

文章编号:1006-9941(2023)01-0092-15

基于1,2,3-三唑骨架的含能化合物研究进展

蔺向阳¹,曹宇鹏²,张西亚¹

(1. 南京理工大学化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 北京航天试验技术研究所, 航天绿色推进剂研究与应用北京市重点实验室, 北京 100074)

摘要: 本文综述了自20世纪60年代以来构建1,2,3-三唑类含能材料的4种主要方式以及相应的研究进展,包括:1)基于1-氨基-1,2,3-三唑构建的含能化合物;2)基于二氰基1,2,3-三唑构建的含能化合物;3)叠氮参与环合反应制备1,2,3-三唑类含能化合物;4)1,2,3-三唑参与构建的稠环类含能化合物。通过对具有代表性的1,2,3-三唑含能化合物的分子结构以及相应的理化特性进行分析,深层次地理解含能材料的结构对其能量水平以及稳定性的影响。同时,对性能突出的1,2,3-三唑含能化合物的潜在应用价值进行了展望,为设计和开发下一代高能量密度材料提供参考。

关键词: 1,2,3-三唑环;含能化合物;构建方法;合成;爆轰性能

中图分类号: TJ55; O626

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2022008

0 引言

随着合成化学的不断发展,含能材料领域的研究人员合成了许多高能量密度材料(HEDM)。由于对含能材料不仅有能量要求,在生产、运输和应用过程中还应考虑安全性和环境友好性等方面的问题。因此,近年来以高氮五元杂环为基本骨架,结合多种爆炸基团设计合成新型含能材料的研究十分活跃,被众多含能材料研究者认为是有望实现含能材料能量与稳定性兼顾的一种可能路径^[1-5]。

高氮含量的五元杂环作为含能材料骨架有以下几个优势:(1)高氮含量的杂环由于存在丰富的N—N和C—N化学键以及环张力能,使得单位质量的含能材料能储存更多能量。而且,由于分解产物中N₂等低分子量气体产物多,产气量大,提高了能量释放水平。(2)芳香平面结构为骨架,可使电子云离域于整个分子,避免分子上因局部能量聚集而出现不稳定的情况。当与富氮碱反应生成含能离子盐后,由于成盐作

用以及分子间丰富的氢键作用,可进一步提升含能化合物的稳定性。(3)构建方法多样,反应位点较多,方便骨架结构的衍生以及爆炸基团的引入,从而对目标含能化合物的各项性能指标进行调控^[6-8]。近年来,以高氮五元杂环为骨架合成了一系列综合性能突出的含能化合物,为突破现有含能材料应用中所面临的瓶颈提供了可能,具有良好的发展前景,同时也极大地增强了含能材料工作者解决能量与稳定性这一尖锐矛盾的信心^[9-28]。

在这些高氮五元杂环中,1,2,3-三唑有3个相连的氮原子,氮含量60.84%,生成焓高达240 kJ·mol⁻¹,比能量更高的四唑与五唑更稳定;构建方式较简单,拥有3个可以修饰的化学位点,便于进行衍生化。因此作为含能化合物的骨架,1,2,3-三唑的优势较为明显,它不仅可显著提升含能化合物的能量水平,还能保持较好的稳定性,而且其分解产物多为N₂等绿色无污染的环境友好型气体,与含能材料高能、高稳定性以及绿色的发展目标十分契合^[29-31]。

由于对1,2,3-三唑类含能化合物研究时间不长,目前对1,2,3-三唑类含能材料骨架结构的构建方法以及相应含能特性进行系统综述的文献相对较少。因此,本综述以目前合成的1,2,3-三唑含能化合物为研究背景,分别介绍了1,2,3-三唑环4类主要的构建方

收稿日期:2022-01-09;修回日期:2022-02-07

网络出版日期:2022-10-25

作者简介:蔺向阳(1969-),男,副研究员,主要从事含能材料的设计、合成及应用研究。e-mail:linxiangyang@njjust.edu.cn

引用本文:蔺向阳,曹宇鹏,张西亚.基于1,2,3-三唑骨架的含能化合物研究进展[J].含能材料,2023,31(1):92-106.

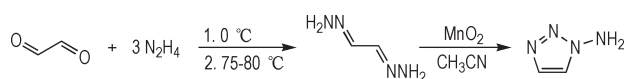
LIN Xiang-yang, CAO Yu-peng, ZHANG Xi-ya. Research Progress of Energetic Compounds based on 1,2,3-Triazole Frameworks[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2023, 31(1):92-106.

法,并全面概述了近年来1,2,3-三唑含能化合物的最新合成研究进展,并对典型含能化合物的物化、爆轰性能进行了阐述,以期为进一步开展高氮杂环含能化合物相关研究工作提供参考。

1 基于1,2,3-三唑骨架的含能化合物

1.1 基于1-氨基-1,2,3-三唑构建的含能化合物

1967年, Hauptmann等^[32]以2-R-乙二醛双脞为原料(R=对氯苯基,对溴苯基和对甲氧苯基),在HgO和MnO₂作用下制备得到1-氨基-1,2,3-三唑。2005年, Kaplan等^[33]报道了制备1-氨基-1,2,3-三唑的改进方法,以乙二醛、水合肼为原料,经中间体乙二醛双脞的环化合成。此方法原料易得,步骤简单,后续含能基团的引入方法也相对简单,因此用该方法构建1,2,3-三唑含能骨架的优势十分明显,具体合成路线如Scheme 1所示。

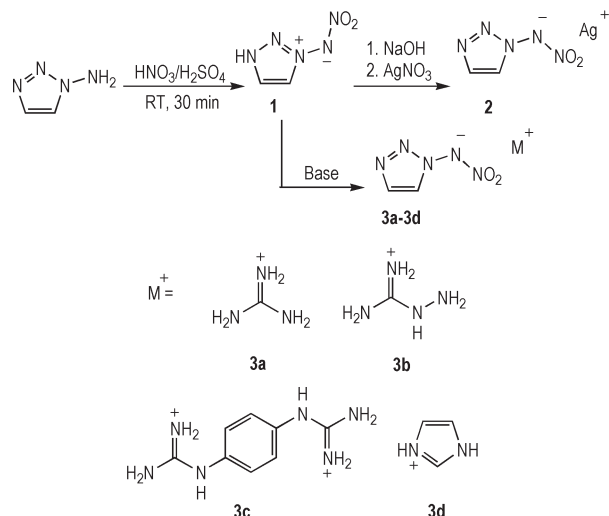


Scheme 1 Synthetic route of 1-amino-1,2,3-triazole^[33]

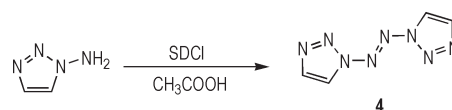
研究人员以1-氨基-1,2,3-三唑为基础合成了大量含能衍生物。2008年, Shreeve课题组^[34]首次将1-氨基-1,2,3-三唑在硝磺混酸体系下进行硝化得到5个氮原子直接相连的化合物**1**(Scheme 2),其晶体密度为1.80 g·cm⁻³,由于存在丰富的N—N键,生成焓达到了367 kJ·mol⁻¹。理论计算(Cheetah 4.0)爆速和爆压分别达到了8743 m·s⁻¹和33.0 GPa。但**1**的热稳定性较差,起始分解温度仅为105 °C,为此作者将**1**与硝酸银或者富氮碱反应,得到的系列含能离子盐热稳定性大大提高。

2010年, 庞思平课题组^[35]报道了1,1'-偶氮-1,2,3-三唑这一具有8个氮原子相连的含能化合物,氮含量高达68.3%。并从1-氨基-1,2,3-三唑出发,在乙酸为溶剂的体系中与二氯异氰尿酸钠(SDCI)一步反应得到目标产物**4**(Scheme 3)。**4**的爆速和爆压分别为7764 m·s⁻¹和25.2 GPa,热分解温度达到193 °C。该化合物的合成开启了多氮含能化合物新的里程碑,为设计、合成具有应用价值的多氮材料提供了新思路。经拉曼光谱测试,证明该化合物具有光致变色特性,通过进一步修饰,有可能合成出具有良好应用前景的光致变色材料。

1,3-二氨基-1,2,3-三唑的阳离子早在1989年由Tartakovsky等^[36]报道,他们首先以H₂NOPic为胺

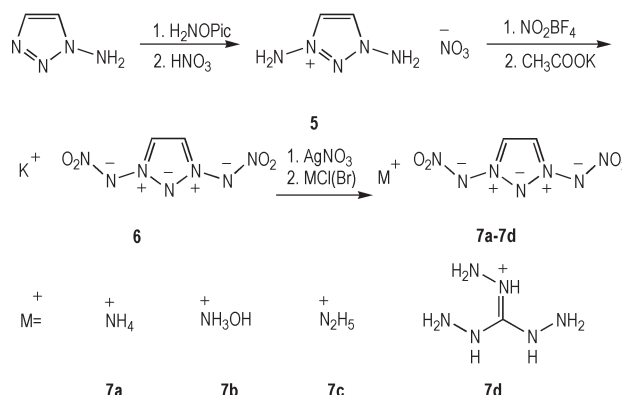


Scheme 2 Synthetic route of compounds 1-3d^[34]



Scheme 3 Synthetic route of compound 4^[35]

化试剂将1-氨基-1,2,3-三唑胺化,并与硝酸成盐得到1,3-二氨基-1,2,3-三唑的硝酸盐**5**(Scheme 4)。随后用四氟硼酸硝化并与醋酸钾反应得到1,3-二硝氨基-1,2,3-三唑的单钾盐**6**。2012年, Klapötke等^[37]在此基础上,通过离子交换的方式得到一系列富氮离子盐,并对其理化性能进行了详细的表征测试。对该化合物进行的NBO和Mulliken电荷分析以及价键理论计算,结果表明,1,3-二硝氨基-1,2,3-三唑阴离子的共振结构具有9个正负电荷交替的原子链,因此该结构的稳定性大大提高,热分解数据表明,该阴离子与一系列阳离子结合所得到的含能离子盐的分解温度在149~210 °C之间。由于该阴离子中含有7个氮原子链结构,使这些含能离子盐具有高生成焓。在这些含能离子盐中,铵盐**7a**和羟胺盐**7b**密度分别为1.83 g·cm⁻³和1.80 g·cm⁻³,

