

文章编号:1006-9941(XXXX)XX-0001-11

稠环联四唑结构含能化合物的合成及性能

张国杰, 谭磊, 邓启焯, 陈泓伟, 杨雅麟, 秦逸枫, 伍波

(西南科技大学材料与化学学院, 含能材料智能创制四川省国防科技重点实验室, 四川 绵阳 620101)

摘要: 以吡唑并咪唑稠环联四唑和三唑并咪唑稠环联四唑为原料, 通过硝化反应合成中性含能化合物 3-硝基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)吡唑并[1,5-*a*]咪唑(**3**)和 2-硝胺基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]咪唑(**4**), 并利用咪唑环中 N 原子的碱性, 通过质子转移引入富氧含能阴离子 NO_3^- 和 ClO_4^- 得到硝酸盐(**5**、**7**)和高氯酸盐(**6**、**8**)。利用核磁共振波谱(^1H NMR、 ^{13}C NMR)、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)和元素分析测试(EA)等对化合物进行表征。通过溶剂挥发法得到了化合物**5**和**7**的单晶, 并通过 X-射线单晶衍射法对其进行表征并进一步确认化合物**5**和**7**的单晶结构。通过真密度仪、差示扫描量热仪(DSC)、撞击感度仪、摩擦感度仪等进行理化性能和感度测试, 同时理论计算了其生成焓和爆轰性能。结果表明, 化合物**4**~**8**的爆轰性能(7870~8471 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的范围内, 爆压位于 23.1~30.7 GPa)均优于 TNT($D_v=6881 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=19.5 \text{ GPa}$)。通过质子转移形成硝酸盐(**5**和**7**)和高氯酸盐(**6**和**8**)的爆轰性能均优于其母体化合物**3**和**4**, 其中高氯酸盐**8**($D_v=8471 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=30.7 \text{ GPa}$)爆轰性能最高, 说明构建含碱性 N 原子的稠环联四唑结构, 并通过改变富氧含能阴离子可以调控化合物的爆轰性能。

关键词: 稠环联四唑; 单晶结构; 富氧含能阴离子; 结构表征; 爆轰性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2025247

0 引言

单质炸药是武器发射、推进和毁伤的重要化学能源, 也是现今发射药、推进剂、猛炸药和烟火药剂中不可或缺的组分之一, 然而其发展存在一个根本性矛盾: 能量与安全性的平衡^[1-3]。传统单质炸药, 如 2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、1,3,5-三硝基-2,4,6-三氨基苯(TATB)等, 其能量主要来自于分子内部碳/氢骨架(苯环)与氧组分(硝基)发生剧烈氧化反应(即快速燃烧)所释放的热量, 由于碳/氢骨架负的生成焓导致爆轰性能不理想, 难以满足新时代对含能化合物对高能的需求^[4-5]。常用的单质炸药, 如黑索今(RDX)和奥克托今(HMX), 虽然具备优异的爆轰性能, 但其较高的机械

感度给生产、储存、运输和使用带来了严峻的安全挑战。因此, 发展兼具高能量与低感度的新一代含能材料, 成为该领域研究的核心目标^[6-8]。

氮杂环类含能化合物结构因其高氮含量、正生成焓和优异的平面性成为了构建新型高能低感单质炸药的重要发展方向^[9-10]。典型的氮杂环通常包含五元氮杂环(咪唑、吡唑、三唑、四唑和五唑)和六元氮杂环(吡啶、咪啶、哒嗪、吡嗪、三嗪和四嗪)。根据目前报道的富氮杂环类含能化合物的结构特征, 可以将其分为单环类、联环类和稠环类含能化合物。与单环、联环类氮杂环含能化合物相比, 氮杂稠环化合物具更高的生成焓和更高的环张力, 提升了其高能量水平^[11]。与此同时, 氮杂稠环类结构的优良的平面特征, 使得其晶体堆积更易呈现出平面型堆积, 产生低的机械感度。2020年, 张庆华团队^[12]设计合成四唑并哒嗪结构的双稠环化合物 7-硝基-6,8-二氨基四唑并[1,5-*b*]哒嗪(密度 ρ : 1.869 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速 D_v : 8.9 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击感度 $IS>40 \text{ J}$), 其分子内含有可形成分子内氢键相互作用的一 NH_2 — NO_2 — NH_2 结构和高生成焓的 N5 链状结构, 展示出比 RDX 更低的感度和更高的能量水平。2022年, 庞思平课题组^[13]报道了双稠环化

收稿日期: 2025-11-13; 修回日期: 2025-12-26

网络出版日期: 2026-02-04

基金项目: 国家自然科学基金(22405222), 西南科技大学博士基金(23ZX7153)

作者简介: 张国杰(1993-), 男, 讲师, 主要从事单质炸药分子的合成研究。e-mail: gzhang@swust.edu.cn

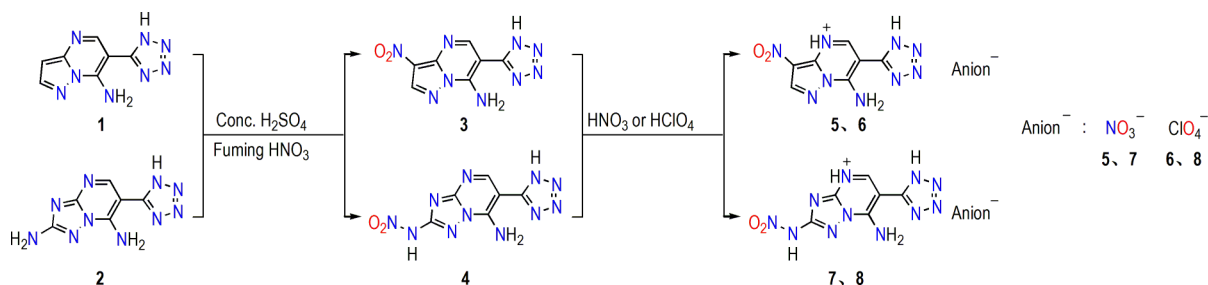
通信联系人: 伍波(1988-), 男, 副教授, 主要从事富氮含能化合物和活性金属燃料研究。e-mail: wubo@swust.edu.cn

引用本文: 张国杰, 谭磊, 邓启焯, 等. 稠环联四唑结构含能化合物的合成及性能[J]. 含能材料, DOI:10.11943/CJEM2025247.

ZHANG Guo-jie, TAN Lei, DENG Qi-ye, et al. Synthesis and Properties of Energetic Compounds with Tetrazole Combined Fused Ring Structures[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), DOI:10.11943/CJEM2025247.

