

三、四唑高能离子盐的研究概况

郭云云 叶志文*

(南京理工大学化学化工学院 南京 210094)

摘 要 为满足火炸药等领域对多功能含能材料的需求,高生成焓、高密度、钝感、稳定和环境友好的三、四唑高能离子盐的研究受到广泛关注。本文综述了10年来三唑和四唑高能离子盐的合成及性能研究概况,为含能离子盐的研究提供参考。

关键词 含能离子盐,三唑,四唑,合成

中图分类号:O622.6

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2013)05-0489-11

DOI:10.3724/SP.J.1095.2013.20261

含能材料是武器弹药的原料,性能优异的含能材料是制造先进武器的前提^[1]。因此,开发高能量、低感度和污染小的含能材料一直是该领域的重要课题。由于含能材料的某些性能在某种程度上是相互制约的,为此,迫切需要开发各项性能协调的能满足先进武器的弹药要求的高能、钝感、稳定和无毒的含能材料。

含能离子盐是一类含氮量高、生成焓高的含能材料。含有硝基、氨基和叠氮基的杂环化合物均能与硝酸根、高氯酸根、二硝酰胺离子、硝基唑以及苦味酸离子形成含能盐。除高氯酸盐外其它阳离子含能离子盐分解产物均含有更多密度大、蒸汽压低^[2]的四氧化二氮,故对环境更友好。

离子液体(即室温离子液体)是一类在室温或接近室温下完全由离子组成的有机液体化合物,一般由有机阳离子和无机或有机阴离子组成^[3],具有蒸汽压低、不易挥发、通常无色无臭和化学稳定性好等独特优点,作为优良的溶剂的应用近年来日益受到重视。通过在离子液体的阴阳离子上引入不同取代基,调节其物理化学性质,是开发新型、性能优良的离子液体的重要途径。近年来,某些离子液体高能化合物的研究也受到关注。

唑类化合物既可以形成阳离子又可以形成阴离子,是寻找更高爆炸性能、更低爆炸感度和更好化学及热稳定性的含能材料新领域。爆炸感度是炸药安全性和作用可靠性的重要标度。按起爆能的类型,感度可分为热感度、撞击感度、摩擦感度等。目前,三唑、四唑含能离子化合物已成为高能量密度、高安全性的第四代含能材料的重要来源,在高能炸药及推进剂领域具有良好的应用前景。10年来该领域的研究十分活跃,为此,对10年来三、四唑及其衍生物含能离子盐的合成及火工性能研究进行了综述,展望了这类新型化合物的发展趋势。

1 三唑类离子盐的合成及性能

三唑是含3个N原子的五元N杂单环化合物。其N原子的价电子轨道采用 sp^3 杂化,这就使该类化合物的环键的键长和键角平均化,且对键能等的影响也明显优于纯N或少N杂环化合物。作为重要的功能基,三唑具有与金属离子配位和形成氢键的能力,因此,对该类化合物的研究很受关注。

三唑衍生物的离子盐已被证实是一种新型含能化合物。其能量来自其非常高的正生成焓(TNT生成焓为 -62.7 J/mol),使三唑含能离子盐的爆炸性能比TNT更具优势。在三唑离子盐中除它的二硝酰

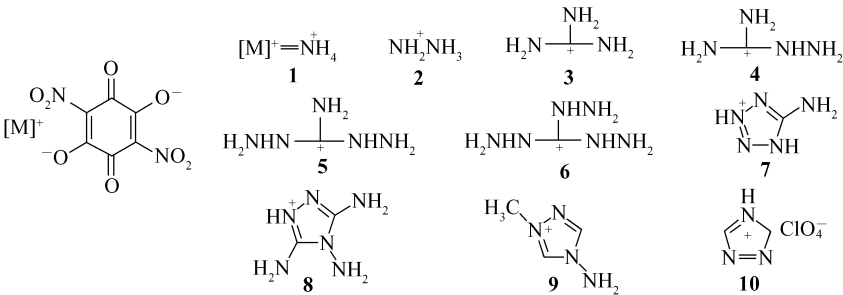
胺盐热稳定性相对较差,其它三唑盐在室温下均比较稳定,其中高氯酸盐的稳定性最好。表 1 为部分未取代三唑盐的物理性质^[3]。

表 1 未取代的三唑盐的物理性质
Table 1 Physical characteristics for the triazolium salts

Compounds	Melting point/℃	Decomposition temperature/℃	Impact sensitivity/(kg·cm)	Density/(g·cm ⁻³)
1,2,4-triazolenitrate	137	182	>200	1.64
1,2,4-triazoleperchlorate	—	285	144	1.96
1,2,4-triazoledinitramide	75	120	98	1.66
1,2,3-triazolenitrate	110	125	>200	1.57
1,2,3-triazoleperchlorate	73	200	<5	1.79
1,2,3-triazoledinitramide	61	80	—	1.66

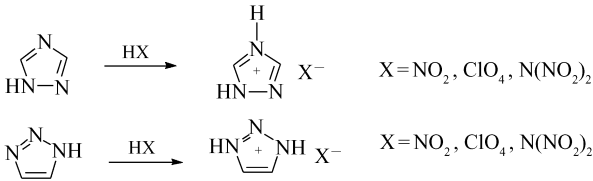
由表 1 可知,1,2,4-三唑盐熔点、分解温度及密度均比 1,2,3-三唑盐高,尤以 1,2,4-三唑的高氯酸盐的密度明显较高,可能是分子间存在氢键所致。

Huang 等^[4]合成的含能盐(结构式见 Scheme 1)的密度在 1.62 ~ 1.91 g/cm³之间。其中,非唑阳离子盐化合物 3 的密度较高,为 1.91 g/cm³,这是由于阴离子的高度对称性和高含氧量使含能盐中氢键作用增强造成的。在三唑盐中,1,2,3-三唑高氯酸盐的密度比 1,2,4-三唑高氯酸盐低 0.2,可能与 1,2,3-三唑晶体的堆积不够紧凑有关。



Scheme 1 Structural formulas of some energetic salts

Drake 等^[5]报道了三唑分别与浓硝酸、高氯酸和二硝酰胺形成的离子盐(见 Scheme 2),此类反应易进行,产物纯度较高,从甲醇中重结晶可很容易得到纯品。