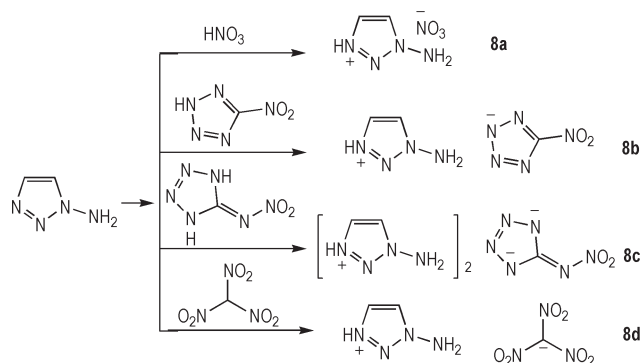


Scheme 4 Synthetic route of compounds 5-7d^[37]

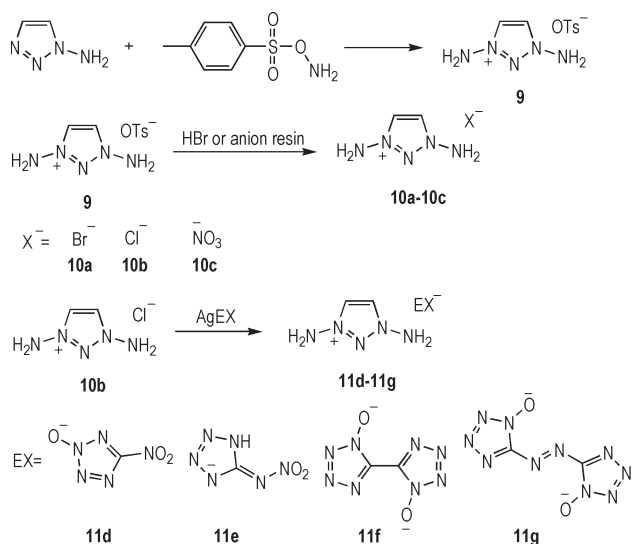
计算爆速分别达到 $9406 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $9426 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 计算爆压分别为 39.9 GPa 和 40.7 GPa 。然而此类化合物对机械刺激比较敏感, 可能会限制其在含能材料领域的实际应用。

同年, 庞思平课题组^[38]报道了以 1-氨基-1,2,3-三唑与几个酸性含能化合物中和得到的一系列含能离子盐(Scheme 5)。实测密度分布在 $1.69\sim 1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。结合计算得到的生成焓数据, 运用 Kamlet-Jacobs 方程^[39]对这些含能化合物的爆轰性能进行了评估, 结果表明: 这些含能离子盐的爆速为 $7239\sim 9082 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 $21.2\sim 37.3 \text{ GPa}$ 。其中化合物 **8d** 的性能最为突出, 爆速为 $9082 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 37.3 GPa , 对比黑索今(RDX)的 $8977 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 35.2 GPa ^[38], 具有显著优势。

2013年, Klapotke 等^[40]对 1-氨基-1,2,3-三唑的氨化进行了优化, 使用对甲苯磺酰羟胺(THA)为氨化试剂以 83% 的收率得到 1,3-二氨基-1,2,3-三唑的对甲苯磺酸盐 **9** (Scheme 6), 并通过离子交换的方法得到一系列以 1,3-二氨基-1,2,3-三唑为阳离子的含能



Scheme 5 Synthetic route of compounds **8a-8d**^[38]



Scheme 6 Synthetic route of compounds **9-11g**^[40]

离子盐。在这些盐中, **11f** 的密度为 $1.74 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 生成焓高达 $1755.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 计算爆速和爆压也分别达到了 $9013 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 33.6 GPa 。

本小节中合成的含能化合物皆以乙二醛、水合肼为原料, 经历中间体乙二醛双脒的环化构建得到 1-氨基-1,2,3-三唑。此构建方法直接简便, 原子经济性强, 而后在此基础上仅需进行简单衍生(硝化或氧化), 最终中和成盐得到目标含能化合物。从表 1 中可以看出, 大多基于 1-氨基-1,2,3-三唑的含能衍生物热稳定性良好, 多数分解温度在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上。部分化合物如 **7a**、**7b** 和 **8d** 的密度大于 $1.80 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 因此爆轰性能在此系列含能化合物中比较突出(例如: **7a** $v_D=9406 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=39.9 \text{ GPa}$; **7b** $v_D=9426 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=40.7 \text{ GPa}$; **8d** $v_D=9082 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=37.3 \text{ GPa}$)。此系列化合物大多对机械刺激比较敏感, 因此其在含能材料领域的实际应用可能会受限。

1.2 基于二氰基 1,2,3-三唑构建的含能化合物

早在 1921 年, Gryszkiewicz-Trochimowski 等^[41]以二氨基马来腈为原料, 通过一个原位重氮化的反应关环构建得到二氰基 1,2,3-三唑(Scheme 7)。该反应路线相当简练, 且对氰基进行后续衍生引入含能基团和其他杂环的方法路线众多, 多个课题组以二氰基 1,2,3-三唑为原料衍生得到一系列含能化合物, 并对这些含能化合物的理化性能进行了详细研究。

2010 年, Pagoria 等^[42]首次报道了 4,5-联-(1*H*-四唑-5-基)-2*H*-1,2,3-三唑水合物 **13**。2016 年 Klapotke 等^[42]在此基础上进行了一系列高氮含能离子盐的衍生化(Scheme 8), 并对该系列化合物的含能特性进行了细致研究。数据显示, 该系列化合物具有相当高的热稳定性, 除羟胺盐 **14b** 外, 其它化合物的分解温度分布在 $264\sim 301 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间。其中 2-氨基胍盐 **14d** 综合性能最出色, 爆速和爆压分别达到了 $9022 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 26.3 GPa , 撞击感度和摩擦感度分别大于 40 J 和 360 N 。

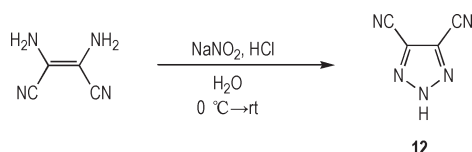
Klapotke 等^[42]进一步将二氰基 1,2,3-三唑与羟胺水溶液反应, 使氰基转化为氨基脒得到化合物 **15** (Scheme 9), 原位重氮化并氯代得到化合物 **16**, 与叠氮化钠在酸性条件下关环引入羟基四唑得到化合物 **18**。相对于化合物 **13** 及其相应含能离子盐, 羟基的引入使 **18** 及其相应含能离子盐的热稳定性有所下降, 爆轰性能与 **14a-14d** 系列相当。作者对 **14** 和 **19** 2 个系列中密度大于 $1.6 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 的盐用于发射药配方中进行计算, 结果表明, **19** 系列含能离子盐具有更好的燃烧性能, 但 N_2/CO 比低于 **14** 系列。

表1 部分基于1-氨基-1,2,3-三唑衍生含能化合物的性能参数

Table 1 Physical properties and thermochemical values of selected 1-amino-1,2,3-triazole based energetic compounds

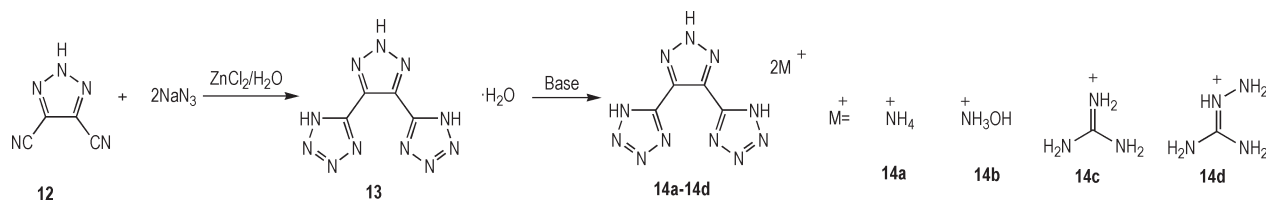
compd.	$\rho^1 / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_m^2 / ^\circ\text{C}$	$T_d^3 / ^\circ\text{C}$	$\Delta H_f^4 / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	p^5 / GPa	$v_D^6 / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	IS ⁷ / J	FS ⁸ / N	OB ⁹ / %
1 ^[34]	1.80	—	105	367.0	33.0	8743	—	—	—
4 ^[35]	1.62	—	194	962.3	25.2	7764	—	—	—
6 ^[36]	1.92	—	210	256.1	36.7	8823	1	20	-10.6
7a ^[36]	1.83	—	184	468.0	39.9	9406	1	20	-23.3
7b ^[36]	1.80	—	149	531.3	40.7	9426	1	20	-14.4
7c ^[36]	1.75	—	210	621.6	37.6	9337	5	6	-25.3
7d ^[36]	1.68	—	185	761.9	32.6	8954	>5	20	-40.9
8a ^[38]	1.75	99	178	119.3	30.5	8366	21.5	—	-16
8b ^[38]	1.69	99	201	577	27.0	7948	3.1	—	-28
8c ^[38]	1.72	112.2	163	1043	28.9	8187	5.7	—	-43
8d ^[38]	1.86	132.6	152	232	37.3	9082	—	—	3.4
10c ^[40]	1.65	45	185	242.9	29.6	8588	6	180	-39.5
11d ^[40]	1.71	50	155	681.8	32.1	8784	3	42	-41.7
11e ^[40]	1.71	210	220	1550.9	31.9	8860	2	14	-69.5
11f ^[40]	1.74	165	185	1755.8	33.6	9013	1	18	-64.6
11g ^[40]	1.71	—	154	766.7	31.5	8800	3	42	-52.6

Note: 1) Calculated density from X-ray measurement or measured by gas pycnometer at 25 °C. 2) Melting point. 3) Thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, 5 °C·min⁻¹). 4) Calculated molar enthalpy of formation of compound. 5) Detonation pressure. 6) Detonation velocity. 7) Impact sensitivity. 8) Friction sensitivity. 9) Oxygen balance (OB) is an index of the deficiency or excess of oxygen in a compound required to convert all C into CO₂ and all H into H₂O, for the compound with the molecular formula of C_aH_bN_cO_d, OB(%)=1600[(d-2a-b/2)/M_w].

