

文章编号:1006-9941(2020)11-1120-11

咪唑桥连唑类含能化合物的合成与性能研究进展

刘亚静,赵宝东,汪营磊,高福磊,刘卫孝,陈斌

(西安近代化学研究所,陕西西安710065)

摘要:咪唑基含能化合物具有优异的热稳定性、良好的修饰性和适当的环张力,是高能材料的重要研究方向。围绕联咪唑、咪唑联三唑、咪唑联四唑等咪唑桥连唑类含能化合物及其离子盐的合成、性能与应用基础等方面进行了综述。分析可知,以单键、双键连接的双环咪唑类化合物,比相应的单环咪唑化合物具有更好的热稳定性和机械感度、更高的密度和爆轰性能,能够实现能量与安全的较好协调,但在单一咪唑环上引入富氮的含能基团、连接基团和离子盐在保证安全性的同时尚未实现高能量和高氮含量的兼顾。而将两种氮杂环结构通过C—C键或C—N键进行键合的联唑类化合物往往可以兼具两种氮杂环母体结构的骨架特点,是今后新型高氮高能化合物的重要发展方向。同时提出了基于咪唑联三唑或咪唑联四唑骨架构建高氮含量、高能量和良好安全性相协调的咪唑桥连双环唑类含能化合物的有效策略。

关键词:含能化合物;联咪唑;咪唑联三唑;咪唑联四唑;氮含量

中图分类号: Tj55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019294

1 引言

含能材料是火炸药技术的重要组成部分,是武器系统的动力源和毁伤威力源,其能量水平直接决定武器装备的毁伤、打击能力^[1-6]。为满足高新武器装备研制和更新换代对新型高能清洁材料的迫切需求,适应新形势下国防现代化逐步深入与作战环境日益复杂化的发展,开发高能量及良好热稳定性的新型富氮含能化合物成为含能材料领域的重要发展方向^[7-13]。

唑类氮杂环化合物是高能富氮含能材料的重要组成部分,分子结构中大量C—N键、C=N键、N—N键和N=N键赋予其较高的生成焓,致密的结构也使其具有较高的密度,而高氮低碳氢含量的组分特点使得燃烧分解的气体产物以N₂和H₂O为主,易于实现燃气清洁;且分子中类苯结构的离域大π键赋予其优良的

热稳定性和钝感等特点^[10-18]。但是,随着唑环中氮原子数目的增加,其氮含量和环张力逐渐升高,热稳定性和安全性也随之降低。由Scheme 1可知,与吡唑、1,2,4-三唑、1,2,3-三唑、四唑等氮杂环相比,咪唑环具有优越的热稳定性,因其良好修饰性和适当环张力,还可以在其分子骨架上引入不同的含能基团和修饰基团实现对能量、安全等综合性能的调控^[19-21],因而咪唑基含能化合物是目前良好热稳定性、高能量水平含能材料的重要研究方向之一。

目前,广泛研究和报道的1,4-二硝基咪唑,2,4-二硝基咪唑,2,4,5-三硝基咪唑和1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑等单环咪唑化合物,虽然具有良好的热稳定性和安全性能,但其氮含量和能量水平难以满足新形势下对含能化合物的高氮含量和高能量水平的应用需求^[13,22-23]。另一方面,含有两个或两种氮杂环结构的双环唑类化合物比传统单环唑类化合物具有更小的偶极矩、更加紧密的分子空间排布和更多的修饰位点,对提升氮含量和能量水平、降低感度和提高堆积密度均有积极的促进作用^[24-31]。同时,国内外学者利用含有多个吸电含能基团的咪唑含能化合物中N—H的可反应性,与多氨基碱性化合物反应,通过对含能化合物中阴阳离子的官能化修饰,制备出综合性能优良的含能离子盐,所

收稿日期:2019-11-21;修回日期:2020-04-14

网络出版日期:2020-06-18

基金项目:国家自然科学基金资助(21875185)

作者简介:刘亚静(1980-),女,副研究员,主要从事含能材料设计、合成及性能研究。e-mail:duckling2008@163.com

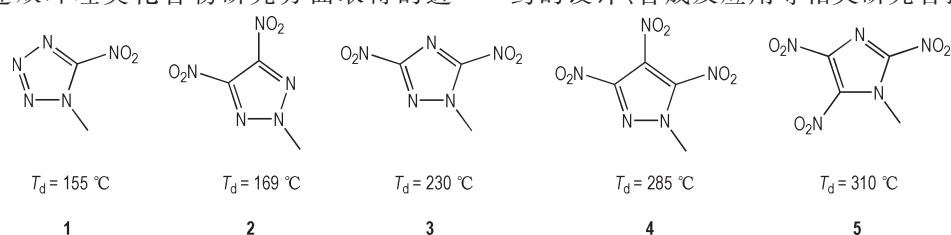
通信联系人:汪营磊(1983-),男,研究员,主要从事含能材料设计、合成及性能研究。e-mail:wangyl204@163.com

引用本文:刘亚静,赵宝东,汪营磊,等.咪唑桥连唑类含能化合物的合成与性能研究进展[J].含能材料,2020,28(11):1120-1130.

LIU Ya-jing, ZHAO Bao-dong, WANG Ying-lei, et al. Review on Synthesis and Properties of Energetic Imidazole-bridged Azoles[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(11):1120-1130.

得含能离子盐具有蒸汽压低、热稳定性高、敏感度低、环境友好等优点^[28,32-33],不仅能够扩大含能化合物的种类,且可以满足不同的火炸药配方设计及研制需求。

因此,本文围绕着联咪唑、咪唑联三唑、咪唑联四唑等咪唑桥连双环唑类含能化合物及其离子盐的合成、性能及应用基础等方面进行综述,梳理出近年来国内外在咪唑桥连双环唑类化合物研究方面取得的进



Scheme 1 Structures of *N*-methyl nitroazoles and their decomposition temperatures^[19-21]

2 双环咪唑类含能化合物

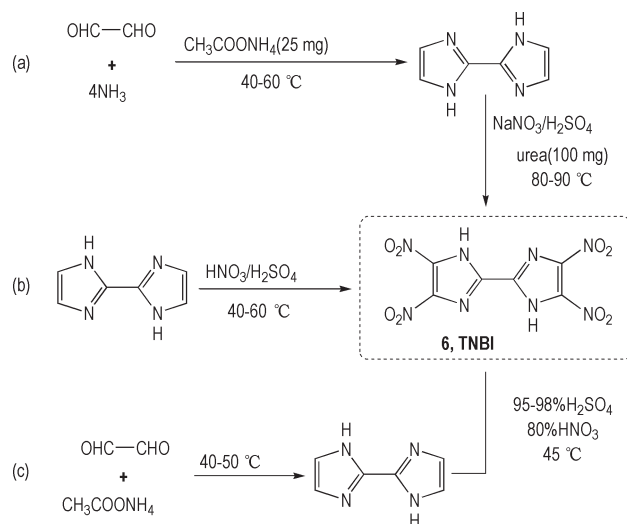
2.1 单键连接的双环咪唑类含能化合物

2.1.1 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑的合成

4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(**6**, TNBI, 见 Scheme 2)的密度为 $1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,热分解温度为 $290 \text{ }^\circ\text{C}$,生成热 $232 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,理论爆压为 27.6 GPa ,理论爆速为 $7840 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,撞击感度 5.7 J ,摩擦感度 351 N ,具有热稳定性良好、能量水平中等和机械感度较为钝感等特点^[34],是目前研究较为广泛的联咪唑类含能化合物^[12,29-31,35]。TNBI的传统合成方法^[36]是以2,2'-联咪唑为原料,在 $80\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 下通过浓硫酸/硝酸钠体系的硝化反应而得到,但该方法具有反应温度较高、反应时间较长、收率较低等缺点,并且由于需要加入硝酸钠固体,放热量大,操作困难。