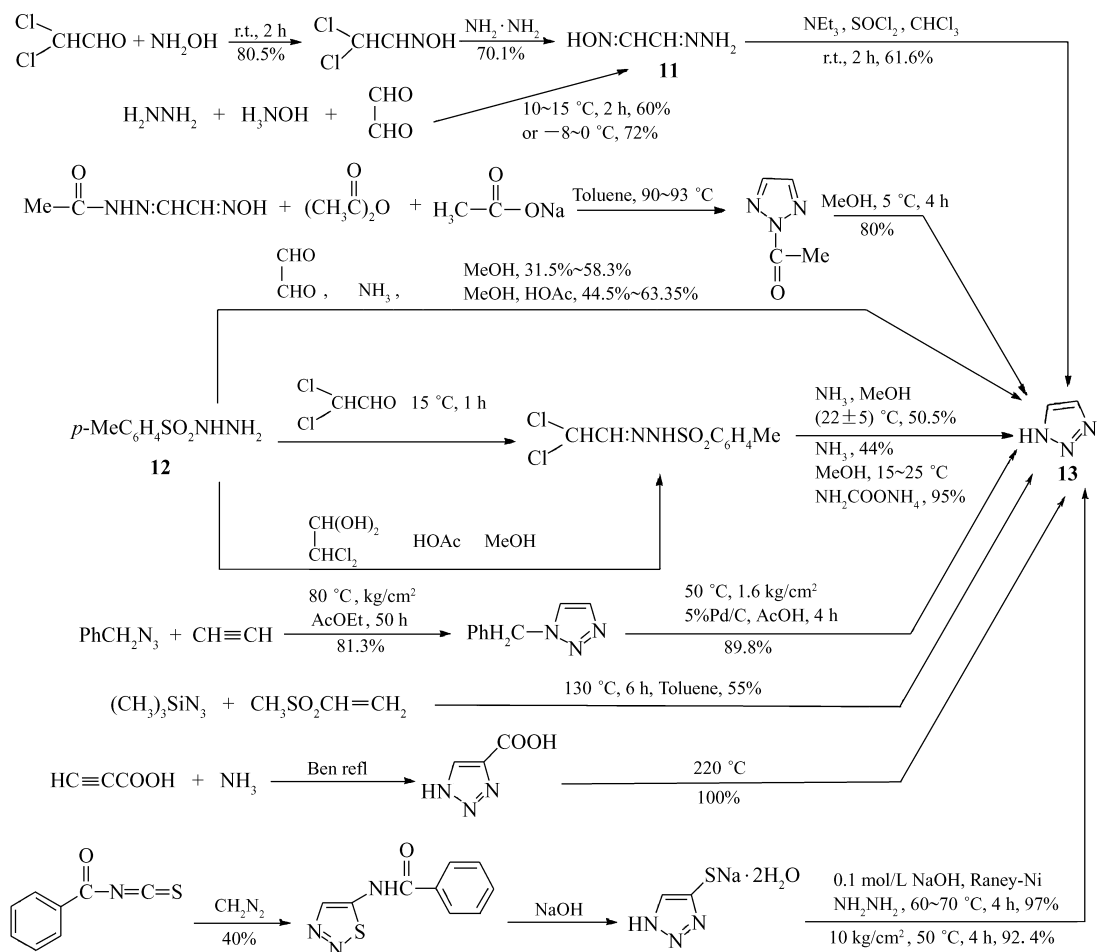
Scheme 2 Synthesis of triazolium salts with no substitution

1H-1,2,3-三唑是合成β-内酰胺酶抑制剂三唑巴坦(Tazobactam)的重要中间体。Taniguchi 等^[6]研究了该三唑的 10 条合成路线(Scheme 3)。

以上几种方法中,以肼脲或肼脲酮和磺酰肼或肼脲为起始原料的路线相对安全方便。其中,报道的以肼脲酮为原料的投料量较大,安全且经济,比较适于工业化生产;以磺酰肼或肼脲为原料的路线中,如果采用二卤乙二醇代替毒性大的二氯乙醛和易聚合的乙二醛制备环化前体为最好。

在三唑杂环上引入氨基是提高含能材料热稳定性最简单的方法之一。氨基作为吸电子基取代杂环上 C=C 键上的 H 可以增强化合物对热、摩擦和撞击的耐受能力,降低其熔点,增加其生成焓从而使产物具有较高能量和密度、较低的爆炸感度以及良好的耐热性^[7]。

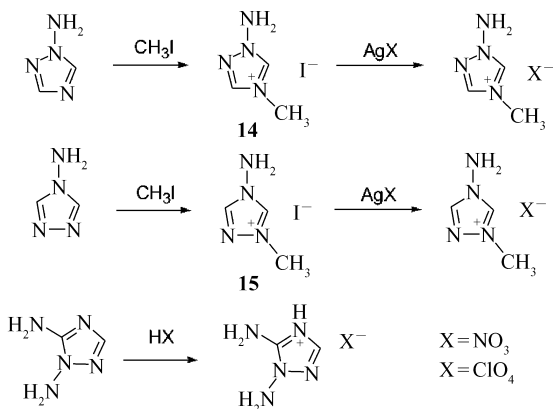
2007 年,夏云霞等^[8]以 4-氨基-1,2,4-三唑和苦味酸为原料合成了 4-氨基-1,2,4-三唑苦味酸盐(4-ATPA),该盐不仅保持了苦味酸的低爆炸感度及三唑类化合物含氮量高的特点,还克服了单独使用苦味酸酸度大的缺点。由于 4-氨基-1,2,4-三唑的苦味酸盐的耐热性高、熔点低、密度较大、机械感度较低及



Scheme 3 Synthetic routes of triazole

制备成本低廉,有望成为较实用的含能材料之一。

1-氨基-1,2,4-三唑及1-氨基-4-甲基-1,3,4-三唑(Scheme 4 化合物 **15**)与 CH_3I 反应生成碘季铵盐,再与 AgNO_3 或 AgClO_4 通过复分解反应获得相应的硝酸盐和高氯酸盐,产率可达 85%。同样,2,3-二氨基-1,3,4-三唑的硝酸盐或高氯酸盐则是直接将由它与对应酸反应制得。



Scheme 4 Synthesis of 1,2,4-triazolium nitrate and perchlorate

Chaza 等^[9]制备了1,3,5-三氨基-1,2,4-三唑离子的硝酸盐,测定了其理化常数,证明该类盐的热稳定性很好。其中1,3,5-三氨基-1,2,4-三唑为阳离子的叠氮酸盐和偶氮酸盐因其具有很好的热稳定性和氧平衡,有望用作火炸药的主原料。