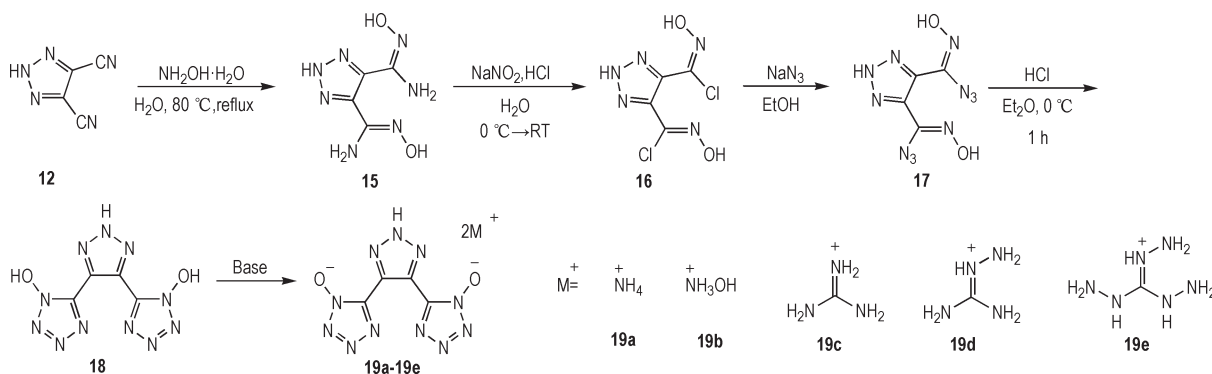


Scheme 7 Synthetic route of compound **12**^[41]

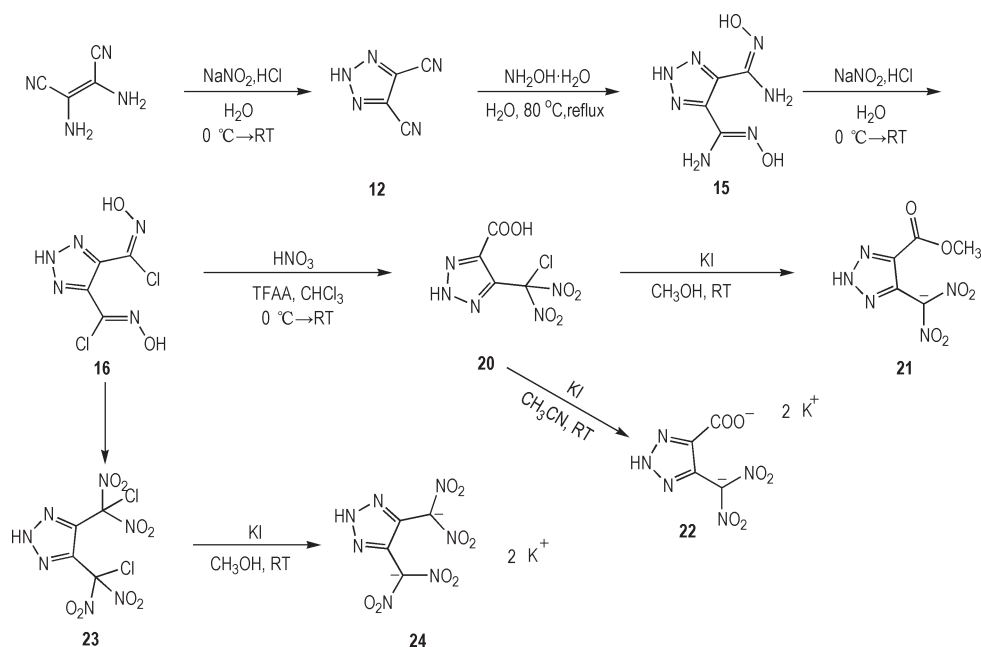
2018年, Fan等^[43]成功将偕二硝基引入到1,2,3-三唑环上, 制得钾盐**24**(Scheme 10), 并通过X-射线单晶衍射证明其结构。该钾盐以钾离子为中心, 有机阴离子为配体形成了三维网状结构。值得注意的是, **24**在室温下的晶体密度达到了2.04 g·cm⁻³, 计算爆速达到



Scheme 8 Synthetic route of compounds **13-14d**^[42]



Scheme 9 Synthetic route of compounds **15-19e**^[42]



Scheme 10 Synthetic route of compounds **20–24**^[43]

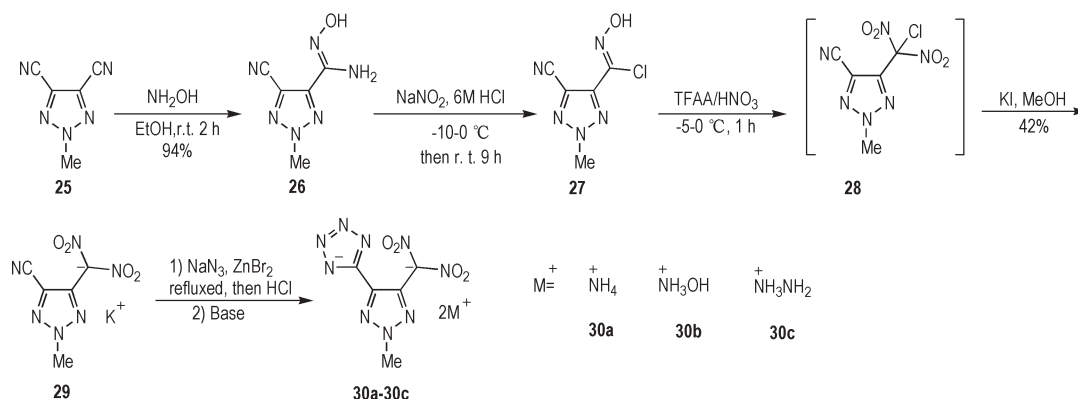
8715 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 远优于 $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ ($v_D=5877 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 以及市售无铅起爆药二硝基重氮酚 (DDNP, $v_D=7651 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$), 与黑索今 (RDX, $v_D=8748 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 相当^[43]。

Shreeve 课题组^[44]在 2019 年报道了三唑联四唑骨架的含能化合物, 并将偕二硝基引入其中。从 2-甲基-4,5-二氰基-1,2,3-三唑出发 (Scheme 11), 选择性地将其 1 个氰基通过几步反应转化为偕二硝基, 而剩余 1 个氰基则与 NaN_3 关环, 成功引入四唑环, 并进一步成功制备钾盐以及一系列富氮含能离子盐。羟胺盐 **30b** 的计算爆轰性能最优, 爆速和爆压分别为 $8811 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 30.9 GPa , 接近主炸药黑索金的水平。富氮离子盐 **30a~30c** 均展示出较低的撞击感度 ($>15 \text{ J}$) 和摩擦感度 ($>360 \text{ N}$)。

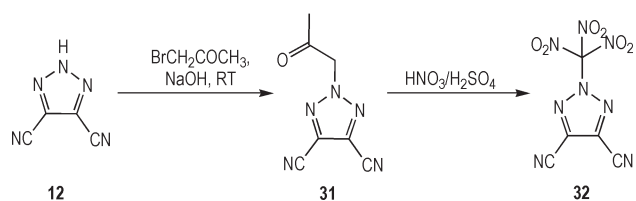
2019 年 Ying 等^[45]在碱性条件下向二氰基三唑上引入丙酮基, 而后将其硝化得到三硝基甲基取代的二氰基 1,2,3-三唑 **32** (Scheme 12)。该化合物表现出

较高的感度, 热稳定性较差, 爆速和爆压分别为 $8619 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 30.8 GPa 。

本小节所有含能化合物均通过对二氰基 1,2,3-三唑上的两个氰基衍生构建得到, 且针对氰基的衍生主要集中在以下 2 个方向, 一种是通过与叠氮反应构建四唑环, 另一种是衍生为多硝基甲基。当氰基与叠氮反应构建得到四唑环时, 由于四唑环自身的稳定性以及共轭体系的增加, 使得合成的含能化合物稳定性大幅度提升。例如表 2 中含能化合物 **13~14d** 以及 **18~19e** 热分解温度大多在 $200 \text{ }^\circ\text{C}$ 以上, 化合物 **14a** 的热稳定性最好, 分解温度高达 $301 \text{ }^\circ\text{C}$ 。化合物 **13~14d** 以及 **18~19e** 的感度数据也比较突出, 属于对机械刺激不敏感的含能材料。当氰基衍生为多硝基甲基后, 含能化合物的热稳定性以及对机械刺激的耐受程度明显下降。例如化合物 **24** 的热分解温度仅为 $132 \text{ }^\circ\text{C}$, 撞击和摩擦感度数据分别为 1 J 和 60 N 。对



Scheme 11 Synthetic route of compounds **25–30c**^[44]

Scheme 12 Synthetic route of compounds 31-32^[45]

于化合物 29~32c, 由于环上的 2 个氰基一个衍生为多硝基甲基, 另一个衍生为四唑环, 其稳定性介于化合物 13~14d (或 18~19e) 和化合物 24 之间。该系列含能化合物中 14d 的爆速最高达到了 $9022 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 化合物 30b 的爆压最高达到了 30.9 GPa, 其余化合物爆速大多分布在 $8000\sim 9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 而爆压多数都低于 30 GPa。

表 2 基于二氨基马来腈关环构建的 1,2,3-三唑类含能化合物的性能参数

Table 2 Physical properties and thermochemical values of selected 1,2,3-triazole energetic compounds based on diaminomaleonitrile ring-closure reaction

compd.	$\rho^1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$T_m^{2) / ^\circ\text{C}}$	$T_d^{3) / ^\circ\text{C}}$	$\Delta H_f^{4) / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}}$	p^5 / GPa	$v_D^{6) / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}}$	IS ⁷⁾ / J	FS ⁸⁾ / N	OB ⁹⁾ / %
13 ^[42]	1.69	—	277	801	24.8	8360	2	240	-74.1
14a ^[42]	1.62	—	301	591	23.7	8587	>40	>360	-83.6
14b ^[42]	1.64	—	160	745	27.3	8798	>40	>360	-61.9
14c ^[42]	1.52	—	289	615	18.4	7785	>40	>360	-91.6
14d ^[42]	1.66	—	264	846	26.3	9022	>40	>360	-88.3
18 ^[42]	1.67	—	246	823	26.0	8277	1	240	-50.6
19a ^[42]	1.69	—	241	682	28.8	8991	10	>360	-61.9
19b ^[42]	1.63	—	182	722	27.0	8561	7	>360	-44.9
19c ^[42]	1.56	—	244	331	18.6	7659	>40	>360	-74.3
19d ^[42]	1.63	—	215	928	26.6	8836	>40	>360	-72.7
19e ^[42]	1.60	—	212	1128	26.7	8726	10	>360	-63.3
24 ^[43]	2.04	—	131	-135	28.3	8715	1	60	—
29 ^[44]	1.79	—	194	201.1	19.6	7001	3	—	—
30a ^[44]	1.63	—	153	402.8	24.4	8178	19	—	—
30b ^[44]	1.73	—	181	509.9	30.9	8811	—	—	—
30c ^[44]	1.65	—	210	724.0	27.7	8640	—	—	—
32 ^[45]	1.73	83	142	564	30.8	8619	1.3	32	-23.9

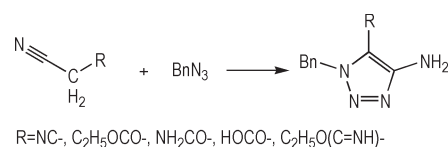
Note: 1) Calculated density from X-ray measurement or measured by gas pycnometer at 25 °C. 2) Melting point. 3) Thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 4) Calculated molar enthalpy of formation of compound. 5) Detonation pressure. 6) Detonation velocity. 7) Impact sensitivity. 8) Friction sensitivity. 9) Oxygen balance (OB) is an index of the deficiency or excess of oxygen in a compound required to convert all C into CO_2 and all H into H_2O , for the compound with the molecular formula of $\text{C}_a\text{H}_b\text{N}_c\text{O}_d$, $\text{OB}(\%) = 1600[(d - 2a - b/2)/M_w]$.