2012年,中国科学院过程工程研究所的李春山等^[37]报道了硝硫混酸制备TNBI的方法(Scheme 2a):将2,2'-联咪唑于室温溶于95%以上的浓硫酸中,升温至 $45\sim 55 \text{ }^\circ\text{C}$,再滴加硝硫混酸,于 $50\sim 60 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应8 h,之后将反应液用水稀释、过滤得TNBI,最高收率可达48%,该方法中避免了硝酸钠的使用,且降低了反应温度。2013年,Cho等^[32]通过在浓硫酸/硝酸钠体系中加入催化剂量的尿素改进了传统合成工艺(Scheme 2b),以乙二醛为原料,在 $80\sim 90 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应4 h,然后在室温下搅拌过夜,收率为32%,在一定程度上缩短了高温反应时间。2014年,西安近代化学研究所的李亚南等^[38]以80%硝酸/浓硫酸体系代替硝酸钠/尿素/浓硫酸体系, $45 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应4 h,收率51.7%,纯度99.2%,该工艺中反应过程温和平稳,进一步降低了反应温度、缩短了反

展,指出在单一咪唑环上引入富氮的含能基团、连接基团和离子盐在保证安全性的同时不能兼顾高能量和高氮含量,而基于咪唑联三唑或咪唑联四唑骨架构建新型高氮高能化合物是获得高氮含量、高能量和良好安全性相协调的咪唑桥连双环唑类含能化合物的有效策略,以期从事高氮高能化合物及新型高能清洁火炸药的设计、合成及应用等相关研究者提供参考。



Scheme 2 Synthetic methods of TNBI^[32,37-38]

应时间和提高了反应收率(Scheme 2c)。

2.1.2 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑的含能离子盐

由于TNBI具有较强的酸性和吸水性,在常规储存条件下以水合物形式存在,而将去质子化的TNBI阴离子制备成含有不同阳离子的含能离子盐,能够增强其化学稳定性和热稳定性^[39-41]。因此,各国含能材料研究者相继开展了TNBI金属盐及富氮含能离子盐的合成及性能研究。

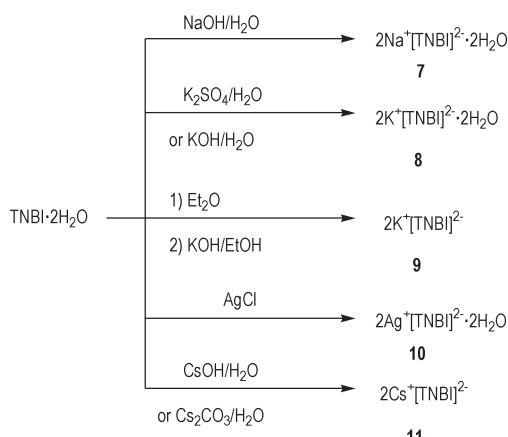
2.1.2.1 金属盐

TNBI金属盐主要为文献^[21,42]报道的钠盐、钾盐、银盐和铯盐(**7~11**),其合成路线如 Scheme 3所示。其中,TNBI的钾盐(**9**)^[21]的撞击感度高于 40 J ,摩擦感度高于 240 N ,具有较为钝感的机械感度;而TNBI的铯盐(**11**)^[42]的晶体密度为 $2.893 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,热分解温度大于 $314 \text{ }^\circ\text{C}$,撞击感度为 9 J ,摩擦感度为

192 N, 具有优良的热稳定性和较为钝感的摩擦感度, 可作为硝酸铯的替代物应用于近红外烟火领域。

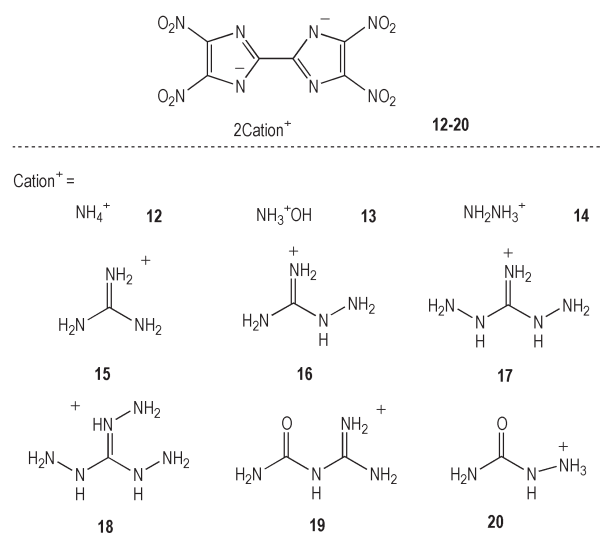
2.1.2.2 有机胺盐

文献报道的 TNBI 的有机胺盐主要包括铵盐 (12) 和胍盐 (14)^[43], 羟胺盐 (13)、胍盐 (15)、氨基胍盐



Scheme 3 Synthetic routes of TNBI metal salts^[21, 42]

(16)、二氨基胍盐(17)和三氨基胍盐(18)^[21], 脒基脒盐(19)^[44]和氨基甲酰胍盐(20)^[45], 具体结构见 Scheme 4, 相关性能数据列于表 1。



Scheme 4 Organic amine salts of TNBI^[21, 43-45]

表 1 TNBI 及其有机胺盐含能离子盐的性能数据

Table 1 Properties data of TNBI and its energetic salts

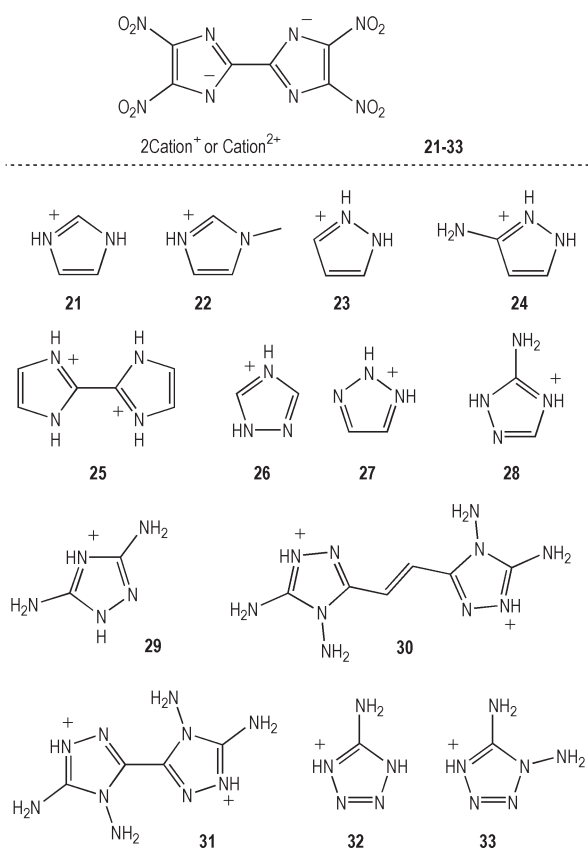
Compound	N / %	OB / %	ρ / g·cm ⁻³	T_d / °C	ΔH_f / kJ·mol ⁻¹	p / GPa	D / m·s ⁻¹	IS / J	Ref.
6	35.67	-25.47	1.80	290	232	27.6	7840	5.7	[34]
12	40.23	-36.76	1.81	269	265	30.9	8471	>24	[43]
13	36.84	-23.06	1.81	186	-516	31.1	8362	>6	[21]
14	44.44	-38.07	1.79	220	184	30.0	8477	12	[43]
15	45.36	-51.82	1.80	328	-114	26.6	8070	>40	[21]
16	48.48	-51.91	1.75	206	171	26.8	8138	>20	[21]
17	51.21	-52.00	1.76	197	399	28.6	8377	>17	[21]
18	53.63	-52.07	1.71	152	639	28.1	8388	>6	[21]
19	43.24	-52.48	1.72	190	-330	24.8	7859	-	[44]
20	42.24	-41.36	1.65	190	-414	20.2	7345	>20	[45]
21	37.33	-74.62	1.63	286	297	19.6	7297	>40	[34]
22	35.14	-90.31	1.64	243	262	19.1	7302	>40	[34]
23	37.33	-74.62	1.72	255	471	23.4	7811	30	[34]
24	40.83	-73.28	1.68	260	459	22.5	7732	30	[34]
25	37.50	-71.39	1.70	306	1372	27.7	8189	>40	[34]
26	43.36	-56.60	1.79	202	489	27.1	8240	30	[34]
27	43.36	-56.60	1.76	177	632	27.0	8203	20	[34]
28	46.47	-56.40	1.73	214	460	24.8	8034	35	[34]
29	49.21	-56.21	1.75	256	428	25.2	8177	>40	[34]
30	47.01	-65.63	1.78	270	2009	33.2	8967	25	[46]
31	49.41	-53.30	1.84	290	20	26.0	8237	40	[47]
32	52.06	-39.65	1.54	184	478	19.6	7341	>20	[44]
33	54.47	-40.44	1.76	178	980	29.9	8638	30	[34]