合物 BITE-101, 其分子结构中含有二硝基取代的吡唑环和氮氧化结构的 1,2,3,5-四唑环, 研究表明, 该分子密度达到 $1.957 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速达到 $9.3 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击感度为 18 J , 分解温度 $295 \text{ }^\circ\text{C}$, 综合性能优于 HMX, 有望成为新型高能低感炸药。2024年, 张庆华团队^[14]设计合成吡唑并三唑结构的双稠环化合物 7,8-二硝基-2,4-二氨基吡唑并 [1,5-a] [1,3,5] 三唑 ($\rho=1.830 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D_v=8.4 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $IS>40 \text{ J}$), 其受益于类石墨烯结构的层状晶体堆积模式使得其具有低的机械感度和高的热分解温度。这些稠环结构中因多个硝基的强吸电子作用和空间位阻, 导致六元环中 N 原子的碱性降低, 不易于质子结合, 难以通过阴离子调节作用实现性能调控。

基于目前的研究现状, 本研究以吡唑并噻唑联四唑和三唑并噻唑联四唑为稠环骨架, 将致爆官能团硝基接入稠环骨架中, 构建新型四唑联稠环结构, 并利用噻唑环中 N 原子的碱性, 通过质子转移引入富氧含能阴离子 NO_3^- 和 ClO_4^- 调控分子能量水平。通过傅里叶变换红外光谱 (FT-IR)、元素分析测试 (EA)、核磁共振波谱 ($^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$) 等对所有化合物 (3~8) 进行结构表征, 并对化合物 5 和 7 进行 X-射线单晶衍射分析, 进一步确认其结构。通过真空密度仪、差示扫描量热仪 (DSC)、撞击感度仪、摩擦感度仪研究其热稳定性和机械感度, 并利用 EXPLO5 预测其爆轰性能。



Scheme 1 Synthetic route of compounds 3 to 8

1.3 实验过程

1.3.1 3-硝基-7-氨基-6-(1H-四唑-5-基)吡唑并[1,5-a]噻唑(3)的合成

将 7-氨基-6-(2H-四唑-5-基)-吡唑并[1,5-a]噻唑(1) (2.02 g, 10.0 mmol) 在 $-10 \text{ }^\circ\text{C}$ 分散于 15 mL 浓硫酸中, 然后缓慢加入 6 mL 发烟硝酸, 保持反应体系温度低于 $-5 \text{ }^\circ\text{C}$, 加料完毕后, 转移至室温继续搅拌 24 h, 反应结束, 将反应液缓慢加入 300 mL 冰水中, 析出固体, 经过滤分离水洗后进行干燥, 得到黄色固体粉末 3 (1.94 g, 78.5%)。

$T_{\text{dec.}}$ ($10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$): $286.9 \text{ }^\circ\text{C}$ (dec.); IR (ATR, ν /

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂: 7-氨基-6-(2H-四唑-5-基)-吡唑并[1,5-a]噻唑和 2,7-二氨基-6-(2H-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]噻唑为实验室自制, 参考文献[15-16]合成; 高氯酸和硝酸为分析纯, 成都科隆化工试剂公司。

仪器: 差示扫描量热仪, STA449F5, 德国耐驰仪器制造有限公司; 傅里叶变换红外光谱仪, TENSOR II, 德国 Bruker 公司; 超导核磁共振波谱仪, AVANCE 600 MHz, 德国 Bruker 公司; 元素分析仪, Vario EL CUBE, 德国元素分析系统公司; BFH 12 撞击感度仪、FSKM 10 摩擦感度仪, 美国爱迪赛恩(北京)科技有限公司; Micromeritics AccuPyc II 1340, 全自动气体置换法真密度仪。

1.2 合成路线

以 7-氨基-6-(2H-四唑-5-基)-吡唑并[1,5-a]噻唑(1) 和 2,7-二氨基-6-(2H-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]噻唑(2) 为底物, 使用硝硫混酸进行硝化反应, 制备了含能中性四唑联稠环结构化合物 3-硝基-7-氨基-6-(1H-四唑-5-基)吡唑并[1,5-a]噻唑(3) 和 2-硝胺基-7-氨基-6-(1H-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-a]噻唑(4), 随后与硝酸和高氯酸通过质子转移形成化合物 5~8, 合成路线如 Scheme 1 所示。

cm^{-1}): 3422(m), 3325(s), 3124(s), 3102(s), 1640(s), 606(s), 1558(m), 1493(s), 1480(s), 1420(s), 1401(m), 1347(m), 1268(s), 1192(m), 1119(w), 1081(w), 1043(m), 1034(m), 1020(m), 16(w), 824(m), 74(m), 761(m), 705(m), 640(m), 567(m), 543(m), 21(m), 478(w); $^1\text{H NMR}$ (400 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) δ : 9.55 (br, 1H), 9.06 (s, 2H), 8.9 (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (101 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, $25 \text{ }^\circ\text{C}$) δ : 152.4, 152.1, 146.6, 143.3, 142.9, 122.4, 91.6. Anal. calcd for $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_9\text{O}_2$: C 34.01, H 2.04, N 51.00; found C 33.96, H 2.09, N 51.08。

1.3.2 2-硝胺基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶(4)的合成

将2,7-二氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶(2)(2.18 g, 10.0 mmol)在-10 °C分散于15 mL浓硫酸中,然后缓慢加入6 mL发烟硝酸,保持反应体系温度低于-5 °C,加料完毕后,转移至室温继续搅拌24 h,反应结束,将反应液缓慢加入300 mL冰水中,析出固体,经过滤分离水洗后进行干燥,得到黄色固体粉末4(1.91 g, 72.5%)。

$T_{\text{dec.}}$ (10 °C·min⁻¹): 231.4 °C(dec.); IR(ATR, ν / cm⁻¹): 3336(m), 3288(s), 1665(s), 1551(s), 1432(m), 1384(m), 1362(s), 1320(m), 1281(s), 1233(m), 1098(m), 928(m), 834(m), 743(m), 711(m), 642(m), 608(m), 539(s); ¹H NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 9.0(s, 2H); ¹³C NMR(150 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 156.5, 154.6, 152.4, 150.6, 148.1, 96.1。 Anal. calcd for C₆H₅N₁₁O₂: C 27.38, H 1.92, N 58.54; found C 27.36, H 1.86, N 58.61。

1.3.3 3-硝基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)吡唑并[1,5-*a*]嘧啶硝酸盐(5)的合成

室温下,在100 mL三口瓶中将3-硝基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)吡唑并[1,5-*a*]嘧啶(3)(1.24 g, 5.0 mmol)加入30 mL超纯水中,然后加入2.0 mL 68%硝酸,逐渐升温至90 °C,搅拌3 h后热过滤,滤液自然冷却至室温,有晶体析出,过滤,冷水洗涤,干燥得到淡黄色固体5, 1.22 g, 收率78.7%。

$T_{\text{dec.}}$ (10 °C·min⁻¹): 174.9 °C(dec.); IR(ATR, ν / cm⁻¹): 3443(s), 3362(s), 3242(s), 3108(m), 2671(m), 1696(s), 1624(s), 1538(s), 1484(s), 1418(s), 1392(s), 1359(s), 1198(m), 1017(s), 846(m), 783(m), 638(m), 565(m); ¹H NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 13.1(s, 1H), 8.0(s, 2H), 7.2(br, 1H); ¹³C NMR(150 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 156.5, 148.0, 146.5, 121.0, 105.4, 88.8, 86.0。 Anal. calcd. for C₇H₆N₁₀O₅: C 27.11, H 1.95, N 45.16; found C 27.03, H 1.89, N 45.20。