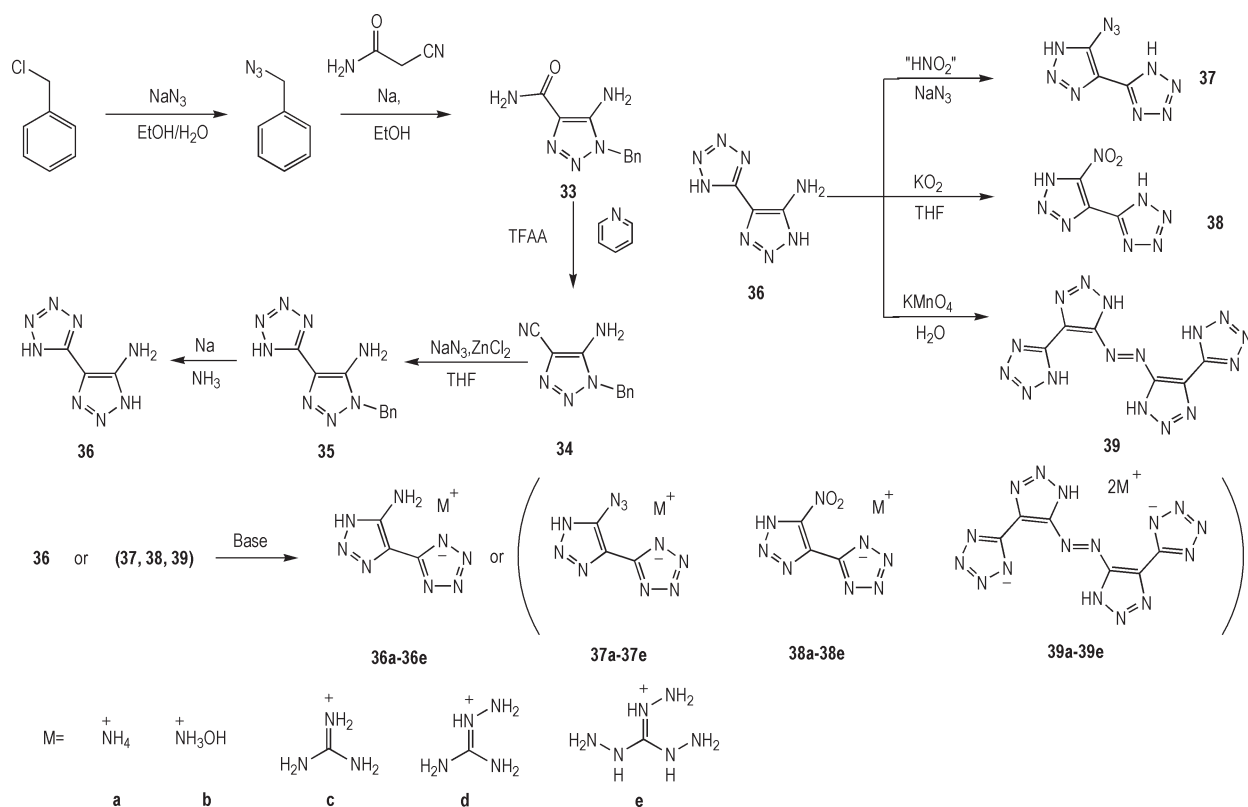
1.3 叠氮参与环合反应制备 1,2,3-三唑类含能化合物

早在 1956 年, Hoover 等^[46]通过苄基叠氮与 α 位取代的乙腈等结构关环得到 1,2,3-三唑, 而苄基可在 Na/NH_3 条件下还原脱除, 得到在含能材料领域有应用价值的含有 1,2,3-三唑结构的关键前体 (Scheme 13)。通过该反应构建 1,2,3-三唑骨架的效率较高, 但后续为了提升化合物的能量特性, 往往需要对三唑环上的苄基保护基进行还原脱除, 导致整个反应路线的繁琐程度有所增加。

Klapötke 等^[47-48]在此基础上引入四唑, 得到一系列高氮化合物 (Scheme 14)。由于 1,2,3-三唑能量水平相较于 1,2,4-三唑更高, 该系列高氮化合物的稳定性比它的同分异构体 5-(5-氨基-1H-1,2,4-三

唑-3-基)四唑及其衍生物差, 撞击感度均 $\leq 10 \text{ J}$, 偶氮桥联化合物 39 尽管含有 1 个结晶水, 仍然十分敏感, 撞击感度为 2 J。由于该系列化合物密度较低, 计算爆轰性能比 RDX 差。化合物 36 的爆速最高为 $8397 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 硝基衍生物 38 爆压最高为 26.3 GPa。由于四唑环上的 NH 有一定的酸性, Klapötke 等^[48]在 2016 年通过与系列富氮碱反应得到一系列含能离子盐。相较于其母体分子, 这些含能离子盐的感度大大降低, 但热稳定性变

Scheme 13 Synthetic route of 1,2,3-triazole energetic compounds prepared through azide involved cyclization reactions^[46]

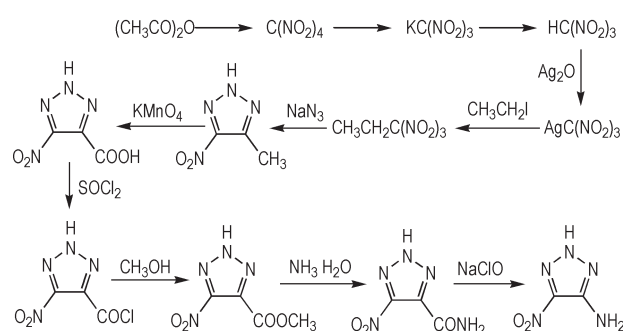


Scheme 14 Synthetic route of compounds 33–39e^[47–48]

化不大。计算爆轰性能相较于非离子盐的母体化合物有显著提升,其中胍盐 36c、氨基胍盐 36d、三氨基胍盐 36e 以及二氨基胍盐 39d 的热稳定性和爆轰性能与 RDX 相当,机械感度大大提高。将这 4 种盐用于发射药中替代 5,5'-偶氮四唑 (TAGzT),并用软件 EXPLO5 v. 6.02 预测性能,结果表明,这 4 种盐添加至发射药配方中未能明显提升发射药的性能,且使得燃温提升,但仍在要求范围内。

1992 年, Baryshnikov 等^[49]以 1,1,1-三硝基丙烷为原料与 NaN_3 关环制备 4-氨基-5-硝基-2*H*-1,2,3-三唑 (Scheme 15),然而由于合成步骤冗长(1,1,1-三硝基丙烷需要通过醋酸酐连续五步反应制备,关环构建 1,2,3-三唑后仍需五步反应将硝基转化为氨基)不利于进一步研究。2013 年, Shreeve 课题组^[22]在此基础上,将 4 位的氨基转化为硝基、硝氨基和叠氮基等爆炸基团,并在 1,2,3-三唑环的 2 位引入甲基或者氨基来调节整个结构的性能 (Scheme 16)。

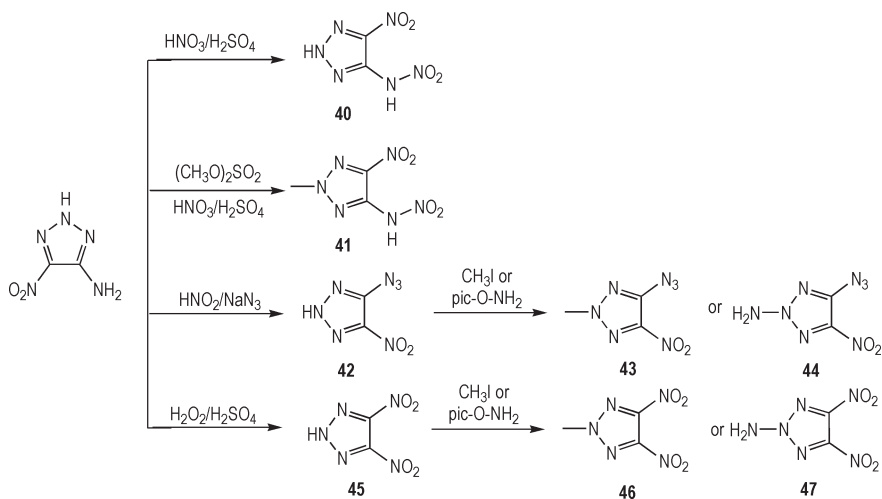
1,2,3-三唑环上 2 位氨基衍生物比甲基衍生物表现出更高的爆轰性能,对撞击更敏感。尽管 42 及其衍生物 43 和 44 爆轰性能出色,但高撞击感度阻碍了其实际应用。40 和 47 的爆轰性能较接近 (40: $p=36.9$ GPa; $v_D=8876$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 47: $p=36.2$ GPa; $v_D=8843$ $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$),