Note: N is Nitrogen content. OB is oxygen balance (based on CO_2) for $\text{C}_s\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d$, $1600(c-2a-b/2)/\text{MW}$, $\text{MW}=\text{molecular weight}$. ρ is density. T_d is decomposition temperature. ΔH_f is heat of formation. p is detonation pressure. D is detonation velocity. IS is impact sensitivity. The values of p and D were calculated by EXPLO 5.05 (7, 20-30, 33 and 34), CHEETAH 6.0 (13 and 15), EXPLO 5.04 (14, 16-19) and EXPLO 6.02 (31 and 32).

其中, TNBI的铵盐(12)和胍盐(14)^[43]的密度分别为 $1.81 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 和 $1.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆压分别为 30.9 GPa 和 30.0 GPa , 理论爆速分别为 $8471 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $8477 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 而 12 的撞击感度高于 24 J、14 的撞击感度为 12 J, 爆轰性能和撞击感度均比 TNBI 有所改善; 羟胺盐(13)^[21]在提升爆轰性能的同时, 其热稳定性下降明显; 而胍盐(15)^[21]的热分解温度为 $328 \text{ }^\circ\text{C}$, 撞击感度高于 40 J, 在保持爆轰性能的同时, 较大幅度地改善了热稳定性和机械感度; 与胍盐(15)相比, 氨基取代胍盐(16~18)^[21]随着氨基取代数目的增加, 氮含量和生成焓逐步提升, 但其热稳定性逐渐降低、撞击感度也愈发敏感。除此之外, TNBI 的脒基脒盐(19)^[44]和氨基甲酰胍盐(20)^[45]除了氮含量比 TNBI 略有提升外, 密度、热稳定性和爆轰性能均明显下降。

2.1.2.3 唑盐

现有文献报道中, TNBI 主要的二唑盐、三唑盐及四唑盐的具体结构见 Scheme 5, 相关性数据见表 1。其中, TNBI 的二唑盐主要包括咪唑盐(21)、1-甲基咪唑盐(22)、吡唑盐(23)、3-氨基吡唑盐(24)和 2,2'-联咪唑盐(25)^[34]。与 TNBI 相比, 其二唑盐的氮含量和生成焓均有所提升, 并且具有更加钝感的撞



Scheme 5 Azole salts of TNBI^[34,44,46-47]

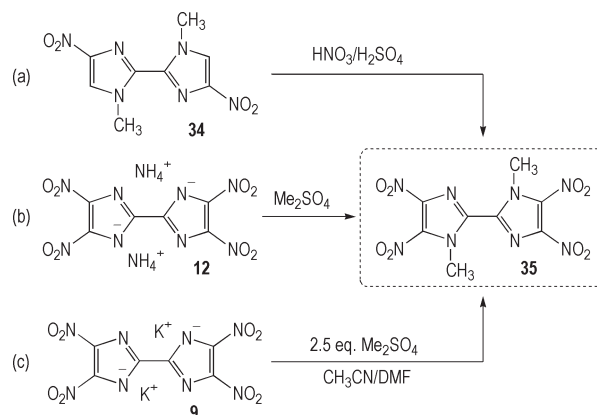
击感度, 但其密度降低幅度明显; 除了双阳离子二唑盐 25 以外, 21~24 等单阳离子二唑盐的热稳定性和爆轰性能均有不同程度的下降。

TNBI 的三唑盐主要包括 1,2,4-1H-三唑盐(26)、1,2,3-2H-三唑盐(27)、5-氨基-1,2,4-1H-三唑盐(28)、3,5-二氨基-1,2,4-1H-三唑盐(29)等单阳离子型三唑盐^[34], 以及 5,5'-(1,2-乙烯基)-双(3,4-二氨基-4H-1,2,4-三唑)盐(30)^[46]和双(3,4-二氨基-4H-1,2,4-三唑)盐(31)^[47]等双阳离子型三唑盐。与 TNBI 相比, 其三唑盐在氮含量、生成焓(31 除外)和机械感度方面有较大幅度的改善; 并且, 双阳离子型三唑盐保持了较好的热稳定性, 而其单阳离子型三唑盐热稳定性下降明显; 此外, 两种双阳离子型三唑盐相比, 将两个三唑环以碳碳双键相连比以碳碳单键相连能够获得更高的生成焓和更优的爆轰性能。

TNBI 的四唑盐主要包括 5-氨基-1H-四唑盐(32)^[44]和 TNBI 的 1,5-二氨基-1H-四唑盐(33)^[34]。其中, TNBI 的四唑盐 33 的氮含量为 54.47%, 密度为 $1.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 热分解温度为 $178 \text{ }^\circ\text{C}$, 理论爆压和爆速分别为 29.9 GPa 和 $8638 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。与 TNBI 相比, TNBI 的四唑盐在氮含量、生成焓和撞击感度方面有大幅改善, 但密度和热稳定性下降也较为明显。另外, 与四唑盐 32 相比, 四唑盐 33 的四唑环上 1-氨基的引入则使其获得优于 TNBI 的爆轰性能。

2.1.3 N-取代的 TNBI 衍生物及其含能离子盐

1,1'-二甲基-4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(35, Scheme 6)的热分解温度为 $258 \text{ }^\circ\text{C}$, 撞击感度高于 40 J, 摩擦感度高于 292 N, 与 TNBI 相比, 分子结构中 N-甲基的引入极大地改善了其机械感度, 是一种热稳定性良好、钝感的含能化合物^[21]。2006 年, Breiner



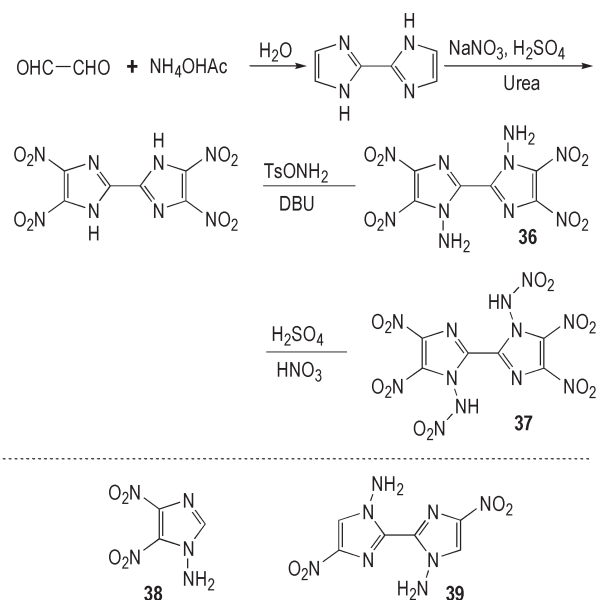
Scheme 6 Synthetic routes of bisimidazole compound 35^[21,48]