1-氨基-1,2,3-三唑可以形成一系列符合离子液体的低熔点盐。为了进一步证明不对称五元杂环在离子液体生成中的重要作用。Drake 等^[10] 合成了新型含能离子液体 1-氨基-3-烷基-1,2,3-三唑硝酸盐(烷基为甲基、乙基、直链丙基、丙烯基和直链丁基)。其中,1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑硝酸盐(1-AMTN)的熔点为 88℃,总爆轰能量为 7.923 kJ/cm³、爆速为 8115 m/s, C-J 压力为 23.58 GPa,均高于相同条件下 TNT 的(分别为 7.716 kJ/cm³、6886 m/s 和 19.57 GPa),其撞击感度大于 200 kg·cm,摩擦感度大于 371 N,与 TNT 的相近,符合配制熔铸炸药的要求。

虽然美国已经开发出了 TNT 的新型绿色制备方法。但由于 TNT 存在渗油及高蒸汽压引起的不安全等缺点,研究者们仍在寻找 TNT 的替代品。Drake 等^[10] 发现部分含能离子液体有可能代替 TNT 用作炸药原料。

经测试发现,1-氨基-3-甲基-1,2,3-三唑季铵硝酸盐(1-AMTN)具有更高的热稳定性,生成热和氧平衡。理论上 1-AMTN 可比 TNT 有更好的爆炸性能,可满足熔铸炸药所用液相载体炸药的要求,因此,1-AMTN 作为代替 TNT 的熔铸炸药的连续相,具有良好应用前景。

关于 1-氨基-1,2,3-三唑的纯化,Kaplan 等^[11] 采用的升华法,操作复杂,收率较低的缺点。施宏刚等^[12] 改用操作简便的乙腈重结晶法,但仍存在产物易溶于乙腈,重结晶损耗较大的缺点。本课题组在 Drake 等^[10] 的研究基础上,以乙二醛、水合肼为起始原料,经加成-消除、环化、甲基化和复分解 4 步反应合成了 1-AMTN,研究了溶剂、反应温度、时间和物料比对收率的影响,优化了加成-消除反应、环化反应和甲基化反应条件。在环化后,产物不提纯直接进行甲基化反应,节约了溶剂,总收率提高到 70%。本课题组正采用正交设计优化工艺条件,进行 1-AMTN 合成放大实验,为工业化生产创造条件。

硝基三唑类化合物多为高能量化合物,作为钝感和低感添加剂及高能炸药领域有良好应用前景。一般情况下,要求高能材料的密度大于 1.90 g/cm³,爆速大于 9000 m/s,爆压大于 40 GPa。设计含能化合物应当对其密度、爆速和爆压等参数予以预测。Chung 等^[13] 和 Su 等^[14] 指出,含能硝基化合物硝化键的解离能大于 162.80 kJ/mol 是候选新高能材料的首要条件,表 2 所列硝基三唑衍生物的硝基键的解离能和分子对称性数据,可为高能三唑类化合物的分子设计提供参考。

表 2 三唑硝基衍生物 N(C)-NO₂ 键解离能和分子对称性

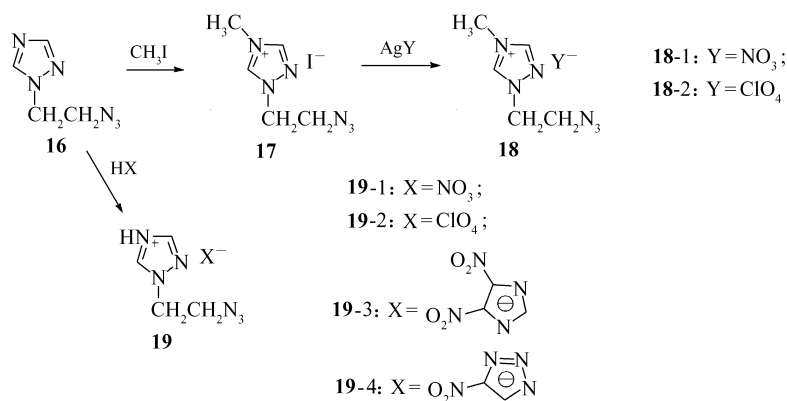
Table 2 N(C)-NO ₂ bond dissociation energies calculated by B3P86/6-31 + G ^{**} , and its symmetry point and predicted impact sensitivity of the nitro-triazole compounds							
Compounds	Bonds	BDE/(kJ·mol ⁻¹)	Sym	Com	Bonds	BDE/(kJ·mol ⁻¹)	Sym
1	N ₁ -NO ₂	194.96	CS	11	C ₃ -NO ₂	596.50	CS
2	C ₄ -NO ₂	629.14	CS	12	C ₅ -NO ₂	596.34	CS
3	C ₅ -NO ₂	644.69	CS	13	C ₃ -NO ₂	514.37	CS
4	N ₁ -NO ₂	335.94	C1	14	C ₅ -NO ₂	569.96	C1
5	N ₁ -NO ₂	398.53	CS	15	C ₃ -NO ₂	573.22	CS
6	N ₁ -NO ₂	354.42	C1	16	N ₁ -NO ₂	317.13	C1
7	C ₄ -NO ₂	623.36	CS	17	C ₃ -NO ₂	591.70	CS
8	C ₅ -NO ₂	628.00	C1	18	C ₅ -NO ₂	601.14	C1
9	C ₄ -NO ₂	549.94	C1	19	C ₃ -NO ₂	578.92	C1
10	N ₁ -NO ₂	385.43	CS	20	C ₅ -NO ₂	608.38	CS

Thottampudi 等^[15] 于 2011 年合成了一类新型高密度含能盐,5-硝基-3-三硝基甲基-1*H*-1,2,4-三唑和 5,5'-二(三硝基甲基)-3,3'-偶氮-1*H*-1,2,4,-三唑,三唑衍生物盐。这类含能盐具有较高的密度,良好的热稳定性,氧平衡及极好的爆炸性能,均远优于黑索金(RDX)。

在已报道的这类高能三唑盐中,1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑-5-硝基四唑盐的生成焓最高。研究表明,在三唑杂环上引入吸热性的叠氮基可以显著提高这类化合物的生成焓。

