

文章编号:1006-9941(2020)07-0695-12

联吡唑含能化合物合成及性能研究进展

罗义芬¹,肖川²,毕福强¹,李祥志¹,王子俊¹,王伯周^{1,3}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 中国兵器科学研究院, 北京 010000; 3. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 联吡唑结构具有氮含量高、结构致密、钝感且热稳定性好的性质,是构建高能量密度材料理想的含能骨架。基于单吡唑环C—C、C—N以及N—N不同键合方式,从联吡唑环构建、爆轰基团引入策略与衍生物性能评价等方面,对近几年在含能材料领域已报道的5种联吡唑结构单元2H,2'H-3,3'-联吡唑(I)、1H,1'H-4,4'-联吡唑(II)、1'H-1,4'-联吡唑(III)、2'H-1,3'-联吡唑(IV)、1'H,2H-3,4'-联吡唑(V)相关含能化合物的最新进展进行了简要综述。从合成方法及物化爆轰性能等方面梳理了联吡唑含能化合物合成研究发展方向与趋势。指出以下几点是今后联吡唑含能化合物发展的重点方向:筛选已报道的性能优异的联吡唑含能化合物进行合成优化及应用研究;通过引入不同的含能基团和富氮阳离子,设计合成更多综合性能优异的联吡唑含能化合物;完善联吡唑含能化合物研究体系,加强几种报道较少的联吡唑单元(如2'H-1,3'-联吡唑(IV)、1'H,2H-3,4'-联吡唑(V)和1,1'-联吡唑(VI))含能化合物的制备与性能研究。

关键词: 联吡唑含能化合物;合成;性能;含能材料,综述,进展**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:**10.11943/CJEM2019307

1 引言

吡唑结构单元含有较多的N—N, C—N, C=N键,这些化学键对标准生成焓的贡献大都为正值,非常有利于设计、合成新型含能材料,并提高其爆热和单元比冲^[1-11]。联吡唑骨架结构中含有两个吡唑环,由于氮原子的电负性高,能形成类苯结构的共轭平面大 π 键结构,因此联吡唑含能化合物具有钝感且热稳定性好的特质。另外,利用联吡唑骨架上N—H的反应活性引入含能基团,可显著提高含能化合物生成焓,例如,在吡唑环上引入第二个硝基比单硝基的生成焓可提高108 kJ·mol⁻¹^[12],基于此采用在联吡唑环上引入含能基团的方式可设计合成高能低感的含能材料。联

吡唑骨架结构含能材料性能表现突出,目前已成为含能材料研究领域的热点之一,近年来,一系列性能优异联吡唑含能化合物的合成,受到了科研工作者的广泛关注。吡唑骨架中两个吡唑环根据键合方式不同,可以分为2H,2'H-3,3'-联吡唑(I)、1H,1'H-4,4'-联吡唑(II)、1'H-1,4'-联吡唑(III)、2'H-1,3'-联吡唑(IV)、1'H,2H-3,4'-联吡唑(V)和1,1'-联吡唑(VI)6种结构^[13](图1)。在含能材料研究领域,科研工作者关注更多的联吡唑结构单元主要是I、II、III三种,这三种联吡唑母体环更有利于引入含能基团,近年来已合成了多种性能优良的含能化合物并初步进行了性能研究;对于联吡唑母体结构IV、V,也开展了一部分合成研究工作,但性能研究较少;对于联吡唑母体结构VI,目前还没有相关含能材料方面的研究报道。

为了推动联吡唑骨架结构在含能材料中的应用,以不同结构联吡唑骨架单元化合物分类,重点归纳了在含能材料领域已开展研究的5种联吡唑骨架含能化合物的母体构建与含能基团引入方法,总结了联吡唑骨架含能化合物的研究进展,并对相同结构联吡唑骨架含能化合物的性能进行了梳理对比,重点介绍了近

收稿日期:2019-12-04;修回日期:2020-03-01

网络出版日期:2020-04-08

基金项目:国家自然科学基金(21975199)

作者简介:罗义芬(1981-),女,副研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail:luoyiyuoyi204@163.com

通信联系人:王伯周(1967-),男,研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail:wzb600@163.com

引用本文:罗义芬,肖川,毕福强,等.联吡唑含能化合物合成及性能研究进展[J].含能材料,2020,28(7):695-706.

LUO Yi-fen, XIAO Chuan, BI Fu-qiang, et al. Review on Energetic Compounds Based on Bipyrazoles: Synthesis and Property[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(7):695-706.

年来部分性能突出的新型联吡唑含能化合物的研发,为联吡唑骨架含能化合物的设计制备提供借鉴。

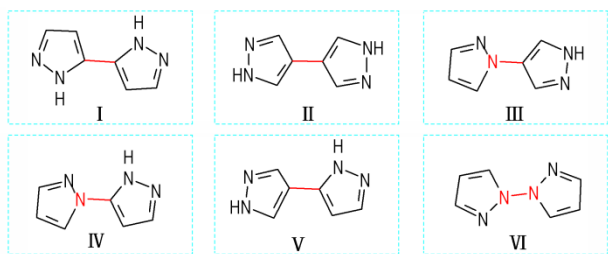


图1 不同的联吡唑母体环结构^[13]

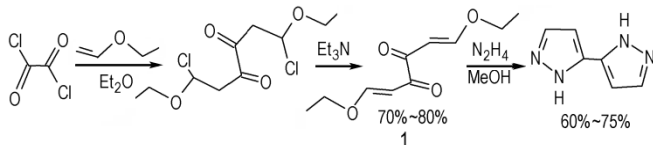
Fig.1 Different bipyrzole structures

2 2H,2'H-3,3'-联吡唑含能化合物

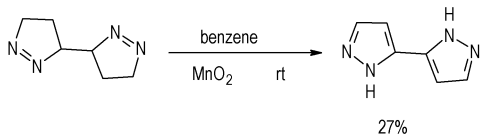
2.1 2H,2'H-3,3'-联吡唑母体结构(I)的构建

1965年,F.Effenberger等^[14]报道了2H,2'H-3,3'-联吡唑母体环的合成方法。以乙烯基醚和草酰氯为原料,首先在乙醚溶液中经过加成反应,然后再在三乙胺的作用下发生消除,脱去氯化氢,最后以70%~80%的收率得到化合物1;然后再在无水甲醇中,-10℃下化合物1与肼发生环化反应得到2H,2'H-3,3'-联吡唑(Scheme 1),收率为60%~75%。2004年,Virginie Vicente等^[15]以1为原料,改进了2H,2'H-3,3'-联吡唑的合成方法。在四氢呋喃溶液中,通过加入催化剂对甲苯磺酸,常温下化合物1与水合肼就能发生环化反应得到2H,2'H-3,3'-联吡唑,收率为75%。

另外还有两种不同原料合成2H,2'H-3,3'-联吡唑的方法,2009年,K.V.Yakovlev等^[16]在室温下,以苯为溶剂,采用二氧化锰对4,4',5,5'-四氢-3H,3'H-3,3'-联吡唑进行氧化得到2H,2'H-3,3'-联吡唑(Scheme 2),此方法虽然步骤少,但收率较低,仅为27%。



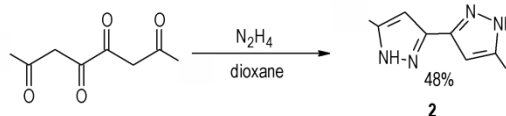
Scheme 1 Synthesis of 2H,2'H-3,3'-bipyrzole with oxalyl chloride as primary material^[14-15]



Scheme 2 Synthesis of 2H,2'H-3,3'-bipyrzole with 4,4',5,5'-tetrahydro-3H,3'H-3,3'-bipyrzole as primary material^[16]

2001年,T.M.Shironina等^[17]以2,4,5,7-四酮辛烷和肼为原料,在二氧六环溶液中发生环化得到4,4'-二硝基-5,5'-二甲基联吡唑(Scheme 3)(化合物2),收率为48%。化合物2是一种重要的联吡唑中间体,可以设计合成其他高能低感的联吡唑含能化合物。

2.2 2H,2'H-3,3'-联吡唑衍生物的合成

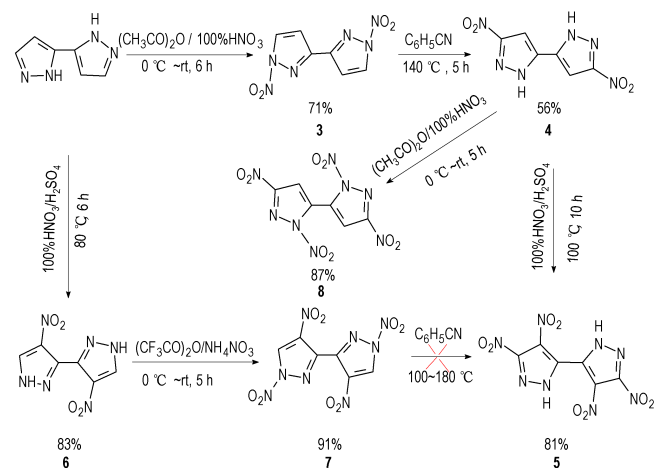


Scheme 3 Synthesis of compound 2^[17]