等^[48]报道了两种制备化合物 **35** 的方法:方法一,通过 1,1'-二甲基-4,4'-二硝基-2,2'-联咪唑 (**34**) 与硝硫混酸在 80 °C 的硝化反应制备化合物 **35**,产率可达 60%,但该方法无法避免三硝基联咪唑副产物的生成 (Scheme 6a);方法二,通过 TNBI 铵盐 (**12**) 与硫酸二甲酯在 70 °C 下的甲基化反应制备,该方法中反应过程平稳顺利,产率可达 75%,并且反应温度高于 70 °C 时产率下降 (Scheme 6b)。另一方面, Klapötke 等^[21] 则于 2012 年报道了通过 TNBI 钾盐 (**9**) 与 2.5 倍摩尔当量的硫酸二甲酯在乙腈和 *N,N*-二甲基甲酰胺混合溶剂中回流 12 h 制备化合物 **35** 的方法 (Scheme 6c),产率高于 60%。

2016 年, Yin 等^[19,49] 通过水相反应、硝化反应和氨化反应制备了 1,1'-二氨基-4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑 (**36**, Scheme 7), 其氮含量为 40.7%, 密度高达 $1.93 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆压和爆速分别为 36.6 GPa 和 $9012 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击和摩擦感度分别为 15 J 和 160 N, 是一种能量水平接近 HMX, 感度略优于 RDX 的含能化合物。

由表 2 可知, 与 1-氨基 4,5-二硝基咪唑 (**38**)^[20] 相比, 化合物 **36** 分子结构中将两个咪唑环通过碳碳单键连接, 获得了更致密的结构, 并且引入了更多含能基团, 因此在密度、生成焓、能量特性方面均有大幅度提升; 与 TNBI 相比, 化合物 **36** 中 *N*-氨基的引入在保证

良好安全性的同时, 极大地提升了能量水平; 而 1,1'-二氨基-4,4'-二硝基-2,2'-联咪唑 (**39**, Scheme 7)^[20] 的密度为 $1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆压和爆速分别为 25.6 GPa 和 $7939 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 因此化合物 **36** 中 5-硝基的引入使其获得更致密的分子结构和更高的爆轰性能。此外, Yin 等^[19,49] 还通过 *N*-氨基的硝化反应获得了 1,1'-二硝胺



Scheme 7 Synthetic route of bisimidazole compounds **36** and **37** as well as their analogues^[19–20]

表 2 咪唑基化合物 **35**~**48** 的性能数据

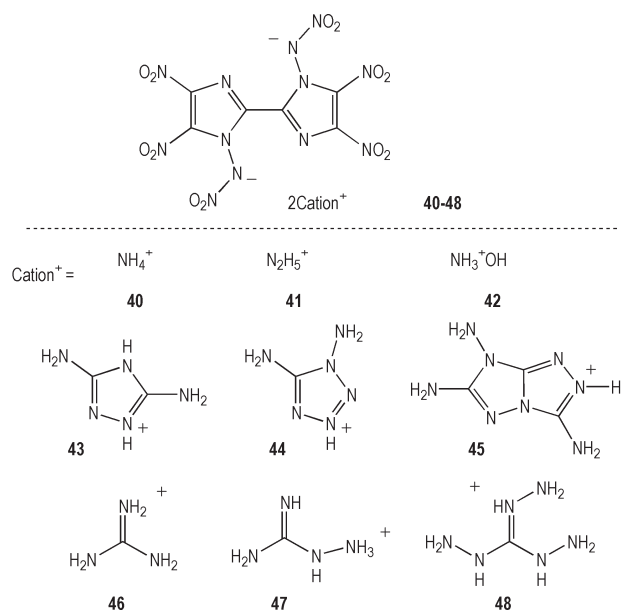
Table 2 Properties of imidazole based compounds **35**–**48**

Compound	N / %	OB / %	ρ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	T_d / °C	ΔH_f / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	p / GPa	D / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	IS / J	FS / N	Ref.
35	32.75	-51.43	1.70	258	145	24.2	7604	>40	>292	[21]
36	40.70	-27.89	1.93	217	310	36.6	9012	15	160	[19]
37	38.72	-3.69	1.94	116	482	40.1	9350	3	20	[19]
38	40.46	-32.35	1.72	235	146	28.7	8137	>40	–	[20]
39	44.09	-31.48	1.75	308	295	25.6	7939	>40	–	[20]
40	41.88	-13.67	1.78	135	351	33.6	8715	8	80	[19]
41	44.98	-16.06	1.79	128	663	35.7	8916	5	80	[19]
42	39.20	-6.40	1.85	135	450	38.2	9169	6	80	[19]
43	48.73	-35.42	1.78	113	752	30.4	8499	30	240	[19]
44	53.00	-22.70	1.80	133	1554	35.4	8996	5	60	[19]
45	52.83	-40.95	1.85	203	1455	33.8	8899	10	120	[19]
46	45.65	-28.97	1.75	158	326	29.5	8409	30	240	[19]
47	48.11	-30.22	1.81	141	553	33.0	8786	25	160	[19]
48	52.33	-32.38	1.77	140	996	32.8	8898	9	80	[19]
RDX	37.84	-21.61	1.81	205	80	34.9	8748	7.4	120	[19]
HMX	37.84	-1.61	1.90	280	105	39.5	9320	7	120	[49]

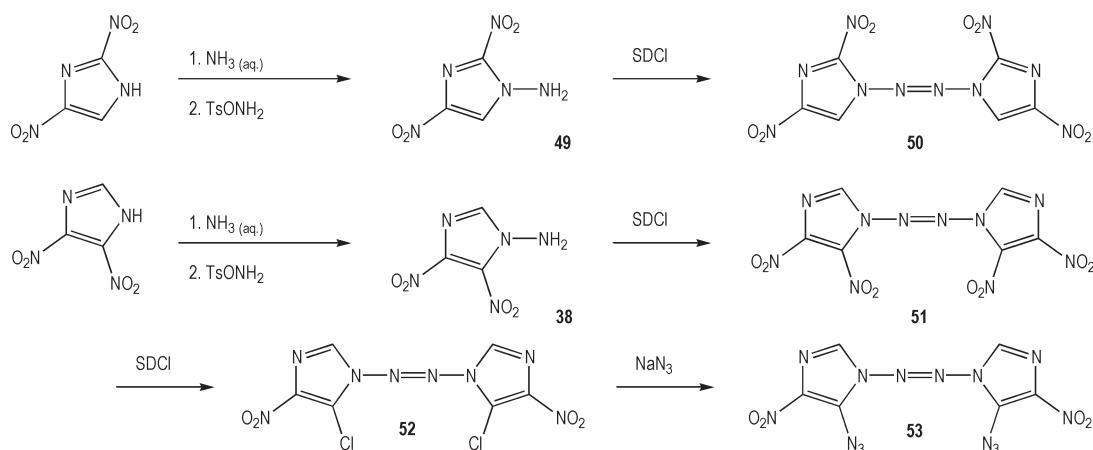
Note: N is Nitrogen content. OB is oxygen balance (based on CO₂) for C₂H₆O_cN_d, $1600(c-2a-b/2)/MW$, MW=molecular weight. ρ is density. T_d is decomposition temperature. ΔH_f is heat of formation. p is detonation pressure. D is detonation velocity. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity. RDX is 1,3,5-trinitroperhydro-1,3,5-triazine. HMX is octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocine. The values of p and D for **38** and **39** were calculated by EXPLO 5.05 and the others were calculated by EXPLO 6.01.

