

文章编号:1006-9941(2025)05-0523-31

四唑多氮含能化合物的合成研究进展

李冬雪^{1,2}, 崔杨瑞¹, 阮可欣¹, 李林杰¹, 张雪飞¹, 周钰婷¹, 陆明¹, 许元刚¹

(1. 南京理工大学 化学与化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量检验检测中心, 江苏 南京 210094)

摘要: 多氮含能化合物因氮含量和能量密度大、热稳定性好、感度低、环保等显著性能而受到广泛关注。四唑在稳定唑类中氮含量最高、能量最高。将不同的含能环或取代基引入四唑骨架中有利于获得具有优异能量性能和适当感度的多氮含能材料。为此,研究系统综述了近 200 个四唑多氮含能化合物的合成方法,根据环的个数和连接方式对这些化合物进行了分类,并介绍了代表性含能化合物的物化和爆轰性能,并对其发展前景进行了展望:创制具有全新结构的四唑含能化合物、推动具有应用前景的化合物的工程化进程、开展化合物 52(TKX-50)的应用研究。

关键词: 四唑;含能化合物;合成;爆轰性能;研究进展

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2025071

0 引言

四唑化合物因其独特的理论与应用价值,已成为含能材料领域的核心研究对象之一。四唑环是含有四个氮原子的五元氮杂环,含氮量(80%)高于吡唑、咪唑、三唑等唑类杂环;在酸、碱、氧化剂中均表现出显著的化学稳定性,长时间加热后仍能保持结构完整性。四唑的 NH 位点的质子解离可形成具有高度芳香性的四唑阴离子,这一特性为多样化含能盐的衍生奠定了基础。由于四唑环的平面结构及其高氮含量,其化合物通常具有高密度和高生成焓,在分解或爆炸时释放出相当大的能量和气体,这使得许多四唑衍生物具有优异的爆炸性能。^[1]

近二十年,四唑多氮含能化合物的合成进展日新月异。2021 年,中国农业大学的高海翔和 Shreeve 教授^[2]合作发表了题为“Functionalized tetrazole energetics: a route to enhanced performance”的综述;

收稿日期:2025-04-18;修回日期:2025-05-20

网络出版日期:2025-05-21

基金项目:国家自然科学基金(22135003,22475102),中国科协青年人才托举工程(YESS20210074),南京理工大学大学生创新创业训练计划资助

作者简介:李冬雪(1990-),女,工程师,主要从事危险化学品分类及反应热安全风险研究。e-mail:dongxueli1012@njjust.edu.cn

通信联系人:许元刚(1990-),男,教授,博导,主要从事多氮含能材料设计合成研究。e-mail:yuangangxu@163.com

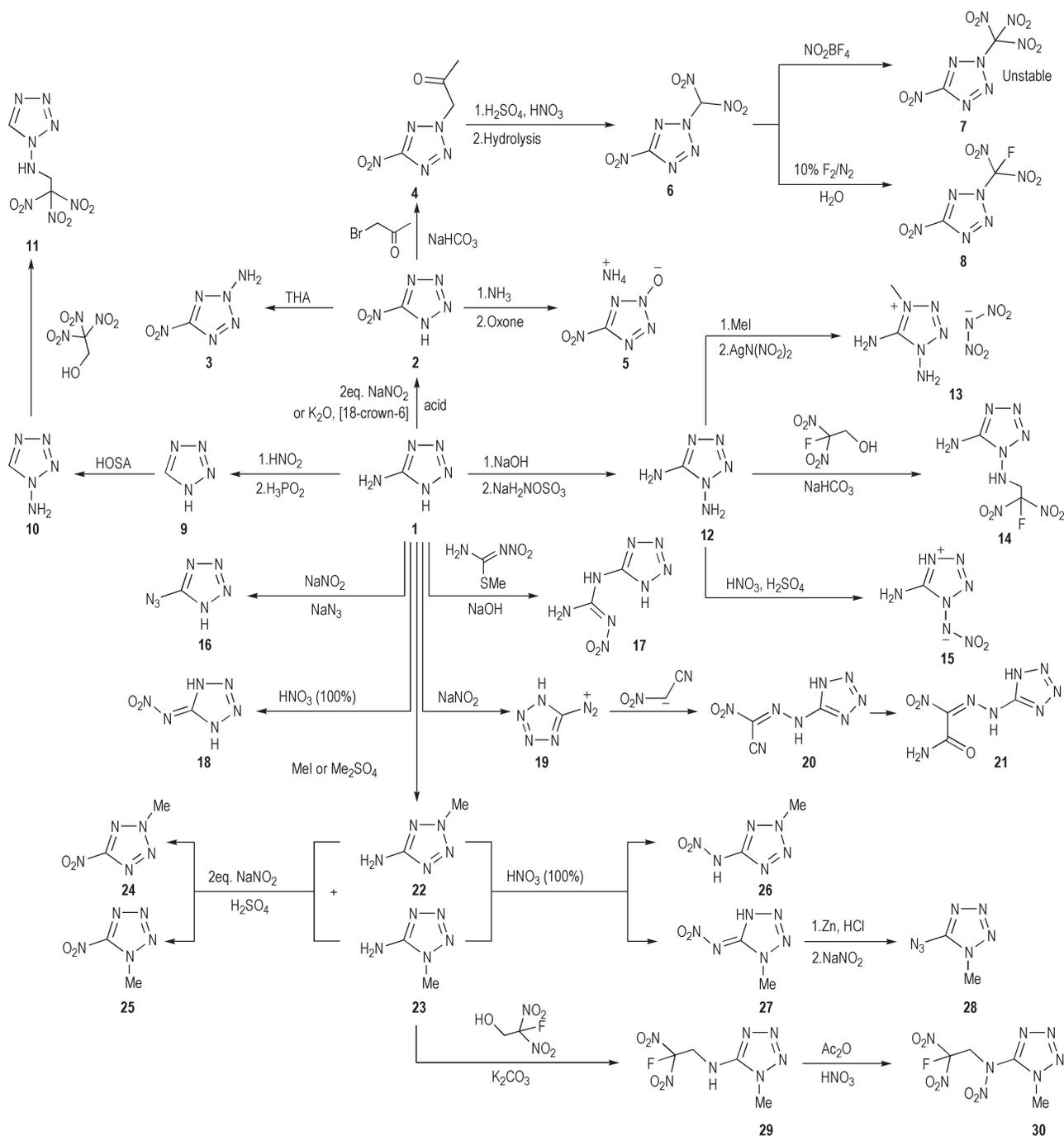
引用本文:李冬雪,崔杨瑞,阮可欣,等.四唑多氮含能化合物的合成研究进展[J].含能材料,2025,33(5):523-553.

LI Dong-xue, CUI Yang-rui, RUAN Ke-xin, et al. Research Progress on the Synthesis of Tetrazole-based Nitrogen-rich Energetic Compounds[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2025, 33(5):523-553.

2023 年,湖南大学的邱仁华教授等^[3]发表了基于四唑骨架的多氮含能材料近期进展。研究在此基础上进一步融合了近两年关于四唑多氮含能化合物的最新进展,综述了国内外关于四唑基单环、双环、三环、多环和稠环 190 多种含能化合物的研究成果,系统总结了这些化合物的合成路线,并对代表性含能化合物的物化和爆轰性能进行了比较。以期综合性能优异、具有应用前景的四唑含能材料的设计和合成提供参考。

1 单环含能衍生物

四唑在碱的作用下非常容易去质子化形成四唑的阴离子盐,也可以与强酸(例如高氯酸)发生质子化反应形成阳离子盐^[4-5]。除成盐之外,基于四唑的进一步衍生化反应较少。5-氨基四唑(**1**)作为将四唑合成子引入到各种高能材料中的前体在合成各种四唑含能衍生物中被广泛应用。Scheme 1 中是基于 **1** 衍生的单环四唑含能材料及其合成路线。**1** 中的氨基可以发生重氮化反应,继而取代为 5-叠氮基四唑 **16**^[6]和 5-硝基四唑 **2**^[7],**1** 中的氨基也可被 K₂O 直接氧化(18 冠醚 **6** 用来增加溶解度)为硝基^[8]。化合物 **2** 可以被氨化为 2-氨基-5-硝基四唑 **3**^[9],**2** 的铵盐可以被 Oxone 氧化为 2-N 氧化-5-硝基四唑铵盐 **5**^[10]。**2** 还可以与溴丙酮反应得到 2-丙酮基-5-硝基四唑 **4**,然后硝化、取代得到



Scheme 1 Monocyclic tetrazole energetic materials (**2–30**) derived from compound **1**

2-三硝基甲基-5-硝基四唑 **7**(不稳定)和2-氟二硝基甲基-5-硝基四唑 **8**^[11]。

化合物 **1** 的钠盐可以被氨化为1,5-二氨基四唑 **12**^[12–13],进而衍生出1,5-二氨基-4-甲基-1*H*-四唑二硝酰胺盐 **13**^[14]、*N*-氟二硝基乙基-1*H*-四唑-1,5-二胺 **14**^[15]和1-硝胺基-5-氨基四唑 **15**^[16]。**1** 可以反应生成四唑 **9**^[17],然后被氨化为1-氨基四唑 **10**,再与三硝基乙醇缩合为1-三硝基乙基氨基四唑 **11**^[9]。**1** 中的氨基可被100%的硝酸硝化为硝胺基(**18**)^[18]还可以缩合

为硝基胍基(**17**)^[19]。碘甲烷或硫酸二甲酯对 **1** 进行甲基化,可得到2-甲基-5-氨基四唑(**22**)和1-甲基-5-氨基四唑(**23**),它们在类似于 **1** 的硝化和氧化体系下可分别生成其硝胺基(**26**和**27**)^[20–21]和硝基产物(**24**和**25**)^[22]。1-甲基-5-硝胺基四唑(**27**)能在酸性条件下被锌粉还原为1-甲基-5-胍基四唑,然后与一当量亚硝酸钠重氮化为1-甲基-5-叠氮基四唑 **28**^[23]。**23** 的氨基在碱性条件下还可以与氟二硝基乙醇缩合,缩合产物的*N*-*H*可以被硝化为*N*-NO₂(**30**)^[24],而 **14** 不

能进行类似的硝化^[15]。**1**的重氮盐非常敏感,在结晶时会自发爆炸,在稀溶液中重氮盐与硝基乙腈反应会以极低的收率(4.6%)得到2-硝基-2-[(1*H*-四唑-5-基)亚胍基]乙酰胺的水合物(**21**)^[25]。

化合物**1**衍生的单环四唑含能材料的密度均低于 $1.90 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (表1)、分解温度在 $110\sim 200 \text{ }^\circ\text{C}$ 范围内,其中化合物**2**、**3**、**15**和**18**的爆速高于 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,但它们的机械感度均高于CL-20。

表1 化合物**2**~**30**的物理化学性质和能量特性

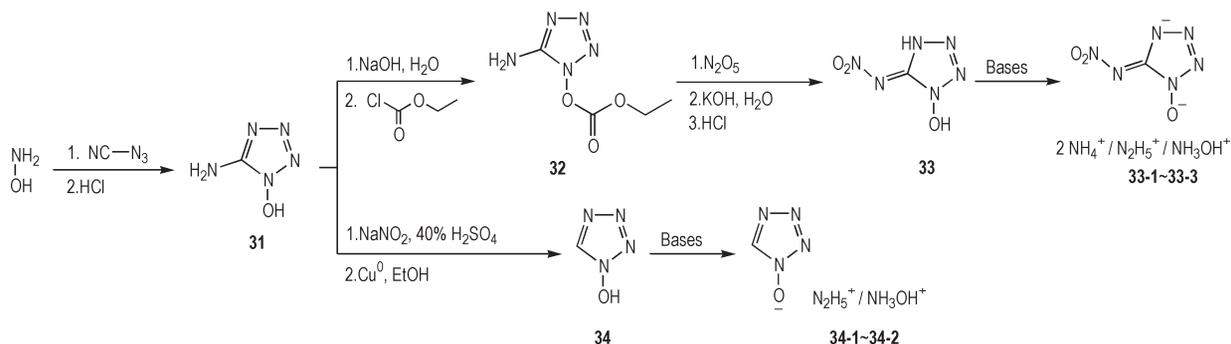
Table 1 Physicochemical and energetic properties of compounds **2**–**30**

comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
2	(1.899, 123 K)	281	9457	39.0	130	<1	<5	[22]
3	(1.791, 173 K)	376.4	9087	36.8	140	<1	<5	[9]
5	(1.730, 100 K)	152.0	8885	32.2	173	7	120	[10]
10	1.413	405.5	7846	21.6	130 (vap)	<1	64	[9]
11	1.825	397.7	8938	37.3	116	1	20	[9]
13	(1.719, 200 K)	385.5	8827	33.6	184	7	24	[12]
14	1.78	252.8	8656	33.1	165	30.5	320	[15]
15	1.827	522.8	9508	40.5	113			[16]
18	(1.867, 100 K)	264	9173	36.3	122	1.5	8	[20]
24	(1.668, 200 K)	247	8109	26.2	150	1	40	[22]
25	(1.628, 200 K)	278	8085	25.7	155	2	82	[22]
26	(1.667, 200 K)	380	8434	28.9	122	3.0	145	[20]
27	(1.755, 100 K)	260	8433	29.5	125	12.5	160	[20]
28	(1.46, 298 K)	594.5	7616	20.2	160	<1	<5	[23]
29	(1.65, 298 K)	-72.9	7876	25.2	191	>20	56	[24]
30	(1.78, 298 K)	-10.4	8484	31.6	135	20	24	[24]

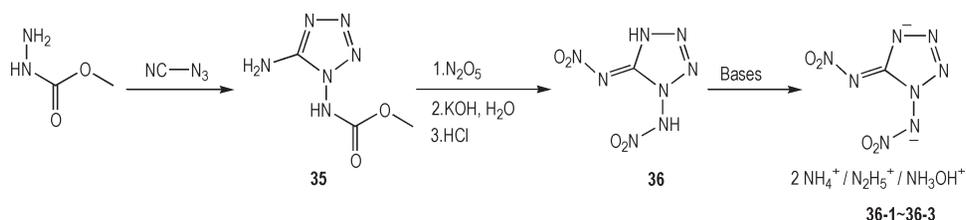
Note: ρ is density measured by gas pycnometer at $25 \text{ }^\circ\text{C}$, the value in the bracket was obtained from single-crystal X-ray diffraction. ΔH_f is enthalpy of formation. D is detonation velocity. P is detonation pressure. T_d is onset thermal decomposition temperature. IS is impact sensitivity. FS is friction sensitivity.

除化合物**1**衍生的一系列单环四唑含能材料外,德国慕尼黑大学的Klapötke教授课题组还报道了1-羟基-5-硝胺基四唑^[26-27](Scheme 2)、1,5-二硝胺基四唑^[28](Scheme 3)和1-二叠氮甲基亚氨基-5-叠氮四唑^[29-31](Scheme 4)。1-羟基-5-硝胺基四唑**33**和1,5-二硝胺基四唑**36**具有相似的合成路线,成环反应为羟胺或甲基胍基甲酸酯与叠氮化氰反应,硝胺基都是通过五氧化二氮(N_2O_5)的硝化引入。1-羟基-5-硝胺基四唑的羟胺盐(**33-3**)^[27]和1,5-二硝胺基四唑的铵盐、胍盐和羟胺盐(**36-1**~**36-3**)^[28]的爆速(D)均超

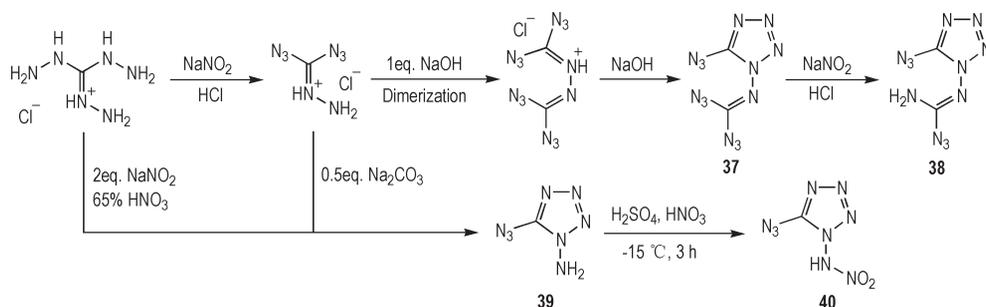
过 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,但它们的分解温度较低、感度较高,在一定程度上限制了它们的应用。**36**的钾盐分解温度高达 $240 \text{ }^\circ\text{C}$ 、爆速大于 $10000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压(P)大于 50 GPa ,被Klapötke等推荐用作环境友好且热稳定的敏化剂^[28]。1-羟基-5-氨基四唑**31**溶解在40%的浓硫酸中并用亚硝酸钠重氮化,然后将重氮化溶液加入乙醇和铜粉的混合物中,在 $55 \text{ }^\circ\text{C}$ 下搅拌2 h可得到1-羟基四唑**34**^[32]。**34**的胍盐和羟胺盐的爆速高达 $9437 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 $9284 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,机械感度低于HMX,但密度偏低($1.60 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、 $1.67 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。



Scheme 2 Synthesis of compounds **31**–**34**



Scheme 3 Synthesis of compounds 35–36

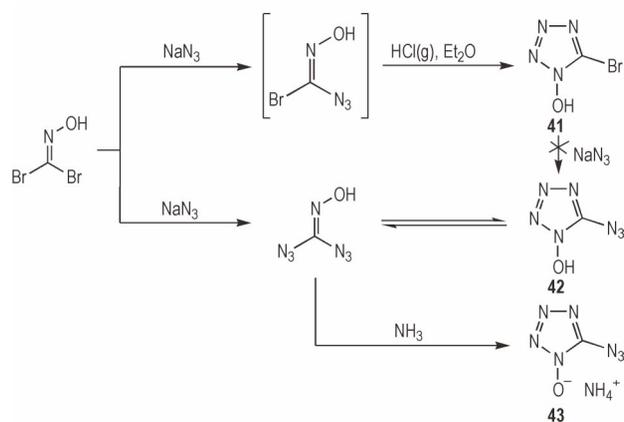


Scheme 4 Synthesis of compounds 37–40

1-二叠氮甲基亚氨基-5-叠氮四唑 **37** (C_2N_{14}) 和 1-氨基-5-叠氮基四唑 **39** 都可在水中用二当量的亚硝酸钠重氮化三氨基胍盐酸盐然后在不同碱性条件下闭环来合成 (Scheme 4)。由于电荷分布不均, **37** 的机械感度极高 (撞击感度 $IS < 0.25$ J、摩擦感度 $FS < 1$ N)。由于极高的生成热 ($1495 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$) 和氮含量 (89.09%), **37** 的爆速接近 $9000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [29]。 **39** 的感度比 **37** 稍低, 爆速也接近 $9000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ [31]。2022年, Klapötke 等 [33] 改进了 **39** 的合成方法, 产率为 26%。尽管产率很低, 但只能使用少量的起始原料分批反应, 因为会生成极其敏感的副产物 (C_2N_{14} 等)。Klapötke 等 [33] 用硝硫混酸 (1:1) 在 $-15 \text{ }^\circ\text{C}$ 下进行 **39** 的硝化, 成功以 54% 的收率获得了 1-硝胺基-5-叠氮四唑 **40**。 **40** 的铵盐的氮氧含量为 91.5%、计算爆速为 $9337 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、摩擦感度为 1 N、撞击感度为 1 J, 热板和热针试验表明该铵盐具有起爆药应用前景。

2021年, 北京理工大学的张建国教授等 [34] 报道了二溴甲醛肟与叠氮化钠的 [3+2] 环化反应合成 1-羟基-5-叠氮/溴四唑的方法。当二溴甲醛肟与等当量的叠氮化钠反应生成单叠氮取代的 α -溴肟中间体, 在乙醚溶液中用氯化氢气体处理可以环化为 **41**, 继续用叠氮化钠取代 **41** 的溴没有成功获得 **42**; 二溴甲醛肟与二当量的叠氮化钠反应生成二叠氮甲醛肟, 二叠氮甲醛肟与环化产物 **42** 存在互变异构平衡, 但用弱碱 (如碳酸氢钠、碳酸胍、碳酸氢钾等) 中和二叠氮甲醛肟总

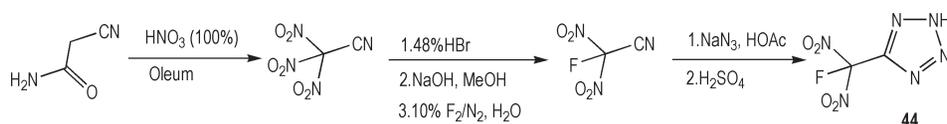
是得到 **42** 的相应离子盐 (Scheme 5)。



Scheme 5 Synthesis of compounds 41–43

2015年, 美国南加利福尼亚大学的 Haiges 和 Christe 教授 [35] 通过氰基与叠氮酸 (HN_3) 的环加成反应制备了 5-氟代二硝基甲基-2H-四唑 **44** (Scheme 6)。 **44** 及其铵盐和银盐的撞击感度都比较高 ($IS < 5$ J), 这给应用带来了困难。

2020年, 南京理工大学的汤永兴教授和美国爱达荷大学的 Shreeve 教授 [36] 合作以 4, 6-二氯-5-硝基嘧啶为起始化合物, 经过氨化、叠氮环化、嘧啶开环三步合成了 FOX-7 型化合物 2-硝基-2-(1H-四唑-5-基) 乙烯-1, 1-二胺 **47** (Scheme 7)。随后, 汤永兴课题组 [37] 用浓硫酸和发烟硝酸/硝酸钾的混合物硝化 7-氨基-8-硝基