Scheme 5 为 1-(2-叠氮乙基)-1,2,4-三唑的季铵盐及其硝酸盐或高氯酸盐的合成路线。

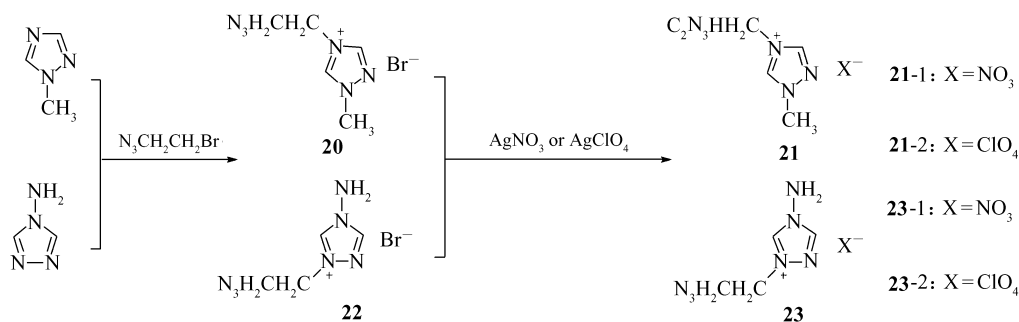
1-(2-叠氮乙基)-1,2,4-三唑(**16**)可先与碘甲烷反应生成其叠氮三唑的碘季铵盐 **17**,再与 AgNO₃ 或 AgClO₄ 通过复分解反应分别生成高硝酸盐和高氯酸盐。若在甲醇溶液中直接将化合物 **16** 与 4,5-二硝



Scheme 5 Synthesis of the triazolium salts using 1-(2-azidoethyl)-1,2,4-triazole as the starting material

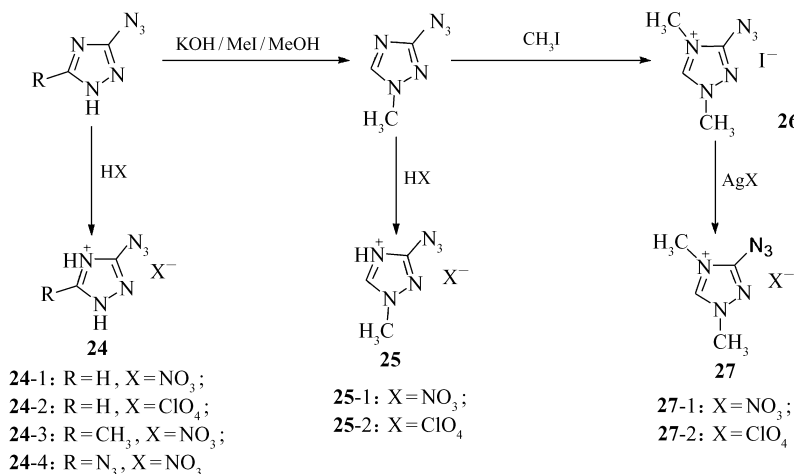
基咪唑或5-硝基四唑、硝酸、高氯酸反应,则分别生成N4季铵化的盐。其中4,5-二硝基咪唑和5-硝基四唑是很强的NH酸,其 $\text{p}K_a$ 值为0.8。

Scheme 6 为1-甲基-1,2,4-三唑和1-氨基-1,3,4-三唑分别与1-叠氮基-2-溴乙烷反应生成相应季铵盐,再与 AgNO_3 或 AgClO_4 通过复分解反应生成的硝酸盐或高氯酸的季铵盐(化合物**21-1**和**21-2**,**23-1**和**23-2**)的路线,反应产率均很高。

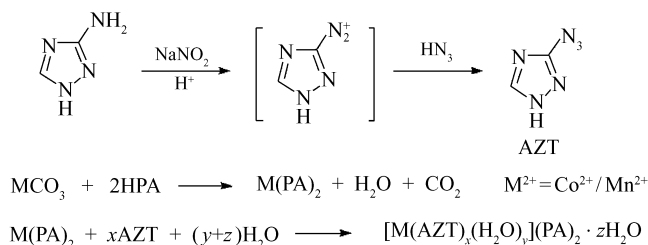


Scheme 6 Synthesis of the triazolium salts using 1-methyl-1,2,4-triazole and 4-amino-1,2,4-triazole as the starting materials

1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑先与 CH_3I 生成相应甲基季铵盐,再分别与 AgNO_3 和 AgClO_4 反应生成相应的硝酸季铵盐和高氯酸季铵盐(Scheme 7,化合物**25-1**和**25-2**)。亦可直接与 HNO_3 或 HClO_4 反应生成其硝酸盐或高氯酸盐。

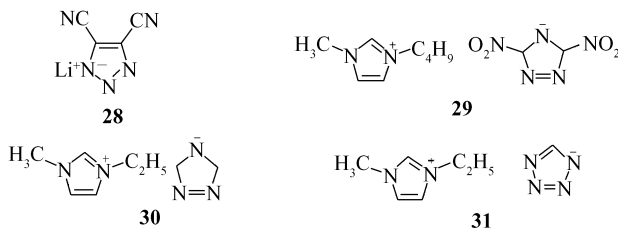
Scheme 7 Synthesis of the triazolium salts using the triazoles containing amino substituent as starting materials^[16]

2012年, Wu等^[17]合成了2种由多个配体构成的高能化合物 $[\text{Mn}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (**1**)和 $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$ (**2**)。这2种化合物中, 3-叠氮基-1,2,4-三唑分别是 Co^{2+} 和 Mn^{2+} 的配体, 苦味酸是抗衡阴离子。其晶体结构和热分解机理测定表明, 2个化合物燃烧释放的热量与RDX(黑索金)和HMX(奥克托今)相近; 且对火焰的敏感度比TNT、RDX和HMX高。其合成路线如Scheme 8所示。



Scheme 8 Synthesis of AZT and compounds **1** and **2**

在三唑离子盐高能化合物中, 三唑除作为阳离子还可作为阴离子成盐。例如与二腈基三唑的锂盐(Scheme 9 化合物**28**)和通过1-丁基-3-甲基咪唑卤化物盐与3,5-二硝基-1,2,4-三唑的钾盐通过复分解反应制得的盐以及阴阳离子均是唑的盐, 如: 1-乙基-3-甲基咪唑-1,2,4-三唑盐和1-乙基-3-甲基咪唑四唑盐^[18] (Scheme 9 化合物**30**和**31**)。



Scheme 9 Synthesis of the triazolium azolate salts

由于3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮^[19]的爆炸性能及感度分别与RDX和1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)相近, 因此, 它与金属及有机碱生成的盐的爆炸及感度性能也值得研究。它的金属盐作为高能钝感催化剂不仅能明显地提高推进剂的燃速(以热导、扩散和辐射形式将能量沿药体向前传播的反应过程, 称为爆燃或燃烧。沿药面法线传播的速度, 称为燃速, 一般为每秒几毫米至几百米。火药及烟火药等以这种形式进行爆炸反应)和比冲, 降低其压力指数, 有一定研究开发的前景。