基-4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(37, Scheme 7), 密度为 $1.94 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 理论爆压和爆速分别高达 40.1 GPa 和 $9350 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 进一步提升了联咪唑类化合物的能量水平。

另一方面, 为了改善和提升1,1'-二硝胺基-4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(37, Scheme 7)的机械感度和氮含量水平, 其铵盐、胍盐、羟胺盐、唑类盐、胍类盐等含能离子盐(40~48, Scheme 8)^[19]也被研究报道。由表2可知, 其1,5-二氨基四唑盐(44)的氮含量为53%, 生成焓高达 $1554 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 摩擦和撞击感度分别为 5 J 和 60 N , 氮含量水平、生成焓和机械感度均比化合物37改善明显, 但爆轰性能有所下降。虽然化合物37的含能离子盐对其氮含量水平和机械感度有不同程度的改善, 但是密度和能量水平也有较为明显的下降, 并且多硝基咪唑类含能离子盐存在吸湿和酸碱性问题, 限制了其应用。



Scheme 8 Energetic salts of bisimidazole compound 37^[19]



Scheme 9 Synthetic route of azo-bridged imidazole energetic compounds 50-53^[50]

2.2 双键连接的双环咪唑类含能化合物

2014年, Yin等^[50]通过 *N*-氨基咪唑衍生物上的氨基氧化耦合反应, 制备了一系列以偶氮基桥连的联咪唑类化合物(Scheme 9), 其中1,1'-(1,2-二氮烯基)-双(4,5-二硝基咪唑)(51)的密度为 $1.79 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、理论爆压为 35.1 GPa 、理论爆速为 $8932 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 具有和RDX相当的爆轰性能和机械感度。而1-氨基-4,5-二硝基咪唑(38)^[20]的密度为 $1.72 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、理论爆压为 28.7 GPa 、理论爆速为 $8137 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 因此通过 *N*-氨基氧化耦合反应将两分子 *N*-氨基咪唑化合物以偶氮基桥连, 可以较大幅度地提升其密度和爆轰性能, 但提升幅度劣于其碳碳单键桥连的对应物36^[19]。

综上, 以单键、双键连接的双环咪唑类化合物, 均比对应的单环咪唑化合物具有更好的热稳定性和机械感度, 更高的密度和爆轰性能, 能够实现能量与安全的较好协调。但是, 在确保安全性的基础上如何提高氮含量便成为双环咪唑类高氮高能化合物发展的重要制约因素。

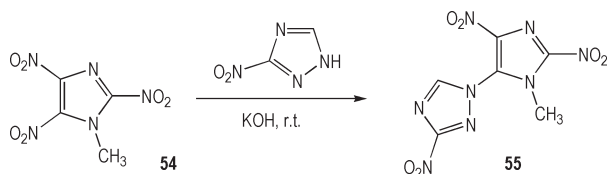
综合分析现有文献, 实现该途径的方法可归纳为以下三种: 一, 将叠氮基等富氮含能基团引入咪唑, 如化合物53^[50], 虽实现了氮含量和生成焓一定程度的提升, 但也带来热稳定性和安全性的下降; 二, 以偶氮基等富氮连接基团将两个咪唑环键合, 如化合物50和51^[50], 其感度与RDX相当, 其密度和爆轰性能虽与单环咪唑对应物相比均有所提升, 但能量水平与HMX还有一定差距; 三, 将咪唑基含能化合物(如能量水平与HMX相当的化合物36^[19])离子化获得其富氮含能离子盐, 如化合物43和46^[19], 虽然获得了更高的氮含量和略优于RDX的机械感度, 但其密度和爆轰性能下降明显, 并且多硝基咪唑类含能离子盐存在吸湿和酸

碱性问题,限制了其应用。因此,在单一咪唑环上引入富氮的含能基团、连接基团和离子盐在保证安全性的同时尚未实现高能量和高氮含量的兼顾。

3 咪唑联三唑及咪唑联四唑类含能化合物

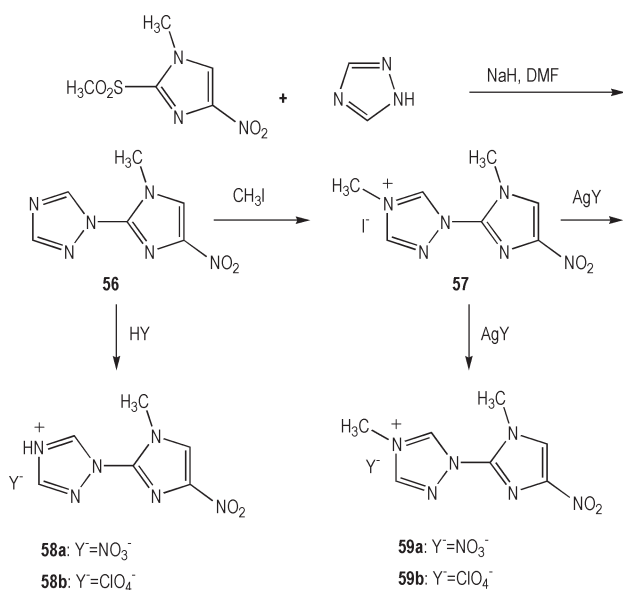
3.1 咪唑联三唑类含能化合物

2009年,Duddu等^[51]深入研究了1-甲基-2,4,5-三硝基咪唑(**54**)的亲核取代反应,发现在1-位取代的情况下,5-位硝基最为活泼,将其与3-硝基-1,2,4-三唑的钾盐反应获得了咪唑联三唑型化合物5-(3-硝基-1,2,4-三唑)-1-甲基-2,4-硝基咪唑(**55**, Scheme 10),该化合物的氮含量为39.44%,氮氧含量为73.22%,热分解温度大于190℃,氮含量略低,但氮氧含量和热稳定性较高。



Scheme 10 The preparation of **55** from **54**^[51]

Shreeve 课题组^[52]以1-甲基-2-甲磺酰基-4-硝基咪唑为起始原料,如 Scheme 11 所示,报道合成了1-甲基-(1,2,4-三唑-4-鎓-4-基)-4-硝基咪唑的硝酸盐(**58a**)和高氯酸盐(**58b**),以及1-甲基-(4-甲基-1,2,4-三唑-4-鎓-4-基)-4-硝基咪唑的硝酸盐(**59a**)和高氯酸盐(**59b**)。其中,咪唑联三唑含能离子盐以高氯酸根作为阴离子可获得更好的氧平衡和热性能及更高的

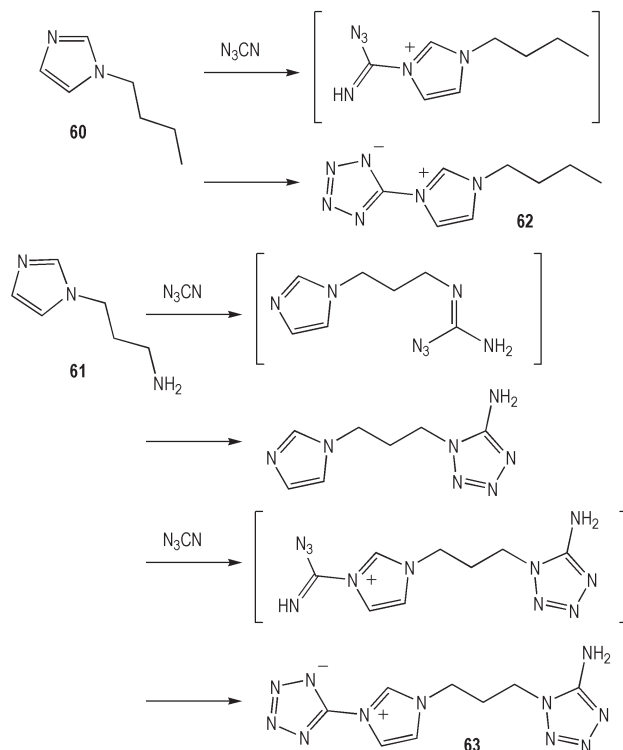


Scheme 11 Synthetic route of energetic salts **58** and **59**^[52]

密度,比如硝酸盐**59a**和高氯酸盐**59b**的氧平衡分别为-79.65%和-62.31%,热分解温度分别为145℃和282℃,密度分别为1.57 g·cm⁻³和1.65 g·cm⁻³。

