Stefanie S, et al. Highly energetic salts of 3,6-bishydrazino-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10(2): 151-170.
- [18] Guo Y, Tao G H, Z Z, et al. Energetic salts based on monoanions of *N,N*-bis(1*H*-tetrazol-5-yl)amine and 5,5'-bis(tetrazole)[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16: 3753-3762.
- [19] Guo Y, Gao H X, Brendan T, et al. Energetic nitrogen rich salts of *N,N*-bis[1(2)*H*-tetrazol-5-yl]amine[J]. *Adv Mater*, 2007, 19: 2884-2888.
- [20] 董琳琳, 何玲, 陶国宏, 等. 双四唑亚胺含能离子液体的合成 [C] // 中国化学会第 28 届学术年会, 四川, 成都, 2012: 148.
DONG Lin-lin, HE Ling, TAO Guo-hong, et al. Synthesis of *N,N*-bis[1(2)*H*-tetrazol-5-yl]amine based ionic liquids [C] // The 28th CCS Congress, April, 2012: 148.
- [21] Friedrich M, Galvez-Ruiz J C, Klapotke T M, et al. BTA copper complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(22): 8044-8052.
- [22] 管阳凡, 周爱菊, 王东耀, 等. 两个双四唑胺的铜配合物的合成、结构及荧光性质[J]. 无机化学学报, 2010, 26(2): 318-322.
GUAN Yang-fan, ZHOU Ai-ju, WANG Dong-yao, et al. Synthesis, Crystal structures and fluorescent properties of two Cu²⁺ supramolecular complexes with H₂bta Ligand [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2010, 26(2): 318-322.
- [23] Gao E Q, Liu N, Cheng A L, et al. Novel frustrated magnetic lattice based on triangular [Mn₃(μ₃-F)] clusters with tetrazole ligands [J]. *Chemical Communications*, 2007(27): 2470-2472.
- [24] 周春生, 范广, 陈三平, 等. 含能配合物[Mn(BTA)(phen)₂·5H₂O]_n的合成、结构与性质研究[J]. 化学学报, 2008, 66(15): 1776-1780.
ZHOU Chun-sheng, FAN Guang, CHEN San-ping, et al. Synthesis, crystal structure and characterization of a novel energetic complex [Mn(BTA)(phen)₂·5H₂O]_n [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2008, 66(15): 1776-1780.
- [25] 谢钢, 夏正强, 陈三平, 等. 5-氨基双四唑富氮配位化合物的合成、结构及其对高氯酸铵的热分解影响[J]. 无机化学学报, 2012, 28(2): 367-373.
XIE Gang, XIA Zheng-qiang, CHEN San-ping, et al. Nitrogen-rich coordination compounds with *N,N*-bis(1*H*-tetrazole-5-yl)-amine: synthesis, structure and effect on the thermal decomposition of ammonium perchlorate [J]. *Chinese Journal of inorganic chemistry*, 2012, 28(2): 367-373.
- [26] 焦宝娟, 晏志军, 王静, 等. *N,N*-二四唑胺和邻菲啉与碱土金属钙、锶混配配合物的合成与表征[J]. 应用化工, 2009, 38(12): 1750-1752.
JIAO Bao-juan, YAN Zhi-jun, WANG Jing, et al. Synthesis and characterization of calcium/strontium complex with *N,N*-bis[1(2)*H*-tetrazol-5-yl]-amine and phenanthroline [J]. *Applied Chemical Industry*, 2009, 38(12): 1750-1752.
- [27] Zhang X M, Jiang T. Temperature tuned synthesis of zinc *N,N*-bis-(1(2)*H*-terazol-5-yl)-amine complexes: from Zn₃O cluster-based 3-connected 6,3-hcb and (3,6)-connected (4,3)₂(4,6)-kgd Layers to Zn₅(OH) chain-based 3D open framework [J]. *Crystal Growth and Design*, 2008, 8(8): 3077-3083.
- [28] 马长燕, 陈文斌, 林焦敏, 等. 一维异核配合物 [KNd(bta)₂(H₂O)₆]·H₂O的水热合成, 晶体结构和荧光性质 [J]. 无机化学学报, 2011, 27(7): 1436-1440.
MA Chang-yan, CHEN Wen-bin, LIN Jiao-min, et al. Hydrothermal synthesis, crystal structure and photoluminescence of a one-dimensional heteronuclear complex [KNd(bta)₂(H₂O)₆]·H₂O [J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 27(7): 1436-1440.
- [29] Lin J M, Guan Y F, Wang D Y, et al. Syntheses, structures and properties of seven isomorphous 1D Ln³⁺ complexes Ln(BTA)(HCOO)(H₂O)₃(H₂BTA = bis(tetrazoly)amine, Ln = Pr, Gd, Eu, Tb, Dy, Er, Yb) and two 3D Ln³⁺ complexes Ln(HCOO)₃(Ln=Pr, Nd) [J]. *Dalton Transactions*, 2008: 6165-6169.
- [30] Yang F G, Ai J Z, Dong Y W, et al. An iron (II) complex containing well-resolved 1D water chain and 1D chain of copper