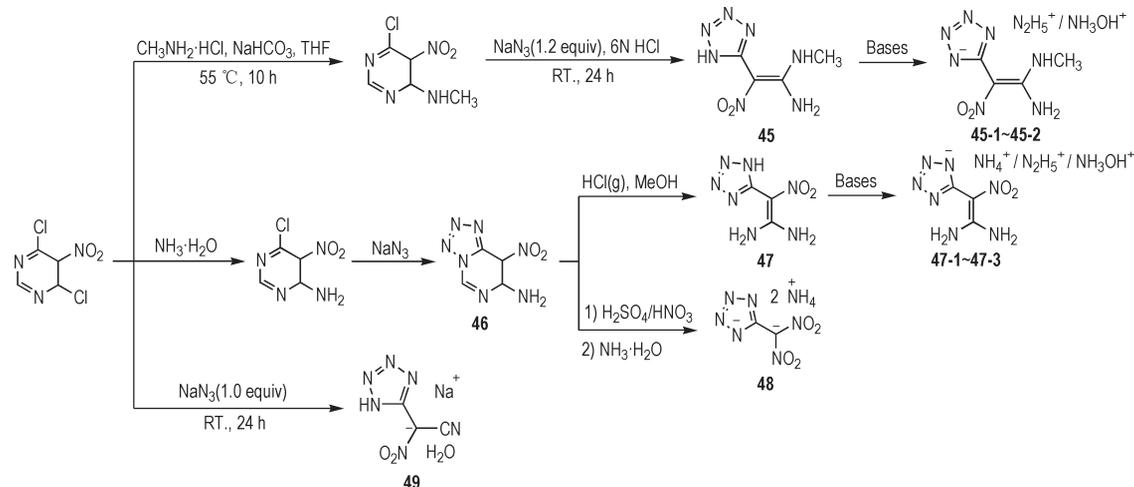


Scheme 6 Synthesis of compound 44

四唑并[1,5-c]嘧啶 **46**, 然后与氨水反应得到 5-(二硝基甲基)-四唑二铵盐 **48**。2023 年, Shreeve 课题组^[38]采用 **47** 类似的反应路线, 合成了 N-甲基-2-硝基-2-(1*H*-四唑-5-基) 乙烯-1, 1-二胺 **45** 及其离子盐; 将 4, 6-二

氯-5-硝基嘧啶与等当量的叠氮化钠反应得到了硝基(氰基)(1*H*-四唑-5-基)甲烷钠水合物 **49**。

单环四唑化合物 **31~49** 中有 14 个化合物的爆速高于 9000 m·s⁻¹, 仅 6 个化合物的密度大于 1.90 g·cm⁻³(表 2)。



Scheme 7 Monocyclic tetrazole energetic materials derived from 4,6-dichloro-5-nitropyrimidine

表 2 化合物 **31~49** 的物理化学性质和能量特性

Table 2 Physicochemical and energetic properties of compounds **31~49**

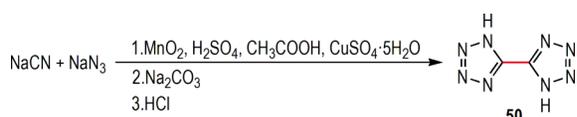
comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
31	(1.695, 173 K)	255.7	8609	29.8	105	10	108	[26]
33-1	(1.75, 298 K)	27.4	9475	33.4	150	10	260	[27]
33-2	1.67 (est.)	491.8	9842	36.6	160	6	80	[27]
33-3	(1.675, 298 K)	491.8	9602	37.3	130	3	72	[27]
34	(1.63, 298 K)	252	8405	26.9	186	10	28	[32]
34-1	(1.60, 298 K)	346	9437	31.9	213	6	240	[32]
34-2	(1.67, 298 K)	259	9284	33.1	159	26	>360	[32]
36	(1.93, 298 K)	486.3	9967	43.4	110	1	<5	[28]
36-1	(1.698, 298 K)	212.0	9078	31.5	170	1.5	30	[28]
36-2	(1.746, 298 K)	541.3	9872	37.6	150	1	6	[28]
36-3	(1.813, 298 K)	351.5	9807	39.9	130	1.5	10	[28]
37	(1.723, 150 K)	1495	8960	33.9	124	<0.25	<1	[29]
38	(1.675, 100 K)	1100	8655	30.5	136	<1	<5	[25]
39	1.70 (est.)	722	8983	33.2	142	<1	<5	[25]
40	1.78	934.2	9829	41.0	85	<1	>360	[33]
43	(1.613, 298 K)	550.8	8946	29.8	114	1	<5	[34]
44	(1.972, 100 K)				110	3.5	40	[35]
45	1.81	285.0	8665	27.4	277	>40	>360	[38]
45-1	1.78	453.7	9518	33.3	269	>40	>360	[38]
45-2	1.77	354.6	9115	30.9	275	>40	>360	[38]
47	1.83	181.5	8499	26.7	275	30	>360	[36]
47-1	1.66	255.4	8446	25.2	242	40	>360	[36]
47-2	1.80	398.4	9596	34.0	275	35	>360	[36]
47-3	1.76	71.1	9016	30.4	286	30	>360	[36]
49	1.75	82.17	6889	22.0	228	>40	>360	[38]

其中化合物 **47-2**、**47-3**、**45-1** 和 **45-2** 的爆速高于 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、分解温度大于 $260 \text{ }^\circ\text{C}$ 且机械感度很低 ($IS \geq 30 \text{ J}$ 、 $FS > 360 \text{ N}$), 是潜在的高能低感化合物。

2 双环含能衍生物

2.1 单键联四唑

5, 5'-双四唑(**50**)最早于 20 世纪初被报道, 是最简单的联四唑。2012 年, Klapötke 教授课题^[39]组合成了 **50** (Scheme 8) 及其系列离子盐, 其中二胍盐火药力为 $1.111 \text{ kJ}\cdot\text{g}^{-1}$ 、爆温为 2783 K 、燃气组成 N_2/CO 为 1.06, 具有枪用发射药配方应用前景。



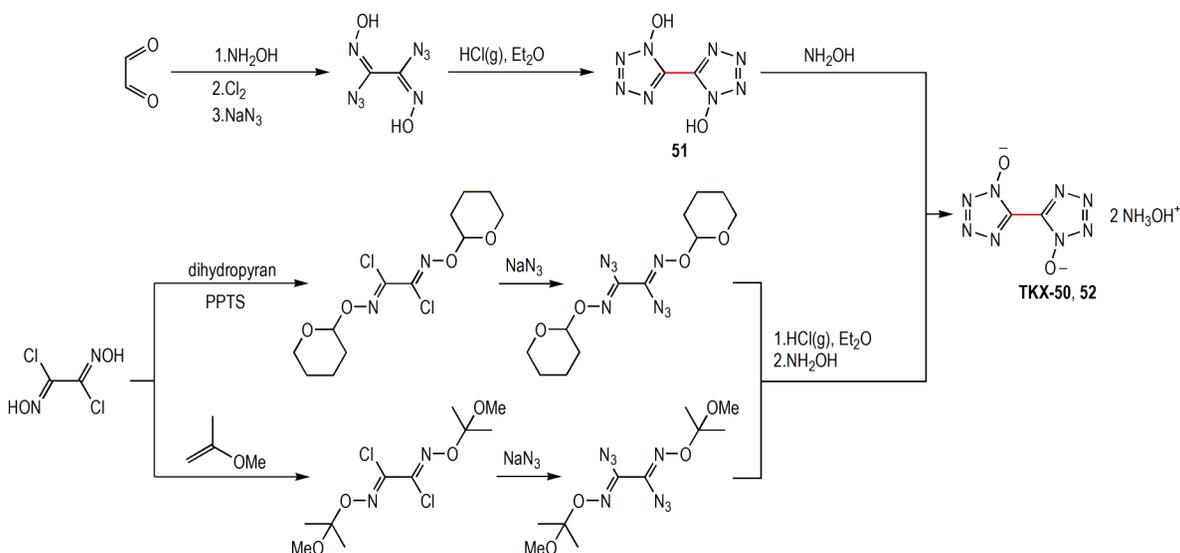
Scheme 8 Synthesis of **50**

引入 N-氧化会使化合物具有更高的密度和稳定性、更低的感度和更好的氧平衡, 为了改善 **50** 的能量性能, 2012 年 Klapötke 教授课题组合成了 1, 1'-二羟基-5, 5'-双四唑(**51**)及其羟胺盐(代号 TKX-50, **52**) (Scheme 9)^[40]。**52** 的晶体密度为 $1.918 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (100 K), 爆速 ($9698 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$) 超过 RDX、HMX 和 CL-20, 分解温度 ($221 \text{ }^\circ\text{C}$) 高于 RDX 和 CL-20, 机械感度 ($IS=20 \text{ J}$ 、

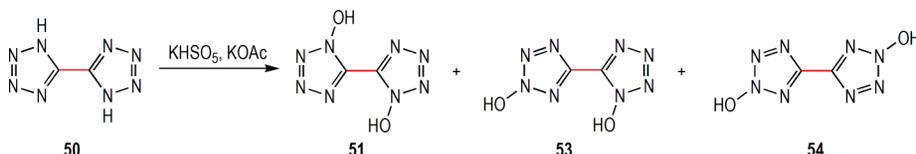
$FS=120 \text{ N}$) 低于 RDX、HMX 和 CL-20, 毒性低于 RDX。所以, **52** 是一种高性能、绿色的 RDX 替代品。**52** 的合成涉及一种敏感的中间体二叠氮脒(DAG), 韩国国防发展局 K. Kwon、韩华公司国防研发中心 W. H. Lee^[41] 和韩国庆浦国立大学的 C.-W. Cho^[42] 于 2019 年和 2021 年先后报道了用四氢吡喃和 2-甲氧基异丙基保护的 DAG 作为不敏感中间体, 实现了 **52** 的安全合成 (Scheme 9)。

51 的另一种合成方法是以 Oxone(KHSO_5 是其有效成分) 为氧化剂氧化 **50**, 但会出现 **51**、**53** 和 **54** 三种同分异构体 (Scheme 10)^[43]。通过控制反应条件, 例如氧化剂的用量、反应温度、缓冲体系等可以通过这个氧化反应得到较高纯度的 **54**, 因此 **54** 的多种含能离子盐得以合成和分离。其中能量最高的羟胺盐比 **52** 爆轰性能稍低、感度更高、热稳定性更差。

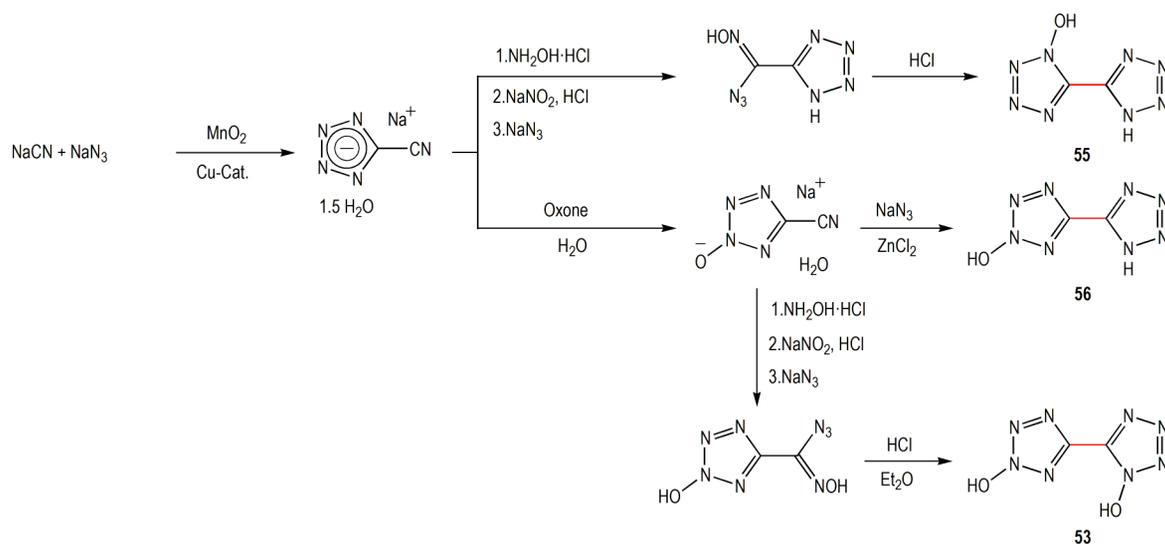
随后几年, Klapötke 教授课题组以氰基四唑钠为底物, 陆续合成了三种 N-氧化的联四唑: **55**^[44]、**56**^[45] 和 **53**^[46] (Scheme 11)。而且这个方法实现了上述氧化 **50** 的方法所实现不了的 **53** 的选择性合成。**55** 的二羟胺盐爆速超过 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 各方面性能均稍差于 **52**, 但仍是一个绿色的 RDX 替代品。通过对比还发现, **56** 的离子盐的热稳定性、密度和爆轰性能均低于 **55** 的离子盐。**53** 的二羟胺盐的爆轰性能在其所有离



Scheme 9 Synthesis of TKX-50 (**52**)



Scheme 10 Synthesis of compounds **51**–**53** from compound **50**



Scheme 11 Synthesis of 53, 55 and 56

子盐中最高 ($D=9187 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $P=34.1 \text{ GPa}$), 其感度低于 54 的羟胺盐和 52。

对比几种 50 的 N-氧化衍生物的性能, 可以得出在 50 中引入 N-氧化的一般趋势: 联四唑的能量性能随着 N-氧化取代基的数量增多和结构对称性的增强而增加; 55 比相应的 2-N-氧化物 56 性能更高; 50 比 55 和 56 的能量更低, 而二羟基-5, 5'-双四唑的能量性能超过单取代衍生物的能量性能。它们的二羟胺盐的能量性能规律与成盐之前的中性羟基化合物的能量性能规律相吻合 (图 1, 表 3)。

2014 年, Klapötke 教授课题组^[47]设计合成了 1, 1'-二硝胺基-5, 5'-双四唑钾盐 (K_2DNABT), 其晶体密度为 $2.172 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (100 K); 爆速为 $8330 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 分

解温度为 $200 \text{ }^\circ\text{C}$, 机械感度高 ($IS=1 \text{ J}$ 、 $FS\leq 1 \text{ N}$), 且基本无毒性。因此, K_2DNABT 被认为是一种绿色起爆药。随后, Klapötke^[48]和张建国等^[49]分别用酸碱中和反应和复分解两种方法合成了 1, 1'-二硝胺基-5, 5'-双四唑 (57) 及其多种含能离子盐 (Scheme 12)。57 的晶体密度为 $1.971 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (173 K), 爆速高达 $10142 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压高达 45.6 GPa , 然而分解温度仅为 $107 \text{ }^\circ\text{C}$ 。其离子盐的分解温度都获得了较大幅度的提高, 且爆轰性能也比较优异, 其中铵盐、羟胺盐和碳酰肼盐的爆速超过了 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

2024 年, 北京理工大学孙成辉等^[50]和南京理工大学程广斌课题组^[51]先后报道了 2, 2'-双(二硝基甲基)-5, 5'-双四唑 (58) 的合成方法。将 50 与碱在水中

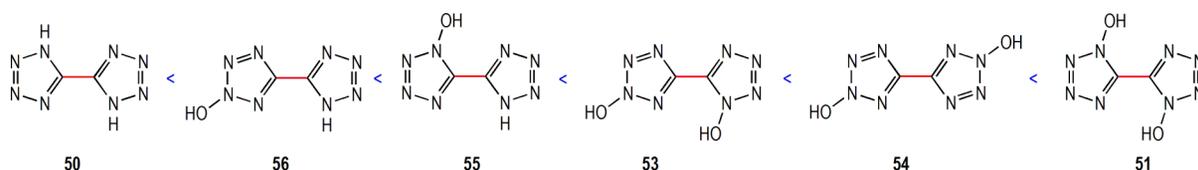


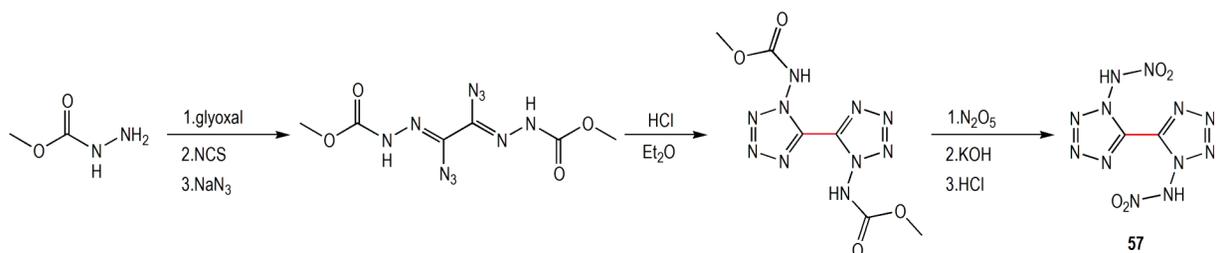
图 1 50 及其 N-氧化衍生物的能量性能规律

Fig.1 The energy law of 50 and its N-oxidized derivatives

表 3 化合物 50~56 的二羟胺盐的物理化学性质和能量特性

Table 3 Physicochemical and energetic properties of dihydroxylammonium salts of compounds 50-56

salt	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
50+2NH ₂ OH	(1.742, 173 K)	427.5	8854	31.7	205	10	240	[39]
52 (51+2NH ₂ OH)	(1.877, 298 K)	446.6	9698	42.4	221	20	120	[40]
53+2NH ₂ OH	1.75	451.8	9187	34.1	192	10	240	[46]
54+2NH ₂ OH	(1.822, 298 K)	390.7	9264	37.2	172	3	60	[43]
55+2NH ₂ OH	(1.731, 298 K)	469.0	9117	32.3	200	12	216	[44]
56+2NH ₂ OH	(1.696, 298 K)	443.6	8916	30.3	183	20	160	[45]



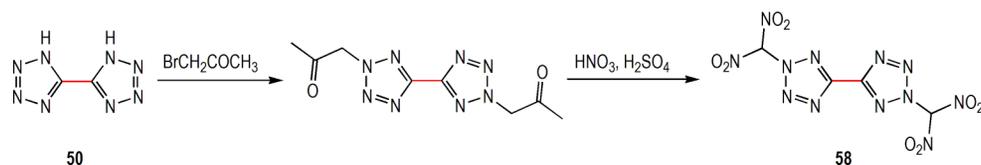
Scheme 12 Synthesis of compound **57**

先形成钾盐或钠盐, 然后与溴丙酮或氯丙酮反应得到 2, 2'-双丙酮基-5, 5'-双四唑, 这个取代过程会伴随 1, 2'-和 1, 1'-取代副产物。2, 2'-双丙酮基-5, 5'-双四唑可被硝磺混酸硝化为 **58** (Scheme 13), 它的 α 型晶体密度为 $1.880 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ (298 K)、 β 型晶体密度为 $1.863 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$; 爆速为 $9305\sim 9480 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 $38.0\sim 40.2 \text{ GPa}$ 。但这个化合物的分解温度比较低 ($84\sim 107 \text{ }^\circ\text{C}$), 而且文献报道的机械感度相差较大 ($IS = 3\sim 12 \text{ J}$ 、 $FS = 28\sim 70 \text{ N}$), 有待进一步验证。值得一提的是, **58** 的二羟胺盐密度达 $1.891 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆速 $9503 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压 41.1 GPa 、分解温度 $124 \text{ }^\circ\text{C}$ 、撞击感度 5 J 、摩擦感度 60 N , 综合性能优于 **58** (表 4)。

除了以上 C—C 键连接的双四唑衍生物外, Klapötke 教授^[52-54]、叶志文教授^[55]和本课题组^[56]还合成了 C—C 键连接的三唑-四唑衍生物; Shreeve 教

授^[57-58]、叶志文课题组^[59]合成了噁二唑-四唑衍生物; Klapötke 教授^[60]、Shreeve 教授课题组^[61]合成了吡唑-四唑衍生物。

从 3-氰基-5-氨基三唑出发, 根据 Scheme 14 可以合成 **59**, 然后将氨基转化为叠氮、硝基和硝胺 (**60~62**)。 **60** 和 **62** 都非常敏感 ($IS < 1 \text{ J}$), **61** 比 RDX 钝感, 可惜这三个化合物的性能都未达到 RDX 的水平^[52]。最近, 叶志文等^[55]为了提高能量, 用硝仿基修饰 **62**, 获得了 **63** 及其三价离子盐 **64**。三羟胺盐 **64-1** 和三胍盐 **64-2** 的爆速达到 $9184 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $9337 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压达到 32.1 GPa 、 37.0 GPa , 可与 HMX 相媲美。5-(4-氨基-1, 2, 4-三唑-3-酮-5-基)-1*H*-四唑铵盐 (**65**)^[53] 及其 N-氧化物铵盐 **66**^[54] 是碳酰肼与偕氨基脒取代的四唑成环得到 (Scheme 15), 这两个化合物的热分解温度均高于 $240 \text{ }^\circ\text{C}$, 对撞击 ($IS=40 \text{ J}$) 和摩擦 ($FS=360 \text{ N}$) 都

