

文章编号: 1006-9941(2012)06-0805-07

## 不敏感四唑非金属含能离子化合物的研究进展

毕福强, 樊学忠, 许 诚, 王伯周, 郑亚峰, 葛忠学, 刘 庆

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘 要:** 四唑非金属含能离子化合物是近年来逐渐发展起来的一类新型不敏感含能材料。综述了以氨基四唑、硝基四唑、硝氨基四唑、偶氮四唑和呋咱取代四唑为阴离子的不敏感非金属含能离子化合物的研究进展, 结果表明, 5 位连有硝基和硝氨基等传统含能基团的四唑离子化合物的感度普遍较高, 而以氨基四唑、偶氮四唑和 4-氨基-3-(四唑基)呋咱为阴离子的含能化合物有望在不敏感含能材料领域得到广泛应用, 并进而提出了不敏感四唑非金属含能离子化合物研究的发展方向。

**关键词:** 应用化学; 不敏感; 四唑; 含能离子化合物; 研究进展; 综述

**中图分类号:** TJ55; O69

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.031

## 1 引 言

舰载和/或机载武器出于对安全的考虑, 对不敏感弹药的需求与日俱增。目前为了满足现代战争对武器“远程打击、高效毁伤”的要求, 填装弹药的能量得到不断提高, 但其感度也随之增大, 在生产、运输、贮存和使用过程中遇到外界能量刺激时易产生意外爆炸, 造成重大经济损失和人员伤亡。因此, 迫切需要开发不敏感含能材料, 提高武器的战场生存能力, 以满足现代战争的需要<sup>[1]</sup>。近年来, 广泛使用的 TATB 炸药具有较低的机械感度, 但其自身能量不高, 使混合炸药的能量水平降低。如何解决能量与感度之间的矛盾是含能材料研究人员迫切需要解决的难题。近年来研究人员开发出了一系列不敏感含能材料<sup>[2-10]</sup>, 其中含能离子化合物 *N*-脒基脒二硝酰胺盐 (FOX-12)<sup>[9-10]</sup> 具有高能、低感、低毒、不吸湿、热稳定性好和容易回收利用等特点, 使人们认识到了非金属含能离子化合物作为一类不敏感含能材料的潜在应用价值。

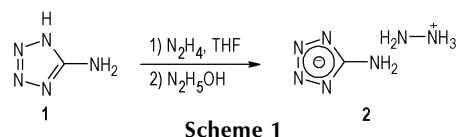
四唑非金属含能离子化合物由于具有较高的生成热、较高的氮含量和较好的热稳定性等特点, 是近年来逐渐发展起来的一类新型不敏感含能材料, 引起了有关研究者的极大兴趣。四唑非金属含能离子化合物可通过四唑类化合物与高氮碱性化合物的中和反应或与卤化物的复分解反应制得, 其中部分含能离子化合物有望

作为不敏感含能材料用于混合炸药和推进剂等领域。本文综述了近年来国内外在以氨基四唑、硝基四唑、硝氨基四唑、偶氮四唑和呋咱取代四唑等阴离子为基的不敏感非金属含能离子化合物方面的研究进展情况, 并提出不敏感四唑非金属含能离子化合物的发展方向。

## 2 氨基四唑类不敏感含能离子化合物

氨基四唑具有高达 82.3% 的氮含量, 生成热较高, 制备简便, 且已商品化, 在高氮含能材料领域具有广泛用途<sup>[11-12]</sup>。氨基四唑分子本身具有酸性, 在碱的作用下脱去质子, 得相应阴离子, 与高氮阳离子结合, 可制得高氮含能离子化合物。

Fischer 等人<sup>[13]</sup> 合成了氨基四唑胍盐, 氨基四唑 (1) 与胍的四氢呋喃溶液或水合胍反应均以较高收率制得氨基四唑胍盐 (2) (Scheme 1)。该胍盐的氮含量高达 83.72%, 且钝感 (撞击感度大于 100 J, 摩擦感度大于 360 N, BAM 方法)。但其密度仅为  $1.547 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ , 计算所得爆压为 29.6 GPa, 爆速为  $9516 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ , 爆容为  $959 \text{ L} \cdot \text{kg}^{-1}$ 。在其晶体结构中, 发现四唑环上的所有 N 原子与 H 原子之间均存在氢键作用, 分子内丰富的氢键网络结构可能是使其钝感的重要原因。由于其具有高能、低易损、少烟和环境友好等特点, 可应用于发射药和固体推进剂中。