3.2 咪唑联四唑类含能化合物

2009年,Joo等^[53-54]探究了以叠氮化氰与伯胺和亚胺反应构建四唑环,如 Scheme 12 所示,以1-丁基咪唑(**60**)和1-(3-氨基-1-丙基)-咪唑(**61**)为原料与叠氮化氰反应分别获得了5-(1-丁基-咪唑-3-鎓-3-基)-四唑(**62**)和5-(1-(3-(5-氨基-四唑基-1-基)丙基)-咪唑-3-鎓-3-基)四唑(**63**),氮含量分别为43.72%和58.98%,氧平衡分别为-183.12%和-131.67%,熔点分别为163℃和288℃。因此,化合物**63**中烷基端位的5-氨基四唑对于氮含量、氧平衡和热稳定性的提升十分明显,但研究者并未对其能量性能进一步研究。

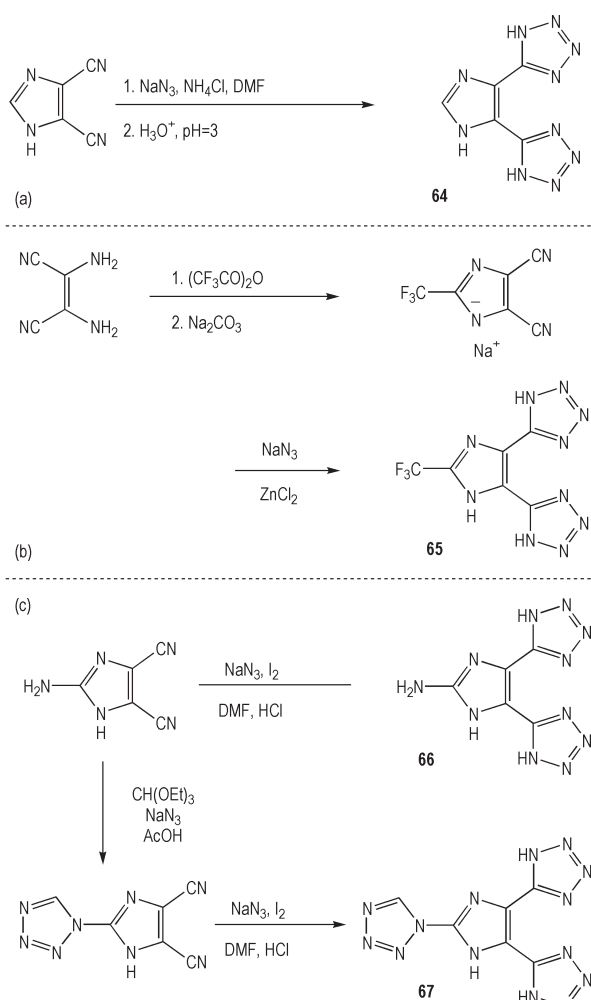


Scheme 12 Synthetic route of energetic salts **62** and **63**^[53-54]

4,5-二(1H-四唑-5-基)-1H-咪唑(**64**, Scheme 13a)的氮含量高达68.61%,是一种结构新颖的咪唑高氮化合物^[55];而Guo等^[56]于2009年发现化合物**64**的晶体中具有丰富的氢键作用,预示着该化合物具有较好的热稳定性。2013年,西安近代化学研究所的毕福强等^[57]优化了化合物**64**的合成工艺(Scheme 13a),收率可达94.6%,并通过DSC和TG/DTG技术研究其热分解行为,还通过非等温DSC技术研究其热分解动力学。研究发现,化合物**64**的热分解温度高达325℃,

高于 4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1,2,3-2*H*-三唑 ($T_d=277\text{ }^\circ\text{C}$)^[25], 而其临界爆炸温度为 556.38 K, 高于 RDX 的 487.90 K, 表明其热稳定性优于 RDX。

2017年, 西安近代化学研究所的王伯周课题组^[58]以二氨基马来腈为起始物, 经缩合反应和环化反应将三氟甲基引入化合物 **64**, 自主设计合成了具有咪唑、四唑与三氟甲基结构的新型含能化合物 2-三氟甲基-4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-咪唑 (**65**, Scheme 13b)。研究发现, 化合物 **65** 的氮含量为 51.47%, 氧平衡为 -70.6%, 密度为 $1.80\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 热分解温度为 $223.7\text{ }^\circ\text{C}$, 生成焓为 $90\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 理论爆压和爆速分别为 20.9 GPa 和 $6866\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 在低特征信号推进剂或气体发生剂等领域具有潜在的应用前景。



Scheme 13 Synthetic route for compounds **64**–**67**^[57–59]

此外, 2014年, Srinivas等^[59]以 2-氨基-4,5-二氰基咪唑为起始物, 如 Scheme 13c 所示, 经两种四唑环的构建方式获得了 2-氨基-4,5-二(四唑-5-基)咪唑 (**66**) 和 2-(四唑-1-基)-4,5-二(四唑-5-基)咪唑 (**67**),

其氮含量分别高达 70.3% 和 72.1%, 热分解温度分别为 $227\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $179\text{ }^\circ\text{C}$, 生成焓分别为 $602\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $985\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 理论爆压分别为 16.86 GPa 和 19.97 GPa, 理论爆速分别为 $6330\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $6810\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 是一类具有较高氮含量水平的咪唑联四唑化合物, 通过后续的结构修饰可进一步提升能量水平。

因此, 在咪唑联三唑及咪唑联四唑类含能化合物中, 将两种氮杂环结构通过 C—C 键或 C—N 键进行键合的联唑类化合物往往可以兼具两种氮杂环母体结构的骨架特点。由化合物 **65**–**67**^[58–59] 可知, 将咪唑环经 C—C 键与四唑环进行键合获得咪唑联四唑含能骨架, 可以兼具咪唑环的良好化学修饰性、热稳定性和四唑环的高氮含量、高生成焓。因此, 基于咪唑联三唑或咪唑联四唑含能骨架构建新型高氮高能化合物是实现咪唑桥连双环唑类含能化合物高能量和高氮含量兼顾的有效策略之一, 是今后咪唑桥连双环唑类高氮高能化合物的重要发展方向。

4 总结与展望

围绕联咪唑、咪唑联三唑、咪唑联四唑等咪唑基双环唑类含能化合物及其离子盐的合成、性能及应用基础等方面进行了综述。其中, 以单键、双键连接的双环咪唑类化合物, 虽然均比对应的单环咪唑化合物具有更好的热稳定性和机械感度、更高的密度和爆轰性能, 能够实现能量与安全的较好协调。但是, 在单一咪唑环上引入富氮的含能基团、连接基团和离子盐在保证安全性的同时尚未实现高能量和高氮含量的兼顾。而将两种氮杂环结构通过 C—C 键或 C—N 键进行键合的联唑类化合物往往可以兼具两种氮杂环母体结构的骨架特点。比如, 咪唑联四唑含能化合物将咪唑环经 C—C 键与四唑环进行键合, 可以兼具咪唑环的良好化学修饰性、热稳定性和四唑环的高氮含量、高生成焓。因此, 基于咪唑联三唑或咪唑联四唑骨架构建新型高氮高能化合物是获得高能量、高氮含量兼顾的咪唑桥连双环唑类含能化合物的有效策略之一, 是今后新型高氮高能化合物的重要发展方向。

目前, 尽管系列具有不同结构特点的咪唑基双环唑类化合物相继被报道, 但是多数难以实现高氮含量、高能量和良好安全性的协调, 难以满足新形势下武器装备研制和更新换代对新型高能清洁含能材料的迫切需求。为实现高氮含量、高能量和良好安全性的协调, 满足不同火炸药配方研制对性能各异含能材料的迫切

需求,仍有很多方面有待继续研究:

(1) 深入研究咪唑桥连唑类化合物的热安全性、相容性和爆轰性能等应用基础研究,确定应用可行性;充分发挥其结构和性能优势,设计与其结构、性能匹配的推进剂和混合炸药配方,进一步推动高能清洁火炸药的发展,满足新形势下武器装备研制和更新换代的应用需求。