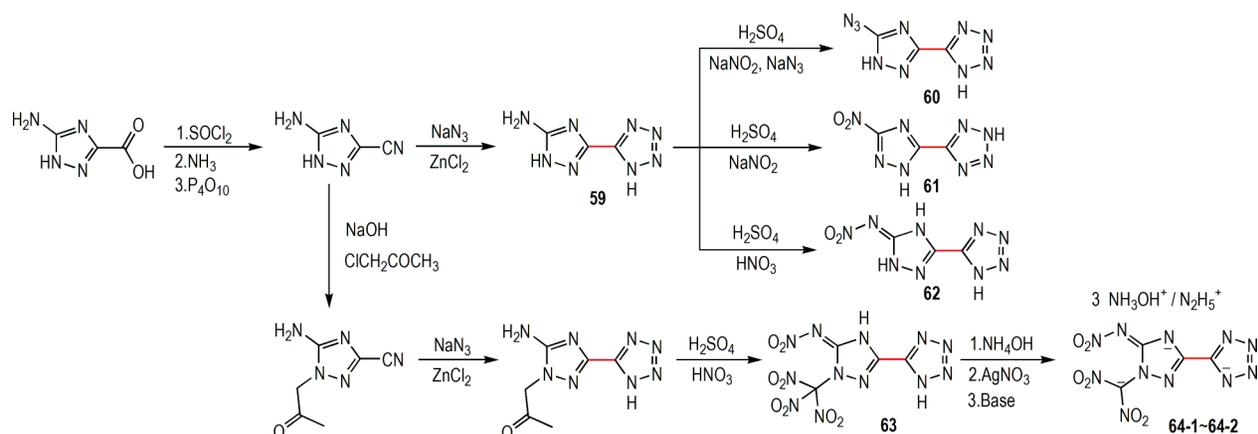


Scheme 13 Synthesis of compound **58**

表 4 化合物 **57~67** 的物理化学性质和能量特性

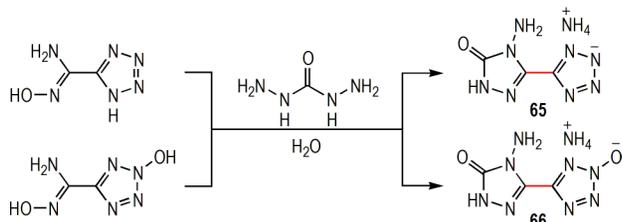
Table 4 Physicochemical and energetic properties of compounds **57~67**

comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / \text{ }^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
57	(1.930, 298 K)	932.1	10142	45.6	107	<1	<5	[48]
58	(1.881, 296 K)	597.1	9305	38.0	107	12	70	[50]
58 +NH ₂ OH	1.891	617.4	9503	41.1	124	5	60	[51]
59	1.61	394	7193	18.7	347	>40	>360	[52]
60	1.66	777	7874	24.1	164	<1	20	[52]
61	1.73	428	8020	26.5	211	25	288	[52]
62	1.71	485	8097	26.6	215	<1	18	[52]
63	1.79	618.4	8935	33.8	124	5	120	[55]
64-1	1.83	454.3	9337	37.0	181	17.5	216	[55]
64-2	1.73	704.8	9184	32.1	161	27.5	>360	[55]
65	(1.625, 173 K)	315.6	7702	21.8	283	40	360	[53]
66	(1.662, 298 K)	304.2	8160	24.0	249	40	360	[54]
67	(1.842, 296 K)	597.8	8975	34.4	118	20	180	[56]



Scheme 14 Synthesis of compounds 59–64

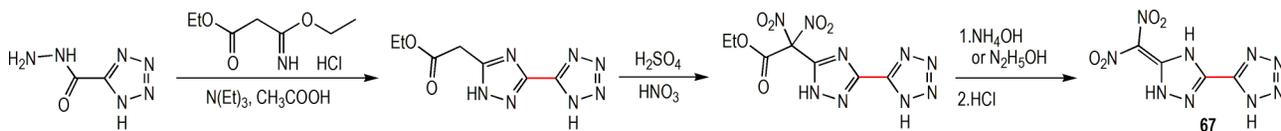
不敏感。**65**的爆轰性能稍高于TNT,**66**的爆轰性能更高,但仍未达到RDX的水平(表4)。



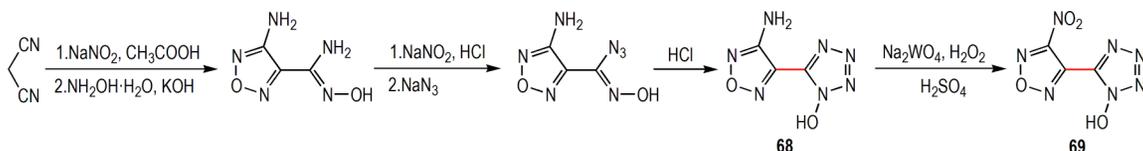
Scheme 15 Synthesis of compounds 65 and 66

2025年,本课题组^[56]以1*H*-四唑-5-碳酰肼为原料,与3-乙氧基-3-亚氨基丙酸乙酯在乙酸催化下环化反应获得四唑联三唑乙酸乙酯。然后将乙酸乙酯基硝化后在碱的作用下脱去酯基酸化得到**67**(Scheme 16)。**67**的密度达到 $1.88 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆速 $8975 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压 34.4 GPa ,机械感度低于RDX,但分解温度偏低($118 \text{ }^\circ\text{C}$)。

Shreeve等^[57]合成**68**的成环方法与**51**类似(Scheme 17),最近,西安近代化学研究所的葛忠学等^[62]进一步氧化**68**得到了**69**及其离子盐。**69**的羟胺盐($D=9228 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $P=38.0 \text{ GPa}$)比**68**的羟胺盐的密度、爆速和爆压均有提高,但更加敏感(表5)。



Scheme 16 Synthesis of compound 67



Scheme 17 Synthesis of compounds 68 and 69

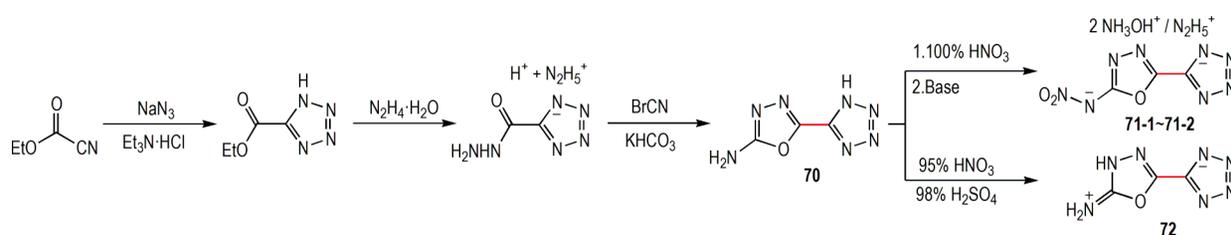
2024年,Shreeve等^[58]在 $110 \text{ }^\circ\text{C}$ 下使氰基甲酸乙酯和叠氮化钠与三乙铵盐酸盐反应得到1*H*-四唑-5-羧酸乙酯。在室温下,羧酸乙酯与水合肼在无水乙醇中反应6 h,获得碳酰肼和肼盐的混合物,产率为87%。然后,将混合物与溴化氰在碳酸氢钾的水溶液中进行环化反应,得到5-(1*H*-四唑-5-基)-1,3,4-噁二唑-2-胺(**70**)。使用硝硫混酸进行硝化,大部分原料不反应;新蒸馏的100%硝酸可以将氨基硝化为纯的硝胺衍生物(产率83%),然后被碱中和为含能盐**71**。同年,叶志文等^[59]发现,浓硫酸与95%的硝酸1:1的混合物不会将**70**的氨基硝化为硝胺基;而是诱导桥联化合物发生分子内质子易位,形成内盐**72**(Scheme 18)。但浓硫酸、70%硝酸、三氟乙酸、浓 $\text{H}_2\text{SO}_4/70\%\text{HNO}_3$ 等不能使**70**形成内盐。

C—C桥联的吡唑-四唑衍生物一般以4位或5位氰基取代的吡唑为底物,然后利用氰基与叠氮根的[3+2]环加成反应构建四唑环(Scheme 19)。2020年,Klapötke课题组^[60]报道了第一个吡唑-四唑化合物5-(3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-基)-1*H*-四唑(**73**)及其含能盐。然而,**73**的两个环不共面造成密度低($1.669 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),因此表现出较低的爆轰性能($D=8062 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、 $P=26 \text{ GPa}$)。

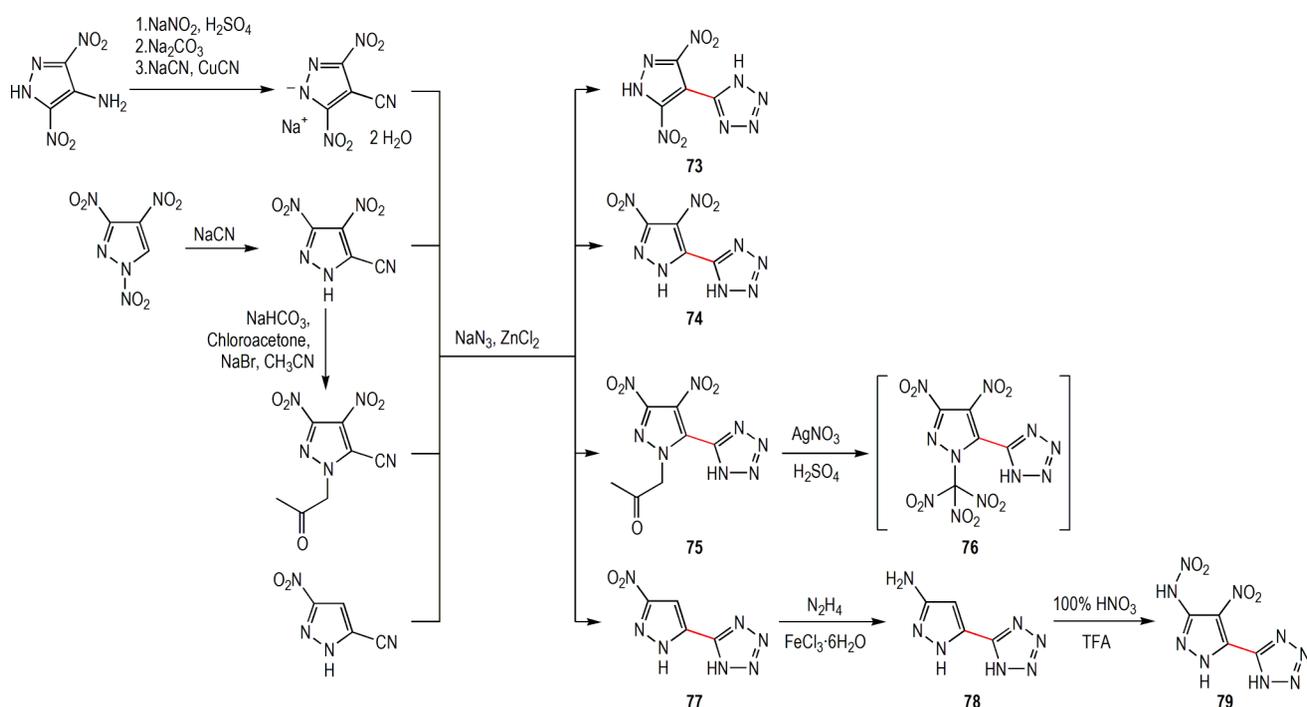
表 5 化合物 68-84 的物理化学性质和能量特性

Table 5 Physicochemical and energetic properties of compounds 68-84

comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
68	1.790	440.6	8601	30.0	197	37	>360	[57]
68+NH ₂ OH	1.803	453.9	9100	33.4	213	46	>360	[57]
69+NH ₂ OH	1.839	525.8	9228	38.0	180	19	280	[62]
70·H ₂ O	1.648	36.6	7175	17.8	227	>40	>360	[58]
71-1	1.741	642.6	9340	33.2	149	38	>360	[58]
71-2	1.743	542.9	9252	35.3	103	36	>360	[58]
72	1.82	410.1	8637	27.5	224	>40	>360	[59]
73	(1.669, 298 K)	517.1	8062	26.0	207	2	120	[60]
74	1.82 (1.847, 100 K)	521	8601	31.1	193	8	160	[61]
79	1.872	552	8846	33.2	165	12	160	[61]
80	1.819	723.7	8312	27.0	305		>360	[63]
81	1.873	721.6	9010	32.8	181	35	300	[64]
82	1.74	634.7	7783	20.4	312	40	360	[65]
83	1.881	428.6	8420	27.7	279	>40	>360	[66]
84	1.783	376.5	7880	24.1	288	>40	>360	[66]



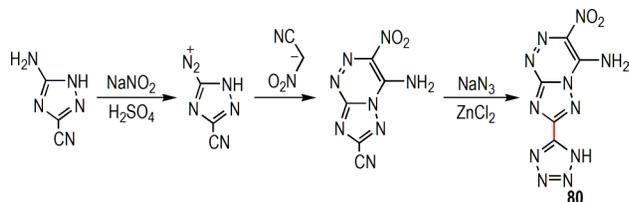
Scheme 18 Synthesis of compounds 70-72



Scheme 19 Synthesis of compounds 73-79

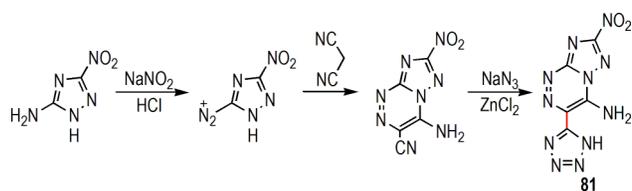
2024年,Shreeve课题组^[61]提出了高密度吡唑-四唑化合物的构建方法。首先用氰化钠对1,3,4-三硝基吡唑进行改性腈化,随后在ZnCl₂的催化下,与NaN₃的[3+2]环加成反应以71%的收率得到5-(3,4-二硝基-1*H*-吡唑-5-基)-1*H*-四唑(**74**)。3-硝基-5-氰基吡唑的类似[3+2]环加成反应生成5-(3-硝基-1*H*-吡唑-5-基)-1*H*-四唑(**77**),Fe^{III}盐的存在下,使用肼进行硝基的催化还原,然后用温和的硝化试剂HNO₃/三氟乙酸(TFA)混酸硝化氨基,以优异的产率(91%)形成5-(3-硝胺基-4-硝基-1*H*-吡唑-5-基)-1*H*-四唑(**79**)。Shreeve等还试图将*N*-三硝基甲基引入吡唑环上,在NaBr存在下用氯丙酮可以顺利引入三硝基甲基前体,然后进行氰基环化。但是用硝硫混酸硝化时四唑裂解,得到3,4-二硝基-1-三硝基甲基吡唑;尝试用金属硝酸盐(KNO₃、NaNO₃、NH₄NO₃和AgNO₃)和硫酸进行硝化,但仅使用AgNO₃/H₂SO₄观察到目标物形成。遗憾的是,由于5-(3,4-二硝基-1-三硝基甲基吡唑-5-基)-1*H*-四唑(**76**)与硫酸银一起沉淀,因此无法对其进行纯化或彻底表征。**79**的含能盐是在室温下的乙醇溶液中加入过量碱合成的,虽然含有三个N—H,仅能得到二价盐,其中肼盐的密度1.83 g·cm⁻³、爆速9414 m·s⁻¹、爆压34.5 GPa、分解温度183 °C、撞击感度16 J、摩擦感度360 N,综合性能在Scheme 19所示所有化合物中最好。

C—C键桥联的稠环-四唑衍生物的构建基本是以氰基取代的稠环为底物,利用氰基与叠氮根的[3+2]环加成反应衍生桥联的四唑环。美国洛斯·阿拉莫斯国家实验室(LANL)的Snyder等^[63]合成的这种四唑基三唑并三唑(Scheme 20)的密度为1.819 g·cm⁻³,分解温度达到305 °C,对摩擦、撞击和电火花均不敏感,爆速(8312 m·s⁻¹)接近TATB,使其成为TATB的候选替代材料。本课题组^[64]合成的四唑基三唑并三唑**81**(Scheme 21)与Snyder等合成的**80**互为同分异构体,密度有所提高,但分解温度(181 °C)却低得多。最近,上海有机化学研究所杨军研究员等^[65]用氨基三唑替

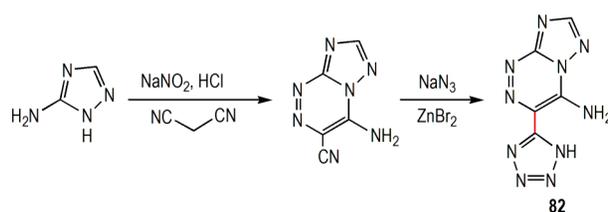


Scheme 20 Synthesis of compound **80**

代5-氨基-3-硝基三唑通过类似的路线合成了没有硝基的四唑基三唑并三唑**82**(Scheme 22),分解温度高达312 °C(表5)。



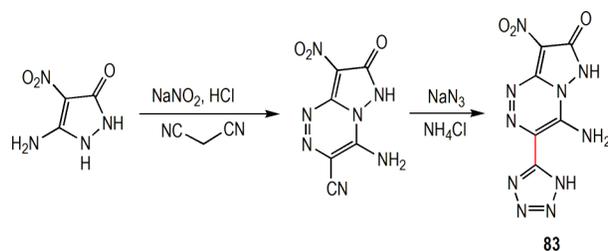
Scheme 21 Synthesis of compound **81**



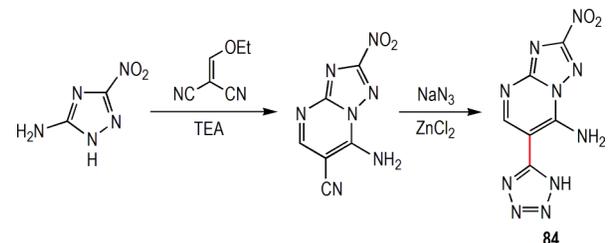
Scheme 22 Synthesis of compound **82**

张建国教授课题组^[66]以5-氨基-4-硝基-1,2-二氢-3*H*-吡唑-3-酮为底物,通过类似的路线合成了四唑基三唑并吡唑**83**(Scheme 23)。他们还用乙氧基亚甲基烯腈在弱碱溶液中与5-氨基-3-硝基三唑直接成环,得到氰基取代的三唑并嘧啶稠环,然后将氰基转化为四唑环,得到了四唑基嘧啶并三唑**84**(Scheme 24)。这两个化合物的热分解温度分别为279 °C和288 °C,撞击感度都大于40 J,摩擦感度都大于360 N(表5)。

C—N键桥联的双四唑衍生物报道较少,比较有代表性的就是Klapötke教授课题组^[67]合成的5-(四唑-1-基)-2*H*-四唑**85**和2-甲基-5-(四唑-1-基)四唑**86**

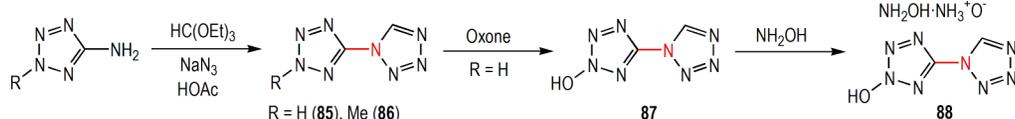


Scheme 23 Synthesis of compound **83**

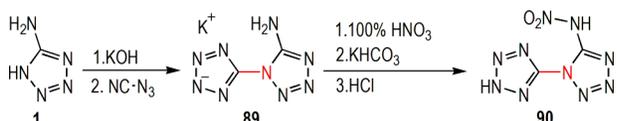


Scheme 24 Synthesis of compound **84**

(Scheme 25)以及中国工程物理研究院化工材料研究所的张庆华等^[68]合成的1-(2*H*-四唑-5-基)-5-硝胺基四唑**90**(Scheme 26)及其衍生物。本课题组^[69]用Oxone氧化**85**得到1,5'-双四唑-2-氮氧化物**87**并进一步



Scheme 25 Synthesis of compounds **85**–**88**



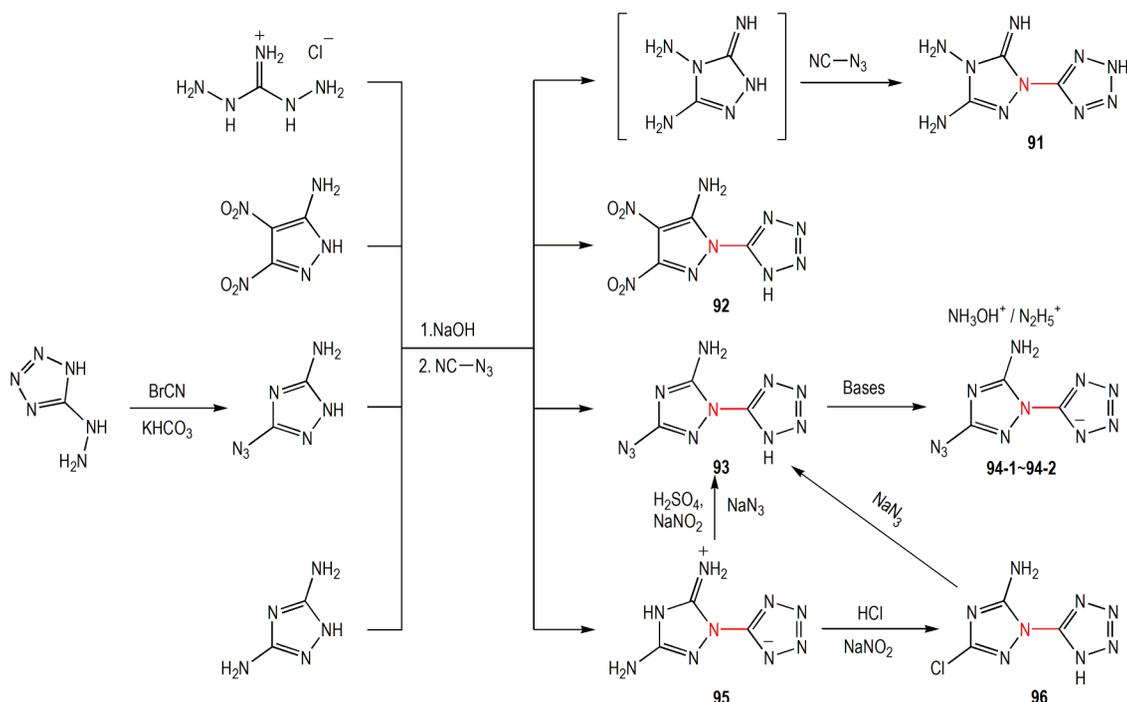
Scheme 26 Synthesis of compound **90**

90的合成方法应用到带有环NH的三唑和吡唑底物上可以得到C—N相连的三唑-四唑和吡唑-四唑衍生物,具体的合成路线见Scheme 27。Shreeve教授等^[70]合成的3,4,5-三氨基-1-四唑基-1,2,4-三唑(**91**)具有相当高的热稳定性,分解温度超过324 °C,撞击感度大于60 J,爆速(8423 m·s⁻¹)高于TATB,是一种潜在的耐热推进剂。北京理工大学的周智明等^[71]合成的3,4-二硝基-1-(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-吡唑-5-胺(**92**)及其羟胺盐和胍盐的爆速均超过了9100 m·s⁻¹,感度也低于RDX和HMX,只是分解温度略低(171~222 °C)。印度理工学院坎普尔分校的Dharavath教授课题组^[72]与南京理工大学