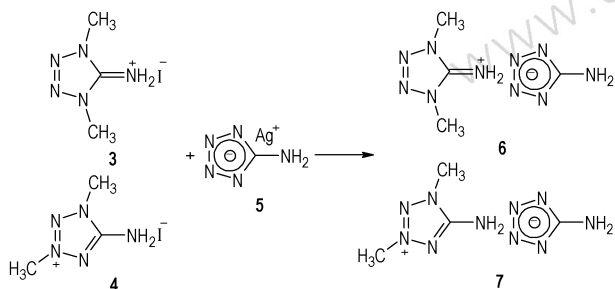


收稿日期: 2011-09-27; 修回日期: 2012-03-03

基金项目: 国防科研基础计划项目 (No. B09201100051)

作者简介: 毕福强 (1982 -), 男, 工程师, 博士生, 主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

Klapoetke 等人<sup>[14]</sup>以 5-氨基-1,3-二甲基四唑阳离子和 5-氨基-1,4-二甲基四唑阳离子与氨基四唑阴离子为原料合成了含能离子化合物。目标化合物以相应的碘盐与氨基四唑银盐反应制得,收率大于 70% (Scheme 2)。化合物(6)与化合物(7)的撞击感度均大于 40 J,摩擦感度均大于 360 N (BAM 方法),二者的爆压和爆速稍低于胍盐,是两种钝感高氮含能化合物。高氮含量的特点使得燃烧产物中氮气含量较高,达  $530 \text{ g} \cdot \text{kg}^{-1}$ ,使其有望应用于低特征信号推进剂或气体发生剂等领域。



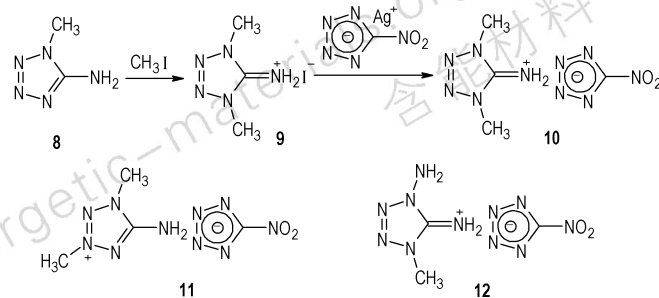
Scheme 2

### 3 硝基四唑类不敏感含能离子化合物

将硝基引入四唑环,可大幅提高其衍生物的密度和能量,硝基的存在还有助于改善氧平衡,提高燃烧热。硝基四唑本身是一种高能化合物,其密度为  $1.899 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,其热力学性质和爆轰性能的研究表明<sup>[15]</sup>,硝基四唑的爆速和爆压与 CL-20 相当,但其热稳定性较差,感度较高,难以得到应用。由于硝基的吸电子作用,使四唑环上的 H 更容易离去,酸性更强,因此硝基四唑多以含能离子盐的形式存在。同时对硝基四唑进行结构修饰,引入氧原子或其他含能取代基可获得结构新颖的硝基四唑类含能离子化合物,这些含能离子化合物均有潜力作为不敏感含能材料使用。

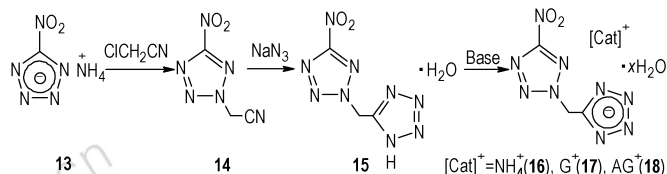
Klapoetke 等人<sup>[16]</sup>合成了 5-氨基-1,4-二甲基四唑阳离子与 5-硝基四唑阴离子组成的含能离子化合物,以 5-氨基-1-甲基四唑(8)为原料,在乙腈中与碘甲烷反应,生成 5-氨基-1,4-二甲基四唑碘盐(9),再在甲醇中与硝基四唑银盐反应,制得目标产物(10)(74%)。Klapoetke 等人又以相似方法合成了 5-氨基-1,3-二甲基四唑硝基四唑盐(11)<sup>[17]</sup>与 1,5-二氨基-4-甲基四唑硝基四唑盐(12)<sup>[18]</sup>(见 Scheme 3)。三种硝基四唑含能离子化合物的撞击感度均大于或等于 30 J,摩擦感度均大于或等于 360 N (BAM 方法),