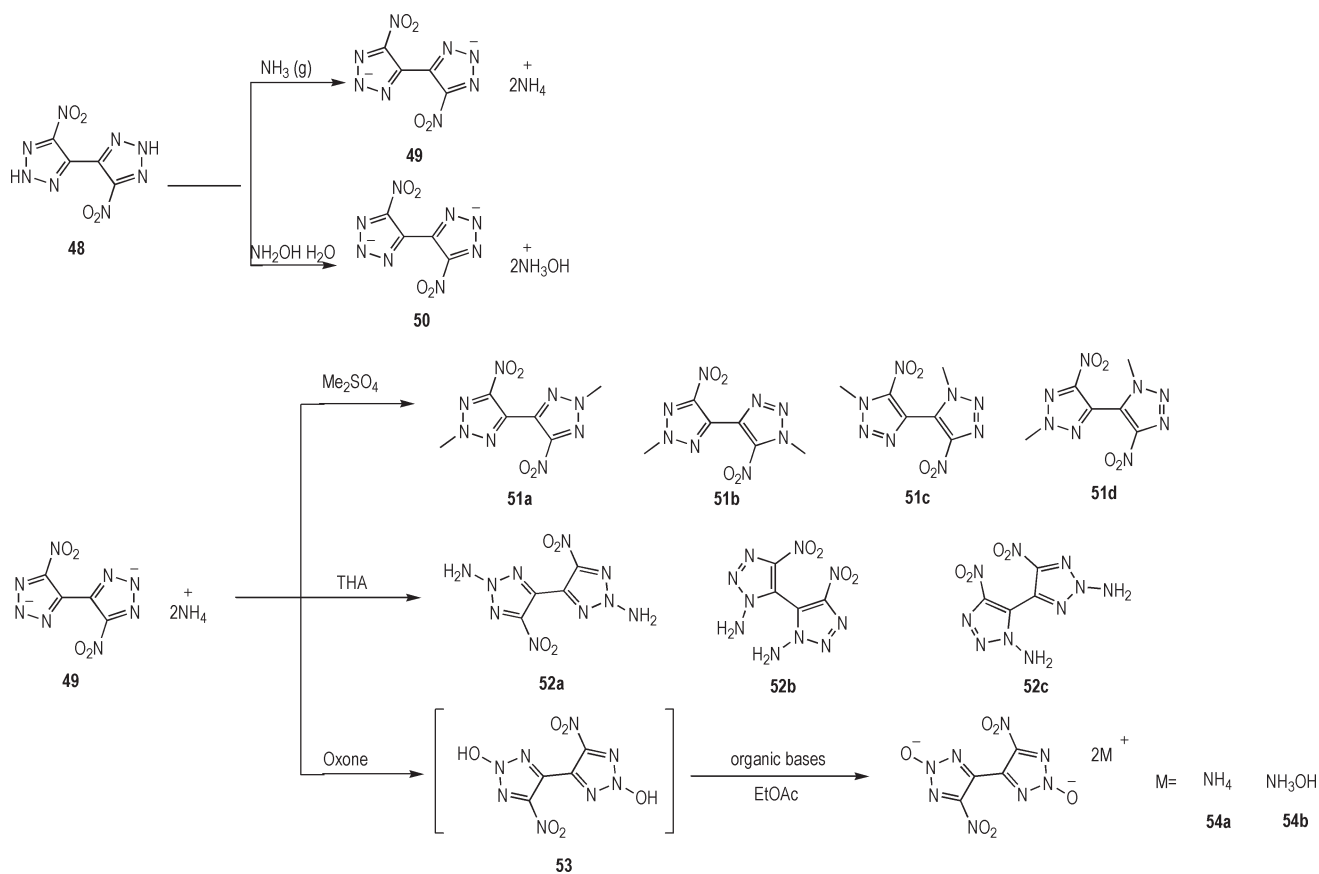
Scheme 15 Synthetic route of compound 4-amine-5-nitro-2*H*-1,2,3-triazol^[22]

与 RDX 爆轰性能基本相当。47 具有良好的热稳定性 (起始分解温度 190 °C),对撞击较不敏感 (24 J),是该研究工作中合成的最有前途的高性能含能材料^[22]。

He 等^[50]在 Baryshnikov 等工作的基础上,于 2015 年合成了 4,4'-双(5-硝基-1,2,3-2*H*-三唑) (48) 及其一系列衍生物。通过 X-射线单晶衍射分析证实了 50、51d 和 52b 的结构 (Scheme 17),分离出甲基和胺基衍生化反应的异构体并比较了它们的特性,发现衍生自 49 的所有富氮化合物均显示出较高的热稳定性以及较高的密度和生成焓,引入 N—NH₂ 和 N—O 基团是提高母体铵盐密度和爆轰性能的有效方法。在化合物 49 的 N3 位置带有取代基的化合物比在其他位置带有



Scheme 16 Synthetic route of compounds 40-47^[22]

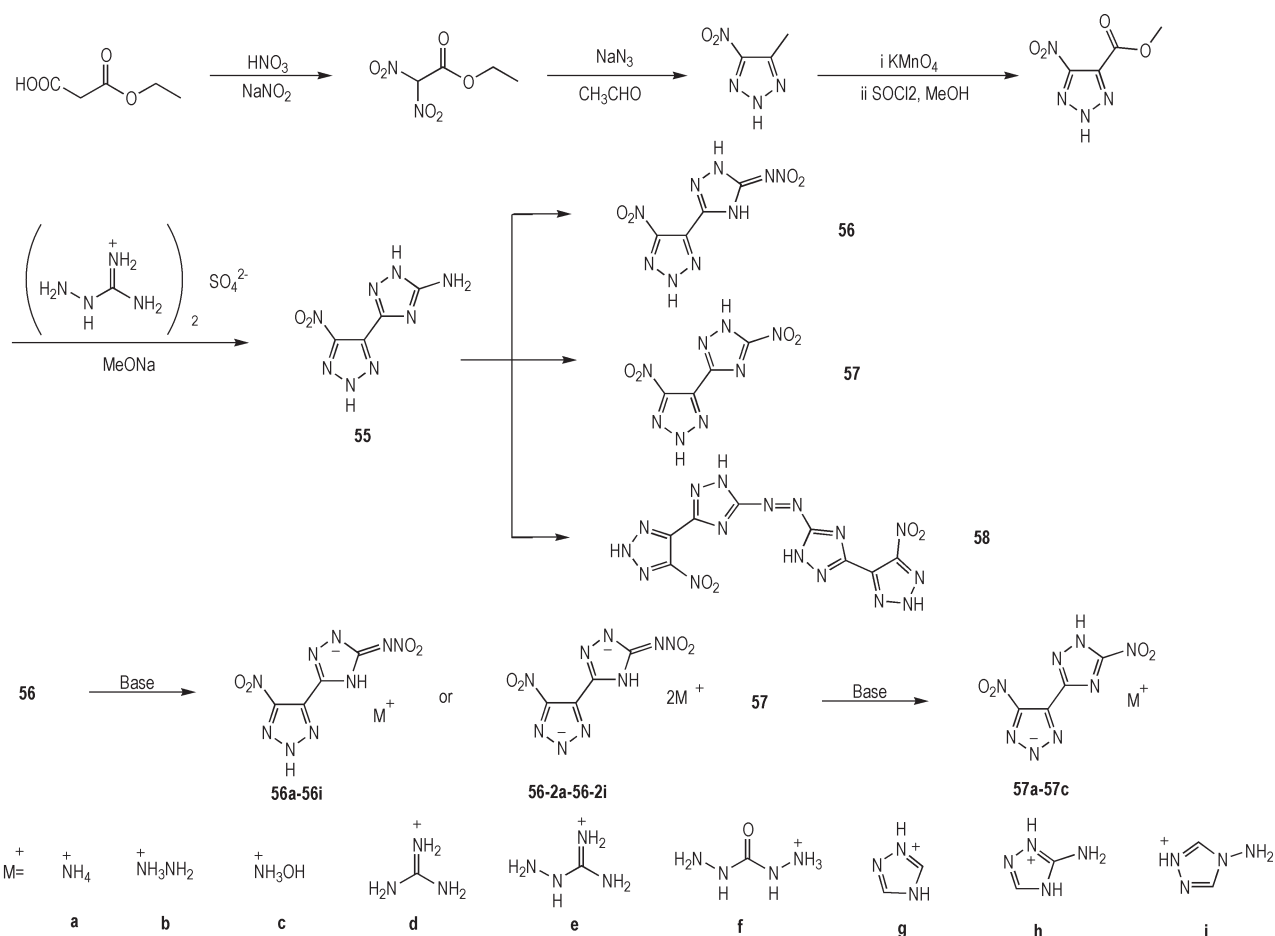


Scheme 17 Synthetic route of compounds 49-54b^[50]

相同取代基的异构体具有更好的爆轰特性。化合物 49 系列衍生物 51a~53 的爆轰性能优于 5,5'-二硝基-4,4'-联(1,2,4-三唑)系列中相应的化合物。在报道的碳硝化双(唑)化合物中,49 的衍生物具有最佳的爆轰性能。计算得到 50、52a~52c、54a 和 54b 的爆轰性能与 RDX 相当,有希望替代 RDX 做为主炸药使用。

2018 年杨红伟等^[51-52]通过 4-硝基-2H-1,2,3-三唑-5-羧酸甲酯与氨基胍硫酸盐的缩合环化,得到了

4-硝基-5-(5-氨基-1,2,4-三唑-3-基)-2H-1,2,3-三唑(55)(Scheme 18),随后通过氨基的各种官能团转变成成功引入硝氨基、硝基以及偶氮等爆炸基团。同时,以 1,2,4-三唑和 1,2,3-三唑联环前体为母体衍生得到 21 种高能富氮离子盐。对这些含能化合物进行了详细的表征和测试,通过实验和理论计算评估了这些含能化合物的爆轰性能,通过单晶 X-射线衍射分析证实化合物 56、57、56d 和 56~2d 的结构。这些含能化合物的密度为



Scheme 18 Synthetic route of compounds 55–57c^[51–52]

1.69~1.88 g·cm⁻³,分解温度为163~263 ℃。由于含有丰富的C—N和N—N键,因此理论计算生成焓相对较高,为225.8~1206.9 kJ·mol⁻¹(0.66~3.11 kJ·g⁻¹)。更重要的是,所有高能盐都具有较低的机械感度,撞击感度均≥28 J,摩擦感度均≥300 N。最有希望获得实际应用的化合物是二胍盐**56-2b**,它的密度达到了1.82 g·cm⁻³,对机械刺激较不敏感(IS=28 J,FS=300 N),爆轰性能良好($p=34.5$ GPa, $v_D=9341$ m·s⁻¹)。叠氮化铅可容易地起爆盐**56-2b**和**56-2c**。化合物**56-2b**具有最佳综合性能,可与HMX相媲美(表3)。