步合成了其铵盐、胍盐和羟胺共晶**88**(Scheme 25)。**90**的二胍盐的爆速(9822 m·s⁻¹)超过CL-20,感度(*IS* = 8 J、*FS* = 192 N)与HMX相当,是一种潜在的高性能含能材料。

的易文斌教授课题组^[73]几乎同时报道了3-叠氮基-1-(1*H*-四唑-5-基)-1*H*-1,2,4-三唑-5-胺(**93**)及其含能离子盐。Dharavath等预测其羟胺盐**94-1**的爆速高达9361 m·s⁻¹,而易文斌等的计算结果仅6653 m·s⁻¹;差距的主要原因是生成焓的出入(表6),所以离子盐生成焓的准确计算对于爆轰性能的预估至关重要。

美国普渡大学的Piercey教授^[74]课题组合成了C—N联四唑和噁三唑(Scheme 28),向**1**的酸性水溶液中加入亚硝酸钠,形成感度极高的重氮四唑溶液。向该溶液中加入溴代硝基甲烷,搅拌过夜形成脞。用乙酸乙酯萃取并蒸发溶剂得到脞**97**,溶于二氧六环中,加入硝酸铵固体搅拌直至脞完全环化为四唑联噁三唑**98**,总收率为36%。**98**的计算密度为1.842 g·cm⁻³、爆速8906 m·s⁻¹、爆压32.7 GPa,能量在RDX水平;热分解温度为160 °C、撞击感度2 J、摩擦感度10 N,稳定性比RDX更差(表6)。

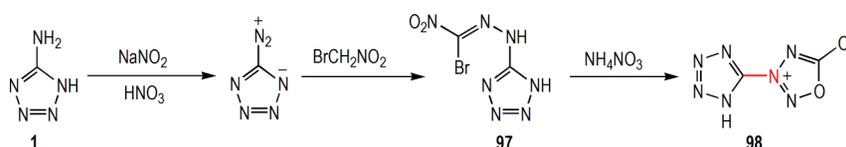


Scheme 27 Synthesis of compounds **91**–**96**

表6 化合物85~98的物理化学性质和能量特性

Table 6 Physicochemical and energetic properties of compounds 85–98

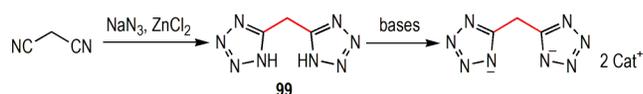
comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
85	(1.728, 150 K)	622	8355	28.2	145	<1	9	[67]
86	(1.568, 200 K)	592	7593	21.3	135	<5	240	[67]
87	1.771	648.4	8865	30.8	114	2	10	[69]
88	1.716	753.0	9581	35.9	138	15	240	[69]
89	1.85	443.5	8086	23.0	314	17	>360	[68]
90	1.77	710.8	9099	33.6	122	1	8	[68]
91	1.685	440	8423	24.2	324	>60		[70]
92	1.85	848.0	9261	38.3	222	25	168	[71]
93	1.78	743.5	8592	27.3	204	4	80	[72]
	1.69	892.1	8345	25.2	216	3	42	[73]
94-1	1.80	824.3	9361	33.8	210	30	288	[72]
	1.74	-129.4	6653	13.3	215	15	120	[73]
94-2	1.66	928.2	8717	27.1	171	30	240	[72]
	1.68	-18.8	6277	10.5	178	14	120	[73]
98	1.84	418.4	8906	32.7	160	2	10	[74]



Scheme 28 Synthesis of compound 98

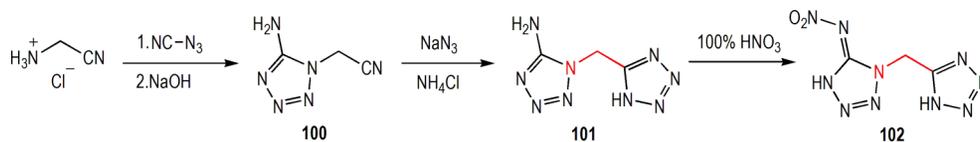
2.2 亚甲基或亚氨基联四唑

2006年,俄罗斯圣彼得堡国立技术大学的Ostrovskii等^[75]以丙二腈和叠氮化钠为原料合成了5,5'-亚甲基双四唑酸酯**99**,2021年Dharavath等^[76]用各种富氮碱对**99**进行脱质子化,得到了一系列二价含能盐(Scheme 29),其中二氨基四唑盐爆速可达 $8945 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。



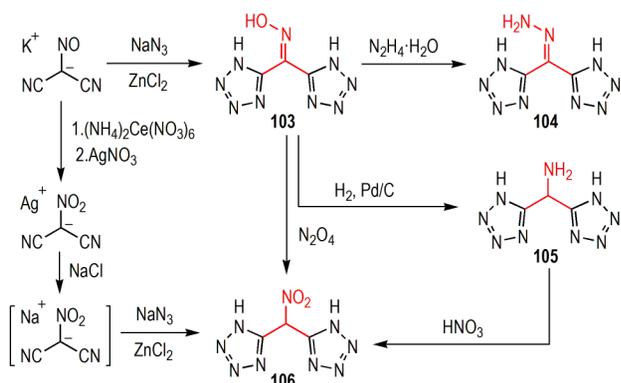
Scheme 29 Synthesis of compound 99 and its salts

2017年,Shreeve教授课题组^[77]合成了一种N-亚甲基-C桥联的四唑-硝胺基四唑化合物N-(1-(1H-四唑-5-基)甲基)-1H-四唑-5(4H)-亚基)硝酰胺(**102**)。具体合成路线为:首先,在氢氧

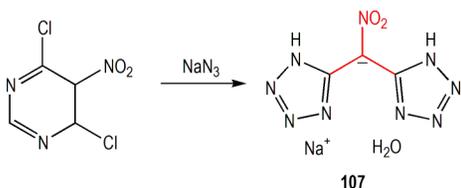


Scheme 30 Synthesis of compounds 100–102

化钠存在下氨基乙腈盐酸盐与叠氮化氰反应生成5-氨基四唑的N-乙腈衍生物;其次氰基与叠氮根的[3+2]环加成反应,形成具有N-亚甲基-C桥联的化合物**101**,最后氨基被100%硝酸硝化得到**102**(Scheme 30)。Shreeve教授课题组还利用类似的环加成反应合成了一系列含能基团取代的亚甲基桥联双四唑衍生物(Scheme 31),其中包括双(1H-四唑-5-基)甲酮肟**103**^[78]、5,5'-(亚肟基亚甲基)双(1H-四唑)**104**^[78]、双(1H-四唑-5-基)甲胺**105**^[79]和5,5'-(硝基亚甲基)双(1H-四唑)**106**^[79]。肟的反应性很高,可以直接转化为亚肟基、氨基和硝基。2023年,Shreeve教授课题组^[38]又以4,6-二氯-5-硝基嘧啶与2当量叠氮化钠一步合成了5,5'-(硝基亚甲基)双(1H-四唑)的钠盐水合物(**107**) (Scheme 32)。这些化合物的性能数据见表7。



Scheme 31 Synthesis of compounds 103–106



Scheme 32 Synthesis of compound 107

Shreeve 教授课题组这方面的工作还包括两个 N-亚甲基-C 桥联的氨基四唑-硝胺基三唑化合物 (Scheme 33 和 Scheme 34)。3-((5-氨基-2H-四唑-2-基)甲基)-5-硝胺基-1,2,4-三唑 (110) 和 3-((5-硝胺基-1H-四唑-1-基)甲基)-5-硝胺基-1,2,

4-三唑 (114)^[80] 的合成是受到早期硝基氨基胍的酰基衍生物环化的启发。110 比 114 的爆轰性能稍差, 但热稳定性和机械感度都更优 (表 7)。

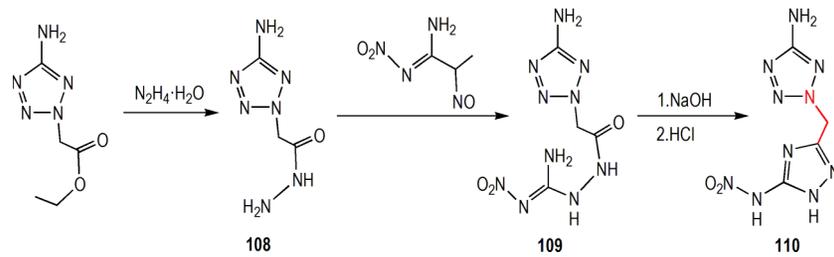
2023 年, 叶志文课题组^[81] 通过市售 1H-四唑-5-乙酸和二氨基胍盐酸盐在五氧化二磷和磷酸溶液中 130 °C 下一步环化合成了 5-((1H-四唑-5-基)甲基)-4H-1,2,4-三唑-3,4-二胺 115 (Scheme 35)。115 的热分解温度大于 300 °C, 是一个耐热、钝感的含能化合物, 并可以被含能酸质子化形成盐。

印度理工学院鲁基分校 Kumar 等^[82] 于 2017 年合成了亚甲基桥联的四唑-吡唑含能化合物。在 DMF 中, 氯乙腈与 4-氨基-3,5-二硝基吡唑和 4-氯-3,5-二硝基吡唑的铵盐在相转移催化剂溴化四乙基铵 (TEAB) 的存在下反应, 分别得到硝基吡唑的乙腈衍生物 (Scheme 36)。氰基与叠氮化钠和氯化锌在水溶液中反应转化为四唑, 得到亚甲基桥联化合物 116。在硫酸和 30% 过氧化氢的存在下氧化吡唑环上的氨基, 得到 117; 吡唑环上的氯与叠氮化钠在 DMSO 中反应得到 118。2023 年, Kumar 等^[83] 以 3,5-二硝基-1H-吡唑-4-醇二钠盐为原料, 与之前的路线类似, 合成了吡唑环 4 位上为羟基的类似物。

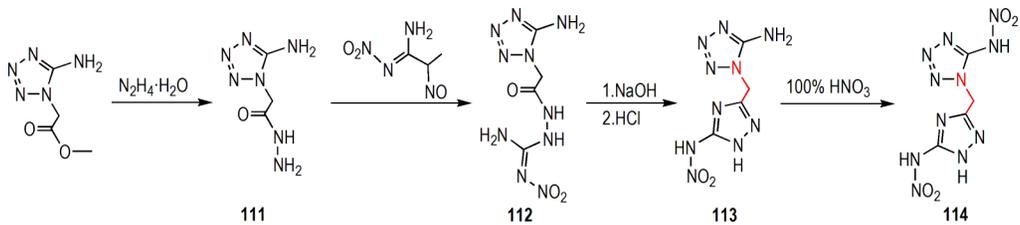
表 7 化合物 101~127 的物理化学性质和能量特性

Table 7 Physicochemical and energetic properties of compounds 101–127

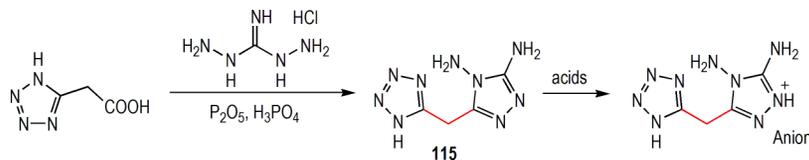
comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
101	1.61	534.7	7780	20.9	217	>40	>360	[77]
102	1.76	615.9	8652	29.6	178	12	160	[77]
103	1.74	590.5	8226	27.4	289	>40		[78]
104	1.71	646.5	8307	25.3	248	25		[78]
105·H ₂ O	1.59	415.8	7371	18.4	240	>40	>360	[79]
106·H ₂ O	1.84	402.3	8608	29.6	238	15	240	[79]
107	1.75	82.2	6889	22.0	228	>40	>360	[38]
110	1.718	462.8	8213	25.2	218	18	360	[80]
113	1.708	476.2	8187	24.9	204	15	240	[80]
114	1.811	285.0	8750	31.8	159	10	160	[80]
115	1.66	616.6	8417	24.5	305	>40	>360	[81]
117	1.86	456.7	8845	34.5	155	19	240	[82]
118	1.81	782.1	8707	32.1	148	12	80	[82]
119	(1.617, 296 K)				209	10	190	[85]
122	1.76	344.9	7909	24.8	241	>40	>360	[86]
123	1.66	275.8	7451	20.9	257	>40	>360	[86]
124	1.87	-328.8	7271	23.7	262	>40	>360	[86]
125	1.52	270	6900	17.0	173	7	>360	[87]
127	1.86	856.4	9289	38.6	279	35	240	[93]



Scheme 33 Synthesis of compound 110



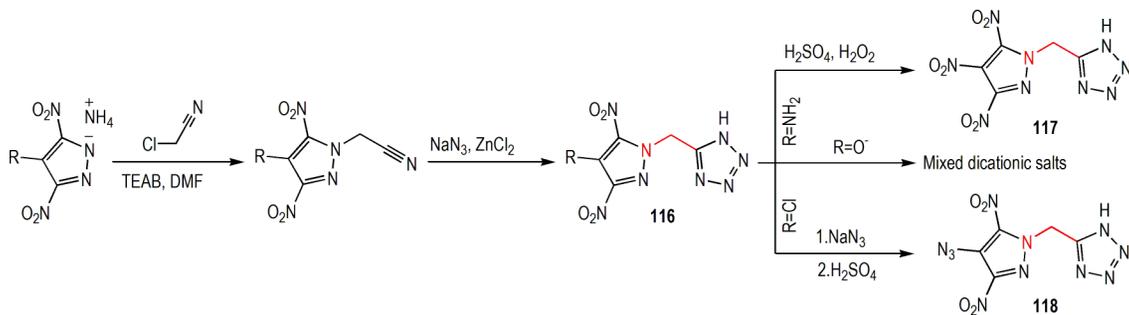
Scheme 34 Synthesis of compound 114



Scheme 35 Synthesis of compound 115 and its salts

二钠盐与氯乙腈在TEAB存在下反应,用硫酸酸化后,以82%的收率得到N-乙腈官能化的2-(4-羟基-3,5-二硝基-1*H*-吡唑基-1-基)乙腈。在氯化铵的存在下,氰基与叠氮化钠反应转化为四唑环。通过控制所添加碱的当量,可以合成一系列单阳离子和

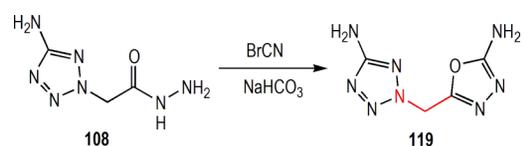
二阳离子盐(Scheme 36)。后来Kumar等^[84]还基于116($R=O^-$)与TATOT⁺和GNZ⁺的单阳离子盐,与其他简单阳离子反应合成了1-((1*H*-四唑-5-基)甲基)-3,5-二硝基-1*H*-吡唑-4-醇的一系列混合二价含能盐。



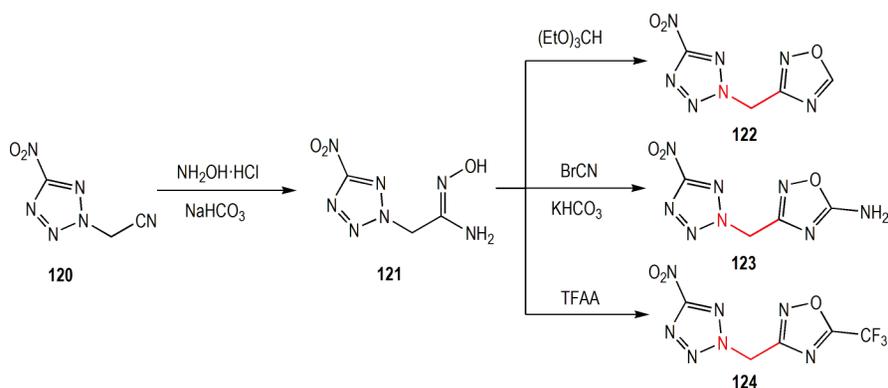
Scheme 36 Synthesis of compounds 117 and 118

N-亚甲基-C桥联的四唑-噁二唑含能化合物近几年也有几个例子报道。比如本课题组^[85]以108为原料,与溴化腈成环得到N-亚甲基-C桥联的四唑-1,3,4-噁二唑119(Scheme 37)。西安近代化学研究所的王伯周研究员等^[86]以5-硝基四唑-3-乙腈(120)为原料,与盐酸羟胺反应将氰基转化为偕氨基肪121。偕氨基肪与原甲酸三乙酯、溴化腈和三氟乙酸酐成环合成了三种N-亚甲基-C桥联的四唑-1,2,4-噁二唑化合物122~124,噁二唑环上的取代基分别为-H、

-NH₂、-CF₃(Scheme 38)。122~124的爆速在7271~7909 m·s⁻¹之间,撞击感度大于40 J、摩擦感度大于360 N,热分解温度大于240 °C。其中122和124的熔点分别为82.6 °C和71.7 °C,爆轰性能比TNT更好,具有用作熔铸材料的潜力(表7)。最近,俄罗斯

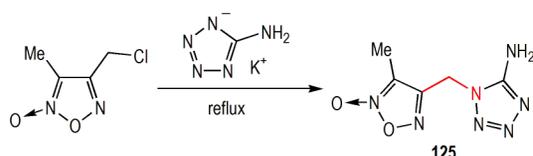


Scheme 37 Synthesis of compound 119



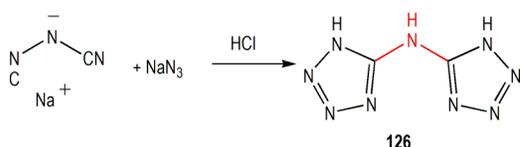
Scheme 38 Synthesis of compounds **122**–**124**

科学院 N. D. Zelinsky 有机化学研究所的 Fershtat 等^[87]还将 4-氯甲基-3-甲基氧化呋咱与 **1** 的钾盐反应, 合成了 N-亚甲基-C 桥联的四唑-1, 2, 5-噁二唑 **125** (Scheme 39)。



Scheme 39 Synthesis of compound **125**

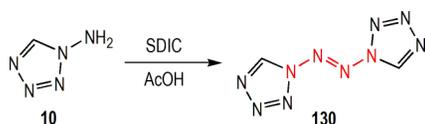
与亚甲基联四唑相比, 亚胺基联四唑衍生物较少。N, N-双(1H-四唑-5-基)胺(**126**)是研究较早的亚胺基联四唑, 其合成最早在 1964 年由美军“中国湖”海军军械试验站的 Norris 和 Henry^[88]完成 (Scheme 40)。从 2005 年开始, Klapötke 和 Shreeve 教授课题组先后报道了关于 **126** 衍生物的系列研究工作^[89–92], 其含能离子盐中二胍盐^[90]的性能最高, 爆速接近 $10000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 分解温度为 $235 \text{ }^\circ\text{C}$ 。此外, 周智明教授课题组^[93]通过一步反应合成了一个亚胺基桥联的四唑-二硝基吡唑化合物:



Scheme 40 Synthesis of compound **126**

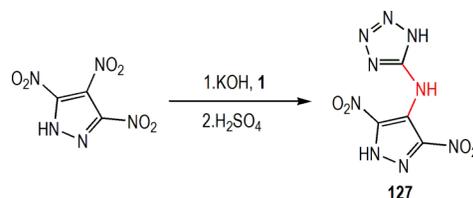


Scheme 42 Synthesis of compounds **128** and **129**



Scheme 43 Synthesis of compound **130**

N-(3, 5-二硝基-1H-吡唑-4-基)-1H-四唑-5-胺 **127** (Scheme 41), 其密度为 $1.86 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速 $9289 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 分解温度为 $279 \text{ }^\circ\text{C}$, 撞击感度 35 J , 摩擦感度 240 N (表 7)。