(2) 针对综合性能较好的咪唑桥连唑类含能化合物,如1,1'-二氨基-4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(36)和1,1'-二硝胺基-4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑(37),进行工艺安全性和工艺放大研究,掌握稳定的制备工艺,确保应用需求;此外,通过不同含能基团的引入及不同的N-修饰化方式,改善目标化合物的能量水平、降低目标化合物的机械感度敏感性,并进一步探索桥连唑类化合物的连接基团及富氮含能离子盐的种类对目标化合物综合性能的影响规律。

(3) 基于咪唑联三唑或咪唑联四唑含能骨架构建新型高氮高能化合物的有效策略,加强咪唑桥连双唑类化合物的分子设计、理论模拟和实验验证研究,进一步提高咪唑基联唑类含能化合物的氮含量、能量水平和安全性,设计、合成出理论爆速大于 $8500\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、氮含量高于45%的咪唑基双唑类新型含能化合物,为新型高氮高能化合物的发展提供理论和实验支撑。

参考文献:

- [1] Wang W, Cheng G, Xiong H, et al. Functionalization of fluorodinitroethylamino derivatives based on azole: A new family of insensitive energetic materials[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 2994-3000.
- [2] Qu Y, Babailov S P. Azo-linked high-nitrogen energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 1915-1940.
- [3] Zhao Z, Du Z, Han Z, et al. Nitrogen-rich energetic salts: Both cations and anions contain tetrazole rings[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2016, 34(2): 183-196.
- [4] 潘永飞, 汪营磊, 赵宝东, 等. 硝基吡唑及其衍生物的合成、性能及应用研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(8): 796-812.
PAN Yong-fei, WANG Ying-lei, ZHAO Bao-dong, et al. Research progress in synthesis, properties and applications of nitropyrazoles and their derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(8): 796-812.
- [5] 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.
- [6] 张俊林, 肖川, 翟连杰, 等. 多硝基氮杂稠环化合物合成及性能[J]. 有机化学, 2016, 36(6): 1197-1207.
ZHANG Jun-lin, XIAO Chuan, ZHAI Lian-jie, et al. Synthesis and properties of the fused aza-polynitrocyclic compounds [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(6): 1197-1207.
- [7] 李卫, 王毅, 亓秀娟, 等. 高热稳定和低感度多环类含能材料的设计与合成[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 901-909.
LI Wei, WANG Yi, QI Xiu-juan, et al. Design and synthesis of polycyclic DFP-based low-sensitivity energetic materials with excellent thermal stability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 901-909.
- [8] Wang Y, Liu Y, Song S, et al. Accelerating the discovery of insensitive high energy-density materials by a materials genome approach[J]. *Nature Communications*, 2018, 9: 2444.
- [9] Yin P, Zhang Q, Shreeve J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: Versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 4-16.
- [10] Domasevitch K V, Gospodinov I, Krautscheid H, et al. Facile and selective polynitrations at the 4-pyrazolyl dual backbone: Straightforward access to a series of high-density energetic materials[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(3): 1305-1312.
- [11] Li J, Zhang G, Zhang Z, et al. Synthesis and characterization of N^5 -(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)- N^1 -methyl-1H-tetrazole-5-amine and its nitramide based on functionalized amino group in 5-amino-1H-tetrazole [J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(24): 6902-6906.
- [12] Lewczuk R. Energetic materials derived from 4,4',5,5'-tetrinitro-1H,1'H-2,2'-biimidazole[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2018, 43(5): 436-444.
- [13] Xu Y, Shen C, Lin Q, et al. 1-Nitro-2-trinitromethyl substituted imidazoles: A new family of high performance energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(45): 17791-17800.
- [14] 赵廷兴, 李磊, 董战, 等. 硝基唑类含能化合物的合成研究进展[J]. 有机化学, 2014, 34(2): 304-315.
ZHAO Ting-xing, LI Lei, DONG Zhan, et al. Research progress on the synthesis of energetic nitroazoles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2014, 34(2): 304-315.
- [15] 代玲玲, 崔胜峰, Damu G L V, 等. 四唑类化合物的合成及应用研究新进展[J]. 有机化学, 2013, 33(2): 224-244.
DAI Ling-ling, CUI Sheng-feng, Damu G L V, et al. Recent advances in the synthesis and application of tetrazoles[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2013, 33(2): 224-244.
- [16] 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, 2012, 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*, 2012, 32(4): 667-676.
- [17] 李玉川, 李生华, 祁才, 等. 新型多氮化合物1,1'-偶氮-1,2,3-三唑的合成与性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(18): 2159-2165.
LI Yu-chuan, LI Sheng-hua, QI Cai, et al. Synthesis and performance of a novel poly-nitrogen compound 1,1'-azobis-1,2,3-triazole[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(18): 2159-2165.
- [18] 牛晓庆, 张建国, 王颖, 等. 叠氮唑类高氮含能化合物的理论研究[J]. 化学学报, 2011, 69(18): 610-616.
NIU Xiao-qing, ZHANG Jian-guo, WANG Ying, et al. Theo-

- retical studies of azide-azole nitrogen-rich energetic compounds[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(18): 610-616.
- [19] Yin P, He C, Shreeve J M. Fully C/N-polynitro-functionalized 2,2'-biimidazole derivatives as nitrogen- and oxygen-rich energetic salts[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(6): 2108-2113.
- [20] Yin P, Zhang Q, Zhang J, et al. N-Trinitroethylamino functionalization of nitroimidazoles: A new strategy for high performance energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(25): 7500-7510.
- [21] Klapötke T M, Preimesser A, Stierstorfer J. Energetic derivatives of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bisimidazole (TNBI)[J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2012, 638(9): 1278-1286.
- [22] 杨威, 姬月萍. 多硝基咪唑及其衍生物的研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(5): 46-50.
YANG Wei, JI Yue-ping. Research progress on polynitroimidazoles and their derivatives[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(5): 46-50.
- [23] 杨利, 高福磊, 凡庆涛, 等. 咪唑类含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 374-379.
YANG Li, GAO Fu-lei, FAN Qing-tao, et al. Progress in imidazolium-based energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 374-379.
- [24] Fu W, Zhao B, Zhang M, et al. 3,4-Dinitro-1-(1H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-amine (HANTP) and its salts: Primary and secondary explosives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 5044-5054.
- [25] Dippold A A, Izsák D, Klapötke T M, et al. Combining the advantages of tetrazoles and 1,2,3-triazoles: 4,5-Bis(tetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, 4,5-bis(1-hydroxytetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, and their energetic derivatives[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2016, 22(5): 1768-1778.
- [26] 黄晓川, 郭涛, 刘敏, 等. 联唑类含能化合物及其含能离子盐研究进展[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 291-301.
HUANG Xiao-chuan, GUO Tao, LIU Min, et al. Review on bis-azoles and its energetic ion derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 291-301.
- [27] 吴乐, 何飘, 梅豪正, 等. C—N键联唑类高氮含能化合物1-(1H-1,2,4-三唑-3-基)-1H-四唑金属盐的合成与性能[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 951-957.
WU Le, HE Piao, MEI Hao-zheng, et al. Synthesis and properties of C—N linked azole-based high-nitrogen energetic compound: Metal salts based on the 1-(1H-1,2,4-triazole-3-yl)-1H-tetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 951-957.
- [28] 刘跃佳, 张晓娟, 宁弘历, 等. 咪唑类含能离子液体的合成及性能研究[J]. 有机化学, 2016, 36(5): 1133-1142.
LIU Yue-jia, ZHANG Xiao-juan, NING Hong-li, et al. Studies on the synthesis and properties of energetic ionic liquids based on imidazolium compounds[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(5): 1133-1142.
- [29] Hiskey M A, Stinecipher M M, Brown J E. Synthesis and initial characterization of some energetic salts of 3,3-dinitroazetidene[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1993, 11(3): 157-165.
- [30] Cho S G, Cheun Y G, Park B S. A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole[J]. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*, 1998, 432(1): 41-53.
- [31] Ma Q, Jiang T, Zhang X, et al. Theoretical investigations on 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-1H,1'-H-2,2'-biimidazole derivatives as potential nitrogen-rich high energy materials[J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 2015, 28(1): 31-39.
- [32] Cho S G, Cho J R, Goh E M, et al. Synthesis and characterization of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 445-449.
- [33] 周奕霏, 汪涛, 王秋晓, 等. 含硝胺基类含能离子盐研究进展[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 967-982.
ZHOU Yi-fei, WANG Tao, WANG Qiu-xiao, et al. Research progress in synthesis of energetic salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 967-982.
- [34] Liu L, Zhang Y, Zhang S, et al. Heterocyclic energetic salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2015, 33(3): 202-214.
- [35] Cho S G, Goh E M, Cho J R, et al. Theoretical studies on molecular and explosive properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI)[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(1): 33-37.
- [36] Cromer D T, Storm C B. Structure of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole dihydrate[J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1990, 46(10): 1957-1958.
- [37] 李春山, 简勇, 刘龙, 等. 一种4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑的合成方法[P]. CN201110185356.3, 2011.
LI Chun-shan, JIAN Yong, LIU Long, et al. A synthesis method of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole[P]. CN201110185356.3, 2011.
- [38] 李亚南, 舒远杰, 张生勇, 等. 4,4',5,5'-四硝基-2,2'-联咪唑及其含能离子盐的合成及热性能[J]. 含能材料, 2017, 25(4): 298-303.
LI Ya-nan, SHU Yuan-jie, ZHANG Sheng-yong, et al. Synthesis and thermal properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole and its energetic ion salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 298-303.
- [39] Cromer D T, Storm C B. Structure of the diammonium salt of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole, $C_6N_8O_8 \cdot 2NH_4$ [J]. *Acta Crystallographica Section C*, 1990, 46(10): 1959-1960.
- [40] Szala M, Lewczuk R. New Synthetic Methods for 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI)[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2015, 12(2): 261-270.
- [41] Chavez D E, Parrish D, Preston D N, et al. Synthesis and energetic properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolate (N4BIM) salts[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2012, 37(6): 647-652.
- [42] Fischer N, Feller M, Klapötke T M, et al. Spectroscopic investigations of high-nitrogen compounds for near-infrared illuminants[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(2): 166-172.
- [43] Paraskos A J, Cooke E D, Caflin K C. Bishydrazinium and diammonium salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolate (TNBI): Synthesis and properties[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2015, 40(1): 46-49.
- [44] Kim S H, Kim J S. High nitrogen energetic salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole[J]. *Korean Chemical Society*, 2013, 34(8): 2503-2506.