1.3.4 3-硝基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)吡唑并[1,5-*a*]嘧啶高氯酸盐(6)的合成

室温下,在100 mL三口瓶中将3-硝基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)吡唑并[1,5-*a*]嘧啶(3)(1.24 g, 5.0 mmol)加入30 mL超纯水中,然后加入2.0 mL高氯酸,逐渐升温至90 °C,搅拌3 h后热过滤,滤液自然冷却至室温,析出黄色固体,过滤,冷水洗涤,干燥得到

黄色固体6, 1.26 g, 收率72.5%。

$T_{\text{dec.}}$ (10 °C·min⁻¹): 243.4 °C(dec.); IR(ATR, ν / cm⁻¹): 3315(s), 3193(s), 1673(s), 1592(s), 1540(m), 1462(m), 1408(s), 1326(s), 1261(s), 1184(m), 1056(s), 902(s), 816(s), 758(m), 698(s), 619(s), 542(s); ¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 9.07(s, 1H), 9.05(s, 1H), 8.78(s, 1H), 8.69(s, 1H); ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 153.7, 152.9, 143.4, 140.0, 120.8, 102.0, 99.9。 Anal. calcd for C₇H₆N₉ClO₆: C 24.19, H 1.74, N 36.26; found C 24.25, H 1.71, N 36.32。

1.3.5 2-硝胺基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶硝酸盐(7)的合成

室温下,在100 mL三口瓶中将2-硝胺基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶(4)(1.32 g, 5.0 mmol)加入30 mL超纯水中,然后加入2.0 mL 68%硝酸,逐渐升温至90 °C,搅拌3 h后热过滤,滤液自然冷却至室温,有晶体析出,过滤,冷水洗涤,干燥得到淡黄色固体7, 1.35 g, 收率82.8%。

$T_{\text{dec.}}$ (10 °C·min⁻¹): 148.9 °C(dec.); IR(ATR, ν / cm⁻¹): 3451(m), 3267(s), 3107(s), 3045(w), 2810(w), 2765(m), 1661(s), 1627(s), 1518(s), 1467(m), 1427(s), 1307(s), 1232(m), 1198(m), 1100(m), 1066(s), 1014(m), 963(m), 905(m), 820(m), 745(m), 700(s), 672(m), 603(m), 569(s); ¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 8.97(s, 2H); ¹³C NMR(101 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 157.2, 154.1, 153.3, 147.0, 116.1, 91.3。 Anal. calcd for C₆H₅N₁₂O₅: C 22.16, H 1.55, N 51.69; found C 22.23, H 1.47, N 51.76。

1.3.6 2-硝胺基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶高氯酸盐(8)的合成

室温下,在100 mL三口瓶中将2-硝胺基-7-氨基-6-(1*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶(4)(1.32 g, 5.0 mmol)加入30 mL超纯水中,然后加入2.0 mL高氯酸,逐渐升温至90 °C,搅拌3 h后热过滤,滤液自然冷却至室温,有晶体析出,过滤,冷水洗涤,干燥得到淡黄色固体8, 1.29 g, 收率71.2%。

$T_{\text{dec.}}$ (10 °C·min⁻¹): 137.1 °C(dec.); IR(ATR, ν / cm⁻¹): 3456(s), 3310(m), 1678(s), 1631(s), 1563(s), 1482(m), 1314(m), 1270(m), 1215(m), 1111(m), 1074(s), 1011(m), 974(m), 951(m), 834(m), 771(m), 701(s), 676(m), 618(m), 457(m); ¹H NMR(400 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 9.0(s, 2H); ¹³C NMR(101 MHz,

DMSO- d_6 , 25 °C) δ : 157.3, 154.2, 153.0, 152.6, 147.1, 91.4。Anal. calcd for $C_6H_5N_{11}ClO_6$: C 19.87, H 1.39, N 42.49; found C 19.81, H 1.32, N 42.57。

1.4 性能测试与计算

对于化合物 **5** 和 **7**, 分别选取尺寸 0.22 mm × 0.18 mm × 0.18 mm 和 0.12 mm × 0.12 mm × 0.1 mm 的单晶, 采用 CuK α 射线 ($\lambda = 1.54184$) 照射旋转晶体, 通过 CCD 探测器记录衍射斑点进行 X 射线衍射实验。在数据采集过程中, 保持晶体温度在 298 K。晶体结构由 ShelXT 结构解析程序的内禀相位法完成, 并使用 ShelXL 精修程序通过最小二乘法进行精修^[17-18]。

使用铝坩埚装载质量约为 0.6 mg 样品, 20 mL·min⁻¹ 氩气作为保护气, 50 mL·min⁻¹ 氩气作为吹扫气, 升温速率为 10 °C·min⁻¹, 温度区间为 50~450 °C, 利用差示扫描量热仪 (DSC) 对化合物 **3~8** 的热分解行为进行测试。

按照 BAM 测试规定^[19-20], 在环境温度 25 °C, 药量

约为 30 mg, 落锤质量 2 kg, 相对湿度 $\varphi \leq 80\%$ RH 的测试条件下, 研究了化合物 **3~8** 的撞击感度和摩擦感度。

热分析和感度测试所用样品在真空 40 °C 条件下, 干燥 24 h 去除水分。

运用 Gaussian09 程序^[21], 结合等键方程, 在 B3LYP/6-311+G 水平下对化合物 **3~8** 的结构进行优化, 得到其在势能面上的稳定结构, 经振动分析无虚频, 然后再运用 B3LYP/6-311+G** 方法来计算化合物 **3~8** 的生成焓。结合化合物 **3~8** 的生成焓和密度, 利用 EXPLO5 V6.05.02 软件计算化合物 **3~8** 的理论爆轰性能^[22]。

2 结果与讨论

2.1 晶体结构分析

化合物 **5** 和 **7** 所培养 2 个晶体的 CCDC 号分别为 2344386 和 2344387。表 1 为化合物 **5**·H₂O 和 **7**·1.125H₂O 的部分晶体学数据, 表 2~3 为这两个单晶结构的主要