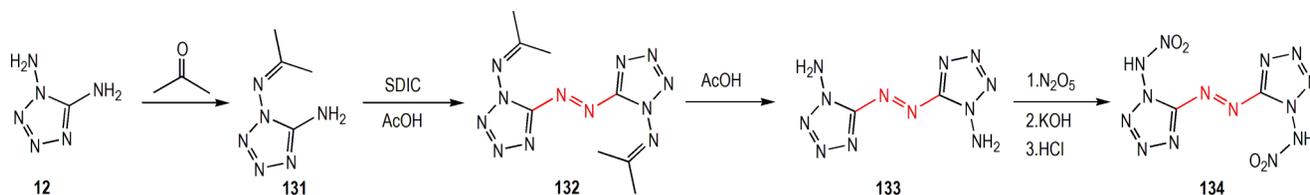
Scheme 41 Synthesis of compound **127**

2.3 偶氮联四唑

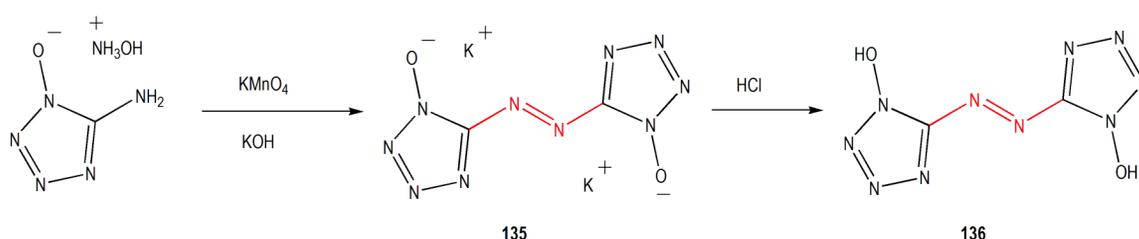
19 世纪末就有 **1** 在氢氧化钠溶液中用高锰酸钾氧化合成 5, 5'-偶氮四唑钠盐(**128**)五水合物的报道。5, 5'-偶氮四唑盐在酸的作用下得不到中性的偶氮四唑而是分解为 5-胍基四唑, 先与过量的镁粉反应然后用酸处理可以得到中性的 **129** (Scheme 42)。Klapötke 教授课题组证实以 **128** 和 **129** 为原料都可以合成 5, 5'-偶氮四唑的含能离子盐^[94–95]。另一种偶氮四唑为 1, 1'-偶氮四唑 **130**, 是一个具有 N10 链的多氮化合物。**130** 由 Klapötke 教授^[96]在 2011 年合成出来, 原料是 **10**, 氧化体系是二氯异氰尿酸钠 (SDIC) 的酸性水溶液 (Scheme 43)。这个体系与北京理工大学庞思平教授等^[97]合成具有 N8 链的偶氮三唑的反应体系相同, 且被广泛应用于构建偶氮键的反应。

2012 年, 北京理工大学的杜志明教授课题组^[98]在尝试了多种氧化剂 (SDIC、高锰酸钾、次氯酸钠等) 偶联 **12** 后, 发现偶联失败的原因可能是两个氨基被氧化后四唑环会遭到破坏。因此, 他们开发了先用丙酮保

护1位上氨基然后用SDIC进行偶联随后水解得到1,1'-二氨基-5,5'-偶氮四唑(**133**)的方法(Scheme 44)。2016年,Klapötke教授课题组^[48]以**133**为底物,进行硝化得到了1,1'-二硝胺基-5,5'-偶氮四唑(**134**)。**134**的感度太高甚至难以进行表征,其铵盐的感度也非常高($IS < 1 \text{ J}$ 、 $FS < 5 \text{ N}$)。

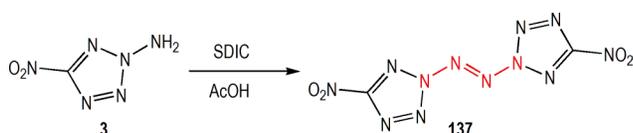


Scheme 44 Synthesis of compound **134**



Scheme 45 Synthesis of compound **136**

化合物**3**也可通过SDIC的氧化偶联得到8个N原子相连的2,2'-偶氮二(5-硝基四唑)**137**(Scheme 46)。需要说明的是,**137**的感度极高(表8),仅能进行拉曼和质谱表征^[9]。



Scheme 46 Synthesis of compound **137**

俄罗斯科学院 N. D. Zelinsky 有机化学研究所的 Churakov 等^[99]在 1995 年用 N_2O_5 氧化 **22** 合成了 2,2'-二甲基-5,5'-氧化偶氮四唑(**139**),产率为 35%(Scheme 47)。2017年,北京理工大学的陈甫雪教授等^[100]以 1,3-双(2-甲基四唑-5-基)三氮烯**138**为底

31的羟胺盐在高锰酸钾的氧化作用下可以偶联为 1,1'-二羟基-5,5'-偶氮四唑**136**(Scheme 45)^[26],其晶体密度为 $1.902 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,爆速为 $9548 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 42.4 GPa ,但机械感度非常高($IS < 1 \text{ J}$ 、 $FS < 5 \text{ N}$)。**136**的羟胺盐、胍盐和铵盐的爆速都在 $9000 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上,感度比**136**有明显改善。

物,用亚硝酸异戊酯处理时没发生反应,改用活性四氟硼酸亚硝(NOBF_4)时能以 6% 的产率分离出**139**(Scheme 47)。由于亚硝化产率低,他们认为**138**的硝化是另一种合成途径,利用发烟硝酸作为硝化剂、乙酸酐作为脱氧剂,将**138**依次硝化和脱氧以产生亚硝基三氮烯中间体,然后重排以形成**139**,产率最高 53%。底物的甲基换作其他基团,此反应能正常进行,且产率更高。

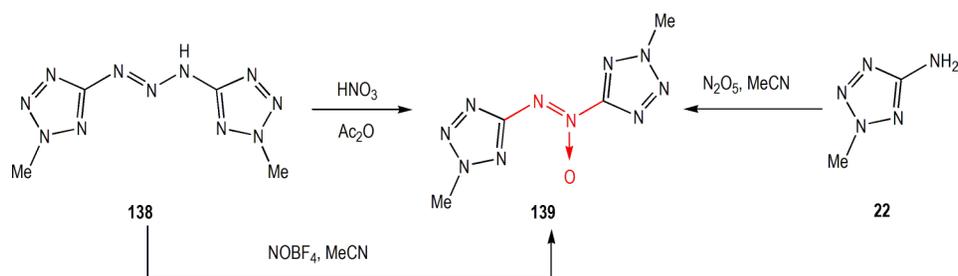
2.4 其他基团桥联的双四唑

2009年,Shreeve教授课题组^[101-102]利用系列链状二胺与叠氮化氰的成环反应合成了多种桥联的氨基双四唑,然后用 100% 的硝酸硝化得到系列桥联的硝胺基双四唑(Scheme 48)。其中综合性能最好的是 1,2-双(4-氢-5-硝胺基-1*H*-四唑-1-基)乙烷(**140**),其

表 8 化合物**129**~**139**的物理化学性质和能量特性

Table 8 Physicochemical and energetic properties of compounds **129**–**139**

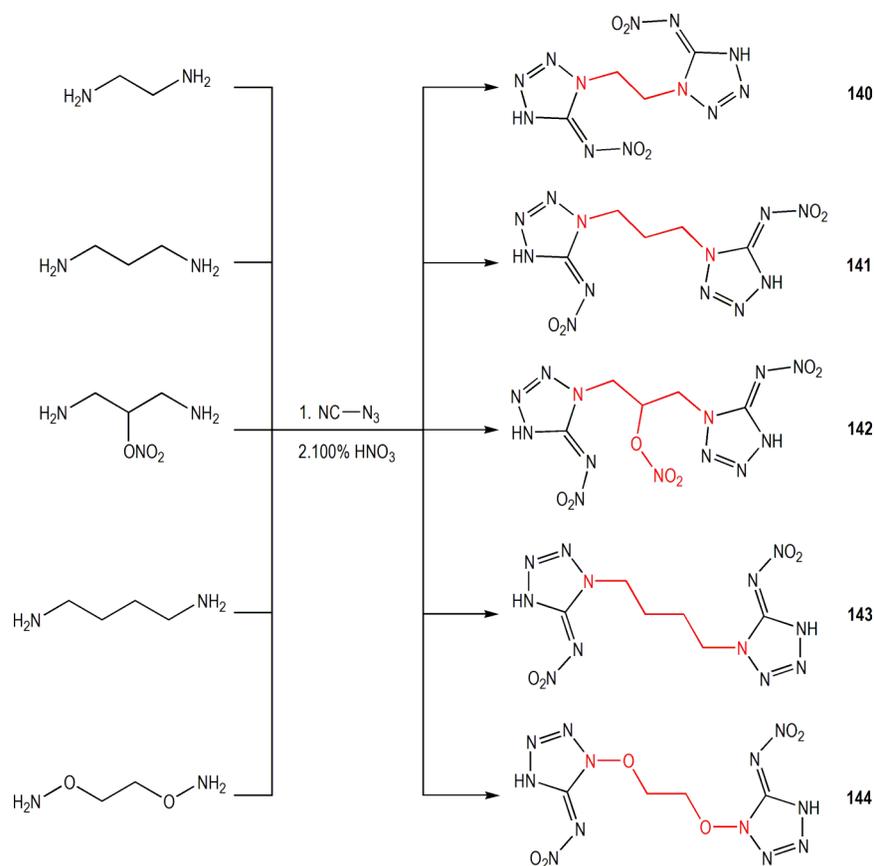
comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
129	(1.841, 200 K)	414.1	8523	27.7	208	>30	>108	[94, 95]
130	(1.774, 100 K)	1030.0	9185	36.1	80	<<1	<<5	[96]
133	(1.658, 173 K)	429.0	8723		179			[98]
136	(1.902, 173 K)	883.2	9548	42.4	170	<1	<5	[26]
137	1.80 (est.)	1092.2	9184	39.0	50 (mp)	<<<<1	<<<<5	[9]
139	(1.544, 299 K)	591.8	7465	19.0	208	0.5		[100]



Scheme 47 Synthesis of compound **139**

密度为 $1.858 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 爆速为 $9329 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 爆压为 38.2 GPa , 撞击感度 ($IS=10 \text{ J}$) 低于 RDX 和 HMX (表 9)。2021 年, Klapötke 教授等^[32]将 **31** 溶解在浓盐酸中, 用 0.5 当量的亚硝酸钠重氮化, 用氢氧化钠调节 $\text{pH}>10$

(确保去除痕量的重氮阳离子), 用乙酸乙酯萃取, 得到了双(1-羟基四唑-5-基)三氮烯 (**145**) 一水合物 (Scheme 49)。**145** 一水合物是一种高感度 ($IS < 1 \text{ J}$, $FS = 4 \text{ N}$) 材料, 具有高爆速 ($9433 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)。145 的三



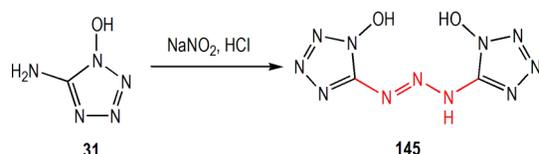
Scheme 48 Synthesis of series bridged bis(nitroaminotetrazole)

表 9 化合物 **140~146** 的物理化学性质和能量特性

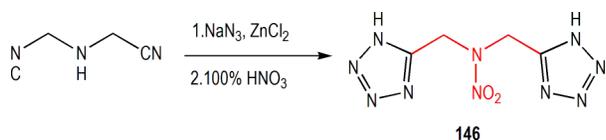
Table 9 Physicochemical and energetic properties of compounds **140~146**

comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
140	1.858	1038.3	9329	38.2	194	10		[101]
141	1.658	1032.0	8374	28.1	173	10		[101]
142	1.759	922.5	8741	33.0	139	3		[101]
143	1.579	989.6	7963	24.7	145	15		[101]
145 ·H ₂ O	1.80	760.5	9433	36.2	100	<1	4	[32]
146	1.79	573.4	8732	29.4	198	30	360	[103]

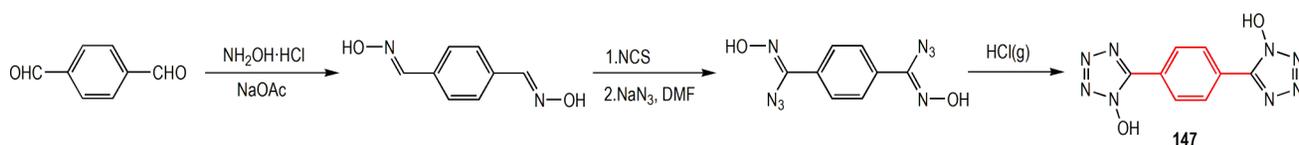
羟铵盐爆速高达 $9663 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$, 撞击和摩擦感度与 PETN 相当。同年, Shreeve 教授课题组^[103]以市售的亚氨基二乙腈为原料, 在氯化锌的水溶液中于 $100\text{ }^\circ\text{C}$ 下与叠氮化钠通过点击反应形成白色四唑锌络合物, 通过过滤收集, 然后在搅拌下将白色固体加入 100% 硝酸中反应 12 h 得到 *N,N*-双((1*H*-四唑-5-基)甲基)硝胺 **146**。通常点击反应需要盐酸来去除锌盐, 但在这个过程中硝酸被用来去除锌盐并以高产率($>90\%$)引入硝基(Scheme 50)。**146**被认为是一种不敏感的 RDX 替代品(表 9)。



Scheme 49 Synthesis of compound **145**



Scheme 50 Synthesis of compound **146**



Scheme 51 Synthesis of **147**

表 10 化合物 **147**~**163** 的物理化学性质和能量特性

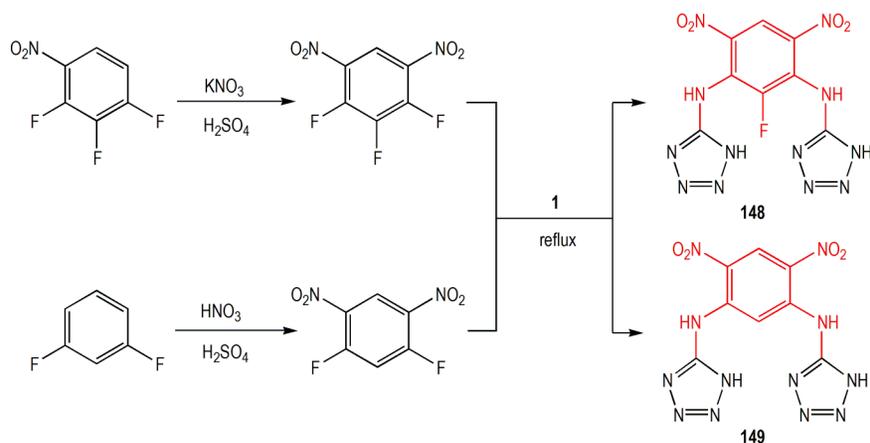
Table 10 Physicochemical and energetic properties of compounds **147**–**163**

comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
147	1.63	775.0	6885	17.2	209	>40	>360	[104]
148	(1.807, 296 K)	973.4	8490	31.0	262	15	144	[105]
149	1.84		7446	20.4	250	20	240	[105]
150	1.80	916.8	8329	31.4	147	12	280	[106]
153	1.75	921.6	8225	26.4	179	15	192	[107]
153-1	1.74	1025.0	8657	28.6	199	15	180	[107]
153-2	1.78	1172.6	9111	32.2	151	13	144	[107]
155	1.62	727.8	7778	23.9	229	<2		[109]
158 · H_2O	1.79	945.8	8636	29.5	281	10	240	[79]
160	1.73	1086.3	8580	27.03	157	10	240	[112]
161	1.920	520.8	7941	21.4	189	3	32	[113]
	2.059	232	7960	22.4	232	1.5	15	[114]
162	1.781	1140.3	8932	30.5	135	4	42	[113]
163	(1.884, 298 K)	1260.9	9633	41.4	111	4	40	[113]
	1.870	1050	9580	39.2	108	3	40	[114]

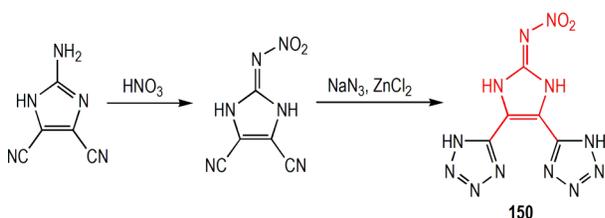
3 三环含能衍生物

2023 年, Shreeve 课题组^[104]以对苯二甲醛为原料, 通过与 **52** 类似的路线合成了苯环连接的两个羟基四唑 5, 5'-(1, 4-亚苯基)双(1*H*-四唑-1-醇) **147** (Scheme 51), 这个化合物熔点为 $99\text{ }^\circ\text{C}$ 、分解温度 $209\text{ }^\circ\text{C}$, 能量性能与 TNT 接近, 是一个潜在的熔铸载体(表 10)。2024 年, 信阳师范学院的 zhang 等^[105]以 1, 2, 3-三氟-4-硝基苯和 1, 3-二氟苯为原料, 先硝化, 然后与 **1** 回流可得到缩合产物 2-氟-4, 6-二硝基-1, 3-二四唑氨基苯 (**148**) 和 4, 6-二硝基-1, 3-二四唑氨基苯 (**149**) (Scheme 52)。根据预测, **148** 的爆速约为 RDX 的 96.5%, 其他性能略高于 RDX。

2022 年, 本课题组^[106]按照 Scheme 53 的路线合成了 *N*-(4, 5-二(1*H*-四唑-5-基)-1, 3-二氢-2*H*-咪唑-2-亚基)硝酰胺 (**150**), 这个硝胺基咪唑连接的三环化合物比少一个四唑环的 **62** 的能量更高, 同时机械感度大幅度降低了, 但分解温度也略有降低(表 10)。2024 年, 汤永兴课题组^[107]以氰基取代的四唑联吡唑



Scheme 52 Synthesis of compounds **148** and **149**

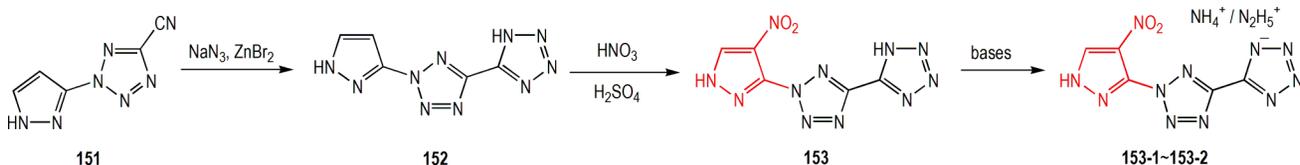


Scheme 53 Synthesis of compound **150**

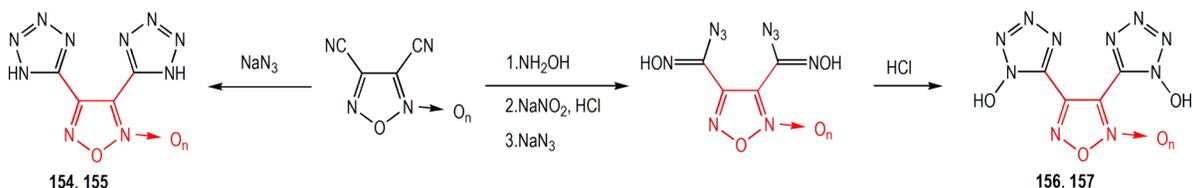
151 为底物, 通过类似方法合成了 2-(4-硝基-1*H*-吡唑-3-基)-2*H*, 2'*H*-5, 5'-双四唑 **153** (Scheme 54)。**153** 的分子不是平面构型, 所以比平面型 **150** 的密度稍低, 能量也稍低(表 10)。

俄罗斯科学院 N. D. Zelinsky 有机化学研究所的 Godovikova 等^[108] 在 2009 年以 3,4-二氰基呋咱为原

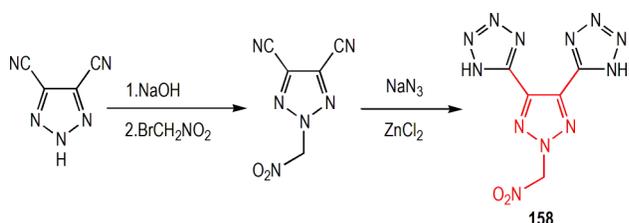
料与叠氮化钠反应合成了 3,4-双(1*H*-四唑-5-基)呋咱 (**154**)。2012 年, 周智明等^[109] 以 3,4-二氰基氧化呋咱为原料与叠氮化钠反应合成了 3,4-双(1*H*-四唑-5-基)氧化呋咱 (**155**)。2015 年, Klapötke 教授课题组^[110] 以 3,4-二氰基呋咱和 3,4-二氰基氧化呋咱为原料利用 Scheme 11 中的方法制备了 3,4-双(1*H*-四唑-5-基)呋咱 (**156**) 和 3,4-双(1*H*-四唑-5-基)氧化呋咱 (**157**) (Scheme 55)。2018 年, Shreeve 教授等^[111] 以二氰基三唑为原料合成了 5,5'-(2-(硝基甲基)-2*H*-1,2,3-三唑-4,5-二基)双(1*H*-四唑) (**158**) 的一水合物 (Scheme 56), 相比于无硝基甲基取代的三唑桥联的双四唑, 其密度、爆速和爆压都有不同程度的提高(表 10)。



Scheme 54 Synthesis of compound **153**



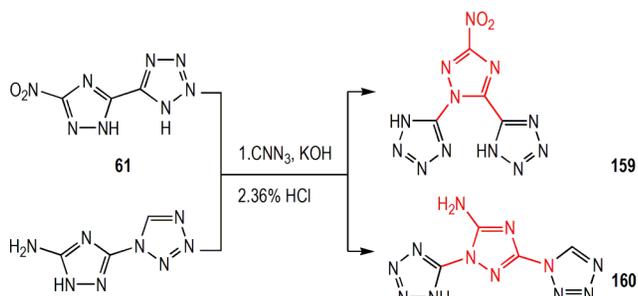
Scheme 55 Synthesis of compounds **154–157** ($n = 0$ or 1)