由于含相同阳离子的4-硝氨基-1,2,4-三唑盐的分解温度比1-硝氨基-1,2,3-三唑盐的高, 而且1,2,3-三唑盐的生成热更高。因此, Huang等^[20]合成了4-硝氨基-1,2,4-三唑和1-硝氨基-1,2,3-三唑阴离子与富氮有机阳离子的盐。由于引入硝氨基团而有效地提高了它的氧平衡和生成焓。

Crawford等^[21]和Zeng等^[22]合成了多氨基-N-脒基取代的三唑二硝酰胺的盐, 由于该盐分子中氨基和二硝酰胺阴离子间形成了较多的氢键, 因而具有较高密度和爆速爆压, 也是有应用潜力的一种含能材料。

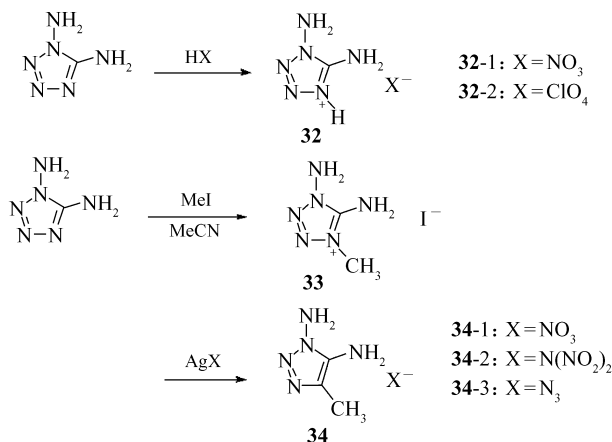
2 四唑类离子盐的合成及性能

四唑是分子具有芳香性的五元四氮杂环化合物。由于其燃烧产物为 N_2 , 其燃烧产物对环境造成的危害较小。因此, 由它制备的高能盐也值得关注。

氨基四唑具有更高的生成焓和热稳定性, 是很有开发前景的高能化合物。Klapötke等^[23]将1,5-二氨基-4-甲基四唑和5-氨基-1-甲基-1*H*-四唑分别与碘甲烷反应生成的5-氨基-1,3-二甲基四唑碘季铵盐与5-硝基四唑银盐反应, 高收率地获得了5-氨基-1,3-二甲基四唑-5-硝基四唑盐。该盐具有非常低的撞击感度和摩擦感度, 很适合配制安全炸药。

Xue 等^[24-25]分别用 1-氨基-5-甲基四唑和 2-氨基-5-甲基四唑的碘甲烷季铵盐与 AgNO_3 或 AgClO_4 进行复分解反应制得其硝酸盐和高氯酸盐。2 个四唑季铵阳离子的硝酸或高氯酸盐具有较好的热稳定性。其中高氯酸盐的熔点低于 $100\text{ }^\circ\text{C}$, 且起始分解温度高, 属于高能离子液体。

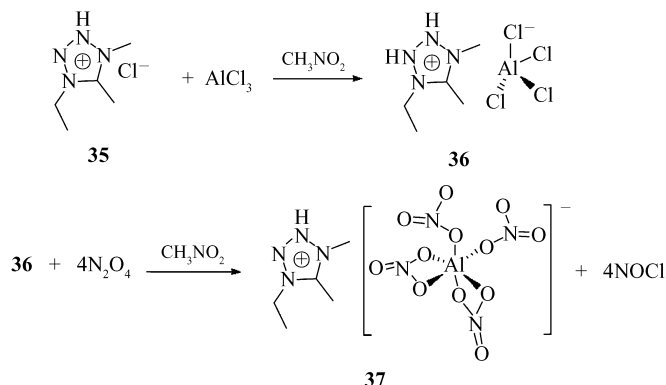
Klapötke 等^[26]使 1,5-二氨基-1*H*-四唑直接与 HgNO_3 或 HClO_4 反应制备了 1,5-二氨基-1*H*-四唑阳离子的硝酸盐或高氯酸盐 (Scheme 10 中化合物 **32-1**、**32-2**)。它们的撞击感度和摩擦感度均比较低, 可作为安全炸药原料。将 1,5-二氨基-1*H*-四唑的碘甲基季铵盐与各种银盐反应可容易地制得其硝酸季铵盐或高氯酸季铵盐。



Scheme 10 Synthesis of the tetrazolium salts using 1,5-diamino-1*H*-tetrazole as starting material

自黄海丰^[16]合成 5-硝基四唑钠以来, 对它的重金属盐的研究主要集中在 5-硝基四唑汞和 5-硝基四唑银等作为起爆药的应用上。5-氨基四唑经硝酸-硫酸混酸硝化可得到 5-硝基四唑, 其密度由硝化前的 1.910 g/cm^3 降至 1.50 g/cm^3 。5-硝基四唑可作为阴离子与氨基四唑阳离子生成盐。

Koldobskill 等^[27]合成了由高氧平衡的四硝基铝阴离子与 1-乙基-4,5-二甲基四唑阳离子组成的含能离子液体 (Scheme 11 中化合物 **37**)。而四硝基铝阴离子盐则由 AlCl_3 与 N_2O_4 在硝基甲烷中反应得到。1-乙基-4,5-二甲基四唑盐酸盐 (Scheme 11 中化合物 **35**) 是通过 1,5-二甲基四唑与碘乙烷生成碘季铵盐, 再用阴离子交换树脂把碘换成氯而得。在硝基甲烷中, 四唑盐 **35** 与相等化学计量的无水三氯化铝反应生成黏稠的离子液体四氯铝离子盐 (**36**), 后者直接与过量的 N_2O_4 在硝基甲烷中反应得到离子液体 (**37**)^[16]。