2.2.1 多硝基2H,2'H-3,3'-联吡唑含能化合物

2018年,Dheeraj Kumar等^[18]以2H,2'H-3,3'-联吡唑为原料,采用(CH₃CO)₂O/100%HNO₃对其进行硝化得到化合物3,收率为71%,接着在苯腈中高温下重排,以56%的收率得到化合物4,最后采用100%HNO₃/H₂SO₄对化合物4进行硝化得到化合物5,收率为81%;然而,若采用(CH₃CO)₂O/100%HNO₃对化合物4进行硝化,却得到化合物8,收率为87%;若采用100%HNO₃/H₂SO₄对2H,2'H-3,3'-联吡唑进行硝化得到化合物6,收率为83%,再采用(CH₃CO)₂O/NH₄NO₃对化合物6进行硝化,以91%的收率得到化合物7,但7在苯腈中回流得不到化合物5(Scheme 4)。联吡唑硝化条件及研究结果表明,若采用的是(CH₃CO)₂O/HNO₃体系,通常得到的是N-NO₂;若采用的是HNO₃/H₂SO₄体系,得到的C-NO₂。性化合物3~8及HNS和RDX的性能数据见表1。

从表1中可以看出,相较于耐热炸药HNS($T_d=320\text{ }^\circ\text{C}$, $D=8026\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$),化合物4($T_d=376\text{ }^\circ\text{C}$, $D=$



Scheme 4 Synthesis of polynitro 2H,2'H-3,3'-bipyrzole energetic compounds^[18]

表 1 3~8^[18]、HNS^[19]和 RDX^[20]的物化及爆轰性能Table 1 The performances of physico-chemistry and detonation for 3~8 and HNS, RDX and Pb(N₃)₂

No.	ρ^1 / g·cm ⁻³	D^2 / m·s ⁻¹	ρ^3 / GPa	ΔH_f^4 / kJ·mol ⁻¹	T_d^5 / °C	IS ⁶ / J	FS ⁷ / N
3	1.81	8301	28.8	413.9	183	20	240
4	1.81	8026	26.2	229.1	376	>40	>360
5·H ₂ O	1.84	8556	32.3	42.7	243	30	360
6	1.83	8120	26.9	221.0	365	>40	>360
7	1.85	8869	34.5	407.1	206	2	40
8	1.855	8926	35.4	444.1	152	2	60
HNS ^[19]	1.745	7629	24.5	78.0	320	5	>360
RDX ^[20]	1.80	8795	34.9	92.6	204	7.5	120

Note: 1) Density, measured with a gas pycnometer (25 °C). 2) Calculated detonation velocity. 3) Calculated detonation pressure. 4) Heat of formation. 5) Decomposition temperature (onset). 6) Impact sensitivity. 7) Friction sensitivity.

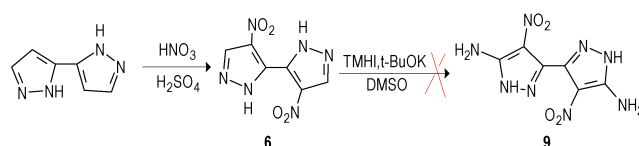
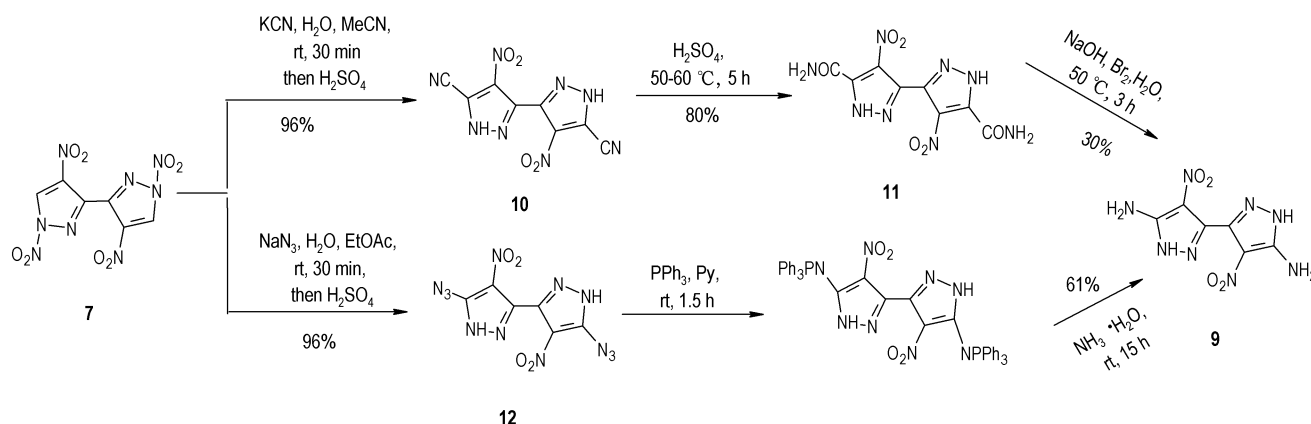
8026 m·s⁻¹)和 6 ($T_d=365$ °C, $D=8120$ m·s⁻¹)表现出更良好的热稳定性和爆轰性能,且化合物 4 (IS \geq 40 J, FS \geq 360)和 6 (IS \geq 40 J, FS \geq 360)非常钝感,这两种化合物在不敏感炸药和耐热炸药中有广泛的应用前景;化合物 3 (IS=20 J, FS=240 N)和 5·H₂O (IS=30 J, FS=360 N)的感度比 4 和 6 稍高,但爆轰性能 ($D=8301$ m·s⁻¹) 优于化合物 4 和 6,综合性能较为优异;在这些多硝基联吡唑化合物中化合物 7 (IS=2 J, FS=40 N, $D=8869$ m·s⁻¹)和 8 (IS=2 J, FS=60 N, $D=8926$ m·s⁻¹)的爆轰性能最好,能量性能优于 RDX ($D=8795$ m·s⁻¹),但感度也较高。

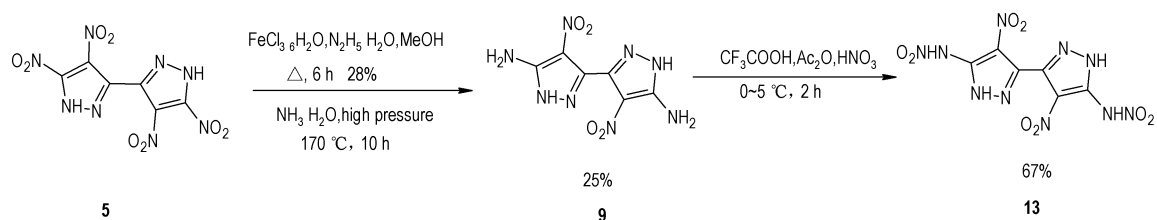
2.2.2 硝基/氨基 2H,2'H-3,3'-联吡唑化合物

2018年, Tatyana K. Shkineva 等^[21]以 2H,2'H-3,3'-联吡唑为原料,拟合成 4,4'-二硝基-5,5'-二氨基 1H,1'H-3,3'-联吡唑(化合物 9)。利用硝硫混酸对 2H,2'H-3,3'-联吡唑进行硝化获得 6 之后,试图通过异常亲核取代氢(VNS)反应在 5-位进行氨化得到化合物 9,然而没有达到预期的目的(Scheme 5)。改变研究思路,先对 2H,2'H-3,3'-联吡唑进行 C-硝化,然后再

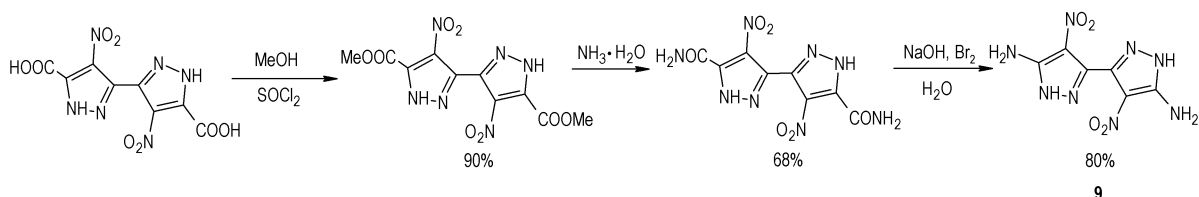
进行 N-硝化得到化合物 7,然后再在 7 的基础之上进行 5-位取代等后续的相关反应得到化合物 9(Scheme 6)。另外 4,4',5,5'-四硝基-1H,1'H-3,3'-联吡唑(化合物 5)高压下在氨水中进行氨解,或者在 FeCl₃·6H₂O 的催化作用下,进行胂解,均可以获得化合物 9,但是收率均较低;化合物 9 的在硝酸体系中进行硝化,可以得到硝胺含能化合物 13(Scheme 7),收率为 67%。