可见,三者均表现出低感或钝感性质,且具有高氮量和良好热稳定性的特点,有望作为新型气体发生剂可燃剂,在军事和民用领域拥有广泛的应用前景。



Scheme 3

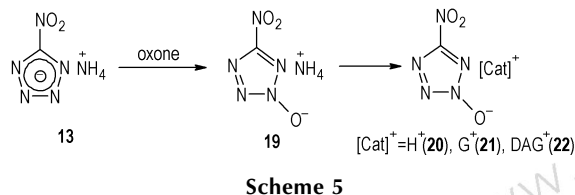
Sabaté 等人<sup>[19]</sup>合成了 5-硝基-2-(四唑甲基)四唑的铵盐(16)、胍盐(17)及氨基胍盐(18)。以 5-硝基四唑铵盐(13)为原料,与氯乙腈反应,生成氰基化合物(14),再与叠氮化钠进行环加成反应,获得四唑化合物(15),与相应的碱反应,即可合成出目标产物(Scheme 4)。其部分性质列于表 1,由表 1 可见,5-硝基-2-(四唑甲基)四唑(15a)及其水合物(15b)的爆轰性能接近于 RDX,但其感度过高,可作为起爆药,而三种离子盐则在高能和低感两个方面获得了平衡,虽然在能量上有所损失,但较好的钝感特性使其在不敏感含能材料领域具有广阔的应用前景。



Scheme 4

Goebel 等人<sup>[20]</sup>报道了一种制备 5-硝基四唑-2-氧化物的方法,并以其为阴离子获得了一系列含能离子化合物。以硝基四唑铵盐(13)为原料,在过硫酸氢钾作用下,经酸化和萃取,制得硝基四唑-2-氧化物的铵盐(19)(收率 88%),铵盐(19)经硫酸酸化和乙醚萃取后可制得 5-硝基四唑-2-氧化物(20),铵盐和碳酸胍反应可得胍盐(21),由银盐和二氨基胍碘化物制得二氨基胍盐(22)(见 Scheme 5)。产物的部分性质列于表 1 中,可见母体分子(20)的爆轰性能优于 RDX,但其在空气中极易吸湿,使其感度测试不易进行,也给应用带来较大困难。5-硝基四唑-2-氧化物的二氨基胍盐的性能优异,其感度较低,且在  $83 \text{ }^\circ\text{C}$  熔化, $174 \text{ }^\circ\text{C}$  分解,爆轰性能优于 TNT,加之其较低的蒸

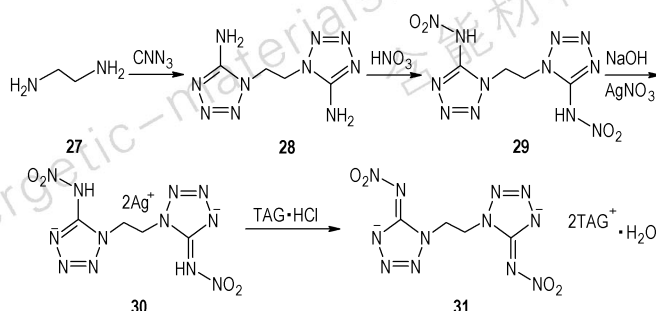
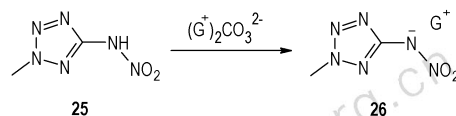
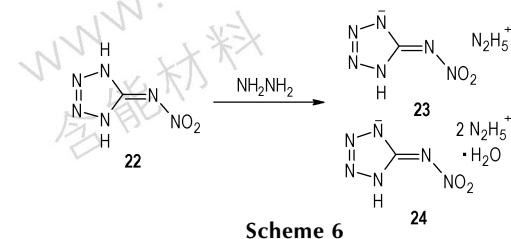
汽压,可有效避免 TNT 蒸汽所造成的毒性问题,因此有望作为 TNT 的替代物作为液相载体炸药用于熔铸炸药。同时发现,大部分的 5-硝基四唑-2-氧化物含能离子化合物的感度低于 5-硝基四唑含能离子化合物,可见,四唑环上引入氧原子具有降低生成焓和增加分子间作用力的作用,因此使其机械感度降低<sup>[21]</sup>。