表 1 化合物 **5**·H₂O 和 **7**·1.125H₂O 的部分晶体学数据

Table 1 Crystal data and structure parameters for **5**·H₂O and **7**·1.125H₂O

parameters	5 ·H ₂ O	7 ·1.125H ₂ O
empirical formula	C ₇ H ₆ N ₁₀ O ₅ ·H ₂ O	C ₆ H ₅ N ₁₂ O ₅ ·1.13H ₂ O
temperature / K	297.76(10)	298.01(10)
formula weight	328.23	345.49
space group	monoclinic	triclinic
crystal system	$P2_1/c$	$P-1$
$a / \text{\AA}$	9.88340(10)	8.2641(3)
$b / \text{\AA}$	17.3266(2)	9.6583(3)
$c / \text{\AA}$	7.27160(10)	9.7878(3)
$\alpha / (^\circ)$	90	88.193(2)
$\beta / (^\circ)$	92.6840(10)	66.074(3)
$\gamma / (^\circ)$	90	69.155(3)
Z	4	2
$\rho_{\text{calc}} / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.753	1.734
$F(000)$	672.0	352.0
μ / mm^{-1}	1.347	1.355
volume / \AA^3	1243.86(3)	661.52(4)
2θ range for data collection / $(^\circ)$	8.958 to 155.278	9.886 to 155.282
radiation	CuK α ($\lambda = 1.54184$)	CuK α ($\lambda = 1.54184$)
crystal size / mm ³	0.22 × 0.18 × 0.18	0.12 × 0.12 × 0.1
data/restraints/parameters	2597/0/219	2771/2/253
reflections collected	10267	18970
goodness-of-fit on F^2	1.051	1.062
final R indexes [$I > 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0452$, $wR_2 = 0.1200$	$R_1 = 0.0556$, $wR_2 = 0.1588$
largest diff. peak/hole / e \AA^{-3}	0.27/-0.27	0.75/-0.43
final R indexes [all data]	$R_1 = 0.0512$, $wR_2 = 0.1262$	$R_1 = 0.0631$, $wR_2 = 0.1678$
CCDC No.	2344386	2344387

氢键数据。

由表1可知,化合物 $5 \cdot H_2O$ 的晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$,晶胞参数为 $\alpha=90^\circ$, $\beta=92.6840(10)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $a=9.88340(10) \text{ \AA}$, $b=17.3266(2) \text{ \AA}$, $c=7.27160(10) \text{ \AA}$,晶胞体积为 $1243.86(3) \text{ \AA}^3$ 。每个晶胞中含有4个化合物 5 和4个 H_2O 分子,其晶体密度在297.76 K下为 $1.753 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,晶体结构如图1a所示。图1b显示出晶体 $5 \cdot H_2O$ 阳离子母体结构中吡唑并嘧啶稠环结构的内部扭转角 $N(8)-N(7)-C(5)-N(6)$ 、 $N(8)-N(7)-C(4)-C(2)$ 、 $C(6)-C(5)-N(6)-C(3)$ 和 $C(6)-C(5)-N(7)-C(4)$ 分别为 $-179.11(13)^\circ$ 、 $177.58(13)^\circ$ 、 $-178.0(2)^\circ$ 和 $-179.72(15)^\circ$,可以看出吡唑并嘧啶稠环结构几乎处于同一平面。吡唑并稠环结构与四唑环之间有一个 14.35° 的二面角,两环之间呈现出轻微的扭曲,这一现象也可以通过吡唑并稠环结构与四唑环的扭转角得到

证实: $C(4)-C(2)-C(1)-N(4)=167.97(17)^\circ$, $C(4)-C(2)-C(1)-N(1)=-12.6(2)^\circ$, $C(3)-C(1)-N(4)=-13.3(2)^\circ$ 以及 $C(3)-C(2)-C(1)-N(1)=166.08(16)^\circ$ 。从图1c的晶体堆积图中可以看出晶体 $5 \cdot H_2O$ 存在丰富的氢键网络,分子堆积呈波浪形堆积模式,层与层之间通过氢键连接,层间距为 3.45 \AA ,其中单层相邻两分子之间存在分子内和分子间的氢键相互作用。晶体 $5 \cdot H_2O$ 中阳离子母体中氨基的氢原子($H(5A)$ 和 $H(5B)$)分别与稠环中的 $N(8)$ 、 $N(1)$ 以及水分子中的 $O(6)$ 形成氢键,四唑环上的氢原子($H(2)$)与阴离子硝酸根中的氧原子形成氢键,嘧啶环上的 $H(6)$ 分别与吡唑环中硝基的 $O(4)$ 和硝酸根中的 $O(3)$ 形成氢键,从表2中列出的氢键数据可以看出氢键键长在 $1.67 \sim 2.59 \text{ \AA}$ 范围内,键角在 $104^\circ \sim 172^\circ$ 范围内,晶体 $5 \cdot H_2O$ 结构中的每一个氧原子均形成了氢键相互作用。

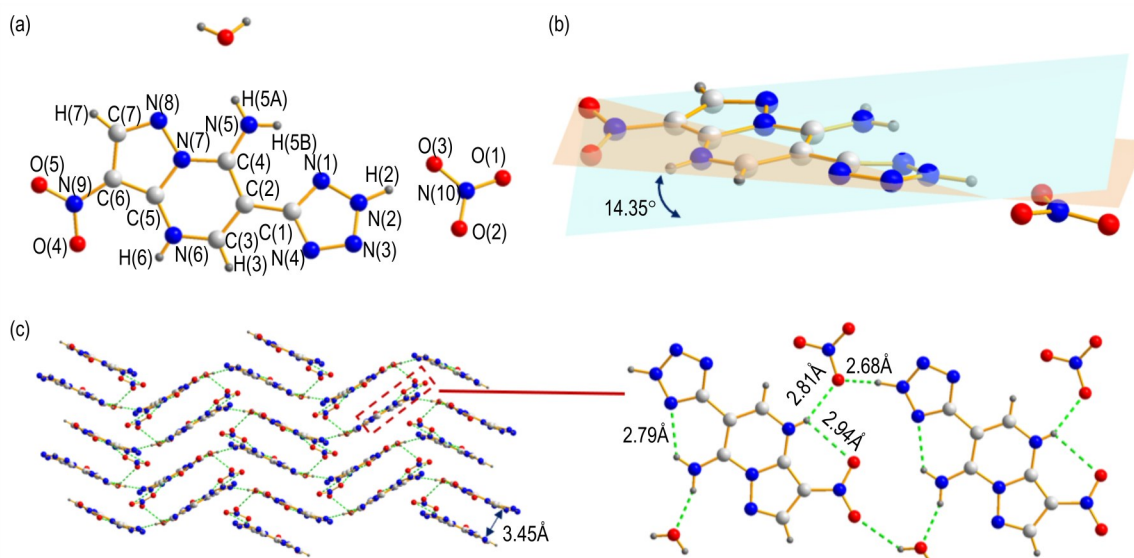


图1 (a)晶体 $5 \cdot H_2O$ 的结构,(b)晶体 $5 \cdot H_2O$ 的二面角,(c)晶体 $5 \cdot H_2O$ 的堆积图和单层两分子间氢键图

Fig.1 (a) Molecular structure of crystal $5 \cdot H_2O$, (b) Dihedral angle of crystal $5 \cdot H_2O$, (c) Packing diagram and hydrogen bonding diagram of crystal $5 \cdot H_2O$