2018年, Yongxing Tang 等^[22]以 4,4'-二硝基-5,5'-二羧基联吡唑为原料,经过酯化、氨解、重排三步反应得到化合物 9(Scheme 8)。4,4'-二硝基-5,5'-二甲基联吡唑(化合物 2)用 Na₂Cr₂O₄/H₂SO₄氧化可以方便的得到原料 4,4'-二硝基-5,5'-二羧基联吡唑。

Scheme 5 Synthesis of compound 9 via VNS^[21]Scheme 6 Synthesis of compound 9 with compound 7 as primary material^[21]



Scheme 7 Synthesis of compound **9** and **13** with compound **5** as primary material^[21]

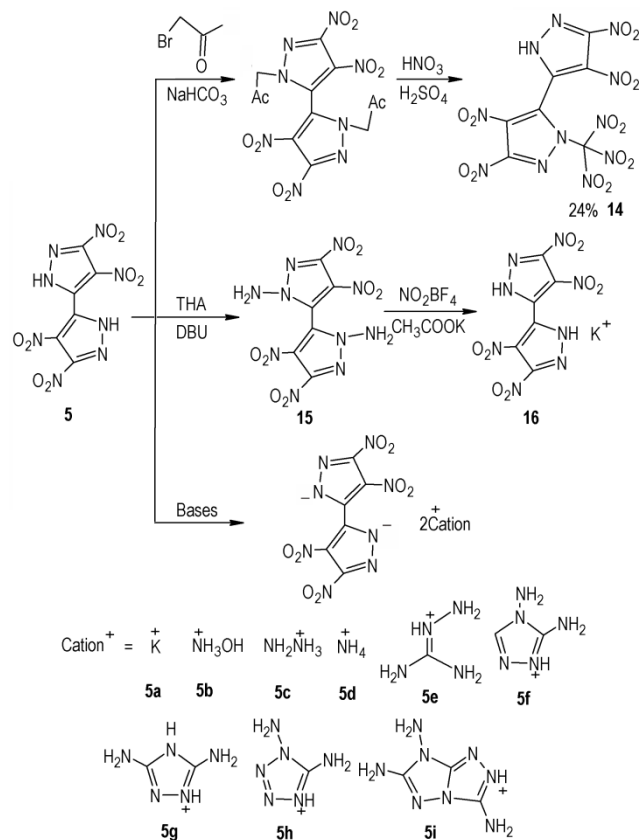


Scheme 8 Synthesis of compound **9** with 4,4'-dinitro-5,5'-dicarboxybipyrazole^[22]

2.2.3 4,4',5,5'-四硝基-1H,1'H-3,3'-联吡唑(5)含能衍生物

化合物**5**既是一种性能优异含能化合物,也是一种重要的含能材料合成中间体,其密度为 $1.84 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆速 $8556 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压 32.3 GPa 、撞击感度 30 J 、摩擦感度 60 N 以及分解点 $243 \text{ }^\circ\text{C}$ 。由于多硝基的强吸电子作用,导致化合物**5**呈酸性,可以合成多种有机盐。利用吡唑环上N-H的反应活性,可以衍生得到一系列的含能化合物。2018年,Yongxing Tang等^[23]以**5**为原料,经过氯丙酮取代、然后再在硝硫混酸中进行硝化得到化合物**14**(Scheme 9),总收率为24%;化合物**14**密度为 $1.882 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆速 $8987 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压 36.0 GPa 、撞击感度 5 J 以及摩擦感度 240 N ,但是其分解点太低,仅有 $150 \text{ }^\circ\text{C}$;同样是以**5**为原料,在氨化试剂THA作用下,得到化合物**15**,试图在 NO_2BF_4 作用下进行硝化,得到硝胺化合物,然而没有成功,仅得到化合物**5**的单钾盐;以化合物**5**为原料,与多种碱性物质发生中和反应,得到9种含能离子盐。将所得到化合物的性能数据列于表2,从表2中可以看出,化合物**9**的含能离子盐中**5b**($D=8851 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)和**5h**($D=8952 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)的爆轰性能与RDX($D=8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)相当,感度低于RDX($IS=7.4 \text{ J}$, $FS=120 \text{ N}$),但是这两种盐分解点低($T_d=137 \text{ }^\circ\text{C}$, $T_d=193 \text{ }^\circ\text{C}$),热稳定性较差。

含能化合物**5**结构中活泼N—H的酸性,严重影响了其在武器装备中的应用。因此,拟通过氨化反应,在联吡唑分子结构中引入两个N—NH₂,使分子内氨基偶联形成吡唑稠环结构,可降低其感度。2017年,Yongxing Tang等^[24]以**5**为原料,首先在氨化试剂对甲基苯酰羟胺(THA)作用下得到化合物**15**,基于联吡唑



Scheme 9 Derivative reaction of compound **5**^[23]

环上两个氨基与吡唑平面垂直的特性,在氧化偶联试剂 t-BuOCl 作用下,得到 1,2,9,10-四硝基联吡唑 [1,5-d:5',1'-f][1,2,3,4]四嗪(**17**)(Scheme 10),总收率为23.1%。将化合物**15**、**17**、RDX、HMX及CL-20的物化及爆轰性能数据列于表2中。从表2可以看出,化合物**15**($D=8504 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=31.0 \text{ GPa}$)的爆轰性能略低于RDX($D=8795 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=34.9 \text{ GPa}$);然而化合物**17**性能优异,其密度为 $1.955 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,起始分解点

为 233 °C,可能由于环本身的骨架特点以及吡唑环的特性,是迄今为止热稳定性最好的 1,2,3,4-四嗪化合物;其理论爆速为 9631 m·s⁻¹,理论爆压为 44 GPa,撞击感度 10 J,摩擦感度 240 N,综合性能优于 HMX,略低于 CL-20,但是感度低于 CL-20,在混合炸药和固体推进剂中有潜在的应用前景。

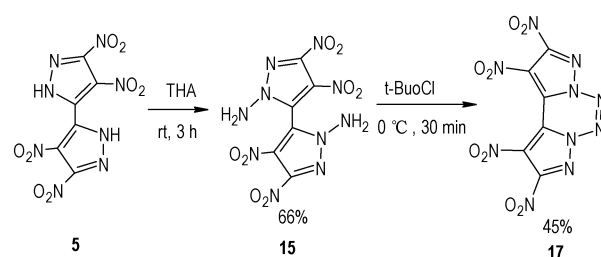
2018年,Yongxing Tang等^[25]以 5 为原料,在二甲基甲酰胺的碳酸氢钠溶液中,分别与二溴乙烷、二溴丙烷作用发生环化反应得到乙撑、丙撑桥联的环状化合物 18 和 19(Scheme 11),收率分别为 82% 和 85%;将化合物 18 和 19 的物化及爆轰性能数据列于表 2 中。从表 2 数据分析可以看出,引入乙撑基和丙撑基,相较于原料 5 ($T_d=243$ °C),化合物 18 ($T_d=261$ °C) 和 19 ($T_d=280$ °C),能量有所下降,但具有更好的热稳定性;将 18 ($D=8135$ m·s⁻¹, $p=28.1$ GPa) 和 19 ($D=7700$ m·s⁻¹, $p=24.1$ GPa) 的爆轰性能分别与 TNT、TATB 比较,二者能量均优于 TNT,其中 18 与 TATB 接近,感度与 TNT 相当,但是热稳定性相对较低。

表 2 化合物 5 衍生物^[23-26]及几种常用炸药的物化及爆轰性能

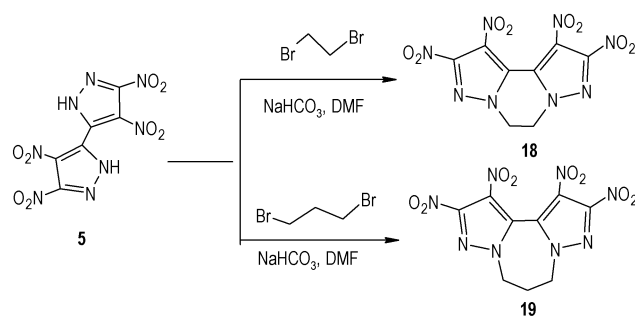
Table 2 The performances of physico-chemistry and detonation for compound 5 derivatives and several conventional explosives