- (II) complex with bis(tetrazoly) amine: Syntheses, crystal structures and properties[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2009, 938: 150-155.
- [31] 邱燕璇, 杨猛, 严华, 等. 双四唑胺和钐构筑的含单核结构的配合物的水热合成和晶体结构[J]. *无机化学学报*, 2013, 29(5): 1072-1076.
QIU Yan-xuan, YANG Meng, YAN Hua, et al. Hydrothermal synthesis and crystal structure of Sm^{3+} complex with mononuclear structure based bis(tetrazoly) amine ligand[J]. *Chinese Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 29(5): 1072-1076.
- [32] 全小兰. 四唑类配体配合物的合成、结构与性质研究[D]. 南开大学, 2009.
TONG Xiao-lan. Metal Complexes with tetrazole-containing ligands: synthesis, structure and properties[D]. Nankai University, 2009.
- [33] 尚静, 张建国, 崔燕, 等. 含能配合物 $[\text{Zn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (DAT=1,5-二氨基四唑)的合成、晶体结构及性质[J]. *化学学报*, 2010, 68(3): 233-238.
SHANG Jing, ZHANG Jian-guo, CUI Yan, et al. Synthesis, crystal structure, and properties of an energetic compound $[\text{Zn}(1,5\text{-diaminotetrazole})_6](\text{ClO}_4)_2$ [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2010, 68(3): 233-238.
- [34] 董文, 管阳凡, 严华, 等. 一种双四唑亚胺基钴和铜异核配合物的合成、结构和性质[J]. *广州大学学报(自然科学版)*, 2013, 12(5): 24-28.
DONG Wen, GUAN Fan-yang, YAN Hua, et al. Synthesis, crystal structure and luminescence of a tri-nuclear heterometallic complex of $[\text{Cu}(\text{pn})_2\text{Co}_2(\text{pn})_2(\text{BTA})_4] \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ ($\text{H}_2\text{BTA}=\text{Bis}(\text{tetrazolyl})\text{amine}$)[J]. *Journal of Guang zhou University(Natural Science Edition)*, 2013, 12(5): 24-28.
- [35] 王宏社, 杜志明. 烟火型气体发生剂研究进展[J]. *含能材料*, 2004, 12(6): 376-380.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in gas generating pyrotechnic composition[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(6): 376-380.
- [36] 王宏社, 杜志明. 富氮化合物研究进展[J]. *含能材料*, 2005, 13(3): 196-203.
WANG Hong-she, DU Zhi-ming. Progress in synthesis and properties of nitrogen-rich compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(3): 196-203.
- [37] 徐松林, 阳世清. 偶氮四唑非金属盐类含能材料的合成与性能研究[J]. *含能材料*, 2006, 14(5): 377-380.
XU Song-lin, YANG Shi-qing. Synthesis and properties of high-nitrogen energetic compounds based on azotetrazolate nonmetallic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 377-380.
- [38] 黄明, 李洪珍, 李金山. 高氮含能化合物的合成及反应性[J]. *含能材料*, 2006, 14(6): 457-462.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Review on synthesis of high-nitrogen energetic compound[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 457-462.
- [39] Highsmith T K, North O, Reed J B, et al. Bis(tetrazoly)amine gas generant compositions: USP 5682014 [P], 1997.
- [40] 刘影, 冯长根, 杨利. 非叠氮类气体发生剂的研究进展[J]. *科学导报*, 2012, 30(22): 73-79.
LIU Ying, FENG Chang-gen, YANG Li. Progress in research of non-azide gas generation composition [J]. *Science Guide*, 2012, 30(22): 73-79.
- [41] 邓敏智, 杜恒, 赵风起, 等. 四唑类盐的制备及其在固体推进剂中的应用初探[J]. *固体火箭技术*, 2003, 26(3): 53-57.
DENG Min-zhi, DU Heng, ZHAO Feng-Qi, et al. Study on the synthesis of tetrazales salts and their application in solid propellant[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2003, 26(3): 53-57.
- [42] 赵风起, 陈沛, 李上文, 等. 四唑类化合物的金属盐作为微烟推进剂燃烧催化剂的研究[J]. *兵工学报*, 2004, 25(1): 30-33.
ZHAO Feng-qi, CHEN Pei, LI Shang-wen, et al. Catalysis of metallic salts of tetrazales on combustion of RDX-CMDB propellant[J]. *Acta Armamentar*, 2004, 25(1): 30-33.

Progress of N,N'-Bis(1(2)H-Tetrazol-5-yl)amine and its Derivatives

GAO Fu-lei, CHEN Bin, FAN Hong-jie, WANG Ying-lei, LIU Wei-xiao, LIU Ya-jing, JI Yue-ping

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

Abstract: Tetrazole-based energetic materials have the advantages of high nitrogen content, high density, good thermal stability and large gas production. It summarized and reviewed the progresses of study about the synthesis, performance and application of N,N-bis(1(2)H-tetrazol-5-yl)amine (H_2BTA) and its nonmetallic salt compounds and metallic complexes. It suggested: (1) the compounds aiming at more nitrogen, oxygen atoms and coordinated oxygen within molecule are designed to improve the oxygen balance and improve the density. (2) choosing the compounds with easy preparation, simple structure and excellent performance as research target, or the application research of in the field of insensitive high energy explosives, solid propellants, initiating explosive device and novel gas generating agent.

Key words: organic chemistry; tetrazole-based energetic materials; preparation; property

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.05.025