表2 晶体 $5 \cdot H_2O$ 氢键的键长和键角数据

Table 2 Bond lengths and angles of hydrogen bonds for crystal $5 \cdot H_2O$

D—H...A	d(D—H) / \AA	d(H...A) / \AA	d(D...A) / \AA	$\angle(\text{DHA}) / (^\circ)$
$N(2)-H(2) \cdots O(2)$	1.02(3)	2.45(3)	3.182(2)	127.4(18)
$N(2)-H(2) \cdots O(3)$	1.02(3)	1.67(3)	2.6828(19)	172(2)
$N(5)-H(5A) \cdots O(6)$	0.86	1.94	2.7617(19)	160.00
$N(5)-H(5B) \cdots N(1)$	0.86	2.17	2.7972(19)	130.00
$O(6)-H(6A) \cdots N(4)$	0.85	2.10	2.9518(19)	175.00
$O(6)-H(6B) \cdots O(5)$	0.85	2.31	2.939(2)	131.00
$O(6)-H(6B) \cdots O(1)$	0.85	2.59	3.277(2)	139.00

由表1可知,化合物 $7 \cdot 1.125H_2O$ 的晶体属于三斜晶系,空间群为 $P-1$,晶胞参数为 $\alpha=88.193(2)^\circ$, $\beta=66.074(3)^\circ$, $\gamma=69.155(3)^\circ$, $a=8.2641(3) \text{ \AA}$, $b=9.6583(3) \text{ \AA}$, $c=9.7878(3) \text{ \AA}$,晶胞体积为 $661.52(4) \text{ \AA}^3$ 。每个晶胞中含有2个化合物 7 和2.25个 H_2O 分子,其晶体密度在298.01 K下为 $1.734 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,晶体结构如图2a所示。与晶体 $5 \cdot H_2O$ 相比,图2b显示出化合物 $7 \cdot 1.125H_2O$ 阳离子母体结构中三唑并嘧啶稠环结构的内部扭转角 $N(4)-N(5)-C(2)-N(6)$ 、 $N(4)-N(5)-C(3)-C(4)$ 、 $N(3)-C(2)-N(5)-C(3)$ 和

N(3)—C(2)—N(6)—C(5) 分别为 $-179.9(2)^\circ$ 、 $-178.60(19)^\circ$ 、 $-178.1(2)^\circ$ 和 $177.9(2)^\circ$, 与晶体 $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中的吡唑并嘧啶稠环结构相比, 平面性更好; 同样地, 三唑并嘧啶环与四唑环之间的二面角仅为 5.90° , 远小于晶体 $5 \cdot \text{H}_2\text{O}$ 中吡唑并嘧啶稠环结构与四唑环之间的二面角 (14.35°), 这种共平面特性有利于晶体实现面面堆积效果。由图 2c 可以看出, 晶体 $7 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 呈现一种面面堆积的晶体堆积方式, 晶体层与层之间无氢键相互作用, 层间距为 2.92 \AA , 远小于典型的 π - π 相互作用距离 ($3.65 \sim 4.00 \text{ \AA}$), 有利于

提高分子的稳定性。从表 3 的氢键数据可以看到, 氢键键长在 $1.89 \sim 2.62 \text{ \AA}$ 范围内, 键角在 $103^\circ \sim 164^\circ$ 范围内。晶体 $7 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 堆积模式的单层相邻 4 个分子之间存在广泛的氢键相互作用(图 2d), 包括 5 种分子内氢键和 6 种分子间氢键相互作用, 其中硝酸根中的 3 个氧原子分别与水分子中的 H(6B)、硝胺中的 H(2) 以及四唑环上的 H(9) 形成氢键, 硝胺中的 O(1) 与嘧啶环上 H(6) 形成氢键, 4 个分子通过氢键相互连接, 形成平面“空穴”, 通过氢键相互作用, “束缚”两个水分子。

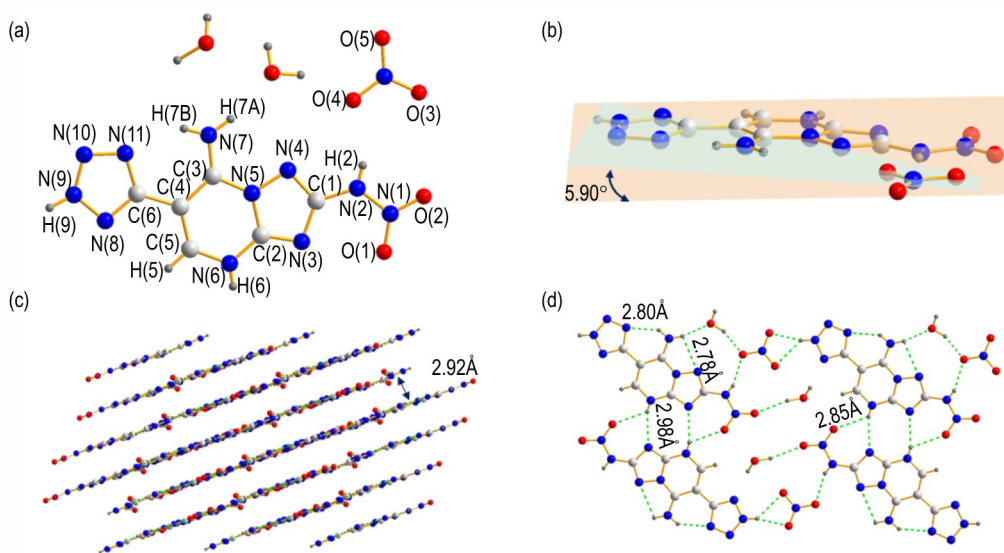


图 2 (a) 晶体 $7 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 的结构, (b) 晶体 $7 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 的二面角, (c) 晶体 $7 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 的堆积图, (d) 晶体 $7 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 单层相邻分子间氢键图

Fig.2 (a) Molecular structure of crystal $7 \cdot 1.125 \text{H}_2\text{O}$, (b) Dihedral angle of crystal $7 \cdot 1.125 \text{H}_2\text{O}$, (c) Packing diagram of crystal $7 \cdot 1.125 \text{H}_2\text{O}$, (d) Hydrogen bonding diagram between adjacent molecules in a monolayer of crystal $7 \cdot 1.125 \text{H}_2\text{O}$

表 3 晶体 $7 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 氢键的键长和键角数据

Table 3 Bond lengths and angles of hydrogen bonds for crystal $7 \cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$

D—H...A	d(D—H) / Å	d(H...A) / Å	d(D...A) / Å	<(DHA) / (°)
N(2)—H(2)...O(4)	0.74(4)	2.08(4)	2.778(2)	158(4)
N(6)—H(6)...O(1)	0.73(3)	2.36(3)	2.854(2)	127(3)
N(6)—H(6)...N(3)	0.73(3)	2.28(3)	2.980(3)	161(3)
O(6)—H(6A)...O(5)	0.86(5)	2.04(5)	2.862(3)	160(5)
O(6)—H(6B)...O(4)	0.97(5)	1.89(5)	2.812(3)	158(4)
N(7)—H(7A)...O(6)	0.86(3)	1.96(3)	2.797(3)	164(3)
N(7)—H(7B)...N(11)	0.83(4)	2.09(3)	2.798(3)	144(3)