No.	ρ^1 / g·cm ⁻³	D^2 / m·s ⁻¹	p^3 / GPa	$\Delta H_f^{4)}$ / kJ·mol ⁻¹	T_d^5 / °C	IS ⁶⁾ / J	FS ⁷⁾ / N
14	1.882	8987	36.0	347.4	150	5	240
15	1.760	8504	31.0	457.5	252	30	360
16	1.916	8035	28.9	-50.7	228	6	120
17	1.955	9631	44.0	792.2	233	10	240
18	1.762	8135	28.1	326.6	261	15	>360
19	1.677	7700	24.1	280.1	280	28	>360
5a	2.029	7769	27.3	-125.2	323	4	40
5b	1.854	8851	35.8	220.6	137	8	240
5c	1.769	8670	31.5	220.9	155	10	240
5d	1.764	8343	29.4	116.2	193	10	240
5e	1.692	8136	25.2	353.3	196	15	360
5f	1.750	8306	27.3	791.9	186	16	360
5g	1.763	8219	26.5	565.4	206	12	360
5h	1.809	8952	34.2	1359.4	193	10	360
5i	1.795	8542	28.9	1269.7	250	18	360
21	2.021	9320	40	522.5	123	9	215
TNT ^[20]	1.654	6881	19.5	-59.3	300	15	353
TATB ^[19]	1.930	8179	30.5	-139.7	350	50	>360
ADN ^[26]	1.81	8430	29	-140.19	159	3~5	64~72
RDX ^[20]	1.800	8795	34.9	92.6	204	7.4	120
HMX ^[20]	1.905	9144	39.2	74.8	275	7.4	120
CL-20 ^[20]	2.038	9706	45.2	415.5	195	4	48

Note: 1) Density, measured with a gas pycnometer (25 °C). 2) Detonation velocity calculated with EXPLO5 v6.01. 3) Detonation pressure calculated with EXPLO5 v6.01. 4) Heat of formation. 5) Decomposition temperature (onset temperature). 6) Impact sensitivity. 7) Friction sensitivity.

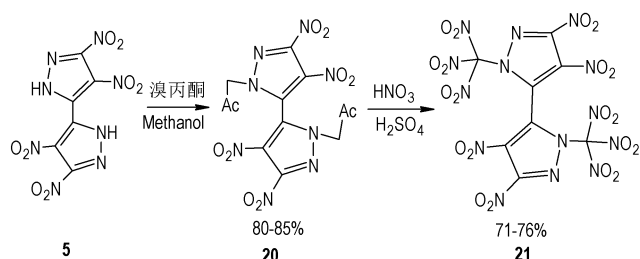


Scheme 10 Synthesis of compound 15 and 17^[24]



Scheme 11 Synthesis of compound 18 and 19^[25]

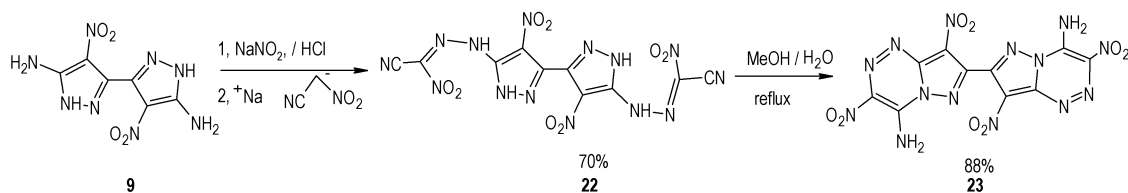
2018年, Dalinger等^[26]以**5**为原料,在甲醇溶液中经过溴丙酮取代得到中间体**20**,然后再在硝磺混酸作用下发生硝化反应得到4,4',5,5'-四硝基-2,2'-双(三硝甲基)-2*H*,2'*H*-3,3'-联吡唑(**21**)(Scheme 12),总收率为50%;化合物**21**氧平衡为(10.5%),可作为氧化剂使用。化合物**21**的物化爆轰性能见表2。从表2可以看出,化合物**21**密度为2.021 g·cm⁻³,熔点123 °C,起始分解温度为125 °C,理论爆速为9320 m·s⁻¹,理论爆压为40 GPa,爆轰性能优于ADN;其撞击感度9 J,摩擦感度215 N,较ADN感度显著降低,有望取代ADN应用于固体推进剂中。



Scheme 12 Synthesis of compound **21**^[26]

2.2.4 4,4'-二硝基-5,5'-二氨基-1*H*,1'*H*-3,3'-联吡唑(**9**)衍生物

2018年, Yongxing Tang等^[22]以化合物**9**为原料,在NaNO₂/HCl作用下发生重氮化反应,然后再与硝基



Scheme 13 Synthesis of compound **23**^[22]

表3 化合物**9**及其衍生物^[29]和几种常用炸药的物化及爆轰性能

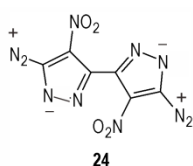
Table 3 The performances of physico-chemistry and detonation for compound **9**, its derivatives and several conventional explosives

No.	ρ^1 / g·cm ⁻³	D^2 / m·s ⁻¹	p^3 / GPa	ΔH_f^4 / kJ·mol ⁻¹	T_d^5 / °C	IS ⁶ / J	FS ⁷ / N
9	1.72	7779	23.0	212	228	>60	>360
23	1.85	8572	31.4	899	315	>60	>360
24	1.85	8943	34.0	987.2	150	1	20
TATB	1.93	8179	30.5	-139.7	350	50	>360
LLM-105 ^[19]	1.92	8639	31.7	11	342	20	360
DDNP ^[27]	1.72	6900	24.2	321	157	1	24.7
Pb(N ₃) ₂ ^[27]	4.8	5877	33.4	450.1	315	2.5~4	0.1~1
DDNPz ^[28]	1.81	9038	35.0	407.8	154	2.5	<5

Note: 1) Measured densities-gas pycnometer at room temperature. 2) Calculated detonation velocity. 3) Calculated detonation pressure. 4) Calculated heat of formation. 5) Thermal decomposition temperature (onset) under nitrogen gas (DSC, 5 °C·min⁻¹). 6) Impact sensitivity. 7) Friction sensitivity.

乙腈钠盐反应得到中间体**22**,最后化合物**22**在甲醇溶液中回流,发生环化反应得到化合物**23**(Scheme 13),总收率为61.6%;将化合物**9**、**23**、TATB以及2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的物化及爆轰性能列于表3中。从表3可以看出,通过将化合物**9**进行重氮化再环化得到化合物**23**,其爆轰性能、热稳定性、安全性均得到较大的提升。化合物**23**密度为1.85 g·cm⁻³,起始分解点为315 °C,理论爆速为8572 m·s⁻¹,理论爆压为31.4 GPa,撞击感度>60 J,摩擦感度>360 N,表明其爆轰性能优于TATB,与LLM-105相当。

从前期的研究可以得到^[27-28],重氮化合物也是一种能量较高的含能材料,并且可以稳定存在。2019年, Yongxing Tang等^[29]将化合物**9**的重氮化产物进行了分离,成功获得一种新型的重氮内盐化合物**24**(Scheme 14),其密度为1.85 g·cm⁻³,起始分解点为150 °C,理论爆速为8943 m·s⁻¹,理论爆压为34.0 GPa,撞击感度1 J,摩擦感度20 N。将**24**的性能与常用的起爆药二硝基重氮酚(DDNP)和叠氮化铅(Pb(N₃)₂)进行比较,结果列于表3。从表3可以看出,相较于DDNP和Pb(N₃)₂,化合物**24**具有更好的爆轰性能和较安全的摩擦感度,但是其热稳定性较差,分解点只有150 °C;将其与4-重氮基-3,5-二硝基吡唑(DDNPz)进行对比,两者有接近的爆轰性能和热稳定性。

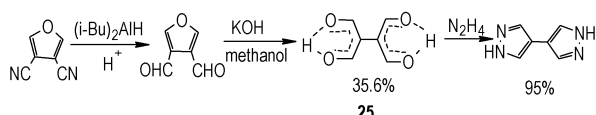


Scheme 14 Structure of compound 24

3 1H,1'H-4,4'-联吡唑含能化合物

3.1 1H,1'H-4,4'-联吡唑母体环(II)的构建

1964年, S.Trofimenko等^[30]以3,4-二氰基呋喃为原料, 经过选择性还原、偶联以及胍解等反应得到化合物25; 25再与水合肼发生环化反应, 得到1H,1'H-4,4'-联吡唑(Scheme 15)。