#### 4 硝氨基四唑类不敏感含能离子化合物

对氨基四唑的氨基进行硝化,可制得对应的硝氨基四唑化合物,硝胺是一类具有较高能量水平的含能化合物,如六元环硝胺化合物 RDX 与八元环硝胺化合物 HMX 已在含能材料领域得到了广泛应用。硝胺基团上的 H 原子同样具有较强的酸性,可用于制备含能离子化合物,硝基的存在有助于改善氧平衡,提高爆轰性能,但却使其感度普遍较高。

Fischer 等人<sup>[22]</sup>合成了 5-硝氨基四唑的单胍盐(23)和二胍盐(24)(见 Scheme 6),二者的爆压略低于 RDX,爆速则略高于 RDX。然而单胍盐(23)的撞击和摩擦感度均较高,二胍盐(24)的撞击和摩擦感度均较低,具有作为不敏感含能材料的应用前景。Fendt 等人<sup>[23]</sup>合成了一系列 2-甲基-5-硝氨基四唑含能离子化合物(Scheme 7)。在众多含能离子化合物中,胍盐(26)具有较低的感度,在 176 °C 熔化,随后发生分解,最大分解峰为 212 °C,爆轰性能介于 TNT 与 RDX 之间。Joo 等人<sup>[24]</sup>合成了一类桥连双 5-硝氨基四唑含能离子化合物。以乙二胺(27)为原料,在叠氮化氰的作用下,生成桥连双 5-氨基四唑化合物(28),在 100% 硝酸硝化下,制得桥连双 5-硝氨基四唑(29),通过银盐与盐酸盐反应以较高收率制得相应含能离子化合物(Scheme 8)。其中,三氨基胍盐一水合物(31)的机械感度较低,能量水平接近于 RDX。



综上所述,5-硝氨基四唑类非金属含能离子化合物的感度普遍较高,目前仅能通过多种含能阳离子组合来筛选出感度较低、综合性能较优的含能离子化合物。

#### 5 偶氮四唑类不敏感含能离子化合物

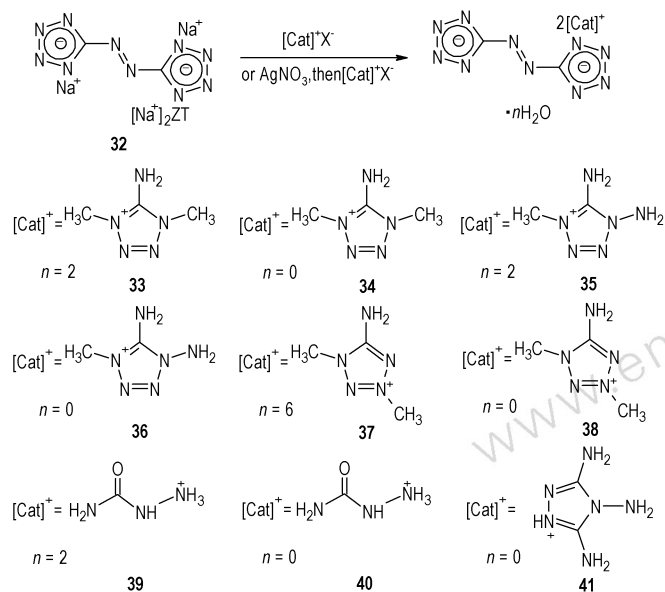
偶氮四唑是由 5-氨基四唑氧化制得,合成工艺简单,其二价阴离子不含氢,氮含量高达 85.36%,由其组成的高氮含能化合物的单位质量的产气量大,且主要为氮气。多数偶氮四唑的非金属离子化合物还具有不易吸湿、生成焓高、感度低和降温作用好等特点,在新型气体发生剂、低特征信号推进剂和高性能炸药等应用方面具有明显的优势。

Klapoetke 等人<sup>[25-27]</sup>近年来合成了一系列不敏感偶氮四唑离子化合物,以 5-氨基四唑为原料,在碱性高锰酸钾的氧化下,制得偶氮四唑二钠盐(Na<sub>2</sub>ZT),通过与盐酸盐的复分解反应,制得偶氮四唑含能离子化合物的水合物,或由银盐与盐酸盐的复分解反应,制得偶氮四唑含能离子化合物(见 Scheme 9),其部分性质列于表 1 中。由表 1 可见,化合物(33)~化合物(41)均具有较低的撞击和摩擦感度。