为了更深入地分析化合物 5 和 7 的分子间相互作用力^[24-26], 利用 CrystalExplorer 软件^[27] 获得了两个化合物的二维指纹图、Hirshfeld 表面图和原子间相互作用比例图, 并根据不同元素计算得到其

Hirshfeld 表面的氢键贡献占比, 如图 3 所示。根据 Hirshfeld 表面的定义, 表面上的红色和蓝色分别表示高和低密切接触原子。从化合物 5 和 7 的 Hirshfeld 指纹图(图 3a~b)中可以看出, 二维指纹图中左下侧均有显著尖峰, 表示相邻层内分子之间的氢键相互作用, 其中化合物 5 和 7 的氢键相互作用(O...H/H...O 和 N...H/H...N) 分别占总弱相互作用的 51.5% 和 57.2%(图 3c~d), 可以有效缓冲外界的机械刺激, 是化合物 5 和 7 具有较低机械感度的原因。

2.2 热分解性质分析

通过 DSC 测试对含能化合物 3~8 的热分解行为进行了研究, 结果见图 4。化合物 3~8 的起始分解温度处于 $137.1 \sim 286.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 除了化合物 8 发生二次分解之外, 其他化合物都是直接分解, 其中化合物 3 的分解温度最

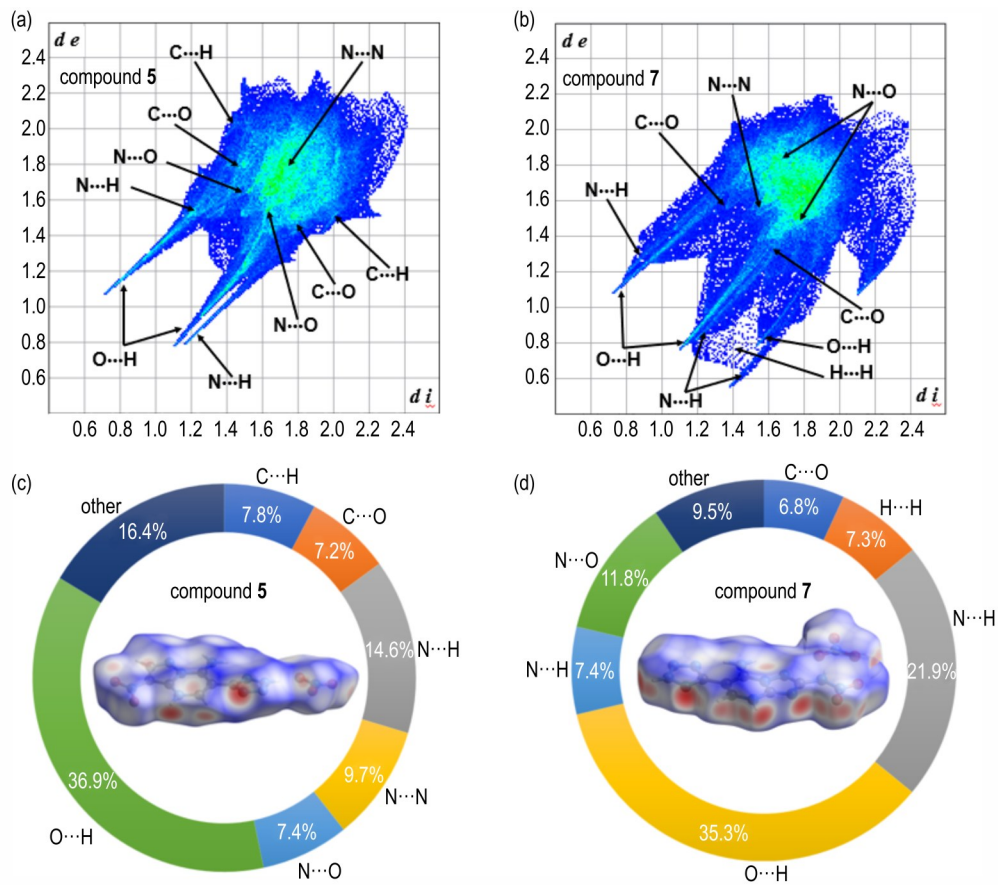


图3 化合物5和7的二维指纹图(a, b)、Hirshfeld表面和原子间相互作用比例分布图(c, d)

Fig.3 2D Fingerprint plots (a, b), interatomic interaction percentage distributions and Hirshfeld surfaces (c, d) of compounds 5 and 7

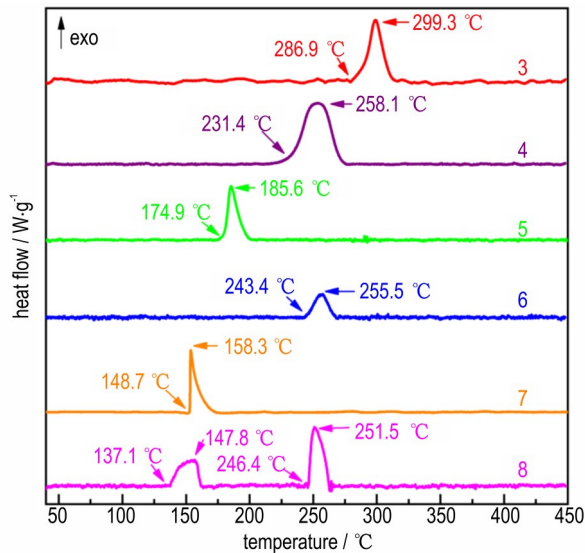


图4 化合物3~8的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of compounds 3 to 8

高达到286.9 °C,接近于TNT的分解温度(295 °C)。相对于中性化合物3和4的起始分解温度,硝酸盐(5、7)分别降低了112 °C和82.5 °C,高氯酸盐(6、8)分别降