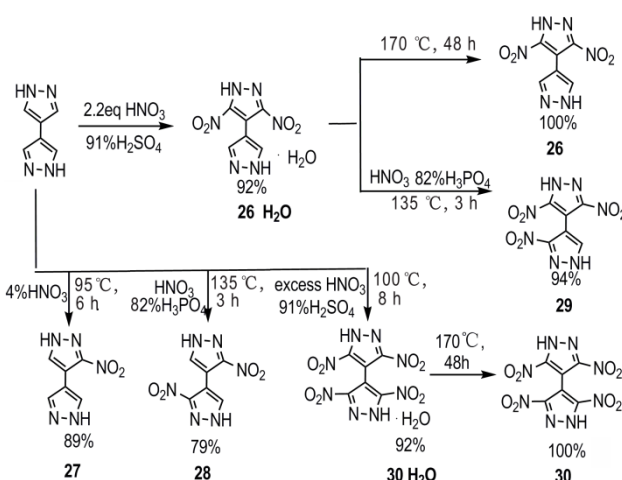


Scheme 15 Synthesis of 1H,1'H-4,4'-bipyrazole^[30]

3.2 1H,1'H-4,4'-联吡唑含能化合物的合成及性能

2013年, Kostiantyn V.Domasevitch等^[31]以1H,1'H-4,4'-联吡唑为原料, 利用不同的硝化条件, 得到一系列的1H,1'H-4,4'-联吡唑类硝化产物(Scheme 16), 将所合成的1H,1'H-4,4'-联吡唑硝基化合物性能列于表4。从表4可以看出, 这类化合物均有较好的耐热性

能($T_d \geq 298^\circ\text{C}$), 化合物28($IS=30\text{ J}$, $FS>360\text{ N}$, $D=7528\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_d=382^\circ\text{C}$)与HNS($IS=5\text{ J}$, $FS>360\text{ N}$, $D=7629\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $T_d=320^\circ\text{C}$)性能比较, 两者有相近的爆轰性能, 但是28有更好的感度性能和更优异的耐热性能; 在所合成的5种硝基化合物中, 以化合物29($\rho=1.855\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8256\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=28.6\text{ GPa}$, $IS=20\text{ J}$, $FS>360\text{ J}$, $T_d=314^\circ\text{C}$)和30($\rho=1.820\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8520\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=31.1\text{ GPa}$, $IS=4.5\text{ J}$, $FS=192\text{ J}$, $T_d=298^\circ\text{C}$)综合性能尤为突出, 相较于耐热炸药HNS, 29和30具有更好的爆轰性能, 在耐热炸药方面前景突出。



Scheme 16 Synthesis of 1H,1'H-4,4'-bipyrazole derivatives^[31]

表4 26~30^[31]与HNS的物化及爆轰性能

Table 4 The performances of physico-chemistry and detonation for 26~30 and HNS

No.	$\rho^1 / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D^2 / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	p^3 / GPa	$\Delta H_f^4 / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_d^5 / ^\circ\text{C}$	IS^6 / J	FS^7 / N
26	1.813	7873	24.9	371.7	302	30	>360
27	1.635	6506	14.4	224.6	303	40	>360
28	1.749	7528	22.1	203.5	382	30	>360
29	1.855	8256	28.6	224.9	314	20	>360
30	1.820	8520	31.1	227.8	298	4.5	192
30·H ₂ O	1.830	8451	30.7	-11.0	298	9	324
HNS	1.745	7629	24.5	78.0	320	5	>360

Note: 1) Density at 298 K. 2) Detonation velocity. 3) Detonation pressure. 4) Standard molar enthalpy of formation. 5) Temperature of decomposition (DTA onset points, $\beta = 5^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$). 6) Impact sensitivity. 7) Friction sensitivity.

4 1'H-1,4'-联吡唑含能化合物

4.1 1'H-1,4'-联吡唑母体环(III)的构建

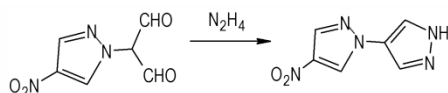
1'H-1,4'-联吡唑的构建分为两种情况: 1、单吡唑环上取代基与水合肼作用, 发生合环反应; 2、双吡唑

环之间的亲和取代反应。明确应用于含能材料方面的构建有如下两种方式。

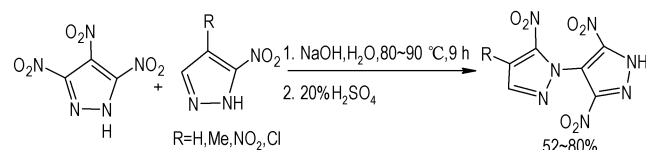
二醛缩合法: 1988年, Kral, B.等^[32]采用2-(4-硝基-1H-吡唑-1基)丙二醛与水合肼进行缩合反应得到硝基1'H-1,4'-联吡唑母体环(Scheme 17)。

3,4,5-三硝基吡唑法: 3,4,5-三硝基吡唑(TNP)

作为一种重要的硝基吡唑类化合物,具有高密度、高能量、低感度的优点,在含能材料领域具有广阔的应用前景^[33-34];同时TNP也是一种重要的含能中间体,以其为原料^[35-43],2010年,Dalinger, I. L.等^[44]利用4-位硝基的活性,在NaOH水溶液中80~90℃下,与1*H*-吡唑发生亲核取代反应,然后再进行酸化得到硝基取代1'*H*-1,4'-联吡唑类含能化合物(Scheme 18),收率为52%~80%。



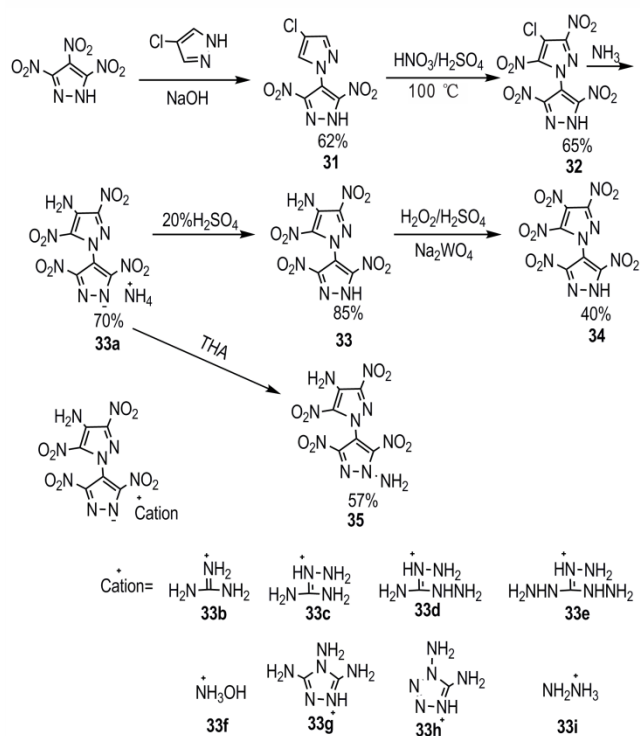
Scheme 17 Synthesis of 4-nitro-1'*H*-1,4'-bipyrazole^[32]



Scheme 18 Synthesis of 4-R-3',5,5'-trinitro-1'*H*-1,4'-bipyrazole^[44]

4.2 1'*H*-1,4'-联吡唑含能化合物的合成及性能

2014年,Chuan Li等^[45]采用上述方法二,以3,4,5-三硝基吡唑和4-氯吡唑为原料,经过亲核取代得到C-N相连的1'*H*-1,4'-联吡唑,随后再在硝硫混酸、氨水中发生硝化、氨解等反应得到化合物**33**,总收率为24%;然后采用H₂O₂/H₂SO₄对化合物**33**进行氧化,以40%的收率得到多硝基取代的C—N联吡唑化合物**34**;鉴于化合物**33**分子结构本身的酸性,利用N-H的活性,对其进行氨化得到中性分子**35**,收率为57%;以化合物**33**为母体,与多种碱性配体作用,得到9种含能盐**33a~33i**(Scheme 19)。将所得到化合物的性能数据列于表5。从表5可以看出,所合成的化合物热稳定性较好,热分解温度均在228℃以上。化合物**33**($\rho=1.89\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8600\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=35.0\text{ GPa}$, $IS>40\text{ J}$, $T_d=242\text{ }^\circ\text{C}$)和**35**($\rho=1.87\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8648\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=35.1\text{ GPa}$, $IS>40\text{ J}$, $T_d=284\text{ }^\circ\text{C}$)均有与RDX相接近的爆轰性能,另外**33**和**35**比RDX具有更好的安全性能。综合性能最为优异的是化合物**34**($\rho=1.82\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8814\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=37.0\text{ GPa}$, $IS=28\text{ J}$, $T_d=297\text{ }^\circ\text{C}$),而且其热分解点接近300℃,具有能量高、感度低及良好的热安定性。另外,所合成的系列有机盐**33a~33i**($\rho=1.67\sim 1.88\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $D=8041\sim 8615\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $IS>40\text{ J}$, $T_d=228\sim 297\text{ }^\circ\text{C}$)也表现出较为优异的综合性能,在所合成的系列有机盐中,以单铵盐**33a**($\rho=1.88\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,