#### 6 咪唑取代四唑类不敏感含能离子化合物

咪唑环是设计合成高能量密度材料的有效结构单元,其衍生物具有低易损、较高密度、正生成焓和高氮含量的特点<sup>[28-30]</sup>。理论研究表明,当一个硝基被咪唑环取代时,含能化合物的密度、生成焓以及爆速将分别提高 0.06~0.08 g·cm<sup>-3</sup>、200 kJ·mol<sup>-1</sup> 和 300 m·s<sup>-1</sup><sup>[31]</sup>。因此,将咪唑环与四唑环进行组合,利用四唑环质子的酸

性能合成出一系列结构新颖的含能离子化合物。



Scheme 9

表 1 部分化合物的性质

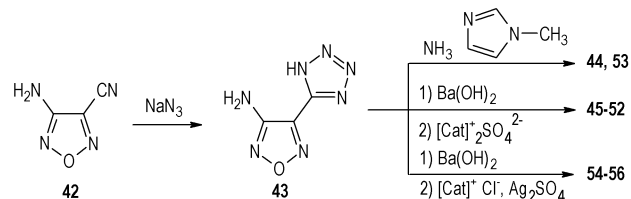
Table 1 Properties of selected compounds

compound	$\rho^{\text{a)}}$ /g · cm <sup>-3</sup>	IS <sup>b)</sup> /J	FS <sup>c)</sup> /N	$p^{\text{d)}}$ /GPa	$D^{\text{e)}}$ /m · s <sup>-1</sup>
2	1.55	>100	no report	29.6	9516
6	1.53	>40	>360	20.0	7875
7	1.55	>40	>360	22.1	8217
10	1.55	30	360	15.5	6206
11	1.63	>30	>360	13.3	6379
12	1.63	>30	>360	15.5	6749
15a	1.80	<2	<180	30.2	8688
15b	1.80	<8	120 - 360	28.7	8341
16	1.59	>30	>360	21.3	7658
17	1.64	>30	>360	24.3	8066
18	1.63	>30	>360	25.0	8202
19	1.73	7	120	32.8	8767
20	1.94	-	-	41.6	9283
21	1.70	>40	252	27.4	8270
23	1.68	3	56	32.1	8926
24	1.64	40	288	30.3	8890
25	1.69	40	120	29.9	8639
26	1.63	30	192	25.0	8059
31	1.60	>40	no report	28.6	8860
33	1.44	>30	>360	20.2	7820
34	1.43	>30	>360	20.0	7803
35	1.55	>30	>360	22.4	8090
36	1.43	>30	>360	21.1	7977
37	1.40	>40	>360	25.1	8585
38	1.41	>40	>360	19.0	7667
39	1.64	>40	>360	20.0	7694
40	1.61	>40	>360	23.4	8125
41	1.71	>30	>360	19.9	7683
TNT <sup>[19]</sup>	1.65	15	353	22.3	6900
RDX <sup>[19]</sup>	1.80	7.5	120	34.1	8750

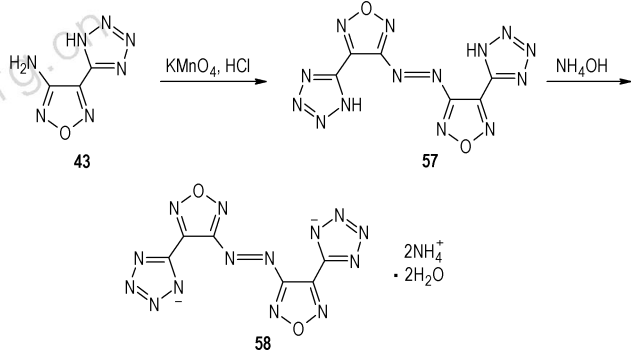
Note: a) density; b) impact sensitivity (BAM method); c) friction sensitivity (BAM method); d) detonation pressure; e) detonation velocity.

Wang 等人<sup>[32]</sup>合成了 4-氨基-3-(四唑基)呋咱(43),以 3-氨基-4-氰基呋咱(42)<sup>[33]</sup>为原料,和叠氮化钠发生环加成反应,以较高收率获得目标产物(43)。通过和碱直接反应、由其钡盐和相应硫酸盐反应或由其钡盐在硫酸银作用下和相应盐酸盐反应等三种方式制得一系列含能离子化合物(Scheme 10),这些含能离子化合物以 BAM 方式进行撞击感度测试,在 10 kg 落锤 40 cm 落高的撞击下,均无爆炸,表明其对撞击钝感。Leonard 等人<sup>[34]</sup>以高锰酸钾氧化 3-氨基-4-(四唑-5-基)呋咱合成了偶氮四唑基呋咱(57)和铵盐(58)(Scheme 11)。化合物(58)的撞击感度大于 78.4 J,摩擦感度大于 360 N(BAM 方法),同样是一种钝感高氮含能离子化合物。化合物(44)~(56)及(58)的部分性质列于表 2 中。