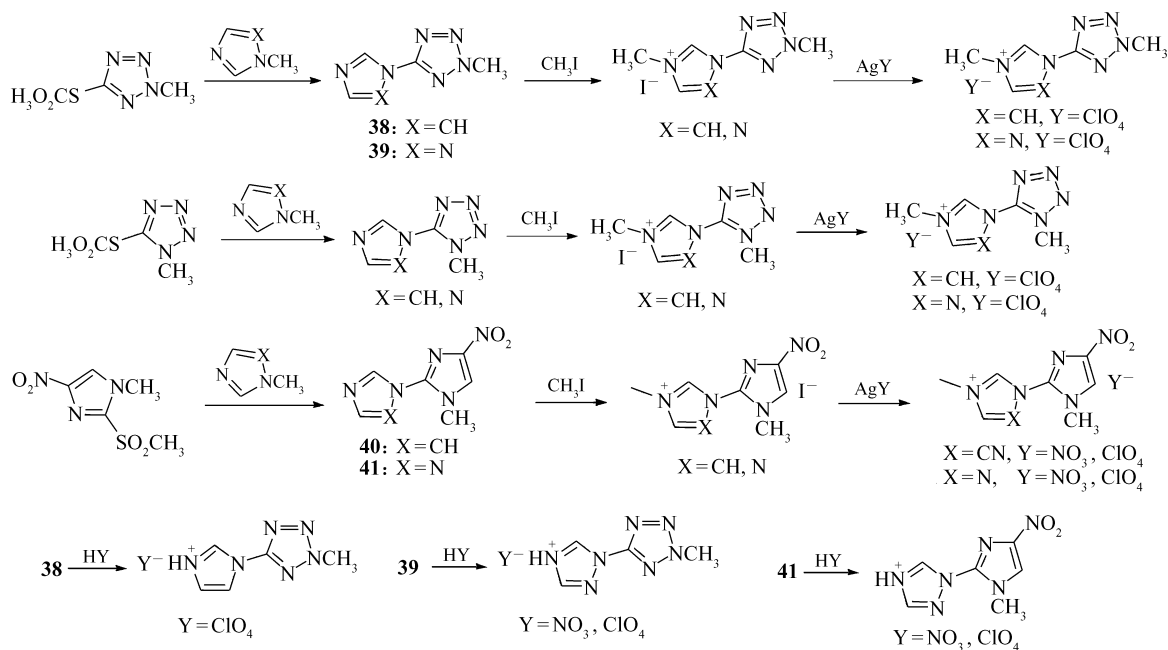


Scheme 11 Synthesis of 1-ethyl-4,5-dimethyl-tetrazolium tetranitratoluate

叠氮基取代的四唑的密度只有 1.72 g/cm^3 , 但是氮含量非常高 (88.28%), 作为含能材料的爆速可达 9000 m/s 以上。Klapötke 等^[28]合成了一系列叠氮四唑的高能离子盐。其中 5-叠氮四唑的爆炸感度较高, 可以用作起爆药, 尤其是叠氮四唑的金属盐 (K^+ , Rb^+ , Cs^+), 因不含结晶水, 其感度最高, 甚至在较高浓度的水溶液中也易爆炸。

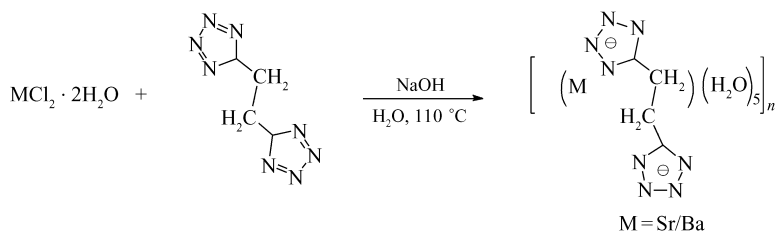
2011年, Zhang等^[29]用B3LYP/6-311++G(d)量化计算了5种新型二叠氮基取代的四唑旋转异构体(CN10),全面优化了它们的几何结构、含能结构、谐波振动频率及热力学参数。并与TNT和RDX的爆炸性能进行了比较。证明CN10是一种潜在高能量密度化合物。

Gao等^[30]报道了6种同时含其它五元氮杂环的四唑类化合物:2-甲基-5-(咪唑-2-基)-2*H*-四唑、2-甲基-5-(1,2,4-三唑-2-基)-2*H*-四唑、1-甲基-5-(咪唑-2-基)-1*H*-四唑、1-甲基-5-(1,2,4-三唑-2-基)-1*H*-四唑、1-甲基-4-硝基-2-(1,2,4-三唑-2-基)-1*H*-咪唑和1-甲基-4-硝基-2-(1,2,4-三唑-1-基)-1*H*-咪唑及它们的硝酸盐和高氯酸盐。这些双杂环唑衍生物是通过甲磺酰基取代的咪唑、三唑或四唑与咪唑钠或三唑钠在温和条件下反应制得的。将双环唑化合物与碘甲烷反应可生成相应的碘甲基季铵盐,后者再与AgNO₃或AgClO₄通过复分解反应可得到相应的双环唑盐(见Scheme 12)。



Scheme 12 Synthesis of bicyclic azolium salts

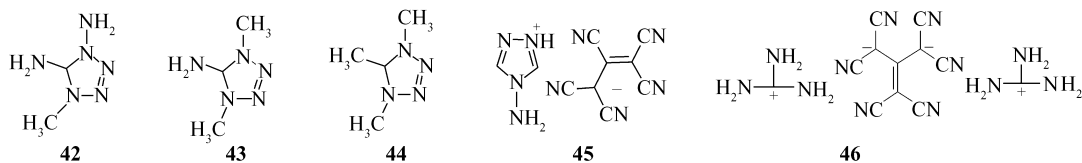
2011年, Xia等^[31]用水热法合成了2种新型高能化合物,1,2-双(5-四唑)乙烷(H₂BTE)和[M(BTE)(H₂O)₅]_n(M=Sr, Ba),研究了它们的结构。与传统四唑配体,双(四唑)配体,例如*N,N*-双[1(2)*H*-5-四唑]胺、5,5'-肼-1,2-二基双(1*H*-四唑)、双(5-四唑)甲烷、1,2-双(5-四唑)乙烷和1,3-双(5-四唑)丙烷相比,不仅含氮量高,而且具有很好的化学稳定性和丰富的配位模式。研究发现,这2个化合物具有由分子间氢键连接形成的二维结构及由2个四唑环之间相互叠加的π-π作用形成独特三维超分子结构的能力。这种化合物也是高氯酸胺分解的高效催化剂,有望用作烟火或火箭推进剂原料或添加剂,其合成反应如Scheme 13所示。



Scheme 13 Synthesis of [M(BTE)(H₂O)₅]_n

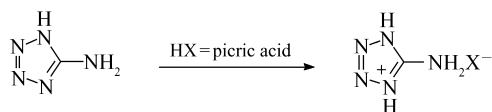
5-硝氨基四唑(5-NATZ)的芳香性结构使其具有比其它硝基化物更好的动力学和热力学稳定性。5-NATZ的密度、生成焓和气体生成量均较高。它的离子盐可以作为气体发生剂,也可以用作烈性炸药。2008年, Klapötke等^[32]合成了1-甲基-5-硝氨基四唑胍基盐,由于分子中1-甲基-5-硝氨基四唑存在分子

