

唑类含能离子化合物的合成研究进展

刘晓建¹, 张慧娟¹, 林秋汉¹, 李玉川¹, 李亚裕², 庞思平¹

(1. 北京理工大学生命学院, 北京 100081; 2. 北京航天试验技术研究所, 北京 100074)

摘要:综述了以咪唑、三唑、四唑以及五唑等唑类化合物为母体的一些含能盐的合成, 系统总结了这类新型含能材料的熔点、密度、生成焓等理化性能以及爆轰性能, 并分析了分子结构及取代基对含能盐性能的影响。对唑类含能盐在火炸药和推进剂等方面的应用进行了展望。附36篇参考文献。

关键词:有机化学; 富氮杂环; 含能材料; 离子盐; 唑类; 合成

中图分类号: TJ55; TQ254

文献标志码: A

文章编号: 1007-7812(2010)01-0006-05

Progress of Study on the Synthesis of Azole Energetic Ionic Compounds

LIU Xiao-jian¹, ZHANG Hui-juan¹, LIN Qiu-han¹,

LI Yu-chuan¹, LI Ya-yu², PANG Si-ping¹

(1. School of Life Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Beijing Institute of Aerospace Testing Technology, Beijing 100074, China)

Abstract: The synthesis of energetic salts comprising imidazole, triazole, tetrazole and pentazole as precursors are reviewed with 36 references. The physicochemical properties of these new energetic salts, such as melting point, density, enthalpy of formation and detonation performance, as well as the effect of molecular structure and substituted groups on properties are summarized. The applications of these compounds in explosives and propellants are discussed.

Key words: organic chemistry; nitrogen-rich heterocycles; energetic material; ionic salts; azole; synthesis

引言

近年来, 富氮含能材料在高能材料、炸药和推进剂领域中的应用显示出了良好的前景。与传统分子化合物相比, 唑类富氮分子化合物由于含有大量N—N和C—N键而具有非常高的正生成焓, 且密度和氧平衡均较高。唑类富氮含能离子盐由于引入含氮阴离子或阳离子而导致其具有高的生成热和高密度, 同时保留了富氮环的高张力, 是一类独特的高含氮量含能材料, 含能离子盐与非离子分子相比具有较低的蒸汽压而更具有优势, 低碳氢含量更易实现氧平衡; 且富氮含能离子盐分解后产物主要为N₂, 富氮离子种类多, 容易修饰, 其作为高能材料在工业和军事方面有广泛的应用前景。

五元富氮杂环一直以来就作为含能材料的来源, 以唑类化合物作为合成离子盐的前体之所以日

益引起人们关注, 主要是因为唑类化合物既可作阳离子又可作阴离子, 大大丰富了含能盐的种类, 对于寻找性能更为优良的含能盐提供了研究基础。本文概述了近年来国内外对唑类含能离子化合物的合成进展, 以期探索该类物质的发展。

1 唑类含能离子盐合成研究进展

1.1 咪唑类含能离子盐的合成

咪唑是1,3二位上含有两个氮杂原子的五元杂环化合物, 同时表现出酸性与碱性。Ogihara^[1]和Katritzky^[2]等先后以1-乙基-3-甲基咪唑和1-丁基-3-甲基咪唑为阳离子, 与简单的三唑及四唑阴离子结合, 如刚性平面的3,5-二硝基-1,2,4-三唑作为阴离子, 合成了一系列含能离子液体。这些化合物呈现出很低的熔点, 可算是真正意义上的离子液体。

含有两个以上硝基基团的咪唑衍生物有望作为

收稿日期: 2009-12-09; 修回日期: 2010-01-06

基金项目: 国家自然科学基金资助(20772011, 20903011)

作者简介: 刘晓建(1985—), 男, 硕士研究生, 从事含能离子化合物的合成研究。

高性能低感度炸药。Xue等^[3]合成了一系列取代咪唑和1,2,3-三唑为阳离子,4,5-二硝基咪唑和5-硝基四唑为阴离子的含能盐,这些含能盐的熔点大都大于100℃。Gao等^[4]以2,4,5-三硝基咪唑(TNI)为阴离子合成了一系列含能盐,这些盐的密度较高(大于1.75 g/cm³),热稳定性都比较好($T_d > 199^\circ\text{C}$),有望用作推进剂成分。

1.2 三唑类含能离子盐的合成

1.2.1 未取代的三唑含能盐

1,2,3-三唑和1,2,4-三唑显弱碱性,可直接与强酸反应形成离子盐。Drake最早提出含能离子液体的概念,并合成出三唑阳离子分别与硝酸、高氯酸和二硝酰胺阴离子得到的离子盐^[5-6]。