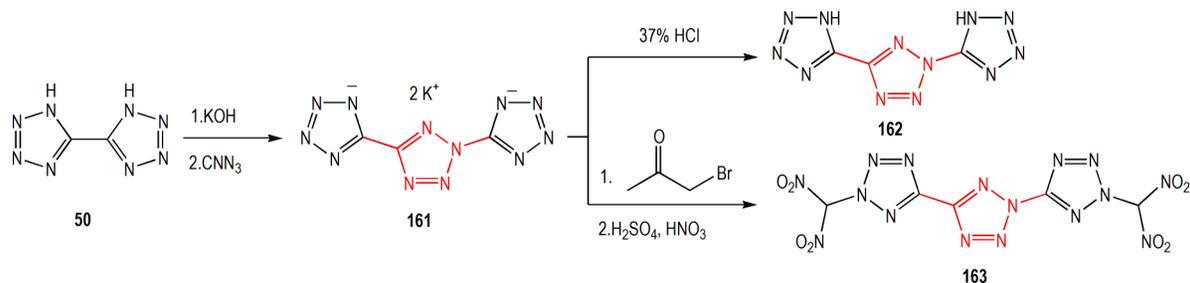
Scheme 56 Synthesis of compound **158**

2024 年, 叶志文课题组^[112] 以 **61** 和 3-(1*H*-四唑-1-基)-1*H*-1,2,4-三唑-5-胺为原料, 室温下与 NCN_3 和 KOH 在水和乙腈的混合溶剂中反应 4 h, 盐酸酸化后得到 **159** 和 **160** (Scheme 57)。**159** 在室温下是个油状液体, **160** 的分解温度为 $157\text{ }^\circ\text{C}$ (表 10)。

2024 年起, 程广斌^[113] 和本课题组^[114] 先后报道了



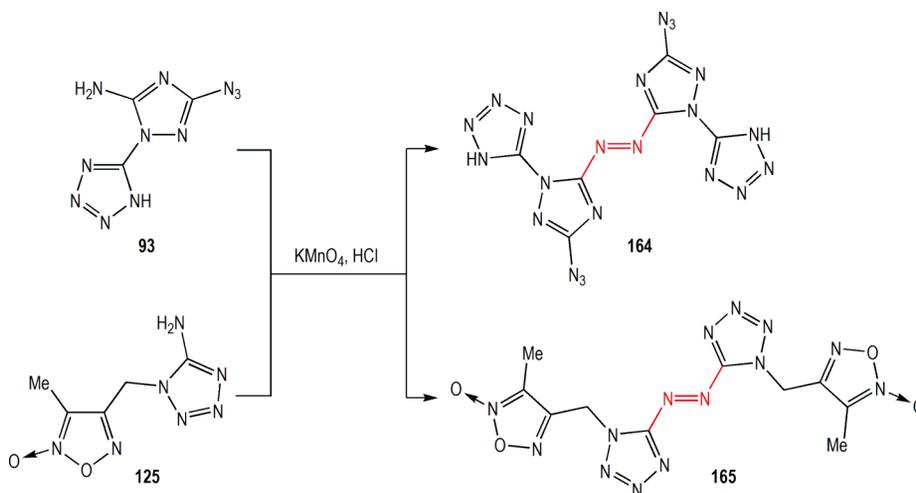
Scheme 57 Synthesis of compounds 159 and 160



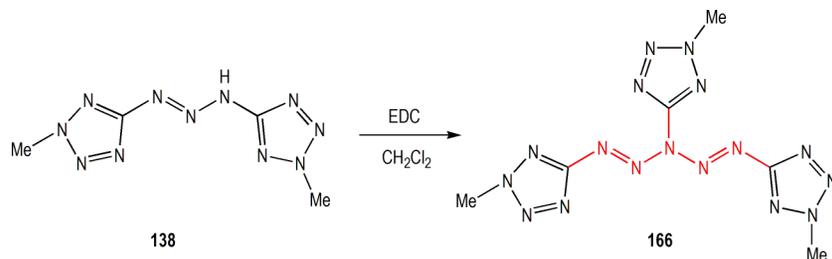
Scheme 58 Synthesis of compounds 161-163

4 多环含能衍生物

上文所述带氨基的四唑基双环化合物,例如 **93**^[73] 和 **125**^[87] 在酸性高锰酸钾溶液中进行氨基氧化偶联反应可以合成偶氮桥联的四环衍生物 **164** 和 **165** (Scheme 59)。



Scheme 59 Synthesis of compounds 164 and 165



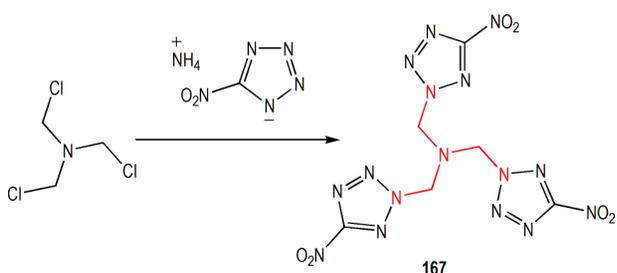
Scheme 60 Synthesis of compound 166

三个四唑通过单键相连的分子及其双二硝基甲基取代的衍生物 (Scheme 58)。合成方法是以 **50** 为原料, 将其钾盐在室温下与叠氮化氰反应, 得到三四唑二钾盐 **161**。 **161** 酸化可得中性 **162**; 与溴/氯丙酮反应, 然后硝化可得 2, 2'-双(二硝基甲基)-2*H*, 2'*H*-5, 2'-5, 5'-三四唑 **163**。 **163** 的密度为 $1.87 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆速 $9580 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 、爆压 39.2 GPa , 但分解温度仅 $108 \text{ }^\circ\text{C}$ (表 10)。

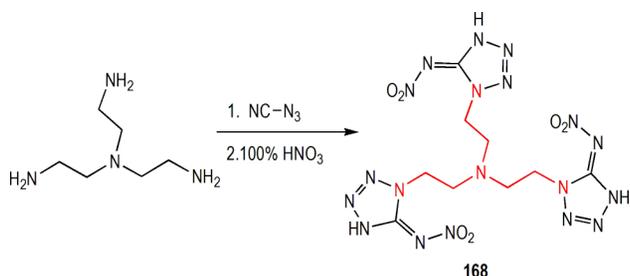
2017年, 陈甫雪教授等^[115] 比较了二环己基碳二亚胺、4-二甲氨基吡啶和 1-(3-二甲氨基丙基)-3-乙基碳二亚胺盐酸盐 (EDC) 之后, 选择 EDC 为活化剂, 以 **138** 为原料, 合成了 1, 3, 5-三(2-甲基四唑-5-基) 五氮杂-1, 4-二烯 **166** (Scheme 60)。这个 N5 链连接的三个甲基四唑衍生物具有极高的生成热 ($1699 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$), 不

错的热稳定性(141 °C)和爆轰性能($D=8572 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)。

2009年, Klapötke 教授等^[116]以五氯化磷氯化乌洛托品合成了三(氯甲基)胺, 然后与硝基四唑离子反应合成了三(5-硝基四唑-2-基甲基)胺 **167** (Scheme 61)。同年, Shreeve 教授课题组^[101]以三(氨基乙基)胺与叠氮化氰成环然后硝化合成了三(2-(4-氨基-5-硝基-1*H*-四唑-1-基)乙基)胺 **168** (Scheme 62)。



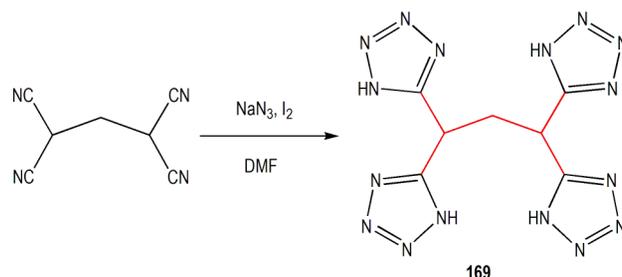
Scheme 61 Synthesis of compound **167**



Scheme 62 Synthesis of compound **168**

2013年, 印度海德拉巴大学的 Muralidharan 等^[117]以四氰基丙烷与叠氮化钠成环合成了1,1,3,

3-四(1*H*-四唑-5-基)丙烷(**169**) (Scheme 63)。 **169**及其含能离子盐基本都具有1000 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 以上的生成热和250 °C以上的热分解温度, 但爆轰性能一般(表11)。2018年, 加拿大国防研究与发展局(DRDC)的 Hu 博士与渥太华大学的 Murugesu 教授^[118-119]利用相似的方法以四氰基吡嗪为底物合成了2,3,5,6-四(1*H*-四唑-5-基)吡嗪 **170** (Scheme 64)。 **170**的密度为1.945 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 生成热为1383 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 热分解温度为260 °C, 很多性质与**169**非常类似, 但其爆轰性能比**169**更高(表11)。



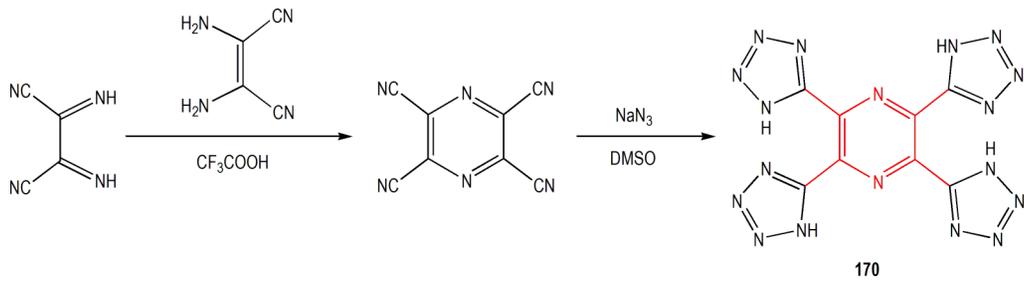
Scheme 63 Synthesis of compound **169**

2020年, 叶志文课题组^[120]以**89**为原料, 在酸性高锰酸钾溶液中将氨基氧化偶联得到**171** (Scheme 65), 然后与水合肼反应得到三胍盐**172**。三胍盐被盐酸中和却异构化为**173**, **173**($\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_{18}$)比**171**多两个H, 能量与热稳定性均与偶氮分子相似, 但感度更低(表11)。这些化合物中, 三胍盐的能量最高($D=9332 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$)且机械感度最低($IS=14 \text{ J}$, $FS=220 \text{ N}$)。2021年, 叶志文课题组^[121]又以**126**为原料, 将其钠盐

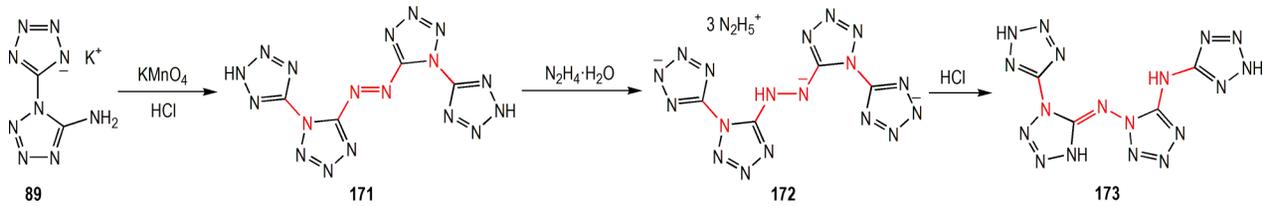
表 11 化合物 **164~180** 的物理化学性质和能量特性

Table 11 Physicochemical and energetic properties of compounds **164~180**

comp.	$\rho / \text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$D / \text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / \text{°C}$	IS / J	FS / N	Ref.
164	1.71	2088.3	8275	25.6	221	1	7	[73]
165	1.64	968	7500	21	194	7	270	[87]
166	1.524	1699.2	8572	25.1	141	0.25		[115]
167	(1.775, 100 K)				125	>40	>120	[116]
168	1.616	1649.7	8185	26.0	182	10		[101]
169	1.64	1045	6630	18.4	276			[117]
170	1.945	1383	8655	28.0	260			[118]
171	1.82	1557.4	8977	30.9	202	1	5	[120]
172	1.72	1131.4	9332	30.6	198	14	220	[120]
173	1.79	1402.3	8928	29.8	211	8	140	[120]
174	1.88	256.5			251	25	252	[121]
175	1.72	1509.1	8650	31.0	198	35	360	[121]
176	1.82	877.7	9668	35.1	168	40	360	[121]
178	1.746	1549.0	8594	27.8	118	1	5	[69]
180	1.82	2643.1	9002	31.5	263	7	82	[122]



Scheme 64 Synthesis of compound 170

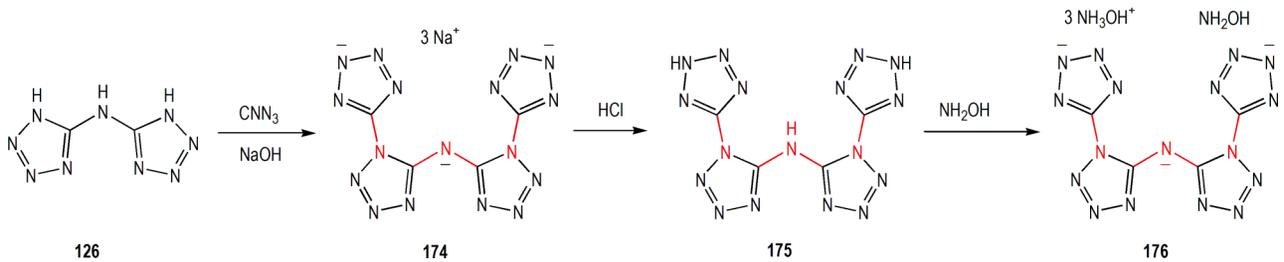


Scheme 65 Synthesis of compound 171 and its derivatives

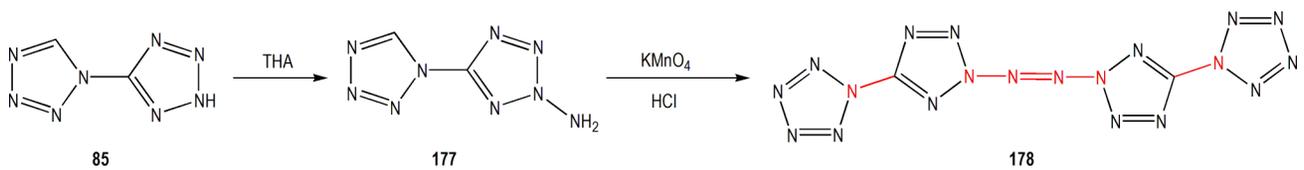
与叠氮化氰反应,得到二(1'*H*-[1,5'-双四唑]-5-基)胺三钠盐 **174**。经盐酸酸化后加入过量羟胺,合成了其三羟胺盐的羟胺加合物 **176**(Scheme 66)。**176**的爆速高达 $9668 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,机械感度也很低,但热分解温度仅 $168 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

2023年,本课题组^[69]以 **85**为原料,加入新制氨化试剂 *O*-甲苯磺酰羟胺(THA),在室温下搅拌3 d。通过柱色谱分离得到 **177**,在酸性高锰酸钾溶液中

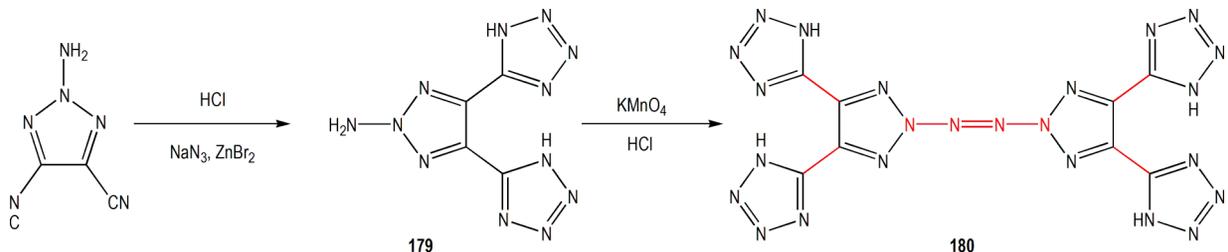
将氨基氧化偶联得到含有 N_{10} 链的2,2'-偶氮二(1,5'-双四唑) **178**(Scheme 67)。2024年,本课题组^[122]以2-氨基-2*H*-1,2,3-三唑-4,5-二腈为原料,将其两个氰基与叠氮化钠反应环化,然后再用相同的方法将氨基氧化偶联得到分子中含有24个氮原子和 N_8 链的 **180**(Scheme 68)。这是个平面大分子,密度为 $1.82 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,分解温度高达 $263 \text{ }^\circ\text{C}$ (表11)。



Scheme 66 Synthesis of compounds 174-176



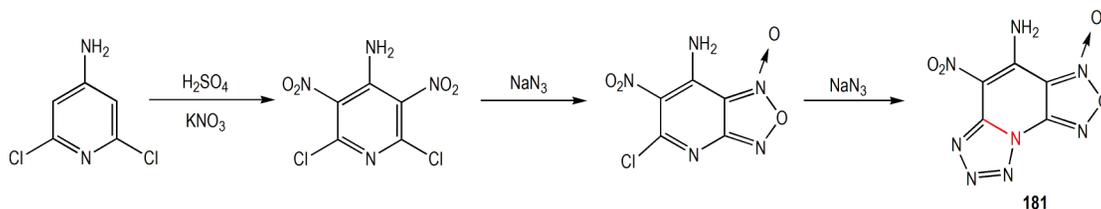
Scheme 67 Synthesis of compound 178



Scheme 68 Synthesis of compound 180

5 稠环含能衍生物

2018年,南京工业大学的潘勇教授等^[123]两步合成了4-氨基-5-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-*e*]四唑并



Scheme 69 Synthesis of compound **181**

表 12 化合物 **181**~**196** 的物理化学性质和能量特性

Table 12 Physicochemical and energetic properties of compounds **181**–**196**

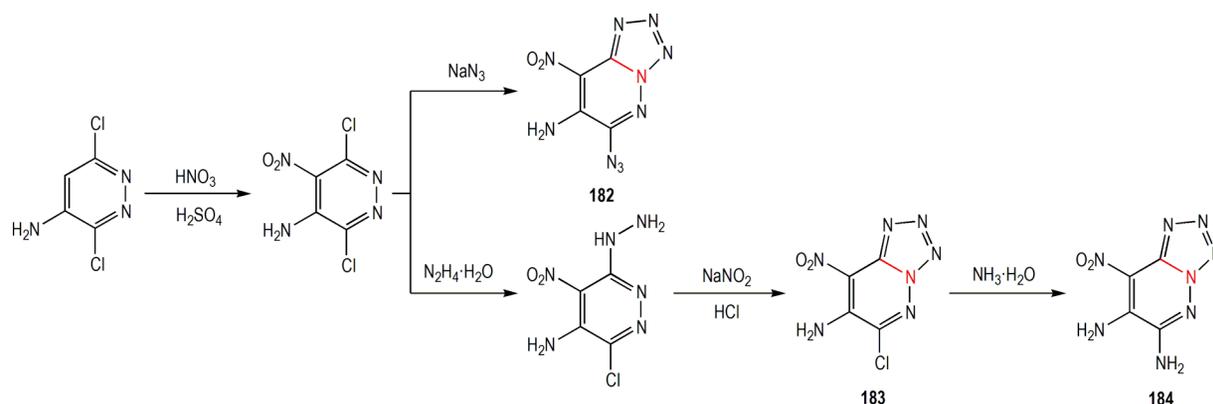
comp.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta H_f / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	P / GPa	$T_d / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	Ref.
181	(1.921, 293 K)	908	8838	36.01	134	3	100	[123]
182	1.82	811.2	8746	31.5	163	5	120	[124]
184	1.80	446.5	8434	27.7	290	>40	>360	[124]
185	2.012	-17.5	7810	23.2	231	7	114	[125]
186	1.639	758.5	7586	20.3	194	20	288	[125]
187	1.751	856.2	8336	27.3	178	10	144	[125]
188	1.895	187.3	7989	24.8	242	4	72	[125]
189	1.775	637.7	7153	18.9	237	11	216	[125]
190	1.795	866.5	8367	25.6	220	31	300	[64]
191	1.77	431	8022	22.9	251	10	>360	[126]
192	1.74	508	7346	18.9	224	10	>360	[126]
193	1.70	596	7608	22.1	231	15	>360	[126]
194	1.73	570	8212	23.8	248	10	>360	[126]
195	1.87	1149.2	8637	29.3	161	>4	>60	[38]
196	1.84	1005.8	8869	31.8	132	>4	>60	[38]

2020年,汤永兴和 Shreeve 教授等^[124]用 100% 硝酸和硫酸的混合物将 3,6-二氯吡嗪-4-胺硝化为 3,6-二氯-5-硝基吡嗪-4-胺。在丙酮-水混合液中与叠氮化钠反应,形成了 6-叠氨基-8-硝基四唑并[1,5-*b*]-吡嗪-7-胺 **182**(Scheme 70)。3,6-二氯-5-硝基吡嗪-4-胺在乙醇中与水合肼反应,硝基邻位的氯被肼取代,然后用亚硝酸钠和稀盐酸处理,得到四唑并吡嗪 **183**。最后用氨水氨化另一个氯,得到 8-硝基四唑并[1,5-*b*]-吡嗪-6,7-二胺 **184**(Scheme 70)。与商用起爆药相比,**182**显示出更优的引爆性能($D=8746 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $P=31.5 \text{ GPa}$)。此外,在起爆试验中,**182**能以 40 mg 的超低最小起爆药量成功起爆 500 mg 的 RDX,超过了商业起爆药(DDNP:最小起爆药量为 70 mg),这展现出其作为高效绿色起爆药的应用前景。**184**则具有高热稳定性