低了43.5 °C和94.3 °C,可见引入富氧含能阴离子后会降低化合物的热分解温度。

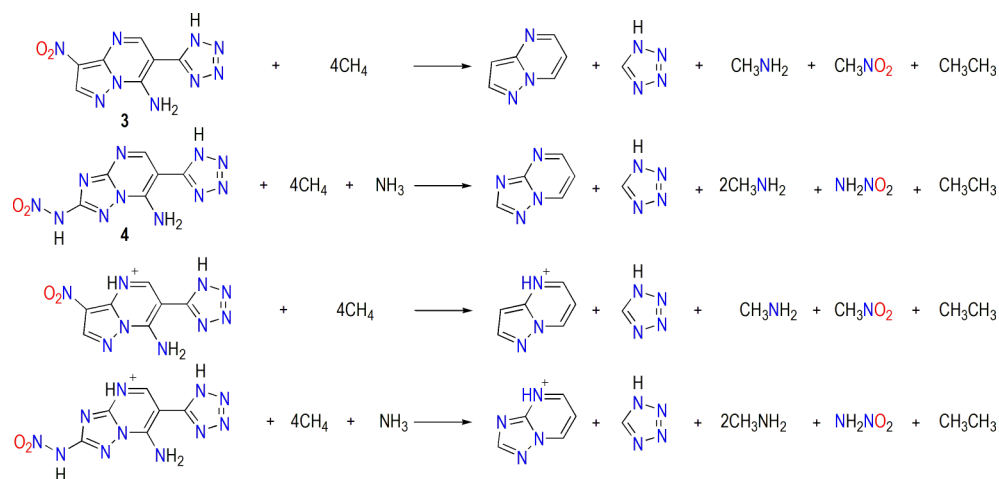
2.3 机械感度和爆轰性能

通过BAM落锤试验和摩擦试验,分别对化合物3~8的撞击感度(*IS*)和摩擦感度(*FS*)进行测定,所有化合物的撞击感度位于20~40 J的范围内(表4),其中化合物3、5和7的撞击感度和摩擦感度均优于传统炸药TNT,相对于中性化合物3和4,通过质子转移引入富氧含能阴离子分别形成硝酸盐和高氯酸盐后,化合物5~8的机械感度均有所增加。

利用Gaussian09程序的B3LYP/6-311+G**基组,基于伯恩-哈伯(Born-Haber)能量循环机理和等键方程(Scheme 2)^[23],计算了化合物3~8的生成焓。化合物3~8的实测密度位于1.714~1.884 g·cm⁻³范围内,其中化合物8密度最高,达到1.884 g·cm⁻³(表4)。结合密度和生成焓数据,运用EXPLO5 V6.05.02软件计算了化合物3~8的爆轰性能,化合物3~8的理论爆速位于7229~8471 m·s⁻¹的范围内,爆压位于19.0~

30.7 GPa 的范围内,所有化合物的爆轰性能均优于 TNT^[16]。与含能化合物 **3** 和 **4** 相比,通过质子转移引入富氧含能阴离子硝酸根和高氯酸根分别形成化合物 **5~8** 后,爆轰性能均有所提高,其中引入高氯酸根对爆轰性能的提升最大。另外,三唑并嘧啶稠环结构联四

唑中性化合物 **4** 具有高于吡唑并嘧啶稠环结构联四唑的中性化合物 **3** 的密度和生成焓,使得其相应的离子盐爆轰性能也高于中性化合物 **3**。综上,说明通过引入富氧含能阴离子的方式,有助于提升化合物的能量性能。



Scheme 2 Isodemic reaction for compounds **3** to **8**

表 4 化合物 **3~8** 的理化性质和爆轰参数

Table 4 Physical properties and detonation performance of compound **3** to **8**

compounds	$T_d / ^\circ\text{C}$	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D_v / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J	FS / N
3	286.9	1.735	633	7229	19.0	40	360
4	231.4	1.762	771	7870	23.1	36	320
5	174.9	1.792	506	7959	25.3	40	360
6	243.4	1.867	503	8063	27.5	28	240
7	148.9	1.714	601	8378	28.0	40	360
8	137.1	1.884	639	8471	30.7	20	192
TNT ^[16]	295.0	1.650	-68	6881	19.5	15	353

Note: T_d is initial decomposition temperature. ρ is powder density at 298 K. ΔH_f is heat of formation. D_v is calculated detonation velocity. p is calculated detonation pressure. IS is experimental impact sensitivity. FS is experimental friction sensitivity.

3 结论

(1) 以 7-氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-吡唑并[1,5-*a*]嘧啶(**1**)和 2,7-二氨基-6-(2*H*-四唑-5-基)-[1,2,4]三唑并[1,5-*a*]嘧啶(**2**)为原料,通过致爆修饰引入一 NO_2 官能团,合成含能前体 **3** 和 **4**,然后利用质子转移,与 HNO_3 和 HClO_4 反应得到了化合物 **5~8**,并对所有含能化合物的结构和性能进行表征。

(2) 通过溶剂挥发法获得了 $5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $7\cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 的晶体,并通过 X-射线单晶衍射仪(XRD)对其结构进行了进一步表征。结果表明, $5\cdot\text{H}_2\text{O}$ 和 $7\cdot 1.125\text{H}_2\text{O}$ 的晶体分别属于单斜晶系和三斜晶系,两个阳离子母体结构均显示出良好的共平面特性,且分子内和分子

间存在着大量的氢键作用,其中 $7\cdot 1.13\text{H}_2\text{O}$ 为层状平面堆积,有助于降低其机械感度。

(3) 化合物 **3~8** 的爆轰性能均优于 TNT。与吡唑并嘧啶稠环相比,三唑并嘧啶稠环结构的生成焓更高,使得其母体和离子盐的爆轰性能也优于相对应的吡唑并嘧啶稠环化合物。硝酸盐(**5**和**7**)和高氯酸盐(**6**和**8**)的爆轰性能均优于其母体化合物 **3** 和 **4**,其中高氯酸盐(**6**: $8063 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 **8**: $8471 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)爆轰性能更高。说明构建含碱性 N 原子的稠环联四唑结构,并通过富氧含能阴离子的引入可以调控化合物的爆轰性能。

致谢: 感谢南京理工大学程广斌-杨红伟课题组在计算和测试方面给予的指导和帮助。

参考文献:

- [1] AGRAWAL J P, HODGSON R D. Organic chemistry of explosives[M]. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2007: 25-27.
- [2] PAGORIA P F, LEE S, MITCHELL A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384(1): 187-204.
- [3] BADGUJARA D M, TALAWARB M B, ASHANB S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2): 289-305.
- [4] OXLEY J C, SMITH J L, YUE J, et al. Hypergolic reactions of TNT[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2009, 34(5): 421-426.
- [5] BODDU V M, VISWANATH D S, GHOSH T K, et al. 2, 4, 6-Triamino-1, 3, 5-trinitrobenzene (TATB) and TATB-based formulations-a review [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 181(1): 1-8.
- [6] 张朝阳. 含能材料能量-安全性间矛盾及低感高能材料发展策略[J]. 含能材料, 2018, 26(1): 2-10.
ZHANG Chao-yang. On the energy & safety contradiction of energetic materials and the strategy for developing low-sensitive high-energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(1): 2-10.
- [7] ZHANG C, SHU, HUANG Y, et al. Investigation of correlation between impact sensitivities and nitro group charges in nitro compounds [J]. *The Journal of Physical Chemistry B*, 2005, 109(18): 8978-8982.
- [8] KLAPÖTKE T M, WITKOWSKI T G. Covalent and ionic insensitive high-explosives [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2016, 41(3): 470-483.
- [9] HU L, HE C, ZHAO G, et al. Selecting suitable substituents for energetic materials based on a fused triazolo-[1,2,4,5]tetrazine ring [J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2020, 3(6): 5510-5516.
- [10] DING L, WANG P, LIN Q, et al. Synthesis, characterization and properties of amphoteric heat-resistant explosive materials: Fused [1, 2, 5]oxadiazolo [3', 4': 5, 6]pyrido [4, 3-d] [1, 2, 3] triazines [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2022, 432: 134293.
- [11] 张计传, 王振元, 王滨燊, 等. 富氮稠环含能化合物: 平衡能量与稳定性的新一代含能材料[J]. 含能材料, 2018, 26(11), 983-990.
ZHANG Ji-chuan, WANG Zhen-yuan, WANG Bin-shen, et al. Fused-ring nitrogen-rich heterocycles as energetic materials: Maintaining a fine balance between performance and stability [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 983-990.
- [12] CHEN S, LIU Y, FENG Y A, et al. 5, 6-Fused bicyclic tetrazolo-pyridazine energetic materials [J]. *Chemical Communications*, 2019, 56(10): 1493-1496.
- [13] LI J, LIU Y, MA W, et al. Tri-explosophoric groups driven fused energetic heterocycles featuring superior energetic and safety performances outperforms HMX [J]. *Nature Communications*, 2022, 13: 5697.
- [14] SONG S, WANG Y, CHEN F, et al. Machine learning assisted high-throughput virtual screening for on-demand customization of advanced energetic materials [J]. *Engineering*, 2022, 10: 99-109.
- [15] GRIGORIY V U, KONSTANTIN V S, SVETLANA K K, et al. 6-(Tetrazol-5-yl)-7-aminoazolo [1, 5-a] pyrimidines as Novel Potent CK2 Inhibitors [J]. *Molecules*, 2022, 27, 8697.
- [16] 杨雅麟, 秦逸枫, 夏江璐, 等. 含四唑多环自组装含能化合物的合成、晶体结构及性能 [J]. 含能材料, 2024, 32(6): 591-600.
YANG Ya-lin, QIN Yi-feng, XIA Jiang-lu, et al. Synthesis, Crystal structures and properties of tetrazole based polycyclic self-assembled energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2024, 32(6): 591-600.
- [17] SHELDRICK G M. Crystal structure refinement with SHELXL [J]. *Acta Crystallographica Section C: Structural Chemistry*, 2015, 71(1): 3-8.
- [18] SHELDRICK G M. SHELXL-97, Program for crystal structure refinement [CP]. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [19] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. 危险品爆炸品撞击感度试验方法: GB/T 21567-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
National technical committee for standardization of hazardous chemicals management. Dangerous goods-test method for impact sensitivity of explosive substance: GB/T 21567-2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [20] 全国危险化学品管理标准化技术委员会. 危险品爆炸品摩擦感度试验方法: GB/T 21566-2008 [S]. 北京: 中国标准出版社, 2008.
National technical committee for standardization of hazardous chemicals management. Dangerous goods-test method for friction sensitivity of explosive substance: GB/T 21566-2008 [S]. Beijing: China Standards Press, 2008.
- [21] FRISCH M J, TRUCKS G W, SCHLEGEL H B, et al. Gaussian09, Gaussian, Inc [CP]. Wallingford: CT, 2009.
- [22] SUCESKA M. EXPLO5, ver. 6.05.02 [CP]. *Brodarski institute*, Zagreb, Croatia, 2019.
- [23] GAO H X, YE C F, PIEKARSKI C M, et al. Computational characterization of energetic salts [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2007, 111: 10718-10731.
- [24] ZHANG X, PAN L, LI M, et al. Constructing insensitive heat-resistant energetic materials via hydrazo bridge mediated resonance assisted hydrogen bonds [J]. *CrystEngComm*, 2025, 27(29): 5021-5029.
- [25] CAO Y, SONG S, SHI J, et al. Synthesis and characterization of energetic molecules based on pyrimidine rings: Selection and verification of computational-assisted synthesis pathways [J]. *Chemical Engineering Science*, 2023, 282: 119281.
- [26] HU L, YING P, ZHAO G, et al. Conjugated energetic salts based on fused rings: Insensitive and highly dense materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2018, 140(44): 15001-15007.
- [27] MA Y, ZHANG A, XUE X, et al. Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives [J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(11): 6101-6114.

Synthesis and Properties of Energetic Compounds with Tetrazole Combined Fused Ring Structures

ZHANG Guo-jie, TAN Lei, DENG Qi-ye, CHEN Hong-wei, YANG Ya-lin, QIN Yi-feng, WU Bo

(School of Materials and Chemistry, Southwest University of Science and Technology; Intelligent Creation of Energetic Materials Sichuan Provincial Key Laboratory of National Defense Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: Two neutral energetic compounds, 3-nitro-7-amino-6-(1H-tetrazol-5-yl)pyrazolo[1,5-a]pyrimidine (**3**) and 2-nitramino-7-amino-6-(1H-tetrazol-5-yl)-[1,2,4]triazolo[1,5-a]pyrimidine (**4**), were synthesized via nitration of tetrazole combined fused-ring pyrazolo-pyrimidine and tetrazole combined fused-ring triazolo-pyrimidine. By exploiting the basicity of nitrogen atoms in the pyrimidine ring, nitrate (**5**, **7**) and perchlorate (**6**, **8**) salts were subsequently obtained through proton transfer reactions. The structures of the compounds were characterized by nuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H and ^{13}C NMR), Fourier transform infrared spectroscopy (FT-IR), and elemental analysis (EA). Single crystals of compounds **5** and **7** were obtained by solvent evaporation, and their crystal structures characterized confirmed by X-ray single-crystal diffraction. Furthermore, their physicochemical properties and mechanical sensitivity were assessed through gas pycnometer, differential scanning calorimetry (DSC), impact sensitivity/friction sensitivity tests, alongside theoretical calculations of their heat of formation and detonation performance. The results indicate that compounds **4–8** exhibit detonation velocities ranging from 7870 to 8471 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, and detonation pressures from 23.1 to 30.7 GPa, which are superior to that of TNT (D_v : 6881 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, p : 19.5 GPa). The detonation performance of the nitrate (**5**, **7**) and perchlorate (**6**, **8**) salts surpasses that of their corresponding neutral compounds **3** and **4**. Notably, the perchlorate salt (compound **8**: D_v : 8471 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, p : 30.7 GPa) exhibits the most outstanding detonation performance. This study demonstrates that constructing tetrazole-fused structures containing basic nitrogen sites, followed by introducing oxygen-rich energetic anions through proton transfer, is an effective strategy for tuning the detonation properties of energetic materials.

Key words: fused-ring tetrazole; crystal structures, oxygen-rich energetic anions; structural characterization; detonation performance

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025247

Grant support: National Natural Science Foundation of China (No. 22405222), Doctoral Fund of Southwest University of Science and Technology(23ZX7153)

(责编:姜梅)

图文摘要:



Based on the basicity of the nitrogen atoms in the pyrimidine ring within the tetrazole-fused framework, various oxygen-rich energetic anions were introduced via proton-transfer reactions, thereby achieving effective energy tuning of the target energetic compounds.