Scheme 19 Synthesis of 1'*H*-1,4'-bipyrazole derivatives^[45]

表5 **33~35, 33a~33i**^[45]与TNT、TATB、RDX的物化及爆轰性能

Table 5 The performances of physico-chemistry and detonation for **33~35, 33a~33i**, TNT, TATB and RDX

No.	$\rho^{1)}$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$D^{2)}$ / $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p^{3)}$ / GPa	$\Delta H_f^{4)}$ / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_d^{5)}$ / $^\circ\text{C}$	$IS^{6)}$ / J
33	1.89	8600	35.0	388.1	242	>40
34	1.82	8814	37.0	824.2	297	28
35	1.87	8648	35.1	477.9	284	>40
33a	1.88	8615	34.6	274.7	262	>40
33b	1.73	8041	27.3	246.5	228	>40
33c	1.67	8088	27.1	506.4	272	>40
33d	1.71	8201	27.9	448.8	272	>40
33e	1.72	8339	29.0	558.0	266	>40
33f	1.75	8330	31.1	331.2	259	>40
33g	1.82	8449	31.0	557.0	297	>40
33h	1.72	8231	28.9	700.4	261	>40
33i	1.80	8536	32.8	428.1	260	>40
TNT	1.65	6881	19.5	-59.3	300	15
TATB	1.93	8179	30.5	-139.7	350	50
RDX	1.80	8795	34.9	92.6	204	7.4

Note: 1) Measured densities-gas pycnometer at room temperature. 2) Detonation velocity calculated by the EXPLO5 program, modified nitrogen equivalent method, and Kamlet-Jacobs equations. 3) Detonation pressure calculated using the EXPLO5 program, modified nitrogen equivalent method, and Kamlet-Jacobs equations. 4) Calculated molar enthalpy of formation. 5) Thermal degradation. 6) Impact sensitivity.

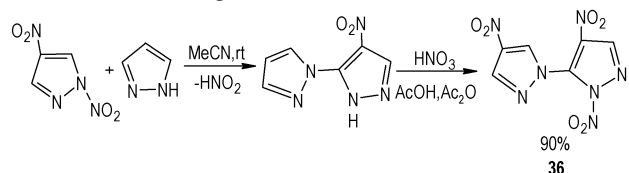
$D=8615 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, $p=34.6 \text{ GPa}$, $IS>40 \text{ J}$, $T_d=262 \text{ }^\circ\text{C}$)性能最优异。综上,从所得的性能结果来看,此类含能化合物及有机盐在混合炸药和固体推进剂方面均有良好的应用潜力。

5 2'-H-1,3'-联吡唑(IV)含能化合物

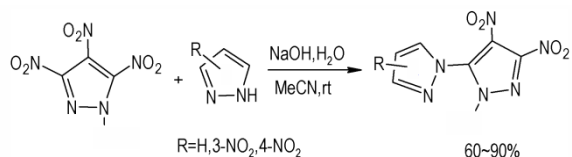
室温下,乙腈溶液中,1,4-二硝基吡唑与吡唑反应,以较高的收率得到硝基取代2'-H-1,3'-联吡唑化合物^[46-47],然后采用硝化试剂 $\text{HNO}_3/\text{AcOH}/\text{Ac}_2\text{O}$ 对其进行硝化得到化合物**36**(Scheme 20),收率为90%。

前期研究表明,TNP与1H-吡唑发生亲核取代反应,是在4-位硝基上发生。2011年,Dalinger,I.L.等^[48]将TNP替代1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑(MTNP)^[49-52]进行上述反应时,由于区域特异性,在MTNP 5-位硝基上发生取代反应,所得到的是相应的硝基取代2'-H-1,3'-联吡唑化合物(Scheme 21)。

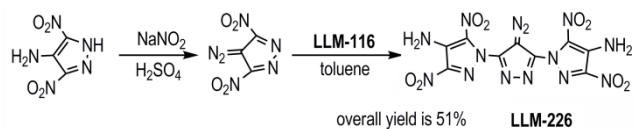
2019年,Mao-xi,Zhang等^[53]以4-氨基-3,5-二硝基吡唑为原料,经过重氮化得到4-重氮基-3,5-二硝基吡唑^[29],然后再与4-氨基-3,5-二硝基吡唑发生取代反应得到化合物4-重氮基-双(4-氨基-3,5-二硝基吡唑-1-基)吡唑(LLM-226)(Scheme 22),总收率为51%。其中LLM-226密度为 $1.83 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,分解峰温为(T_d) $278 \text{ }^\circ\text{C}$, H_{50} 为 31 cm (2.5 kg 落锤),对摩擦、火花不敏感。



Scheme 20 Synthesis of compound **36**^[46-47]



Scheme 21 Synthesis of 2'-H-1,3'-bipyrazole derivatives^[48]

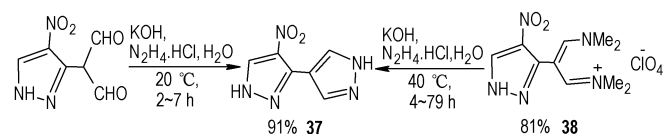


Scheme 22 Synthesis of LLM-226^[53]

6 1'-H,2H-3,4'-联吡唑(V)含能化合物的合成及性能

1'-H,2H-3,4'-联吡唑含能化合物的研究比较少,

只有1993年,Shevelev, S. A.等^[54]进行了此方面的报道,且文献只是给出了1'-H,2H-3,4'-联吡唑衍生物的结构和合成过程,没有报道性能数据。Shevelev, S. A.等采用两种原料得到了硝基取代1'-H,2H-3,4'-联吡唑(**37**)。一种是2-(4-硝基-1H-吡唑-3-基)丙二醛为原料,与肼作用发生缩合反应得到**37**,收率为91%;另外一种是采用**38**为原料与肼发生环化反应得到化合物**37**(Scheme 23),收率为81%。



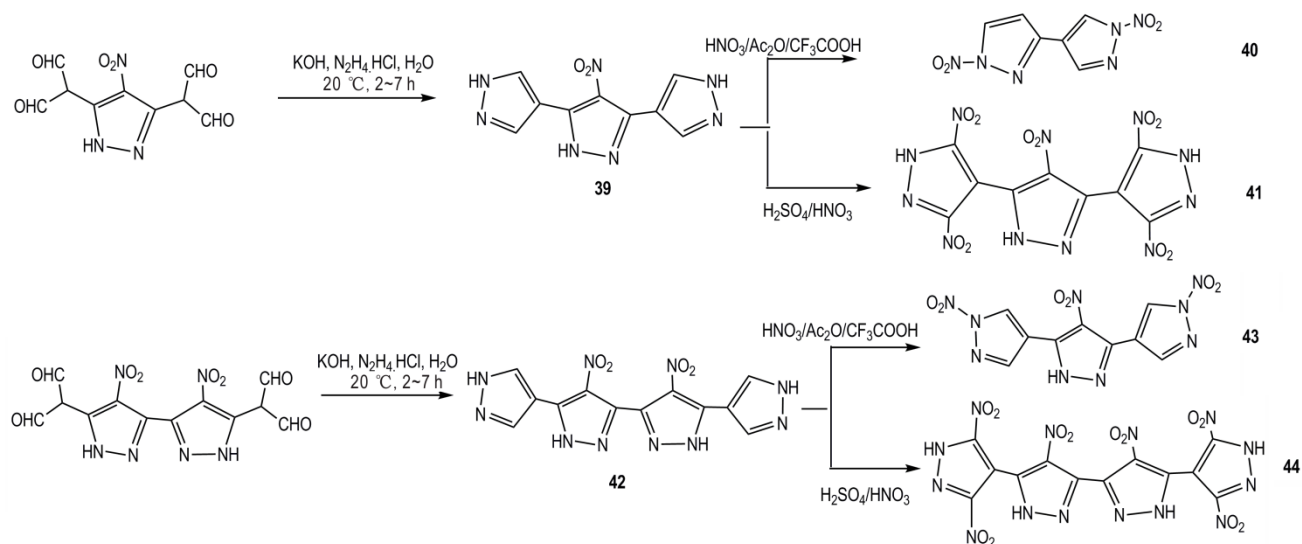
Scheme 23 Synthesis of compound **37** and **38**^[54]