由表 2 可见,大部分含能离子化合物的分解温度高于 200 °C,显示出较好的热稳定性,除(51)和(52)外,其他的密度均小于 TNT,但爆速值却均优于 TNT,且具有较大的正生成焓。化合物(54)的熔化温度仅为 55 °C,是一种新型含能离子液体,在含能材料领域具有潜在的应用价值。



Scheme 10



Scheme 11

## 7 结论

到目前为止,研究人员通过对四唑环的修饰以及改变阳离子种类,设计并合成出了种类繁多的含能离子化合物,这些四唑类非金属含能离子化合物在诸多

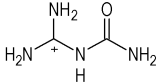
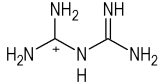
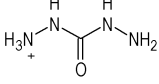
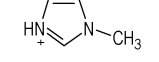
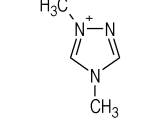
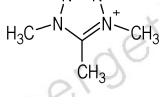
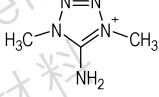
性能方面都优于传统的含能分子化合物: (1) 晶体结构中存在大量的氢键网络结构, 有助于降低感度并增加热稳定性; (2) 具有较低的蒸汽压, 不易挥发; (3) 分解产物主要为氮气, 对环境友好; (4) 四唑环结构使其具有较高的正生成焓; (5) 爆速高于同密度的中性分子化合物。因此, 研发高能低感的四唑类非金属含能离子化合物已成为含能材料领域的研究重点之一。

四唑阴离子的研究经历了从氨基四唑、硝基四唑、硝氨基四唑、偶氮四唑到咪唑取代四唑的发展, 研究人员在提高氮含量、引入含能基团方面进行了有益的尝试, 合成了部分性能优异的不敏感含能材料, 同时, 含

能基团的引入也可能带来感度升高的问题。在探索不敏感四唑非金属含能离子化合物的研究方面, 可从以下三个方面考虑: (1) 引入氨基或配位氧原子, 增加氢键数量, 降低四唑类非金属含能离子化合物的感度; (2) 和具有不敏感特性的芳杂环相结合, 在咪唑或三唑等常规不敏感含能化合物基础上进行四唑衍生化, 使其兼具钝感和高氮的优点; (3) 建立四唑阴离子和高氮含能阳离子数据库, 利用组合化学方法, 设计出四唑类非金属含能离子化合物库, 通过量化计算快速筛选出具有不敏感特性的含能化合物进行合成研究。

表 2 咪唑取代四唑类不敏感含能离子化合物的性质

Table 2 Properties of energetic salts based on furazan functionalized tetrazolate anion

compound	cation	$T_m^{a)}/^{\circ}\text{C}$	$T_d^{b)}/^{\circ}\text{C}$	$\Delta_f H^{c)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$p/\text{GPa}$	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$
44	$\text{NH}_4^+$	278	289	411.5	1.61	22.9	8075
45	$\text{N}_2\text{H}_5^+$	161	197	561.4	1.60	24.8	8338
46	$\text{G}^+$	181	262	393.6	1.50	18.5	7640
47	$\text{AG}^+$	189	257	489.6	1.55	20.4	7747
48	$\text{DAG}^+$	149	228	599.6	1.54	21.6	7932
49	$\text{TAG}^+$	207	216	703.5	1.62	25.4	8544
50		211	213	177.2	1.64	19.9	7732
51		225	251	440.5	1.77	25.9	8673
52		162	199	484.0	1.68	25.7	8466
53		125	262	515.2	1.45	15.8	7063
54		55	204	597.4	1.46	17.5	7372
55		109	170	694.5	1.44	17.6	7412
56		205	212	730.1	1.51	19.7	7338
58	$\text{NH}_4^+$	246	277	527	1.60	21.4	7780
TNT <sup>[19]</sup>	-	81	318.9	-59.5	1.65	22.3	6900

Note: a) melting point; b) decomposition temperature; c) heat of formation.