间氢键,所以其摩擦和撞击感度较低,热稳定性较好。早期对它的研究主要是利用 5-硝氨基四唑的酸性 ($pK_1 = 2.5, pK_2 = 6.1$) 与有机碱生成相应的含能盐。2008 年,高海翔等^[33]将 1,5-二氨基-4-甲基四唑 (Scheme 14 中化合物 42)、1,4-二甲基-5-氨基四唑 (Scheme 14 中化合物 43)、1,4,5-三甲基四唑 (Scheme 14 中化合物 44) 与硝基氰基甲烷或二硝基氰基甲烷的次甲基可解离质子生成新的含能盐。这些盐的热焓均比相应的硝酸盐及其衍生物的高。他们据此提出了用含多个氰基的阴离子来提高离子化合物能量的设想,合成了如 Scheme 14 中的化合物 45 和 46,其燃烧热分别为 973.3 和 625.8 kJ/mol。证明含多个-CN 基的阴离子与氨基四唑阳离子生成新盐具有更高能量。



Scheme 14 Structural formulas of some new energetic salts

由于大部分的苦味酸盐都具有较好的热稳定性和较高密度,是高能化合物重要对象。Jin 等^[34]使苦味酸与四唑衍生物反应生成了含能的苦味酸四唑盐 (Scheme 15)。



Scheme 15 Synthesis of monotetrazolium picrate^[34]

过去 10 年,对偶氮四唑环类含能盐的研究证明,在四唑环上引入偶氮基团,不但提高了其氮含量,而且提高了它的生成焓。Thiele 等^[35]采用高锰酸钾氧化 5-氨基四唑首次合成了 5,5'-偶氮四唑钠。将该盐的水溶液分别与氯化铯和氯化钡反应,制备了不溶于水的 5,5'-偶氮四唑铯盐和 5,5'-偶氮四唑钡盐。

2009 年,Klapötke 等^[36]以较高收率合成了 5,5'-胍基联四唑和 3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑 2 种低感度高性能的含能盐。

Guo 等^[37]合成了具有较高密度和分解温度的 *N,N*-双-[1(2)-氢-5-四唑基]胺 (H_2BTA)。测得它具有正的摩尔生成焓和较高的爆压和爆速,是很有潜力的高性能含能材料。

2012 年,Sinditskii 等^[38]合成了 3,6-双联氨-1,2,4,5-四唑 (DHT) 和 3,6-双-(1*H*-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四唑及其金属含能配合物 (BTATz)。通过测其恒温和变温热稳定性,给出了其分解机理。

3 结论和展望

三唑和四唑分子的多氮性具有的氢键形成能力和金属配位能力使其形成的高能化物的性能明显优于纯氮或少氮杂环化合物。在其环上引入氨基、叠氮基或硝基等可赋予三唑和四唑类富氮化合物多种优良性能,可大大提高该类化合物含能离子盐作为火药推进剂的开发价值。

作为新型含能材料,三唑和四唑类含能离子化合物的研究在国内外已取得重要进展。从中筛选性能优异,制备简便的高能低感发射药、火炸药及推进剂将是今后的重要发展方向。通过在环上引入长碳链,构建表面活性剂型的分子结构,适当降低其氮含量,从而可降低其机械感度,进而开发高安全性的炸药,也将成为今后的研究方向。

参 考 文 献

- [1] HUANG Hui, WANG Zeshan, HUANG Hengjian, *et al.* Process of Study on New Energetic Materials[J]. *Propell Explos*, 2005, **28**(4): 9-11 (in Chinese).
黄辉,王泽山,黄亨建,等. 新型含能材料的研究进展[J]. *火炸药学报*, 2005, **28**(4): 9-11.
- [2] Forsyth S A, Pringle J M, MacFarlane D R. Ionic Liquids an Overview[J]. *Aust Chem*, 2004, **57**: 113-119.
- [3] Drake G, Hawkes T, McKay M. Energetic, Low-Melting Salts of Simple Heterocycles[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2003, **28**(4): 174-180.