通过叠氮参与环合制备1,2,3-三唑骨架结构是本小节含能化合物的合成特点。但不论以1,1,1-三硝基丙烷还是苄基叠氮为原料合成目标含能化合物所需反应步骤均比较繁琐。综上所述,本小节中涉及的含能化合物可分为单环结构和联环结构两大类进行讨论。从表3中可以看出,相较联环结构,单环结构含能化合物的热稳定性较差,例如在化合物**40~47**中,除化合物**47**热分解温度达到190 ℃,其余分解温度均未超过150 ℃,而联环结构含能化合物的热分解温度大多

超过150 ℃。在单环含能化合物中,化合物**40**和**47**的爆轰性能最优,且两者的爆轰性能参数比较接近,爆速均超过了8800 m·s⁻¹而爆压均大于36.0 GPa,其余单环化合物能量水平并不突出,在此不做赘述。本小节所述联环含能化合物可分为以下三种类型,第一类为1,2,3-三唑与四唑联环结构,第二类为1,2,3-三唑与1,2,3-三唑的联环结构,还有一类是1,2,3-三唑与1,2,4-三唑联环结构。由表3可知,后两者的密度数据要明显优于前者,但就爆轰性能来看三者之间的差别并不明显。在这些联环结构中,化合物**36b**、**36e**、**54b**和**56-2b**能量水平表现突出,同时兼具不错的稳定性,这些化合物的爆速分布在9171 m·s⁻¹和9571 m·s⁻¹之间,爆压分布在30.0 GPa和39.1 GPa的范围内。所有化合物的热分解温度均大于150 ℃,分布在171~215 ℃之间。除了化合物**54b**文献中并未提供感度数据,剩余化合物的撞击感度均大于等于25 J,摩擦感度大于等于300 N,基本可以满足实际应用需求。

表3 典型的叠氮参与环合制备的1,2,3-三唑类含能化合物的性能参数

Table 3 Physical properties and thermochemical values of typical 1,2,3-triazole based energetic compounds prepared through azide involved cyclization reactions

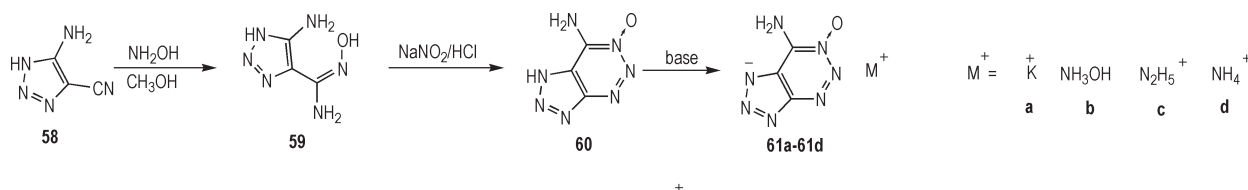
compd.	$\rho^{1)}/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$T_m^{2)}/^\circ\text{C}$	$T_d^{3)}/^\circ\text{C}$	$\Delta H_f^{4)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$p^{5)}/\text{GPa}$	$v_D^{6)}/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$IS^{7)}/\text{J}$	$FS^{8)}/\text{N}$	$OB^{9)}/\%$
36 ^[47]	1.66	–	241	460	23.7	8397	10	>360	–84.1
37 ^[47]	1.56	–	152	846	22.0	7963	3	10	–60.0
38 ^[47]	1.69	180	188	516	26.3	8251	4	108	–43.9
36b ^[48]	1.70	–	181	773	30.7	9350	25	>360	–73.4
36c ^[48]	1.63	188	249	554	24.1	8706	>40	>360	–94.7
36d ^[48]	1.63	211	232	350	25.5	8926	>40	>360	–91.9
36e ^[48]	1.66	203	215	540	30.0	9571	25	>360	–87.4
37a ^[48]	1.63	–	132	859	27.7	8903	20	360	–69.7
38a ^[48]	1.62	–	207	463	24.1	8200	>9	>360	–52.2
38b ^[48]	1.67	142	168	514	27.9	8513	2	>360	–40.9
38c ^[48]	1.67	–	220	426	24.4	8340	>20	>360	–52.4
38d ^[48]	1.67	198	214	532	26.1	8597	10	>360	–62.4
38e ^[48]	1.65	150	174	748	28.0	8918	8	>360	–61.4
39d ^[48]	1.63	–	192	1340	25.3	8740	12.5	>360	–85.6
40 ^[22]	1.87	–	130	226.6	36.9	8876	3.5	–	–
41 ^[22]	1.74	–	122	196.1	30.0	8350	25	–	–
42 ^[22]	1.77	–	149	523.0	32.9	8669	4	–	–
43 ^[22]	1.65	124	–	493.9	26.3	8096	8	–	–
44 ^[22]	1.75	132	141	594.6	33.0	8756	3	–	–
46 ^[22]	1.70	79	–	174.0	28.5	8126	35	–	–
47 ^[22]	1.87	94	190	274.6	36.2	8843	24	–	–
49 ^[50]	1.71	–	241	284.8	26.5	8336	40	–	–
50 ^[50]	1.80	–	166	404.4	34.4	8954	16	–	–
51b ^[50]	1.62	165	227	373.3	21.3	7563	>40	–	–
51c ^[50]	1.63	165	237	390.5	21.9	7626	>40	–	–
51d ^[50]	1.63	160	275	403.1	22.0	7642	>40	–	–
52a ^[50]	1.85	–	235	576.3	33.9	8884	10	–	–
52b ^[50]	1.85	–	198	581.1	34.5	8930	9	–	–
52c ^[50]	1.84	–	191	578.9	34.0	8887	9	–	–
54a ^[50]	1.81	–	251	152.2	32.1	8744	>40	–	–
54b ^[50]	1.88	–	172	271.9	39.1	9171	–	–	–
56 ^[51]	1.88	156	168	59.3	36.2	9067	16	180	–36.5
57 ^[51]	1.86	–	211	55.6	35.2	8961	24	360	–35.4
58 ^[51]	1.80	90	210	1206.9	29.0	8458	28	360	–57.7
56b ^[51]	1.81	–	207	562.7	32.8	8960	36	360	–43.9
56c ^[51]	1.84	–	193	447.2	34.3	8939	32	360	–35.0
56-2b ^[51]	1.82	–	190	598.4	34.5	9341	28	300	–49.8
56-2c ^[51]	1.84	133	182	362.8	35.4	9125	32	360	–33.9
57-2c ^[51]	1.84	149	217	506.0	33.6	8966	33.6	360	–43.4
57-2c ^[51]	1.73	–	219	385.8	33.9	8823	33.9	320	–34.0

Note: 1) Calculated density from X-ray measurement or measured by gas pycnometer at 25 °C. 2) Melting point. 3) Thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, 5 °C·min⁻¹). 4) Calculated molar enthalpy of formation of compound. 5) Detonation pressure. 6) Detonation velocity. 7) Impact sensitivity. 8) Friction sensitivity. 9) Oxygen balance (OB) is an index of the deficiency or excess of oxygen in a compound required to convert all C into CO₂ and all H into H₂O, for the compound with the molecular formula of C_aH_bN_cO_d, $OB(\%)=1600[(d-2a-b/2)/M_w]$.

1.4 1,2,3-三唑参与构建的稠环类含能化合物

近年来稠环类含能材料发展迅速,被认为是替代传统高能材料的有力竞争者。因其共平面多环结构,稠环类含能材料被认为能贮存更多的化学势能中,可有效提升爆轰性能;同时由于共轭大 π 键的存在,提升了整个分子的稳定性,有力地提高含能材料的安全性,大大降低含能材料在合成,运输和贮存过程中的风险。

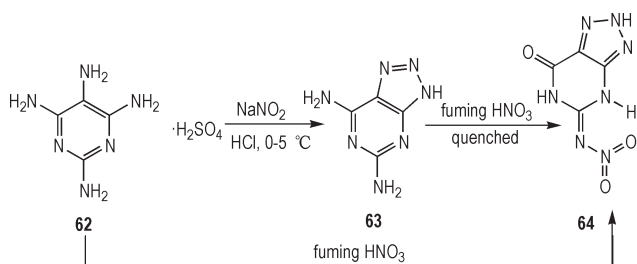
1,2,3-三唑环参与构建的稠环类含能材料近几年也有一些报道。2020年高海翔等^[53]对2012~2019年间的稠环类含能材料进行了详细的总结,其中关于1,2,3-三唑环参与构建稠环类含能材料的综述相当的全面且条理,在此不做重复叙述。下面仅将2019年至今报道的1,2,3-三唑环参与构建的稠环类含能材料进



Scheme 19 Synthetic route of compounds 59–61d^[54]

2020年杨红伟等^[55]采用两步重氮化-硝化法或一步直接硝化反应合成了一种以三唑并嘧啶稠环结构为主体的新型含能化合物 64 (Scheme 20),详细地研究了中间体 63 和化合物 64 的物化性质以及含能材料特性。中间体 63 的分解温度高达 365 °C,远高于 TNT 的 295 °C。对化合物 64 的晶体进行 X-射线衍射分析表明,在化合物 64 的晶体中分子呈锯齿状堆积,在 100 K 时晶体密度达到了 1.97 g·cm⁻³。化合物 64 显示出良好的安全性能,热分解温度高达 242 °C,撞击感和摩擦感度分别为 36 J 和 348 N,同时化合物 64 的爆轰性能 ($v_D=8845$ m·s⁻¹, $p=32.54$ GPa) 与 RDX ($v_D=8795$ m·s⁻¹, $p=34.9$ GPa) 相当,这意味着化合物 64 作为高能钝感材料 (HEIM) 有潜在的应用价值。

2021年尹平等^[56]以 5-氨基-4-硝基-1,2,3-三唑为



Scheme 20 Synthetic route of compounds 63–64^[55]

行简要的补充。

2019年汤永兴等^[54]以 4-氰基-5-氨基-1*H*-1,2,3-三唑为原料,先通过与羟胺反应将氰基转化为氨基肟得到化合物 59,而后将其重氮化关环得到稠环化合物 7-氨基-1*H*-[1,2,3]三唑[4,5-*d*][1,2,3]三唑 6-氧化物 (60) (Scheme 19)。化合物 60 的室温实测密度达到了 1.82 g·cm⁻³,爆速和爆压分别为 8792 m·s⁻¹ 和 30.3 GPa,同时展示出良好的热稳定性与机械感度,其分解温度达到了 194 °C,撞击感和摩擦感度分别为 30 J 和 360 N。此外,化合物 60 展示出了独特的荧光特性,其简洁的合成方法值得荧光材料领域的工作者借鉴。化合物 60 与一系列碱反应后得到相应的含能离子盐,胍盐 61c 的爆轰性能最出色,爆速和爆压分别为 9385 m·s⁻¹ 和 33.6 GPa。