利用同样的环化方法,通过改变母体结构得到两种联吡唑化合物**39**和**42**,然后对这两种联吡唑化合物进行硝化,采用不同的硝化条件分别得到N-NO₂硝化产物**40**和**41**,以及C-NO₂硝化产物**43**和**44**(Scheme 24)。

7 结论与展望

联吡唑骨架结构因其具有N-N杂五元芳香环结构,且可以形成共轭大 π 键,具有高生成焓、高密度、正氧平衡、钝感及热稳定性好的优点,因而构建联吡唑骨架含能化合物成为设计合成高能低感或耐热单质炸药的重要途径。基于联吡唑环之间键合方式的不同,联吡唑包括2H,2'-H-3,3'-联吡唑(I)、1H,1'-H-4,4'-联吡唑(II)、1'-H-1,4'-联吡唑(III)、2'-H-1,3'-联吡唑(IV)、1'-H,2H-3,4'-联吡唑(V)和1,1'-联吡唑(VI)6种联吡唑结构单元。其中I、II和III三种联吡唑结构单元在含能材料领域的研究较为广泛,已合成出大量的综合性能优异的联吡唑含能化合物;IV和V两种联吡唑结构单元在含能材料领域的研究较少,只有合成方面的报道,性能研究起步较晚,但从已报道的化合物的性能来看在含能材料领域也有一定的前景,可以作为联吡唑含能化合物发展的一个方向;VI型联吡唑含能化合物目前还未有合成和性能方面的报道。综上,联吡唑含能化合物进一步的发展趋势应集中在以下几个方面:

(1)目前,在已合成的化合物中筛选综合性能优异的联吡唑含能化合物,尽快实现其高效制备并开展应用研究,寻找制备更为简单的母体合成及含能基因引入方法。以I、II、和III三种联吡唑含能化合物为研



Scheme 24 Synthesis of 1'H,2H-3,4'-bipyrazole derivatives^[54]

究对象。

(2) 寻找制备更为简单、性能更为优异的含能化合物仍是含能材料研究领域的长期目标。对于联吡唑母体,通过改变不同的含能基团和引入不同的富氮阳离子策略,有利于合成出能量与感度性能兼备,综合性能优异的含能化合物,这些化合物在诸多性能上都表现出传统含能化合物所不具备的优势。

(3) IV及V两种联吡唑含能化合物的性能研究较少,通过研究这两种类型联吡唑化合物的性能,判断出这两种联吡唑含能化合物的性能特点;对于VI型联吡唑设计及探索其母体合成方法以及含能基团的引入方法,将该领域的研究继续扩展,完善联吡唑含能化合物的研究。

参考文献:

- [1] Kanishchev M I, Korneeva N V, Shevelev S A, et al. Nitropyrazoles (Review) [M]. Plenum Publishing Corporation, 1988: 435-453.
- [2] 李亚南,胡建建,陈涛,等. 1,4-二氨基-3,6-二硝基吡唑[4,3-c]并吡唑的制备及热分解机理[J]. 含能材料, 2019, 27(12): 1025-1030.
LI Ya-nan, HU Jian-jian, CHEN Tao, et al. Preparation and thermal decomposition mechanism of 1,4-diamino-3,6-dinitropyrazolo[4,3-c]pyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(12): 1025-1030.
- [3] 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(9): 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(9): 796-812.
- [4] Rao E N, Ravi P, Tewari S P. Experimental and theoretical studies on the structure and vibrational properties of nitropyrazoles [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2013 (1043): 121-131.
- [5] 汪营磊,张志忠,王伯周,等. 3,5-二硝基吡唑合成研究[J]. 含能材料, 2007, 15(6): 574-576.
WANG Ying-lei, ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis of 3,5-dinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(6): 574-576.
- [6] Chuan Li, Man Zhang, Qishan Chen, et al. 1-(3,5-Dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-2,4-triazol-5-amine (HCPT) and its energetic salts: highly thermally stable energetic materials with high performance [J]. *Dalton Trans*, 2016, 45: 17956-17965.
- [7] Ravi P, Gore G M, Tewari S P, et al. A simple and environmentally benign nitration of pyrazoles by impregnated bismuth nitrate [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2013, 50(6): 1322-1327.
- [8] 赵丹,蔡春. 1,4-二氨基-3,5-二硝基吡唑的合成[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 64-68.
ZHAO Dan, CAI Chun. Synthesis of 1,4-diamino-3,5-dinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 64-68.
- [9] Zaitsev A A, Dalinger I L, Shevelev S A. Dinitropyrazoles [J]. *Russian Chemical Reviews*, 2009, 78(7): 589-627.
- [10] Su Jin Han, Hyun Tae Kim, Jung Min Joo. Direct CH alkenylation of functionalized pyrazoles [J]. *J Org Chem*, 2016, 81: 689-698.
- [11] 罗义芬,王伯周,陈晓芳,等. 1,3,4,6-四硝基吡唑[4,3-c]并吡唑(TNPP)合成[J]. 含能材料, 2012, 20(6): 814-815.
LUO Yi-fen, WANG Bo-zhou, CHEN Xiao-fang, et al. Synthesis of 1,3,4,6-tetranitropyrazolo[4,3-c]pyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(6): 814-815.
- [12] Joseph H, Boyer. Nitroazoles: the C-nitro derivatives of five-membered N- and N,O-heterocycles [M]. VCH publishers, Deerfield beach. 1986: 125-127.
- [13] Bakr F, Abdel W, Dawood K M. Synthesis and applications of bipyrazole systems [J]. *ARKIVOC*, 2012, 1: 491-545.
- [14] F Effenberger, Enolather, II: *Synthesen und reaktionen von 1,4-bis-athoxymethylen-butandion-(2.3)* [J]. *Chem. Ber.* 1965,