- [4] Huang Y G, GAO H X, Twamley B. Highly Dense Nitranilates-Containing Nitrogen-Rich Cations[J]. *Chem Eur*, 2009, **15**: 917-923.
- [5] Drake G W, Hawkins T W, Brand A H. Energetic, Low-melting Salts of Simple Hetero Cycles[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2003, **28**(4): 174-180.
- [6] Taniguchi M, Kagasuno K. Process for Preparation of β -Lactam Derivatives: EP:0331394[P], 1989-09-06(CA 1990, **113**: 40321p).
- [7] Kaplan G, Drake G, Tollison K. Synthesis, Characterization, and Structural Investigations of 1-Amino-3-Substituted-1,2,3-Triazolium Salts, and A New Route to 1-Substituted-1,2,3-Triazoles[J]. *Heteroat Chem*, 2005, **42**(1): 19-27.
- [8] XIA Yunxia, WANG Ping, DONG Haishan. Synthesis and Performance of 4-Amino-1,2,4-Triazole Picrate[J]. *Fine Chem*, 2008, **25**(5): 446-448 (in Chinese).
夏云霞, 王平, 董海山. 4-氨基-1,2,4-三唑苦味酸盐的合成与性能[J]. *精细化工*, 2008, **25**(5): 446-448.
- [9] Chaza D, Klapötke T M, Carles M S. 1,2,4-Triazolium-cation-based Energetic salts[J]. *Chem Eur*, 2008, **14**: 5756-5771.
- [10] Drake G, Kaplan G, Hall L. A New Family of Energetic Ionic Liquids 1-Amino-3-Alkyl-1,2,3-Triazolium Nitrates[J]. *Chem Cryst*, 2007, **37**(1): 15-23.
- [11] Kaplan G, Drake G, Tollison K. Synthesis, Characterization, and Structural Investigations of 1-Amino-3-Substituted-1,2,3-Triazolium Salts, and a New Route to 1-Substituted-1,2,3-Triazoles[J]. *Heteroat Chem*, 2005, **42**(19): 19-27.
- [12] SHI Honggang, LI Shenghua, LI Yuchuan. Synthesis of 1-Amino-1,2,3-Triazole[J]. *Energ Mater*, 2008, **16**(6): 676-678 (in Chinese).
施洪刚, 李生华, 李玉川. 1-氨基-1,2,3-三唑的合成[J]. *含能材料*, 2008, **16**(6): 676-678.
- [13] Chung G S, Schmidt M W, Gordon M S. An Abinitio Study of Potential Energy Surfaces for N8 Isomers[J]. *Phys Chem*, 2000, **104**: 5647-5650.
- [14] Su X F, Cheng X L, Meng C M. Quantum Chemical Study on Nitroimidazole Polynitroimidazole and Their Methyl Derivatives[J]. *Hazard Mater*, 2009, **161**(1): 551-558.
- [15] Thottampudi V, Shreeve J M. Synthesis and Promising Properties of a New Family of High Density Energetic Salts of 5-Nitro-3-Trinitromethyl-1H-1,2,4-Triazole and 5,5'-Bis(trinitromethyl)-3,3'-Azo-1H-1,2,4-triazole[J]. *J Am Chem Soc*, 2011, **133**: 19982-19992.
- [16] HUANG Haifeng, MENG Zihui, ZHOU Zhiming. Energetic Salts and Energetic Ionic Liquids[J]. *Chem Ind Eng Prog*, 2009, **21**(1): 152-163 (in Chinese).
黄海丰, 孟子晖, 周智明. 含能盐和含能离子液体[J]. *化学进展*, 2009, **21**(1): 152-163.
- [17] Wu B D, Zhang J G. Two Environmentally Friendly Energetic Compounds, $[\text{Mn}(\text{AZT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ (1) and $[\text{Co}(\text{AZT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$, Based on 3-Azido-1,2,4-Triazole(AZT) and Picrate(PA)[J]. *Eur Inorg Chem*, 2012: 1261-1268.
- [18] Xue H, Brendan T, Shreeve J M. Energetic Quaternary Salts Containing Bi(1,2,4-triazoles)[J]. *Inorg Chem*, 2005, **44**: 7009-7013.
- [19] Xue H, Gao H X, Shreeve J M. Energetic Salts of 3-Nitro-1,2,4-Triazole-5-one, 5-Nitroaminotetrazole, and Other Nitro-Substituted Azoles[J]. *Chem Mater*, 2007, **19**(7): 1731-1739.
- [20] Huang Y G, Gao H X, Shreeve J M. Nitro Amino Triazoles; Nitrogen-Rich Precursors of Stable Energetic Salts[J]. *Eur Inorg Chem*, 2008, **16**: 2560-2568.
- [21] Crawford M J, Konstantin K, Klapötke T M. Synthesis and Characterization of 4,5-Dicyano-2H-1,2,3-Triazole and Its Sodium, Ammonium, and Guanidinium Salts[J]. *Inorg Chem*, 2009, **48**: 1731-1743.
- [22] Zeng Z, Wang R H, Shreeve J M. Poly-Amino Substituted Guanil-Triazole Dinitramide Salts with Extensive Hydrogen Bonding: Synthesis and Properties as New Energetic Materials[J]. *Chem Mater*, 2008, **20**: 6176-6182.
- [23] Klapötke T M, Penger A, Rusan M. Energetic Salts of Low-Symmetry Methylated 5-Aminotetrazoles[J]. *Eur Inorg Chem*, 2009: 880-896.
- [24] Xue H, Arritt S W, Twamley B. Energetic Salts from N-Aminoazoles[J]. *Inorg Chem*, 2004, **43**(25): 7972-7977.
- [25] Xue H, Gao Y, Shreeve J M. New Energetic Salts Based on Nitrogen-Containing Heterocycles[J]. *Chem Mater*, 2005, **17**(1): 191-198.
- [26] Klapötke T M, Mayer P, Weigand J J. 1,5-Diamino-4-Methyltetrazolium Dinitramide[J]. *J Am Chem Soc*, 2005, **127**(7): 2032-2033.
- [27] Koldobskii G I, Soldatenko D S, Gerasimova E S. Synthesis, Structure, and Properties of 5-Nitrotetrazole[J]. *Russ Org Chem*, 1997, **33**: 1771-1783.
- [28] Klapötke T M, Krumm B J. The Binary Silver Nitrogen Anion $[\text{Ag}(\text{N}_3)_2]^-$ [J]. *J Am Chem Soc*, 2009, **131**(1): 72-74.
- [29] Zhang J G, Niu X Q. Novel Potential High-Nitrogen-Content Energetic Compound: Theoretical Study of Diazido-Tetrazole (CN10)[J]. *Comput Theor Chem*, 2011, **964**: 191-297.
- [30] Gao Y, Ye C F, Shreeve J M. Energetic Bicyclic Azolium Salts[J]. *Chem Eur*, 2006, **12**: 9010-9018.

- [31] Xia Z Q, Chen S P, Wei Q, *et al.* Syntheses and Characterization of Energetic Compounds Constructed from Alkaline Earth Metal Cation (Sr and Ba) and 1,2-Bis(Tetrazol-5-yl)Ethane[J]. *Solid Chem*, 2011, **184**:1777-1783.
- [32] Klapötke T M, Stierstorfer J, Wallek A U. Nitrogen Rich Salts of 1-Methyl-5-Nitriminote Trazolate; an Auspicious Class of Thermally Stable Energetic Materials[J]. *Mater Chem*, 2008, **20**:4519-4530.
- [33] Gao H X, Zhou Z, Brendan T. Polycyanoanion-Based Energetic Salts[J]. *Chem Eur*, 2008, **14**:1282-1290.
- [34] Jin C M, Ye C F, Shreeve J M, *et al.* Mono and Bridged Azolium Picrates as Energetic Salts[J]. *Eur Inorg Chem*, 2005, **18**:3760-3767.
- [35] Thiele J. 5,5'-Azotetrazolate Salts[J]. *Just Lieb Ann Chem*, 1892, **270**:54-63.
- [36] Klapötke T M, Carles M S. Bistetrazoles: Nitrogenrich, High-Performing, in Sensitive Energetic Compounds[J]. *Mater Chem*, 2008, **20**:3629-3637.
- [37] Guo Y, Gao H X, Shreeve J M, *et al.* Energetic Nitrogen Rich Salts of *N,N*-Bis[1(2)*H*-Tetrazol-5-yl] Amine[J]. *Adv Mater*, 2007, **19**:2884-2888.
- [38] Sinditskii V P, Egorshv V Yu, Rudakov G F. Combustion Mechanism of High-Nitrogen Energetic Materials DHT and BTATz[J]. *Thermochim Acta*, 2012, **535**:48-57.

Progress in Synthesis of Energetic Ionic Salts of Triazole and Tetrazole Compounds

GUO Yunyun, YE Zhiwen*

(*Institute of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China*)

Abstract Over the past decade, energetic ionic salts of triazoles and tetrazoles have been studied widely. Insensitive, stable and environment friendly energetic ionic salts of high-formation enthalpy and high-density have been synthesized to meet the requirement of multi-functional materials in the fields of explosives and others. The research background, synthesis and performance of some energetic ionic salts based on triazole and tetrazole are reviewed, which can provide a reference for the research of energetic ionic salts.

Keywords energetic ionic salts, triazole, tetrazole, synthesis