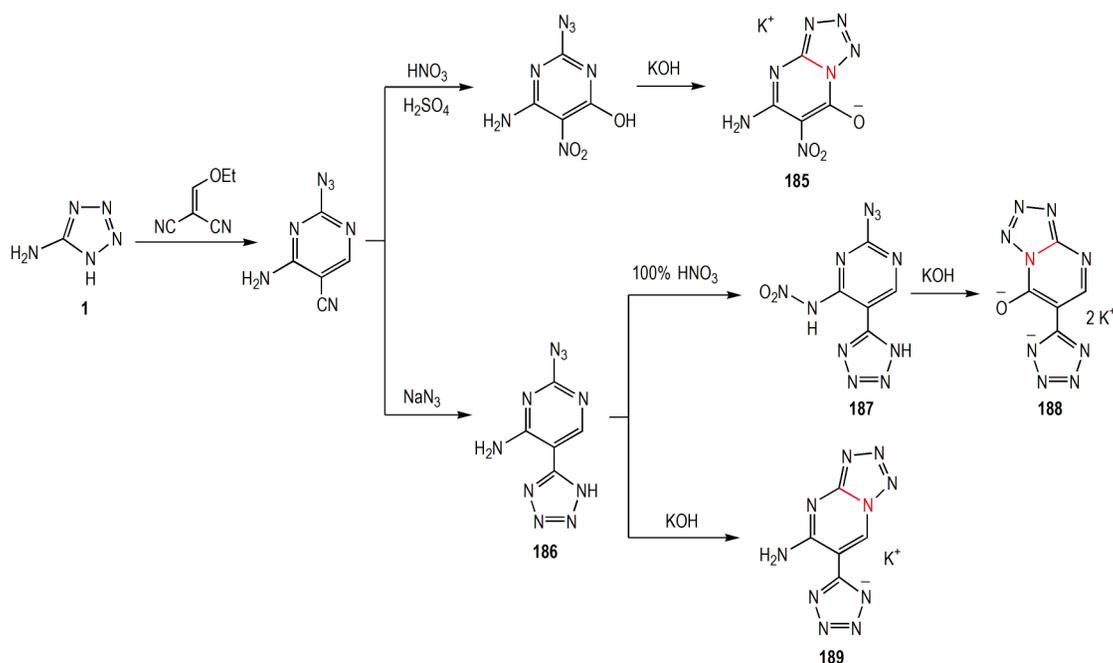
[1,5-*a*]吡啶-3-氧化物(**181**)(Scheme 69)。由于其平面分子结构,**181**的密度高达 $1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (293 K),爆速和爆压高于 RDX;但其热稳定性较差,热分解温度仅有 $134 \text{ }^\circ\text{C}$,撞击和摩擦感度也较高(表 12)。

($T_d=290 \text{ }^\circ\text{C}$)、显著的不敏感性($IS>40 \text{ J}$ 、 $FS>360 \text{ N}$)和良好的计算爆轰性能($D=8434 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 、 $P=27.7 \text{ GPa}$)。

2022年,程广斌课题组^[125]将 **1** 与乙氧基亚甲基烯腈在弱碱溶液中成嘧啶环,与 Scheme 24 中稠环的合成类似,但四唑环发生了开环形成了 4-氨基-2-叠氮嘧啶-5-腈。这个氰基化合物与发烟硝酸和浓硫酸(98%)的混合物反应时,氰基被硝基取代,其邻位的 H 也被氧化为羟基。氰基与叠氮化钠反应很容易转化为四唑环,从而得到嘧啶与四唑桥联的化合物 **186**。用 100% 硝酸硝化嘧啶环上的氨基,得到硝胺化合物 **187**。这三个 2-叠氮嘧啶在碱性水溶液中都发生类似的叠氮异构化,形成四唑并嘧啶稠环 **185**、**189** 和 **188**(Scheme 71),然而将它们分别在丙酮、乙腈、甲醇和乙醇等不同溶液中回流,



Scheme 70 Synthesis of compounds 182–184



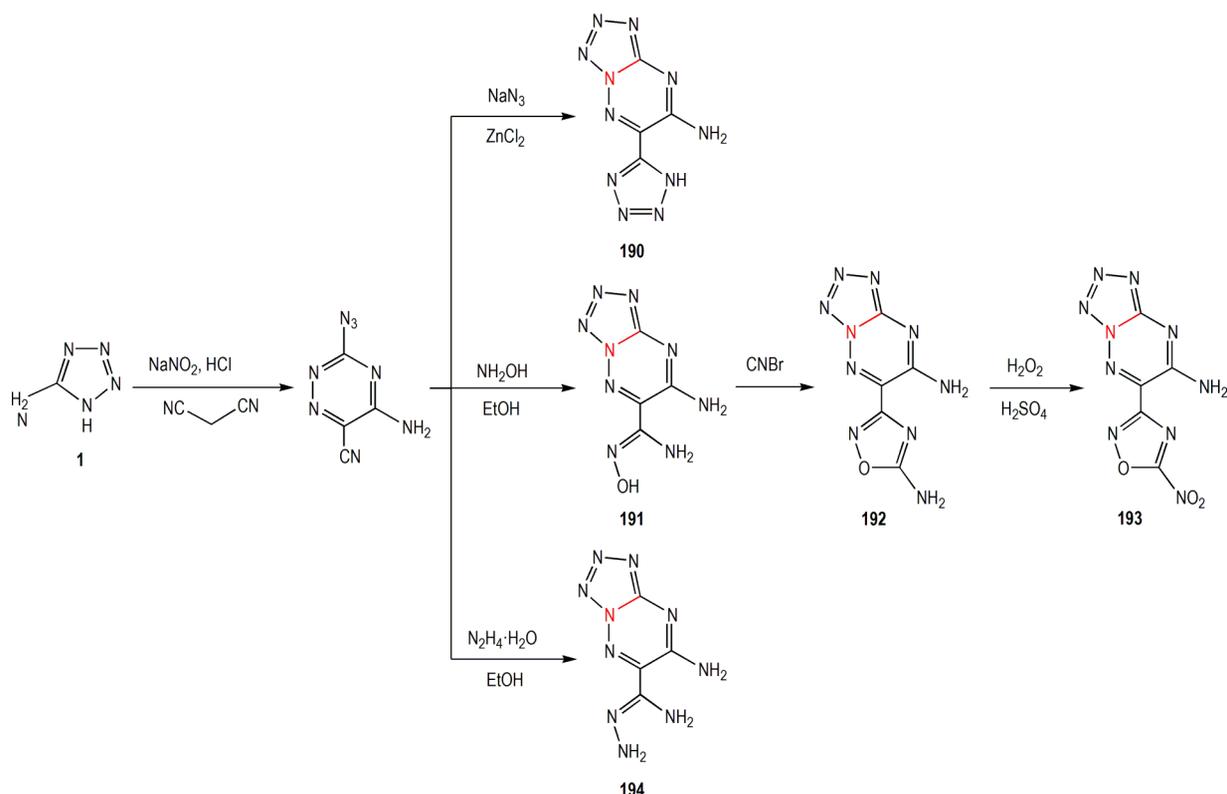
Scheme 71 Synthesis of tetrazolo[1,5-a]pyrimidin energetic compounds

叠氮向四唑的环化转变均不能进行。

2019年,本课题组^[64]用Scheme 21~22合成四唑基三嗪并三唑的方法合成了另一个稠环四唑6-(1*H*-四唑-5-基)四唑并[1,5-*b*][1,2,4]三嗪-7-胺**190**(Scheme 72)。这个具有平面结构的**190**的热分解温度为220 °C,但密度还未达到 $1.8 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,所以爆轰性能一般(表12)。2023年,Dharavath等^[126]从我们合成的5-氨基-3-叠氮基-1,2,4-三嗪-6-腈中间体出发,将氰基转化为偕氨基脒同时叠氮异构化为四唑稠环**191**,然后与溴化脒成5-氨基-1,2,4-噁二唑环**192**,最后把氨基氧化为硝基得到了6-(5-硝基-1,2,4-噁二唑-3-基)四唑[1,5-*b*][1,2,4]三嗪-7-胺**193**。Dharavath等还将氰基与水合肼反应,转化为偕氨基肼**194**,同时叠氮也能异构化为四唑稠环。这些化合物的能量和感度均在PYX水平,但热

分解温度(220~250 °C)不如PYX。

2023年,程广斌^[127]与Shreeve教授^[38]课题组先后报道了4,6-二氯-5-硝基嘧啶与三当量叠氮化钠反应一步合成四唑并嘧啶并四唑稠环的方法。这个稠环以钠盐**195**的形式被分离,用盐酸进一步中和,得到中性的5-叠氮-10-硝基-1*H*,5*H*-双(四唑基)[1,5-*c*:5',1'-*f*]-嘧啶(**196**),产率高达91%(Scheme 73)。钠盐可以通过银盐中间体两步复分解反应得到其钾盐、铵盐、羟胺盐、肼盐等。**196**的非金属盐具有比传统高能炸药RDX更低的撞击感度($>16 \text{ J}$)和更高的爆速($8898\sim 9077 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$)。此外,钾盐的起爆试验表明,其起爆能力与传统起爆药叠氮化铅相当,但它的能量和安全性高于叠氮化铅。其最小起爆药量低至10 mg,这表明钾盐有望作为一种优异的绿色起爆药替代叠氮化铅。



Scheme 72 Synthesis of tetrazolo[1,5-*b*][1,2,4]triazin energetic compounds



Scheme 73 Synthesis of compound 196

6 结论与展望

四唑环是开发新型含能化合物的重要合成子。近年来,基于四唑已经实现了几百个含能化合物的创制,潜在应用方向包括起爆药、炸药、推进剂、熔铸载体等,这引起了全世界含能材料领域的极大兴趣。本文全面综述了单环、双环、三环、四环和稠环四唑多氮含能化合物的合成方法。双环四唑多氮含能化合物的种类和数量最多(97个),包括:单键桥联、亚甲基或亚氨基桥联、偶氮和其他基团桥联四唑化合物。四唑环的构建最常用方法是氰基与叠氮化钠的[3+2]环加成反应,其次为N-H脱质子后与叠氮化脒的反应。5-氨基四唑作为将四唑环合成子引入到各种高能材料中的前体在合成各种四唑含能衍生物中被广泛应用。

从爆轰性能和密度角度看,本文所综述的四唑含能衍生物中密度 $>1.8\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆速 $>9000\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 的化合物超过20个:例如单环化合物**2**、**15**、**18**、**36**和

36-3;双环的**52**、**57**、**58**、**64-1**、**81**、**92**、**127**、**136**、**140**以及**54**、**58**、**68**和**69**的羟胺盐;三环的**163**;多环的**176**和**180**。进一步考虑机械感度低于RDX($IS>7.4\text{ J}$ 、 $FS>120\text{ N}$),以上化合物中只有**52**、**64-1**、**68**和**69**的羟胺盐、**81**、**92**、**127**和**176**是潜在的RDX甚至HMX替代物。若再进一步考虑热分解温度($>200\text{ }^\circ\text{C}$),仅有两个双环的中性分子**92**、**127**和离子盐**52**和**68**的羟胺盐可作为RDX或HMX的替代物。但是**68**的羟胺盐密度偏低($1.803\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),因此,**52**、**92**和**127**三个化合物最具有应用前景。

从化合物设计角度看,**52**、**92**和**127**三个化合物的共同特征都是双环结构,其中**92**和**127**这两个化合物中都有二硝基吡唑环。根据这个规律,可以设计更多综合性能优良的含能化合物。

此外,化合物**40**的铵盐、 K_2DNABT 、**182**和**196**的钾盐机械感度较高,具有高能绿色起爆药的应用前景。起爆试验表明,**196**的钾盐的起爆能力与传统起爆药叠氮化铅相当,但它的能量和安全性高于叠氮化铅,最小起爆药量低至10 mg;不含金属的**182**能以40 mg的最小起爆药量成功起爆500 mg的RDX,超过了DDNP(最小起爆药量为70 mg)。化合物**122**和**124**的密度高、爆速高、感度低、熔点低,可能在熔铸炸药的

液相载体方面具有应用价值。

总体来看,基于四唑环来设计并合成新型含能化合物及其含能离子盐是一个非常好的研究方向,未来的工作可以从三个方面开展研究:

(1)从含能骨架、官能团、阴阳离子匹配等角度,继续设计并合成具有全新结构的四唑多氮含能化合物,尤其是易于实现能量与稳定性平衡的双环、并环(稠环)结构,实现面向高安全性的高能材料创制上的突破;

(2)基于已经合成的综合性能优异、具有应用前景的化合物(例如 92、127 等),开展工艺放大、推动工程化进程;

(3)选择合成工艺成熟、性能评估完善的化合物(例如 52,TKX-50)开展在发射药、推进剂、炸药及火工烟火药剂等方面的应用研究。

参考文献:

- [1] GAO H, SHREEVE J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chem. Rev.*, 2011, 111, 7377-7436.
- [2] WANG T, GAO H, SHREEVE J M. Functionalized tetrazole energetics: a route to enhanced performance[J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2021, 647, 157-191.
- [3] CHEN B, LU H, CHEN J, et al. Recent Progress on Nitrogen-Rich Energetic Materials Based on Tetrazole Skeleton [J]. *Topics in Current Chemistry*, 2023, 381, 25.
- [4] KLAPÖTKE T M, STEIN M, STIERSTORFER J. Salts of 1H-tetrazole — synthesis, characterization and properties[J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2008, 634(10): 1711-1723.
- [5] KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Azidoformamidinium and 5-aminotetrazolium dinitramide — two highly energetic isomers with a balanced oxygen content[J]. *Dalton Transactions*, 2009, (4): 643-653.
- [6] FRONABARGER J W, WILLIAMS M D, SANBORN W B, et al. DBX-1 — A lead free replacement for lead azide[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2011, 36(6): 541-550.
- [7] HAMMERL A, KLAPÖTKE T M, MAYER P, et al. Synthesis, structure, molecular orbital calculations and decomposition mechanism for tetrazolylazide CHN_7 , its phenyl derivative PhCN_7 and tetrazolypentazole CHN_9 [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(1): 17-26.
- [8] SMITH D M, MANSIP T D, PIERCEY D G. Synthesis of 5-nitrotetrazolates by the direct oxidation of 5-aminotetrazole in a single-pot synthesis without isolation of explosive intermediates [J]. *ChemPlusChem*, 2020, 85, 2039-2043.
- [9] KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G, STIERSTORFER J. Amination of energetic anions: high-performing energetic materials [J]. *Dalton Transactions*, 2012, 41(31): 9451-9459.
- [10] GÖBEL M, KARAGHIOSOFF K, KLAPÖTKE T M, et al. Nitrotetrazolate-2N-oxides and the strategy of N-oxide introduction [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132 (48): 17216-17226.
- [11] SEMENOV V V, KANISCHEV M I, SHEVELEV S A, et al. Thermal ring-opening reaction of N-polynitromethyl tetrazoles: facile generation of nitrilimines and their reactivity [J]. *Tetrahedron*, 2009, 65(17): 3441-3445.
- [12] GÁLVEZ-RUIZ J C, HOLL G, KARAGHIOSOFF K, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole: A new family of energetic heterocyclic-based salts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(12): 4237-4253.
- [13] 齐书元, 张同来, 杨利, 等. 1,5-二氨基四唑及其系列化合物研究进展[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 486-490. QI Shu-yuan, ZHANG Tong-lai, YANG Li, et al. Progress in 1,5-diamino-1H-tetrazole and its derivatives [J]. *Chinese Journal of Energy Materials (Hanneg Cailiao)*, 2009, 17 (4): 486-490.
- [14] KLAPÖTKE T M, MAYER P, SCHULZ A, et al. 1,5-Diamino-4-methyltetrazolium dinitramide [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2005, 127(7): 2032-2033.
- [15] WANG W, CHENG G, XIONG H, et al. Functionalization of fluorodinitroethylamino derivatives based on azole: A new family of insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 2994-3000.
- [16] LIU L, HE C, LI C, et al. Synthesis and characterization of 5-amino-1-nitriminotetrazole and its salts [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2012, 42(8): 816-823.
- [17] YE C, XIAO J, TWAMLEY B, et al. Energetic salts of azotetrazolate, iminobis(5-tetrazolate) and 5,5'-bis(tetrazolate) [J]. *Chemical Communications*, 2015, (21): 2750-2752.
- [18] 魏蕾, 张建国, 李敬玉, 等. 5-硝氨基四唑高氮盐的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 6-11. WEI Lei, ZHANG Jian-guo, LI Jjing-yu, et al. Synthesis and properties of 5-nitraminotetrazole high nitrogen salts [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34 (2): 6-11.
- [19] WANG R, GUO Y, ZENG Z, et al. Nitrogen-rich nitroguanidyl-functionalized tetrazolate energetic salts [J]. *Chemical Communications*, 2009, (19): 2697-2699.
- [20] KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Nitration products of 5-amino-1H-tetrazole and methyl-5-amino-1H-tetrazoles—structures and properties of promising energetic materials [J]. *Helvetica Chimica Acta*, 2007, 90(11): 2132-2150.
- [21] KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J, WALLEK A U. Nitrogen-rich salts of 1-methyl-5-nitriminotetrazolate: An auspicious class of thermally stable energetic materials [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(13): 4519-4530.
- [22] KLAPÖTKE T M, SABATÉ C M, STIERSTORFER J. Neutral 5-nitrotetrazoles: easy initiation with low pollution [J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33(1): 136-147.
- [23] BENZ M, KLAPÖTKE T M, LENZ T, et al. Tuning the properties of 5-azido and 5-nitramino-tetrazoles by diverse functionalization — general concepts for future energetic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2022, 28, e202200772.
- [24] LI J, ZHANG G, ZHANG Z, et al. Synthesis and characterization of N^5 -(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)- N^1 -methyl-1H-tetrazole-5-amine and its nitramide based on functionalized amino group in 5-amino-1H-tetrazole [J]. *ChemistrySelect*, 2018, 3(24): 6902-6906.
- [25] CREEGAN S E, ZELLER M, BYRD E F C, et al. Synthesis and characterization of the energetic 3-azido-5-amino-6-nitro-1,2,4-triazine [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021,