- 98(7): 2260–2265.
- [15] Virginie Vicente, Alain Fruchier, José Elguero. The effenberg-er's synthesis of 3,3'-bipyrazole revisited[J]. *ARKIVOC* 2004, 3: 5–10.
- [16] Yakovlev K V, Petrov D V, Dokichev V A, et al. Synthesis of 3-substituted pyrazoles by oxidative dehydrogenation of 4,5-dihydro-3H-pyrazoles[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2009, 45(6): 950–952.
- [17] Shironina T M, Igidov N M, Koz'minykh E N, et al. 1,3,4,6-Tetracarbonyl compounds: IV. Reaction of 3,4-dihydroxy-2,4-hexadiene-1,6-diones with hydrazine and arylhydrazines [J]. *Russ J Org Chem*, 2001, 37(10): 1486–1494.
- [18] Dheeraj Kumar, Yongxing Tang, Chunlin He, et al. Multipurpose energetic materials by shuffling nitro groups on a 3,3'-bipyrazole moiety[J]. *Chemistry—A European Journal*, 2018, 24(65): 17220–17224.
- [19] 王小军, 张晓鹏, 尚凤琴, 等. 耐热炸药 5,5'-联四唑-1,1'-二氧钾盐的合成及热分解[J]. 含能材料, 2016, 24(6): 528–531. WANG Xiao-jun, ZHANG Xiao-peng, SHANG Feng-qin, et al. Synthesis and thermal decomposition of a heat-resistance explosive potassium salts of 5,5'-bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6): 528–531.
- [20] Mayer R, Kohler J, Homburg A. Explosives [M]. 6th ed. Wiley-VCH, Weinheim, 2007: 57–62.
- [21] Tatyana K Shkineva, Alexandr V Kormanov, Valeriya N. Boldinova, et al. Synthesis of 4,4'-dinitro-1H,1'H-[3,3'-bipyrazole]-5,5'-diamine [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2018, 54(7): 703–709.
- [22] Yongxing Tang, Chunlin He, Gregory H Imler, et al. A C—C bonded 5,6-fused bicyclic energetic molecule: exploring an advanced energetic compound with improved performance [J]. *Chem Commun*, 2018, 54(75): 10566–10569.
- [23] Yongxing Tang, Chunlin He, Gregory H Imler, et al. Energetic derivatives of 4,4',5,5'-tetranitro-2H,2'H-3,3'-bipyrazole (TNBP): synthesis, characterization and promising properties [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(12): 5136–5142.
- [24] Yongxing Tang, Dheeraj Kumar, Jean'ne M Shreeve. Balancing excellent performance and high thermal stability in a dinitropyrazole fused 1,2,3,4-tetrazine [J]. *J Am Chem Soc*, 2017, 139(39): 13684–13687.
- [25] Yongxing Tang, Chunlin He, Gregory H Imler, et al. Ring closure of polynitroazoles via an N,N'-alkylene bridge: towards high thermally stable energetic compounds[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(18): 8382–8387.
- [26] Igor L Dalinger, Kyrill Yu Suponitsky, Tatyana K Shkineva, et al. Bipyrazole bearing ten nitro groups—a novel highly dense oxidizer for forward-looking rocket propulsions [J]. *J Mater Chem A*, 2018, 6(30): 14780–14786.
- [27] 盛涤伦, 马凤娥. 新型起爆药 DACP 的合成及其主要性能[J]. 含能材料, 2006, 14(3): 161–164. SHENG Di-lun, MA Feng-e. Synthesis and main properties of new initiating explosive DACP[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(3): 161–164.
- [28] Igor L Dalinger, Tatyana I Cherkasova, Svyatoslav A Shevelev. Synthesis of 4-diazo-3,5-dinitropyrazole and characteristic features of its behavior towards nucleophiles[J]. *Mendeleev Commun.*, 1997, 7(2): 58–59.
- [29] Yongxing Tang, Gregory H Imler, Damon A Parrish, et al. C₆N₁₀O₄: Thermally stable nitrogen-rich inner bis(diazonium) zwitterions[J]. *Org Lett*, 2019, 21(20): 8201–8204.
- [30] Trofimenko S. 1,1,2,2-Ethanedetracarboxaldehyde and its reactions[J]. *J Org Chem*, 1964, 29(10): 3046–3049.
- [31] Kostiantyn V Domasevitch, Ivan Gospodinov, Harald Krautscheid, et al. Facile and selective polynitrations at the 4-pyrazolyl dual backbone: a straightforward access to a series of high-density energetic materials[J]. *New Journal of Chemistry*, 2019, 43(3): 1305–1312.
- [32] Kral V, Kanishchev M I, Semenov V V, et al. Synthetic utilization of N-diformylmethylazoles: the preparation of 1-heteroaryl-4-nitropyrazoles [J]. *Collect. Czech. Chem. Commun.* 1988, 53(7): 1529–1533.
- [33] 吴军鹏, 曹端林, 王建龙, 等. 3,4,5-三硝基吡唑及其衍生物的研究进展[J]. 含能材料, 2016, 24(11): 1121–1130. WU Jun-peng, CAO Duan-lin, WANG Jian-long, et al. Progress on 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(11): 1121–1130.
- [34] Herve G, Roussel C, Graindorge H. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole: a stable all-carbon-nitrated arene [J]. *Angewandte Chemie international Edition*, 2010, 49(18): 3177–3181.
- [35] Herve G. Dinitropyrazole derivatives, their preparation, and energetic compositions comprising them; US, 2009/0186931 [P], 2009.
- [36] E K S, Latypov N V. Four syntheses of 4-amino-3,5-dinitropyrazole [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2014, 51(6): 1621–1627.
- [37] Dalinger I L, Popova G P, Vatsadze I A, et al. Synthesis of 3,4,5-trinitropyrazole [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(10): 2185–2185.
- [38] Zhang Yan-qiang, Guo Yong, Joo Y H, et al. 3,4,5-Trinitropyrazole-based energetic salts [J]. *Chemistry—A European Journal*, 2010, 16(35): 10778–10784.
- [39] Zhao X, Zhang J C, Li S H, et al. A green and facile approach for synthesis of nitro heteroaromatics in water[J]. *Organic process Research & Development*, 2014, 18(7): 886–890.
- [40] Ines E. Drukenmüller, Thomas M Klapötke, Yvonne Morgenstern, et al. Metal salts of dinitro-, trinitropyrazole, and trinitroimidazole[J]. *Z Anorg Allg Chem*, 2014, 640(11): 2139–2148.
- [41] Herv'e G, Roussel C, Graindorg H, et al. Selective preparation of 3,4,5-trinitro-1H-pyrazole: a stable all-carbon-nitrated arene[J]. *Angew Chem, Int Ed*, 2010, 122(18): 3245–3249.
- [42] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. Efficient procedure for high-yield synthesis of 4-substituted 3,5-dinitropyrazoles using 4-chloro-3,5-dinitropyrazole [J]. *Synthesis*, 2012, 44(13): 2058–2064.
- [43] Gao H, Shreeve J M. Azole based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377–7436.
- [44] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. Synthesis of 4-(N-azolyl)-3,5-dinitropyrazoles [J]. *Mendeleev Commun*, 2010, 20: 355–356.
- [45] Chuan Li, Lixuan Liang, Kai Wang, et al. Polynitro-substituted bispyrazoles: A new family of high-performance energetic

- materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2014, 2(42): 18097–18105.
- [46] Berbee R P M, Habraken C L. Pyrazoles. XVIII (1). synthesis of a novel tripyrazolyl by two consecutive cine substitution reactions[J]. *J Heterocycl Chem*, 1981, 18(3): 559–560.
- [47] Fernandes P C, Erkelens C, Van Eendenburg C G M, et al. Synthesis of 3(5)-(1'-pyrazolyl)pyrazoles from 1,4-dinitropyrazole by cine substitution reaction. structure determination[J]. *J Org Chem*. 1979, 44(23): 4156–4160.
- [48] Dalinger I L, Vatsadze I A, Shkineva T K, et al. Nucleophilic substitution in 1-methyl-3, 4, 5-trinitro-1H-pyrazole [J]. *Mendeleev Commun*. 2011, 21(3):149–150.
- [49] 吴霏,李永祥,郝彩丽,等. N₂O₅/发烟硫酸体系一步法合成1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑[J]. 含能材料, 2016, 24(6):618–620. WU Fei, LI Yong-xiang, HAO Cai-li, et al. One step synthesis of MTNP with N₂O₅/oleum system[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(6):618–620.
- [50] 郭俊玲,李永祥,王建龙,等. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的一步法合成及热性能[J]. 含能材料, 2015, 23(3):304–306. GUO Jun-ling, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. One-step synthesis and thermal behavior of 1-methyl-3,4,5-trinitropyrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3):304–306.
- [51] 李雅津,曹端林,李永祥,等. 1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2013, 36(3):28–30. LI Ya-jin, CAO Duan-lin, LI Yong-xiang, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-3, 4, 5-trinitropyrazoles [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013, 36(3):28–30.
- [52] 郭俊玲,李永祥,王建龙,等. 超酸硝化法合成1-甲基-3,4,5-三硝基吡唑[J]. 合成化学, 2015, 23(2):161–163. GUO Jun-ling, LI Yong-xiang, WANG Jian-long, et al. Synthesis of 1-methyl-3, 4, 5-trinitropyrazole by nitration with super acids [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2015, 23(2):161–163.
- [53] Mao-Xi Zhang, Philip F Pagoria, Gregory H. Imler, et al. Trimerization of 4-amino-3, 5-dinitropyrazole: formation, preparation, and characterization of 4-diazo-3, 5-bis(4-amino-3, 5-dinitropyrazol-1-yl)pyrazole (LLM-226) [J]. *Chemistry of Heterocyclic Chemistry*, 2019, 56(3): 781–787.
- [54] Shevelev S A, Dalinger I L, Shkineva T K, et al. Nitropyrazoles 7. nitro derivatives of bi-, ter-, and quaterpyrazoles[J]. *Russ Chem Bull*, 1993, 42(11):1857–1861.

Review on Energetic Compounds Based on Bipyrzoles: Synthesis and Property

LUO Yi-fen¹, XIAO Chuan², BI Fu-qiang¹, LI Xiang-zhi¹, WANG Zi-jun¹, WANG Bo-zhou^{1,3}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. Ordnance Science Institute of China, Beijing 101000, China; 3. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: The characteristics of high nitrogen content, compact structure, low sensitivity, and good thermal stability make the bipyrzole structures ideal energetic backbones for the synthesis of high energy density materials. Based on different linkers, such as C—C, C—N and N—N, between monopyrazole moieties, recent progress of the five dipyrzole based energetic compounds, including 2*H*, 2'*H*-3, 3'-bipyrzole(I), 1*H*, 1'*H*-4, 4'-bipyrzole(II), 1'*H*-1, 4'-bipyrzole(III), 2'*H*-1, 3'-bipyrzole(IV) and 1'*H*, 2*H*-3, 4'-bipyrzole(V), is reviewed from the aspect of synthetic strategy, explosives introduction and property evaluation. The development and research trends on the synthesis of bipyrzole energetic compounds are analyzed. The key development directions of bipyrzole energetic compounds in the future are as follows: screen reported bipyrzole energetic compounds with excellent performance for synthetic and application research; design and synthesize more bipyrzole compounds with excellent and comprehensive properties by explosives and nitrogen-rich cation introduction; strengthen the studies on synthesis and properties of several bipyrzole units (such as 2'*H*-1, 3'-bipyrzole(IV) and 1'*H*, 2*H*-3, 4'-bipyrzole(V) and 1, 1'-bipyrzole(VI)) and improve the research of bipyrzole energetic compounds.

Key words: bipyrzole energetic compound; synthesis; property; energetic materials

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019307

(责编: 王艳秀)