原料,利用经典有机人名反应 Dimroth 重排,构建得到了一系列以三唑并三嗪稠环结构为主体的含能化合物 (Scheme 21)。研究表明新制备的稠环含能化合物 69 表现出作为绿色起爆药的巨大潜在应用价值,其实测密度达到了 1.83 g·cm⁻³,爆速和爆压分别为 8912 m·s⁻¹ 和 32.27 GPa,其撞击感度仅有 2 J。这项作为经典有机人名反应 Dimroth 重排在高能量密度材料的含能骨架结构设计领域找到新的应用价值。

本小节主要综述了 2019 年至今的几个 1,2,3-三唑环参与构建的稠环类含能化合物的合成方法以及相应含能特性的研究。上述稠环含能化合物均为五元环并六元环的稠合结构,反应底物通过亚硝酸钠/强酸的混配体系一步氧化就可以关环得到目标产物的骨架结构。综合来看,本小节所述 3 个系列稠环化合物的稳定性良好,除化合物 61b 外,其余化合物的热分解温度均大于 150 °C,其中化合物 63 的热分解温度高达 365 °C,有作为耐热炸药的潜在应用价值。就机械感度数据而言,除化合物 69 较为敏感外 (IS=2 J, FS=10 N),其余化合物的撞击感度均大于等于 20 J,摩擦感度均大于等于 348 N,均属于对机械刺激不敏感的含能化合物。从表 4 中可以看出,化合物 61c 爆轰性能最佳,爆速和爆压分别达到了 9385 m·s⁻¹ 和 33.6 GPa,其余

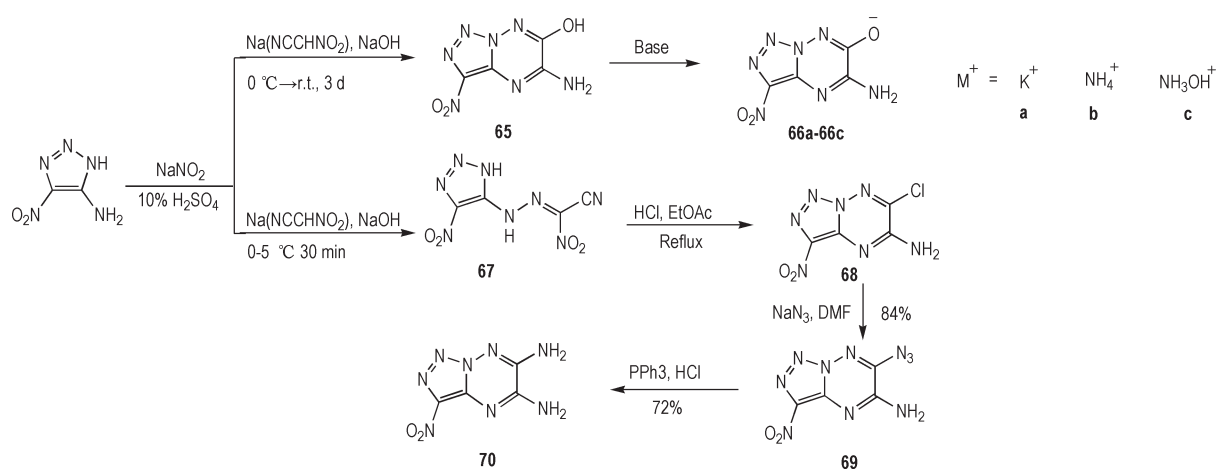
Scheme 21 Synthetic route of compounds 65–70^[56]

表4 部分1,2,3-三唑参与构建的稠环类含能化合物的性能参数

Table 4 Physical properties and thermochemical values of selected fused cyclic energetic compounds constructed with 1,2,3-triazole

compd.	ρ ¹⁾ / g·cm ⁻³	T_m ²⁾ / °C	T_d ³⁾ / °C	ΔH_f ⁴⁾ / kJ·mol ⁻¹	p ⁵⁾ / GPa	v_D ⁶⁾ / m·s ⁻¹	IS ⁷⁾ / J	FS ⁸⁾ / N	OB ⁹⁾ / %
60 ^[54]	1.815	–	194	537.4	30.3	8792	30	360	–
61b ^[54]	1.772	–	137	282.7	28.0	8607	20	>360	–
61c ^[54]	1.800	–	160	625.0	33.6	9385	25	>360	–
63 ^[55]	1.67	–	365	361	18.2	7426	>40	>360	–
64 ^[55]	1.94	–	242	223	32.5	8845	36	348	–
66c ^[56]	1.74	–	202	255.5	27.7	8442	20	360	–
69 ^[56]	1.83	–	166	782.0	32.3	8912	2	10	–
70 ^[56]	1.81	–	256	415.8	28.4	8623	30	360	–

Note: 1) Calculated density from X-ray measurement or measured by gas pycnometer at 25 °C. 2) Melting point. 3) Thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, 5 °C·min⁻¹). 4) Calculated molar enthalpy of formation of compound. 5) Detonation pressure. 6) Detonation velocity. 7) Impact sensitivity. 8) Friction sensitivity. 9) Oxygen balance (OB) is an index of the deficiency or excess of oxygen in a compound required to convert all C into CO₂ and all H into H₂O, for the compound with the molecular formula of C_aH_bN_cO_d, OB(%)=1600[(d-2a-b/2)/M_w].

化合物的爆速分布在7426~8912 m·s⁻¹之间,爆压分布在18.2~32.5 GPa之间。

2 结论与展望

系统地综述了1,2,3-三唑类含能材料的4类构建方法,包括:1)基于1-氨基-1,2,3-三唑构建的含能化合物的构建;2)基于二氰基1,2,3-三唑构建的含能化合物的构建;3)叠氮参与环合反应制备1,2,3-三唑类含能化合物的构建;4)1,2,3-三唑参与构建的稠环类含能化合物的构建。同时对相应含能化合物的合成方法与性能研究进行了深入的讨论。文献中报道的含能化合物由于其含有能量较高的1,2,3-三唑骨架,大多数具有良好的爆轰性能,如化合物7a、7b、36e的爆速均超过9400 m·s⁻¹,与CL-20相当。这些含能化合物的稳定性与其结构有着较为明显的联系,从它们的性

能参数表中可以看出,联环、三环以及稠环类结构的热稳定性以及在机械刺激下的稳定性整体要好于单环类含能化合物。其中具有代表性的单环化合物24、69感度较高,且拥有良好的爆轰性能,作为绿色起爆药有潜在的应用价值,三环化合物14a和稠环化合物63表现出了良好的耐热性,且对机械刺激不敏感,有作为耐热炸药应用的潜质。综述的4种1,2,3-三唑的骨架构建方法中前两种简单直接,而后2种方法则较为复杂,例如通过苄基叠氮与 α 位取代的乙腈等结构关环得到1,2,3-三唑后往往需要在Na/NH₃这样比较苛刻的条件下对苄基进行还原脱除,又或是4-氨基-5-硝基-2H-1,2,3-三唑等化合物本身就需要通过数步反应去构建。在后续衍生化时,上述4类方法又会面临含能基团的引入以及为了增加骨架结构的稳定性和多样性而引入其它杂环带来的合成路线较长的问题。因此,这些含能化合物从实验室走向大规模的生产受到

较大的限制,并进一步影响到了其实际应用。针对上述困境,未来的工作可集中在进一步简化1,2,3-三唑骨架结构的构建方法,同时对含能基团以及其它杂环的引入方法进行优化,探索此类含能化合物的更具有原子经济性的合成路线,促进其实用化研究进程。

参考文献:

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014. OU Yu-xiang. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014.
- [2] 黄辉, 王泽山, 黄亨建等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9-13. HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.
- [3] ZHOU G, ZHANG J, WONG N, et al. Computational studies on a kind of novel energetic materials tetrahedrane and nitro derivatives [J]. *Journal of Molecular Structure-Theochem*, 2004, 668(2): 189-195.
- [4] VENKATACHALAM S, SANTHOSH G, NINAN K N. An overview on the synthetic routes and properties of ammonium dinitramide (ADN) and other dinitramide salts[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2004, 29(3): 178-187.
- [5] ZHANG C. Investigation of the slide of the single layer of the 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene crystal: Sliding potential and orientation[J]. *Journal of Physical Chemistry B*, 2007, 111(51): 14295-14298.
- [6] 张英豪. 三唑类富氮化合物的合成、结构及其性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2016. ZHANG Ying-hao. Synthesis, structure and performance studies of triazole nitrogen-rich derivatives[D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2016.
- [7] 邓沐聪. 基于吡唑并[1,2,3]三嗪-2-氧化物骨架的新型二元稠环含能分子的设计、合成与性能研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2020. DENG Mu-cong. Design, synthesis and properties of novel energetic materials based on pyrazolo[1,2,3]triazine-2-oxide [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2020.
- [8] 廖思丞. 基于噁二唑骨架的新型含能化合物的合成及性能研究[D]. 绵阳: 中国工程物理研究院, 2020. LIAO Si-cheng. Study on synthesis and performance of novel energetic compounds based on oxadiazole framework [D]. Mianyang: China Academy of Engineering Physics, 2020.
- [9] GAO H, SHREEVE J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [10] WANG P, XU Y, LIN Q, et al. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolone anion cyclo-N₅ and its derivatives [J]. *Chemical Society Reviews*, 2018, 47(20): 7522-7538.
- [11] THOTTEMPUDI V, YIN P, ZHANG J, et al. 1,2,3-triazolo[4,5,-e]furazano[3,4,-b]pyrazine 6-oxide- a fused heterocycle with a roving hydrogen forms a new class of insensitive energetic materials[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(2): 542-548.
- [12] SUN Q, CHENG S, XIN L, et al. Combination of four oxadiazole rings for the generation of energetic materials with high detonation performance, low sensitivity and excellent thermal stability [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(22): 11063-11070.
- [13] 薛琪, 毕福强, 张家荣等. 异呋喃含能化合物合成及性能研究进展[J]. 有机化学, 2019, 39(5): 1244-1262. XUE Qi, BI Fu-qiang, ZHANG Jia-rong, et al. Advances in the synthesis and properties of the isofurazan energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2019, 39(5): 1244-1262.
- [14] BONEBERG F, KIRCHNER A, KLAPÖETKE T M, et al. A study of cyanotetrazole oxides and derivatives thereof[J]. *Chemistry - An Asian Journal*, 2013, 8(1): 148-159.
- [15] BRAHMAYYA M, LIU F, SUEN S, et al. A new and efficient method for the synthesis of 2-N-(aryl)-1,3,4-oxadiazole-2,5-diamine derivatives [J]. *Research on Chemical Intermediates*, 2016, 42(3): 1965-1975.
- [16] FISCHER D, KLAPÖETKE T M, REYMANN M, et al. Dense energetic nitraminofurazanes [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(21): 6401-6411.
- [17] IZSAK D, KLAPÖETKE T M, REUTER S. Salts of 5-(5-azido-1H-1,2,4-triazol-3-yl) tetrazol-1-ol: From highly sensitive primary explosives to insensitive nitrogen-rich salts [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(32): 5641-5651.
- [18] JOO Y, GAO H, PARRISH D A, et al. Energetic salts based on nitroiminotetrazole-containing acetic acid [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(13): 6123-6130.
- [19] KLAPÖETKE T M, KURZ M Q, SCHARF R, et al. 5-(1H-tetrazolyl)-2-hydroxy-tetrazole: A selective 2N-monooxidation of bis(1H-tetrazole) [J]. *Chempluschem*, 2015, 80(1): 97-106.
- [20] KLAPÖETKE T M, MIESKES F, STIERSTORFER J, et al. Studies on energetic salts based on (2,4,6-trinitrophenyl) guanidine [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(2): 217-222.
- [21] KLAPÖETKE T M, PFLUEGER C. 3-Nitramino-4-nitrofurazan: Enhancing the stability and energetic properties by introduction of alkyl nitramines [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2017, 643(9): 619-624.
- [22] KLAPÖETKE T M, STIASNY B, STIERSTORFER J. Synthesis and investigation of 1,3-bis(5-nitraminotetrazol-1-yl) propan-2-ol and its salts [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2017, 643(3): 228-234.
- [23] SONG J, ZHOU Z, HUANG H, et al. Synthesis and characteristics of bis(2,2-dinitroethyl-N-nitro) ethylenediamine-based energetic salts [J]. *Zeitschrift Fur Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2012, 638(6): 957-964.
- [24] TANG Y, HE C, IMLER G H, et al. High-performing and thermally stable energetic 3,7-diamino-7H-1,2,4-triazolo[4,3-b]1,2,4-triazole derivatives [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(13): 6100-6105.
- [25] YIN P, HE C, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic salts: Alliance of pyrazole and 1,2,3-triazole [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(4): 1514-1519.
- [26] ZHANG J, PARRISH D A, SHREEVE J M. Curious cases of 3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole-based energetic cocrystals with high nitrogen content: an alternative to salt formation [J]. *Chemical Communications*, 2015, 51(34): 7337-7340.
- [27] 李战雄, 唐松青, 刘金涛. 3,4-二氨基呋喃的乙酰化反应 [J]. 有

- 机化学, 2002, 22(11): 902-904.
- LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao. Acetylation of 3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2002, 22(11): 902-904.
- [28] 王建龙, 欧育湘, 陈博仁等. *N,N'*-双(间氯苯基)-3,4-二氨基咪唑的合成[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 213-218.
- WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren et al. Synthesis of *N,N'*-Bis(3-chlorophenyl)-3,4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 213-218.
- [29] PEDLEY J B. Thermochemical data and structure of organic compounds [M]. Thermodynamic Research Center: College Station, 1994.
- [30] 田甜. 富氮型三唑类含能离子液体的分子设计、合成及性能研究[D]. 西安: 西北工业大学, 2018.
- TIAN Tian. Molecular design, synthesis, and properties of nitrogen-rich triazole energetic ionic liquids [D]. Xi'an: Northwestern Polytechnical University, 2018
- [31] 吴金婷. 氨基三唑类多氮含能离子盐研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2017.
- WU Jin-ting. Studies on high-nitrogen contented energetic salts from amino-triazoles [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2017.
- [32] HAUPTMANN S, WILDE H, MOSER K. Eine synthesis von 1-amino-4-aryl-1,2,3-triazolen aus α , α -dibromcarbonylverbindungen [J]. *Tetrahedron Letters*, 1967, 8(34): 3295-3297.
- [33] KAPLAN G, DRAKE G, TOLLISON K, et al. Synthesis, characterization, and structural investigations of 1-amino-3-substituted-1,2,3-triazolium salts, and a new route to 1-substituted-1,2,3-triazoles [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2005, 42(1): 19-27.
- [34] HUANG Y, GAO H, TWAMLEY B, et al. Nitroamino triazoles: Nitrogen-rich precursors of stable energetic salts [J]. *Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft*, 2010, 2008(16): 2560-2568.
- [35] LI Y, CAI Q, PANG S, et al. 1,1'-Azobis-1,2,3-triazole: A high-nitrogen compound with stable *N*-8 structure and photochromism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12172-12173.
- [36] SHITOV O P, VYAZKOV V A, TARTAKOVSKII V A. Synthesis of a new nitrogen-oxygen system, 1-nitramino-1,2,3-triazole-3-nitroimide salts [J]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR Division of Chemical Science*, 1989, 38(11): 2440-2440.
- [37] KLAPÖTKE T M, PETERMAYER C, PIERCEY D G, et al. 1,3-Bis(nitroimido)-1,2,3-triazolate anion, the *N*-nitroimide moiety, and the strategy of alternating positive and negative charges in the design of energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(51): 20827-20836.
- [38] LIN Q, LI Y, et al. Energetic salts based on 1-amino-1,2,3-triazole and 3-methyl-1-amino-1,2,3-triazole [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2011, 22(2): 666-674.
- [39] KAMLET M J, JACOBS S J. Chemistry of detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23-35.
- [40] KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G, STIERSTORFER J. The 1,3-diamino-1,2,3-triazolium cation: A highly energetic moiety [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 9: 1509-1517.
- [41] SABATÉ C M, ERWANN J, DELALU H. Metal salts of the 4,5-dicyano-2*H*-1,2,3-triazole anion ($[C_4N_5]^-$) [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41, 3817-3825.
- [42] DIPPOLD A A, DÁNIEL I, KLAPÖTKE T M. 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.
- [43] GU H, MA Q, HUANG S, et al. Gem-dinitromethyl-substituted energetic metal-organic framework based on 1,2,3-triazole from in situ controllable synthesis [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2018, 13(19): 2786-2790.
- [44] SHREEVE J M, LIU Y, HE C, et al. Tetrazolyl and dinitromethyl groups with 1,2,3-triazole lead to polyazole energetic materials [J]. *Dalton Transactions*, 2019, 48(10): 3237-3242.
- [45] XIN Y, LI J, ZHANG G, et al. Synthesis and thermal decomposition behavior of nitrogen- and oxygen-rich energetic material *N*-trinitromethyl-4,5-dicyano-2*H*-1,2,3-triazole [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2018, 135(4): 1-12.
- [46] HOOVER J R E, DAY A R. Metabolite analogs. VI. Preparation of some analogs of 4-amino-5-imidazole-carboxamide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1956, 78(22): 5832-5836.
- [47] IZSÁK D, KLAPÖTKE T M, PFLÜGER C. Energetic derivatives of 5-(5-amino-2*H*-1,2,3-triazol-4-yl)-1*H*-tetrazole [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(39): 17054-17063.
- [48] IZSÁK D, KLAPÖTKE T M, LUTTER F H, et al. Tailoring the energetic properties of 5-(5-amino-1,2,3-triazol-4-yl) tetrazole and its derivatives by salt formation: from sensitive primary to insensitive secondary explosives [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2016, 11: 1720-1729.
- [49] ZHANG Y, PARRISH D A, SHREEVE J M. Derivatives of 5-nitro-1,2,3-2*H*-triazole-high performance energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(3): 585-593.
- [50] HE C, SHREEVE J M. Energetic materials with promising properties: Synthesis and characterization of 4,4-bis(5-nitro-1,2,3-2*H*-triazole) derivatives [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(21): 1-6.
- [51] XU Z, CHENG G, ZHU S, et al. Nitrogen-rich salts based on the combination of 1,2,4-triazole and 1,2,3-triazole rings: A facile strategy for fine tuning energetic properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(5): 2239-2248.
- [52] BARYSHNIKOV A T, ERASHKO V I, ZUBANOVA N I. Gem-dinitro compounds in organic synthesis. 3. Syntheses of 4-nitro-1,2,3-triazoles from gem-dinitro compounds [J]. *Cheminform*, 1994, 25(12): 751-757.
- [53] GAO H, ZHANG Q, SHREEVE J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012-2019) [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 4193-4216.
- [54] TANG Y, IMLER G H, PARRISH D A, et al. Energetic and fluorescent azole-fused 4-amino-1,2,3-triazine-3-oxides [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2: 8871-8877.
- [55] ZHANG G, XIONG H, YANG P, et al. A high density and insensitive fused [1,2,3]triazolo-pyrimidine energetic material [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 404: 126514

- [56] FENG S, YIN P, HE C, et al. Tunable Dimroth rearrangement of versatile 1,2,3-triazoles towards high-performance energetic materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2021, 9: 12291–12298.

Research Progress of Energetic Compounds based on 1,2,3-Triazole Frameworks

LIN Xiang-yang¹, CAO Yu-peng², ZHANG Xi-ya¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing Key Laboratory of Research and Application for Aerospace Green Propellants, Beijing 100074, China)

Abstract: This review focused on the four major construction methods of 1,2,3-triazole energetic materials and corresponding research progress since the 1960s, including: I. energetic compounds constructed based on 1-amino-1,2,3-triazole; II. energetic compounds constructed based on dicyano substituted 1,2,3-triazole; III. 1,2,3-triazole based energetic compounds prepared through azide involved cyclization reaction; IV. fused polycyclic energetic compounds built from 1,2,3-triazole. By analyzing the relationship between the molecular structure and energetic properties of several representative 1,2,3-triazole based energetic compounds, the influence of molecular structures on their energetic performances and stabilities could be profoundly clarified. Meanwhile, the potential application values of the mentioned high-performance 1,2,3-triazole based energetic compounds, such as their application prospects of main explosives, heat-resistant explosives and lead-free primary explosive, were discussed, providing a reference for the design and development of next-generation high energy density materials (HEDMs).

Key words: 1,2,3-triazole; energetic compound; construction method; synthesis; detonation performance

CLC number: TJ55; O626

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2022008

(责编: 王馨逸)