## 参考文献:

- [1] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 227-240.  
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 227-240.
- [2] Zstmark H, Langlet A, Bergman H, et al. FOX-7 a new explosive with low sensitivity and high performance[C]//The Eleventh International Symposium on Detonation, Colorado, USA. 1998: 807-812.
- [3] Zstmark H, Bergman H, Bemn U, et al. 2, 2-dinitroethene-1, 1-diamine(FOX-7): properties, analysis and scale up[C]//Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 2001: 26. 1-26. 21.
- [4] 周诚, 黄新萍, 周彦水, 等. FOX-7 的晶体结构和热分解特性[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 60-63.  
ZHOU Cheng, HUANG Xin-ping, ZHOU Yan-shui, et al. Crystal structure and thermal decomposition of FOX-7[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(1): 60-63.
- [5] Kerth J, Kuglstatler W. Synthesis and characterization of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide(NPEX-1)[C]//Int. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, Germany. 2001: 166. 1-166. 11.
- [6] Tran T D, Pagoria P F, Hoffman D M, et al. Characterization of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-dioxide(LLM-105) as an insensitive high explosive material[R]. 2002, UCRL-JC-147932.
- [7] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. The synthesis of amino and nitro substituted heterocycles as insensitive energetic materials[R]. 2001, UCRL-JC-142918.
- [8] Jin R C, Soo G C, Kwang J K, et al. A candidate of new insensitive high explosive MTNI[C]//Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, Enschede, Netherlands. 2000: 393-400.
- [9] 刘愆, 王伯周, 张志忠, 等. N-脒基脒二硝酰胺盐的合成与性能[J]. 火炸药学报, 2006, 29(1): 29-31.  
LIU Qian, WANG Bo-zhou, ZHANG Zhi-zhong, et al. Synthesis and properties of N-guanylurea dinitramide[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(1): 29-31.
- [10] 王伯周, 刘愆, 张志忠, 等. 新型含能材料 FOX-12 性能研究[J]. 含能材料, 2004, 12(1): 38-39.  
WANG Bo-zhou, LIU Qian, ZHANG Zhi-zhong, et al. Study on properties of FOX-12[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(1): 38-39.
- [11] Neutz J, Grosshardt O, Schaufele S, et al. Synthesis, characterization and thermal behavior of guanidinium-5-aminotetrazolate(GA): a new nitrogen-rich compound[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(4): 181-188.
- [12] 张建国, 张同来, 张志刚, 等. 唑类杂环化合物及其配合物的研究概述[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 90-93.  
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, et al. A review on azotic heterocyclic compounds and their coordination compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 90-93.
- [13] Fischer N, Klapoetke T M, Scheutzw S, et al. Hydrazinium 5-aminotetrazolate: an insensitive energetic material containing 83. 72% nitrogen[J]. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2008, 5(3-4): 3-18.
- [14] Klapoetke T M, Sabate C M. 5-Aminotetrazolium 5-aminotetrazolates-new insensitive nitrogen-rich materials[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2009, 635: 1812-1822.
- [15] Klapoetke T M, Sabate C M, Stierstorfer J. Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution[J]. *New J. Chem.*, 2009, 33: 136-147.
- [16] Klapoetke T M, Karaghiosoff K, Mayer P, et al. Synthesis and characterization of 1, 4-dimethyl-5-aminotetrazolium 5-nitrotetrazolate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(3): 188-195.
- [17] Klapoetke T M, Sabate C M, Rusan M. Synthesis, characterization and explosive properties of 1, 3-dimethyl-5-amino-1H-tetrazolium 5-nitrotetrazolate[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, 634: 688-695.
- [18] Klapoetke T M, Sabate C M, Welch J M. 1, 5-Diamino-4-methyltetrazolium 5-nitrotetrazolate - synthesis, testing and scale-up[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2008, 634: 857-866.
- [19] Sabate C M, Klapoetke T M, Rasp M. Pyrotechnics, propellants and explosives; bridged 5-nitrotetrazole derivatives[C]//New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2009: 627-646.
- [20] Goebel M, Karaghiosoff K, Klapoetke T M. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132(48): 17216-17226.
- [21] Klapoetke T M, Piercey D G, Stierstorfer J. The taming of CN7-: the azidotetrazolate 2-oxide anion[J]. *Chem. Eur. J.*, 2011, 17: 13068-13077.
- [22] Fischer N, Klapoetke T M, Stierstorfer J. Hydrazinium nitriminotetrazolates[J]. *Z. Anorg. Allg. Chem.*, 2011, 637: 1273-1276.
- [23] Fendt T, Fischer N, Klapoetke T M, et al. N-rich salts of 2-methyl-5-nitraminotetrazole: secondary explosives with low sensitivities[J]. *Inorg. Chem.*, 2011, 50: 1447-1458.
- [24] Joo Y H, Shreeve J M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates[J]. *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132: 15081-15090.
- [25] Klapoetke T M, Sabate C M. Nitrogen-rich tetrazolium azotetrazolate salts: a new family of insensitive energetic materials[J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20: 1750-1763.
- [26] Klapoetke T M, Sabate C M. Bistetrazoles: nitrogen-rich, high performing, insensitive energetic compounds[J]. *Chem. Mater.*, 2008, 20: 3629-3637.
- [27] Klapoetke T M, Sabate C M. New energetic compounds based on the nitrogen-rich 5, 5'-azotetrazolate anion ([C<sub>2</sub>N<sub>10</sub>]2-)[J]. *New J. Chem.*, 2009, 33: 1605-1617.
- [28] Ronald A. Advanced Energetic Materials[M]. Washington D C: National Academics Press, 2004.
- [29] Fried L E, Manaa M R, Pagoria P F, et al. Design and synthesis of energetic materials[J]. *Annual Review of Materials Research*, 2001, 31: 291-321.
- [30] 毕福强, 王伯周, 王锡杰, 等. 1, 4-二硝基咪唑并[3, 4-b]哌嗪(DNFP)的合成[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 537-540.  
BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, WANG Xi-jie, et al. Synthesis of 1, 4-Dinitrofurazano[3, 4-b]piperazine(DNFP)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 537-540.
- [31] Zhang Chao-yang. Computational investigation of the detonation properties of furazans and furoxans[J]. *Journal of Molecular Structure: Theochem*, 2006, 765: 77-83
- [32] Wang Rui-hu, Guo Yong, Zeng Zhuo, et al. Furazan-functionalized tetrazolate-based salts: a new family of insensitive energetic materials[J]. *Chem. Eur. J.*, 2009, 15: 2625-2634.
- [33] 范艳洁, 王伯周, 周彦水, 等. 3, 3'-二氰基-4, 4'-偶氮咪唑