- 46: 214–221.
- [26] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G, et al. Synthesis of 5-aminotetrazole-1*N*-oxide and its azo derivative: A key step in the development of new energetic materials [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(14): 4602–4613.
- [27] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. 5-Nitrimino-tetrazole 1-oxide: An exciting oxygen- and nitrogen-rich heterocycle [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, (28): 4628–4632.
- [28] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. 1,5-Di(nitramino)tetrazole: High sensitivity and superior explosive performance [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2015, 54(35): 10299–10302.
- [29] KLAPÖTKE T M, MARTIN F A, STIERSTORFER J. C₂N₁₄: An energetic and highly sensitive binary azidotetrazole [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2011, 50(18): 4227–4229.
- [30] 肖啸, 刘庆, 毕福强, 等. 1-二叠氮甲基氨基-5-叠氮四唑的合成与理论研究[J]. 含能材料, 2015, 23(3): 226–231.
XIAO X, LIU Q, BI F, et al. Synthesis and theoretical study of 1-diazidecarbonyl-midoyl-5-azidotetrazole [J]. *Chinese Journal of Energy Materials (Hanneg Cailiao)*, 2015, 23(3): 226–231.
- [31] KLAPÖTKE T M, KRUMM B, MARTIN F A, et al. New azidotetrazoles: Structurally interesting and extremely sensitive [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2012, 7(1): 214–224.
- [32] KLAPÖTKE T M, KOFEN M, SCHMIDT L, et al. Selective synthesis and characterization of the highly energetic materials 1-hydroxy-5*H*-tetrazole (CHN₄O), its anion 1-oxido-5*H*-tetrazolate (CN₄O) and bis(1-hydroxytetrazol-5-yl) triazene [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2021, 16: 3001–3012.
- [33] BENZ M, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. 1-Nitrimino-5-azidotetrazole: extending energetic tetrazole chemistry [J]. *ChemPlusChem*, 2022, 87: e202200186.
- [34] HU Y, WANG X, DONG W, et al. Engaging DBFO as a C1N1 “two-atom synthon” in [3+2] cycloaddition reaction: synthesis of the energetic material 5-azidotetrazolate 1*N*-oxide [J]. *Organic Chemistry Frontiers*, 2021, 8: 2420–2428.
- [35] HAIGES R, CHRISTE K O. 5-(Fluorodinitromethyl)-2*H*-tetrazole and its tetrazolates — preparation and characterization of new high energy compounds [J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(22): 10166:10176.
- [36] TANG Y, HUANG W, IMLER G H, et al. Enforced planar Fox-7-like molecules: a strategy for thermally stable and insensitive π -conjugated energetic materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142(15): 7153–7160.
- [37] ZENG Z, LIU Y, YIN Z, et al. Unexpected reactions of 7-amino-8-nitrotetrazolo [1, 5-*c*] pyrimidine [J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2021, 2(4): 287–291.
- [38] LAL S, STAPLES R J, SHREEVE J M. Design and synthesis of high-performance planar explosives and solid propellants with tetrazole moieties [J]. *Organic Letters*, 2023, 25(27): 5100–5104.
- [39] FISCHER N, IZSÁK D, KLAPÖTKE T M, et al. Nitrogen-rich 5, 5'-bistetrazolates and their potential use in propellant systems: A comprehensive study [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2012, 18(13): 4051–4062.
- [40] FISCHER N, FISCHER D, KLAPÖTKE T M, et al. Pushing the limits of energetic materials — the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5, 5'-bistetrazole-1, 1'-diolate [J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2012, 22(38): 20418–20422.
- [41] LEE W H, KWON K. Safe synthesis of TKX-50 using an insensitive intermediate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2019, 44(14): 1478–1481.
- [42] HA H, KIM B, KWON K, et al. Synthesis of TKX-50 via 2-methoxyisopropyl-protected diazidoglyoxime as an insensitive intermediate [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2021, 46: 732–736.
- [43] FISCHER N, GAO L, KLAPÖTKE T M, et al. Energetic salts of 5, 5'-bis(tetrazole-2-oxide) in a comparison to 5, 5'-bis(tetrazole-1-oxide) derivatives [J]. *Polyhedron*, 2013, 51: 201–210.
- [44] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, REYMANN M, et al. Synthesis of 5-(1*H*-tetrazolyl)-1-hydroxy-tetrazole and energetically relevant nitrogen-rich ionic derivatives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2014, 39(4): 550–557.
- [45] KLAPÖTKE T M, KURZ M Q, SCHARF R, et al. 5-(1*H*-tetrazolyl)-2-hydroxy-tetrazole: A selective 2*N*-monoxidation of bis(1*H*-tetrazole) [J]. *ChemPlusChem*, 2015, 80(1): 97–106.
- [46] HAFNER K, KLAPÖTKE T M, SCHMID P C, et al. Synthesis and characterization of asymmetric 1, 2-dihydroxy-5, 5'-bitetrazole and selected nitrogen-rich derivatives [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2015, (17): 2794–2803.
- [47] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Potassium 1, 1'-dinitramino-5, 5'-bistetrazolate: A primary explosive with fast detonation and high initiation power [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2014, 53(31): 8172–8175.
- [48] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J, et al. 1, 1'-Nitramino-5, 5'-bitetrazoles [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2016, 22(14): 4966–4970.
- [49] HE P, WU L, WU J, et al. Green energetic nitrogen-rich Salts of 1, 1'-dinitramino-5, 5'-bistetrazolate [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23(46): 11159–11168.
- [50] YANG Y, ZHANG W, PANG S, et al. 2, 2'-Bisdinitromethyl-5, 5'-bistetrazole: A high-performance, multi-nitro energetic material with excellent oxygen balance [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89: 12790–12794.
- [51] YU X, TANG J, LEI C, et al. Intramolecular assembly of dinitromethyl and bistetrazole: A strategy for constructing advanced and environmentally friendly high-energy density materials [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 19513–19520.
- [52] DIPPOLD A A, KLAPÖTKE T M. Synthesis and characterization of 5-(1, 2, 4-triazol-3-yl)tetrazoles with various energetic functionalities [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2013, 8(7): 1463–1471.
- [53] FISCHER N, HÜLL K, KLAPÖTKE T M, et al. Synthesis and characterization of the new heterocycle 5-(4-amino-1, 2, 4-triazol-3-on-5-yl)-1*H*-tetrazole and some ionic nitrogen-rich derivatives [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2014, 51(1): 85–95.
- [54] JOAS M, KIEßLING S, KLAPÖTKE T M, et al. Energetic complexes of 5-(4-amino-1, 2, 4-triazol-3-on-5-yl) tetrazole and ionic derivatives of its 2*N*-oxide [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2014, 640(14): 2759–2765.

- [55] ZOU Y, ZHANG H, HAO X, et al. Replacing C-nitro with C-tetrazole: A promising strategy to enhance the detonation performance and stability of explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2025, 25(8): 2439–2445.
- [56] WANG X, YANG F, CHENG J, et al. The effective combination of tetrazoles, 1,2,4-triazole and dinitromethyl: a sensible strategy for energy and stability balance[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1336: 142109.
- [57] ZHANG J, MITCHELL L A, PARRISH D A, et al. Enforced layer-by-layer stacking of energetic salts towards high-performance insensitive energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(33): 10532–10535.
- [58] CHINNAM A K, SINGH J, STAPLES R J, et al. Manipulating sensitivities of planar oxadiazole-based high performing energetic materials[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2024, 61: 506–513.
- [59] LIU Y, LV M, ZHANG G, et al. Synthesis of (5-iminio-4,5-dihydro-1,3,4-oxadiazol-2-yl) tetrazol-1-ide: A zwitterionic compound containing a tetrazole anion as a promising blunt energetic material[J]. *Synthesis*, 2024, 56: 1891–1895.
- [60] BENZ M, KLAPÖTKE T M, STIERSTORFER J. Combining performance with thermal stability: synthesis and characterization of 5-(3,5-dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-tetrazole and its energetic derivatives[J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2020, 646: 1380–1388.
- [61] THALTIRI V, STAPLES R J, SHREEVE J M. Energetic multifunctionalized nitro/nitramino isomeric pyrazole-tetrazole hybrids: enhancing density and detonation properties through hydrogen bonding and π - π interactions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 16729–16734.
- [62] GAO T, WANG Z, HUO H, et al. An efficient method of preparation and comprehensive properties for energetic salts based on nitrofurazan-functionalized hydroxytetrazoles[J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(42): 11705–12010.
- [63] SNYDER C J, MYERS T W, IMLER G H, et al. Tetrazolyl triazolotriazine: A new insensitive high explosive[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(3): 238–242.
- [64] WANG Q, SHAO Y, LU M. Amino-tetrazole functionalized fused triazolotriazine and tetrazolo-triazine energetic materials[J]. *Chemical Communications*, 2019, 55(43): 6062–6065.
- [65] LU X, LI W, LIN X, et al. A heat-resistant and insensitive energetic material based on fused triazolo-triazine[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2025, 1325: 141052.
- [66] HU Y, LU Z, DONG W, et al. Detonation performance enhancement through a positional isomerism modification strategy[J]. *New Journal of Chemistry*, 2022, 46: 13874–13879.
- [67] FISCHER N, IZSÁK D, KLAPÖTKE T M, et al. The chemistry of 5-(tetrazol-1-yl)-2H-tetrazole: An extensive study of structural and energetic properties[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(27): 8948–8957.
- [68] WANG B, QI X, ZHANG W, et al. Synthesis of 1-(2H-tetrazol-5-yl)-5-nitraminotetrazole and its derivatives from 5-aminotetrazole and cyanogen azide: A promising strategy towards the development of C—N linked bistetrazolate energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(39): 20867–20873.
- [69] XU Z, HOU T, YANG F, et al. 2,2'-Azobis(1,5'-bitetrazole) with a N_{10} chain and 1,5'-bitetrazolate-2N-oxides: construction of highly energetic nitrogen rich materials based on C—N-linked tetrazoles[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15: 41580–41589.
- [70] TAO G, TWAMLEY B, SHREEVE J M. A thermally stable nitrogen-rich energetic material—3,4,5-triamino-1-tetrazolyl-1,2,4-triazole (TATT)[J]. *Journal of Materials Chemistry*, 2009, 19(32): 5850–5854.
- [71] FU W, ZHAO B, ZHANG M, et al. 3,4-Dinitro-1-(1H-tetrazol-5-yl)-1H-pyrazol-5-amine (HANTP) and its salts: Primary and secondary explosives[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(10): 5044–5054.
- [72] BANIK S, GHULE V D, DHARAVATH S. Synthesis and performance evaluation of zwitterionic C—N bonded triazole-tetrazole-based primary explosives[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2024, 89: 14038–14049.
- [73] PENG Y, YU Q, YI W. Taming of Triazole, Tetrazole, and Azido Groups: Nitrogen-Rich Energetic Materials with High Thermal Stabilities[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16: 63419–63426.
- [74] GETTINGS M L, THOENEN M T, BYRD E F C, et al. Tetrazole azacydnone ($C_2N_7O_2H$) and its salts: High-performing zwitterionic energetic materials containing a unique explosive[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2020, 26: 14530–14535.
- [75] ZUBAREV V YU, TRIFONOV R E, POBORCHII V V, et al. Polynuclear branched tetrazole systems. 3. Acidity of α , ω -ditetrazol-5-ylalkanes[J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 2006, 42: 469–474.
- [76] YADAV A K, GHULE V D, DHARAVATH S. Dianionic nitrogen-rich triazole and tetrazole-based energetic salts: synthesis and detonation performance[J]. *Materials Chemistry Frontiers*, 2021, 5: 8352–8360.
- [77] KUMAR D, IMLER G H, PARRISH D A, et al. Aminoacetonitrile as precursor for nitrogen rich stable and insensitive asymmetric N-methylene-C linked tetrazole-based energetic compounds[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(32): 16767–16775.
- [78] CHAND D, PARRISH D A, SHREEVE J M. Di(1H-tetrazol-5-yl) methanone oxime and 5,5'-(hydrazonomethylene)bis(1H-tetrazole) and their salts: A family of highly useful new tetrazoles and energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 1(48): 15383–15389.
- [79] ZHAO G, HE C, GAO H, et al. Improving the density and properties of nitrogen rich scaffolds by the introduction of a C—NO₂ group[J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(19): 16162–16166.
- [80] TANG Y, HE C, IMLER G H, et al. Design and synthesis of N-methylene-C linked tetrazole and nitramino-1,2,4-triazole: an approach to promising energetic materials[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(36): 13923–13929.
- [81] LIU Y, LV M, ZHANG G, et al. Combination of energetic tetrazole and triazole: Promising materials with exceptional stability and low mechanical sensitivity as propellants and gas generators[J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2023, 15: 15311–15320.
- [82] KUMAR D, IMLER G H, PARRISH D A, et al. N-acetonitrile functionalized nitropyrazoles: Precursors to insensitive asym-

- metric N-methylene-C linked azoles[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2017, 23: 7876–7881.
- [83] BHATIA P, PANDEY K, AVASTHI B, et al. Controlling the energetic properties of N-methylene-C-linked 4-hydroxy-3, 5-dinitropyrazole- and tetrazole-based compounds via a selective mono- and dicationic salt formation strategy[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2023, 88: 15085–15096.
- [84] BHATIA P, GHULE V D, KUMAR D. Time for mixing: Mixed dicationic energetic salts based on methylene bridged 4-hydroxy-3, 5-dinitropyrazole and tetrazole for tunable performance[J]. *Energetic Materials Frontiers*, 2024, 5: 105–111.
- [85] ZHU Y, YANG F, ZHOU X, et al. Synthesis and crystal structure of 5-((5-amino-2H-tetrazol-2-yl) methyl)-1, 3, 4-oxadiazol-2-amine[J]. *Molecular Crystals and Liquid Crystals*, 2021, 724: 38–46.
- [86] ZHANG J, BI F, YANG Z, et al. 5-Nitrotetrazol and 1, 2, 4-oxadiazole methylene-bridged energetic compounds: synthesis, crystal structures and performances [J]. *Molecules*, 2021, 26: 7072.
- [87] SHAFEROV A V, ANANYEV I V, MONOGAROV K A, et al. Energetic methylene-bridged furoxan-triazole/tetrazole hybrids [J]. *ChemPlusChem*, 2024, 89: e202400496.
- [88] NORRIS W P, HENRY R A. Cyanoguanyl azide chemistry [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1964, 29(3): 650–660.
- [89] FRIEDRICH M, GÁLVEZ-RUIZ J C, KLAPÖTKE T M, et al. BTA copper complexes [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(22): 8044–8052.
- [90] GUO Y, TAO G, ZENG Z, et al. Energetic salts based on monoanions of N, N-bis(1H-tetrazol-5-yl)amine and 5, 5'-bis(tetrazole) [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 16(12): 3753–3762.
- [91] GUO Y, GAO H, TWAMLEY B, et al. Energetic nitrogen rich salts of N, N-bis[1(2)H-tetrazol-5-yl]amine [J]. *Advanced Materials*, 2007, 19(19): 2884–2888.
- [92] YE C, XIAO J, TWAMLEY B, et al. Energetic salts of azotetrazolate, iminobis(5-tetrazolate) and 5, 5'-bis(tetrazolate) [J]. *Chemical Communications*, 2005, (21): 2750–2752.
- [93] ZHANG M, GAO H, LI C, et al. Towards improved explosives with a high performance: N-(3, 5-dinitro-1H-pyrazol-4-yl)-1H-tetrazol-5-amine and its salts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2017, 5(4): 1769–1777.
- [94] KLAPÖTKE T M, SABATÉ C M. Bistetrazoles: Nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds [J]. *Chemistry of Materials*, 2008, 20(11): 3629–3637.
- [95] KLAPÖTKE T M, SABATÉ C M. 5, 5'-Hydrazinebistetrazole: An oxidation-stable nitrogen-rich compound and starting material for the synthesis of 5, 5'-azobistetrazolates [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2007, 633(15): 2671–2677.
- [96] KLAPÖTKE T M, PIERCEY D G. 1, 1'-Azobis(tetrazole): A highly energetic nitrogen-rich compound with a N10 chain [J]. *Inorganic Chemistry*, 2011, 50(7): 2732–2734.
- [97] LI Y, QI C, LI S, et al. 1, 1'-Azobis-1, 2, 3-triazole: A high-nitrogen compound with stable N8 structure and photochromism [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(35): 12172–12173.
- [98] LI F, CONG X, DU Z, et al. 1, 1'-Diamino-5, 5'-azotetrazole: A nitrogen rich compound [J]. *New Journal of Chemistry*, 2012, 36(10): 1953–1956.
- [99] CHURAKOV A M, SEMENOV S E, LOFFE S L, et al. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using dinitrogen pentoxide [J]. *Mendeleev Communications*, 1995, 5(3): 102–103.
- [100] WANG Q, LU T, WANG C, et al. Synthesis of 5, 5'-azoxy-bistetrazole via nitration and de-oxygen rearrangement of triazene [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(20): 11512–11516.
- [101] JOO Y H, SHREEVE J M. Energetic mono-, di-, and trisubstituted nitroiminotetrazoles [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2009, 48(3): 564–567.
- [102] JOO Y H, SHREEVE J M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(42): 15081–15090.
- [103] ZHAO G, YIN P, STAPLES R, et al. One-step synthesis to an insensitive explosive: N, N'-bis((1H-tetrazol-5-yl) methyl) nitramide (BTMNA) [J]. *Chemical Engineering Journal*, 2021, 412: 128697.
- [104] LAL S, STAPLES R J, SHREEVE J M. Design and synthesis of phenylene-bridged isoxazole and tetrazole-1-ol based energetic materials of low sensitivity [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52: 3449–3457.
- [105] ZHANG X, LI Y, WANG Y, et al. Study on the synthesis and properties of 2-fluoro-4, 6-dinitro-N¹, N³-di(1H-tetrazol-5-yl) benzene-1, 3-diamine (ZXC-91) and its analogue ZXC-92 [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2024, DOI: 10.1080/07370652.2024.2425111.
- [106] QIN Y, YANG F, XU Y, et al. Insensitive nitrogen-rich compounds with a planar 2D configuration based on an imidazole-tetrazole [J]. *CrystEngComm*, 2022, 24: 8099–8104.
- [107] LIU J, DONG Y, LI M, et al. Constructing C—NO₂ pyrazole-bistetrazole framework energetic materials: Achieve a balance between detonation performance and sensitivity [J]. *Crystal Growth & Design*, 2024, 24: 5818–5825.
- [108] GODOVIKOVA T I, VORONTSOVA S K, KONYUSHKIN L D, et al. Synthesis of 5-(1, 2, 5-oxadiazol-3-yl)-1H-tetrazoles from 3-cyano-1, 2, 5-oxadiazoles [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2009, 58(2): 406–409.
- [109] HUANG H, ZHOU Z, LIANG L, et al. Nitrogen-rich energetic dianionic salts of 3, 4-bis(1H-5-tetrazolyl) furoxan with excellent thermal stability [J]. *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2012, 638(2): 392–400.
- [110] FISCHER D, KLAPÖTKE T M, REYMANN M, et al. Energetic alliance of tetrazole-1-oxides and 1, 2, 5-oxadiazoles [J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(3): 1619–1627.
- [111] PORTIUS P, DAVIS M, CAMPBELL R, et al. Dinitrogen release from arylpentazole: A picosecond time-resolved infrared, spectroelectrochemical, and DFT computational study [J]. *The Journal of Physical Chemistry A*, 2013, 117(48): 12759–12769.
- [112] ZHANG G, HAO X, ZOU Y, et al. Towards advanced N-rich energetic explosives: based on tetrazole and triazole groups with large conjugated systems and extensive hydrogen bonds [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 33249–33256.
- [113] YU X, TANG J, LEI C, et al. A novel synthesis method for nitrogen-rich energetic frameworks containing bistetrazoles:

- assembling an advanced high-energy density material with high nitrogen content and good oxygen balance[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2024, 12: 29638–29644.
- [114] MENG F, ZHOU R, XU Z, et al. A promising strategy toward the development of C—C- and C—N- linked tricyclic tetrazole energetic materials with high energy density[J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 2025, 90: 3964–3973.
- [115] WANG Q, PANG F, WANG G, et al. Pentazadiene: a high-nitrogen linkage in energetic materials[J]. *Chemical Communications*, 2017, 53(15): 2327–2330.
- [116] KLAPÖTKE T M, KRUMM B, SCHERR M, et al. Experimental and theoretical studies on some energetic functionalized trimethylamine derivatives [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2009, 15(42): 11341–11345.
- [117] SRINIVAS D, GHULE V D, MURALIDHARAN K, et al. Tetraanionic nitrogen-rich tetrazole-based energetic salts [J]. *Chemistry-An Asian Journal*, 2013, 8(5): 1023–1028.
- [118] WITKOWSKI T G, SEBASTIAO E, GABIDULLIN B, et al. 2,3,5,6-Tetra (1H-tetrazol-5-yl) pyrazine: A thermally stable nitrogen-rich energetic material[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2018, 1(2): 589–593.
- [119] WITKOWSKI T G, RICHARDSON P, GABIDULLIN B, et al. Synthesis and investigation of 2,3,5,6-tetra-(1H-tetrazol-5-yl) pyrazine based energetic materials[J]. *ChemPlusChem*, 2018, 83(11): 984–990.
- [120] DONG Z, YE Z. Synthesis and properties of salts derived from $C_4N_{18}^{2-}$, $C_4N_{18}H^{3-}$ and $C_4N_{18}H_3^-$ anions[J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2020, 8: 25035–25039.
- [121] LIU Y, DONG Z, YANG R, et al. Imino-bridged N-rich energetic materials: $C_4H_3N_{17}$ and their derivatives assembled from the powerful combination of four tetrazoles [J]. *CrystEngComm*, 2021, 23: 5377–5384.
- [122] ZHANG L, LANG Q, ZHU M, et al. Enhancing conjugation effect to develop nitrogen-rich energetic materials with higher energy and stability [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2024, 16: 10211–10217.
- [123] MA C, PAN Y, JIANG J, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic pyridine-based energetic material: 4-amino-5-nitro-[1,2,5] oxadiazolo[3,4-e]tetrazolo[1,5-a]pyridine-3-oxide [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(14): 11259–11263.
- [124] HUANG W, TANG Y, IMLER G H, et al. Nitrogen-rich tetrazolo [1,5-b] pyridazine: Promising building block for advanced energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2020, 142: 3652–3657.
- [125] LEI C, YANG H, ZHANG Q, et al. Series of azido and fused-tetrazole explosives: Combining good thermal stability and low sensitivity [J]. *ACS Applied Materials & Interfaces*, 2022, 14: 39091–39097.
- [126] KUMAR P, GHULE V D, DHARAVATH S. Facile synthesis of thermally stable tetrazolo[1,5-b][1,2,4]triazine substituted energetic materials: Synthesis and characterization [J]. *Dalton Transactions*, 2023, 52: 747–753.
- [127] HU W, TANG J, JU X, et al. An efficient one-step reaction for the preparation of advanced fused bistetrazole-based primary explosives [J]. *ACS Central Science*, 2023, 9: 742–747.

Research Progress on the Synthesis of Tetrazole-based Nitrogen-rich Energetic Compounds

LI Dong-xue^{1,2}, CUI Yang-rui¹, RUAN Ke-xin¹, LI Lin-jie¹, ZHANG Xue-fei¹, ZHOU Yu-ting¹, LU Ming¹, XU Yuan-gang¹

(1. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. China National Quality Supervision Testing Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China)

Abstract: Nitrogen-rich energetic compounds have attracted a great attention due to the high nitrogen content, high energy density, good thermal stability, low sensitivity, and environmental friendliness. Among the stable azoles, tetrazole has the highest nitrogen content and energy level. Introducing diverse energetic rings or substituent groups into the tetrazole backbone offers a promising strategy for designing nitrogen-rich energetic materials with outstanding energetic performance and appropriate sensitivity. This review systematically summarizes the synthetic methods of nearly 200 tetrazole-based nitrogen-rich energetic compounds, categorizes these compounds based on the number of rings and connection modes, and highlights the physicochemical and detonation properties of representative energetic compounds. Finally, the future developments for these materials are prospected: creating tetrazole-based energetic compounds with new structures, promoting the engineering process of materials with promising applications, and conducting research on the application of compound **52**(TKX-50).

Key words: tetrazole; energetic compounds; synthesis; detonation performance; research progress

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2025071

Grant support: National Natural Science Foundation of China (Nos. 22135003, 22475102), Youth Talent Support Project of China Association for Science and Technology (YESS20210074), National Innovation and Entrepreneurship Training Program for College Students

(责编:姜梅)