- [45] Lewczuk R, Szala M, Rećko J, et al. Synthesis and properties of 4,4',5,5'-tetranitro-1*H*, 1'*H*-2,2'-biimidazole salts: Semi-carbazidium, 3-amino-1,2,4-triazolium, and 5-aminotetrazolium derivatives [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2017, 53(6): 697-701.
- [46] Ma Q, Chen Y, Liao L, et al. Energetic π -conjugated vinyl bridged triazoles: A thermally stable and insensitive heterocyclic cation [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(23): 7467-7479.
- [47] Klapötke T M, Schmid P C, Schnell S, et al. Thermal stabilization of energetic materials by the aromatic nitrogen-rich 4,4',5,5'-tetraamino-3,3'-bi-1,2,4-triazolium cation [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2015, 3(6): 2658-2668.
- [48] Breiner M M, Chavez D E, Parrish D A. Nucleophilic reactions of the bis ammonium salt of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole [J]. *Synlett*, 2013, 24(04): 519-521.
- [49] Yin P, Shreeve J M. From *N*-nitro to *N*-nitroamino: Preparation of high-performance energetic materials by introducing nitrogen-containing ions [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(48): 14513-14517.
- [50] Yin P, Parrish D A, Shreeve J M. *N*-diazo-bridged nitroazoles: Catenated nitrogen-atom chains compatible with nitro functionalities [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2014, 20(22): 6707-6712.
- [51] Duddu R, Dave P R, Damavarapu R, et al. Nucleophilic substitution reactions of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) [J]. *Synthetic Communications*, 2009, 39(23): 4282-4288.
- [52] Gao Y, Ye C, Twamley B, et al. Energetic bicyclic azolium salts [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2006, 12(35): 9010-9018.
- [53] Joo Y H, Twamley B, Garg S, et al. Energetic nitrogen-rich derivatives of 1,5-diaminotetrazole [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2008, 47(33): 6236-6239.
- [54] Joo Y H, Shreeve J M. Functionalized tetrazoles from cyanogen azide with secondary amines [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2009, 2009(21): 3573-3578.
- [55] Dincă M, Harris T D, Iavarone A T, et al. Synthesis and characterization of the cubic coordination cluster $[\text{Co}^{\text{III}}\text{Co}^{\text{II}}_2(\text{IBT})_{12}]^{14-}$ ($\text{H}_3\text{IBT}=4,5\text{-bis}(\text{tetrazol-5-yl})\text{imidazole}$) [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2008, 890(1): 139-143.
- [56] Guo M. 4,5-Bis(1*H*-tetrazol-5-yl)-1*H*-imidazole monohydrate [J]. *Acta Crystallographica Section E*, 2009, 65(6): o1403.
- [57] 毕福强, 李吉祯, 许诚, 等. 4,5-二(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-咪唑的合成及热性能 [J]. 含能材料, 2013, 21(4): 443-448. BI Fu-qiang, LI Ji-zhen, XU Cheng, et al. Synthesis and thermal decomposition properties of 4,5-bis(1*H*-tetrazol-5-yl)-1*H*-imidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 443-448.
- [58] 吴敏杰, 毕福强, 周彦水, 等. 5,5'-(2-三氟甲基)-咪唑-4,5-二(1*H*-四唑)及其含能离子盐的合成与表征 [J]. 含能材料, 2017, 25(4): 315-320. WU Min-jie, BI Fu-qiang, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and characterization of 5,5'-(2-(trifluoromethyl))-1*H*-imidazole-4,5-diyl bis(1*H*-tetrazole) and its energetic ionic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(4): 315-320.
- [59] Srinivas D, Ghule V D, Muralidharan K. Synthesis of nitrogen-rich imidazole, 1,2,4-triazole and tetrazole-based compounds [J]. *RSC Advances*, 2014, 4(14): 7041-7051.

Review on Synthesis and Properties of Energetic Imidazole-bridged Azoles

LIU Ya-jing, ZHAO Bao-dong, WANG Ying-lei, GAO Fu-lei, LIU Wei-xiao, CHEN Bin

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

Abstract: Due to the superior thermal stability, good modification and appropriate ring tension of imidazole based energetic compounds, they were considered as an important research direction of high energy materials. This review summaries recent progresses of synthesis, property and application of energetic imidazole-bridged azoles, such as bisimidazoles, triazolyl imidazoles and tetrazolyl imidazoles and their energetic salt derivatives. It was found that single or double bond linked bisimidazoles had better thermal stabilities and mechanical sensitivities, higher densities and donation properties than their mono-cyclic imidazole analogs, and could realize the balance between energy and safety which is difficult to be realized by introducing nitrogen-rich energetic groups, connecting groups and formation of energetic salts into mono imidazolyl rings. On the other hand, bicyclic azoles with two different nitrogen heterocyclic structures linked by C—C bond or C—N bond usually has the advantages of combing the good properties of their related structure characteristics, making it an important direction for development of novel high nitrogen and high energy compounds in the future. This review summarizes the recent advances in energetic imidazole-bridged azoles and proposes an efficient construction strategy for designing high nitrogen content, high energy and good safety based on triazolyl imidazole and tetrazolyl imidazole building blocks.

Key words: energetic compound; bisimidazole; triazolyl imidazole; tetrazolyl imidazole; nitrogen content

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019294

(责编:高毅)