(DCAF)合成及晶体结构[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 385 - 388.

FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and crystal structure of 3, 3'-dicyano-4, 4'-azofurazan (DCAF) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*(Hanneng

*Cailiao*), 2009, 17(4): 385 - 388.

[34] Leonard P W, Chavez D E, Pagoria P F, et al. Azotetrazolyl-furazan and nitrogenous salt derivatives[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36: 233 - 239.

## Review on Insensitive Non-metallic Energetic Ionic Compounds of Tetrazolate Anions

BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, WANG Bo-zhou, ZHENG Ya-feng, GE Zhong-xue, LIU Qing

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

**Abstract:** Non-metallic energetic ionic compounds of tetrazolate anion are a kind of insensitive energetic materials. The progresses in the insensitive non-metallic energetic salts of aminotetrazolate, nitrotetrazolate, nitraminetetrazolate, azotetrazolate and furazan functionalized tetrazolate anions were reviewed in detail. It is found that most of ionic compounds based on tetrazolate anions which contain traditional energetic functionalities upon the carbon of position 5 such as nitro and nitrimino functionalities, show high sensitivities, while the sensitivities of ionic compounds based on 5-aminotetrazolate, 5, 5'-azotetrazolate and 5-(4-aminofurazan-3-yl)tetrazolate are so low that they can be used as insensitive energetic materials. Furthermore, new trends in research of insensitive non-metallic energetic ionic compounds of tetrazolate anion were proposed.

**Key words:** applied chemistry; insensitive; tetrazolate; energetic ionic compounds; research progress; review

**CLC number:** TJ55; O69

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.031



## 向作者致谢

近年,《含能材料》得到了广大作者的大力支持,为表达我们深深的谢意,特向2011~2012两年来发表两篇以上论文的作者(第一作者)赠送2013年全年《含能材料》。本刊期望在新的一年里能继续得到广大作者更多的关心!欢迎赐稿!

Marcela Jungová	Svatopluk Zeman	毕福强	高大元	郭长平	何志勇	胡 岚	胡荣祖
黄靖伦	黄 明	李洪珍	刘 波	孟 征	庞海燕	庞维强	齐海涛
秦 能	盛涤伦	王惠娥	王 军	王守旭	王友兵	吴婉娥	徐 容
杨 威	杨宗伟	曾贵玉	张光全	张江波	张邹邹	周小清	周彦水

《含能材料》编辑部  
二〇一二年十二月