Shreeve等^[7]合成了一些由含能唑类阳离子和唑类阴离子组成的新的含能盐。1,2,4-三唑的衍生物与浓的强酸在甲醇中很容易在N-4位发生季铵化反应。由于4,5-二硝基咪唑和5-硝基四唑环上有硝基吸电子基团,是强的NH酸(5-硝基四唑 $\text{pK}_a = 0.8$),可直接与显碱性的1,2,4-三唑反应成盐。5-硝基四唑阴离子与质子化的1,2,4-三唑之间存在氢键连接。以5-硝基四唑为阴离子的含能盐熔点比以4,5-二硝基咪唑为阴离子的低,而分解温度则正好相反。

1.2.2 氨基取代的三唑含能离子盐

在三唑环上引入氨基是增强其热稳定性的方法之一,在三唑环上引入氨基可以增强其对热、摩擦和撞击的耐受能力,使熔点降低,生成焓增加。

氨基三唑可与 ClO_4^- 、 NO_3^- 或 $\text{N}(\text{NO}_2)_2^-$ 结合形成离子盐。如4-氨基-1,2,4-三唑和1-氨基-1,2,4-三唑可分别与浓 HNO_3 、 HClO_4 和 $\text{HN}(\text{NO}_2)_2$ 反应生成相应的三唑盐^[8-11]。

Greg Drake等^[12-13]改进了1-氨基-1,2,3-三唑的合成工艺,对其进行离子化,合成了一系列的含能离子盐,这些硝酸盐的熔点均较低,有的在室温下为液态,属于离子液体的范围。

Klapötke等^[14]合成了一系列以3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑为阳离子的含能盐,这些盐的密度中等,有较好的热稳定性和氧平衡,其中叠氮盐和偶氮四唑盐有望作为高能炸药。

1.2.3 叠氮基取代的三唑含能盐

叠氮三唑类化合物具有较高的生成焓,但叠氮三唑的感度很高。叠氮三唑与硝酸阴离子、高氯酸阴离子或偶氮阴离子(如4,5-二硝基咪唑阴离子或5-硝基四唑阴离子)可直接合成含能盐^[15-16]。不同取代的叠氮-1,2,4-三唑在甲醇中很容易与浓硝酸、高氯

酸、4,5-二硝基咪唑或5-硝基四唑反应而生成不同的含能盐。

唑环上引入叠氮基可大大增加叠氮唑类的生成热。例如,3-叠氮-1,2,4-三唑的标准生成焓($\Delta H_f = +458 \text{ kJ/mol}$)是1,2,4-三唑的四倍多^[17]。

1.2.4 3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮(NTO)含能盐

NTO因其爆炸性能与RDX相当、感度与TATB接近而成为当前研究热点。NTO的盐类衍生物也具有高能和低感度的优点,NTO可作为双质子酸($\text{pK}_1 = 3.76$, $\text{pK}_2 = 11.25$),可与金属或有机碱反应成盐^[18-19]。目前已合成出的NTO盐主要有NTO金属盐,脂肪族胺盐和芳香族胺盐。NTO金属盐作为新型高能钝感催化剂,加入到配方中不仅大大提高推进剂的燃速和比冲,而且使压力指数降低,具有非常高的应用价值。

Shreeve等^[20]报道合成了以取代的1,2,4-三唑和氨基四唑为阳离子、3-硝基-1,2,4-三唑-5-酮为阴离子的一系列含能盐。

1.2.5 双三唑含能盐

N,N连接的双唑环类化合物已早有研究。但是把N,N连接的双唑环类的季铵盐作为含能盐来研究其化学性能的还不多。Sheeve等^[21]合成出4,4'-双1,2,4-三唑和N-4-(1,2,4-三唑)-N-3-(4-甲基-1,2,4-三唑)胺的硝酸盐,高氯酸盐和5-硝基四唑盐,并对其结构、热力学性能进行了研究。

1.2.6 其他三唑盐类

Klapötke等^[22]首次报道了以4,5-二氰基-1,2,3-三唑为阴离子,合成了其钠盐、胍盐和氨基胍盐,并进行了详细的表征。不过这些盐的爆轰性能有限,爆速和爆压较低。

Sheeve等^[23]合成了一系列多氨基N-脒基取代的三唑二硝酰胺盐,氨基与二硝酰胺阴离子间形成较多的氢键,改善了这些盐的密度以及爆速、爆压等含能属性。

含有硝氨基基团的含能材料可以有效地改善氧平衡和提高生成焓。Sheeve等^[24]合成了以4-硝氨基-1,2,4-三唑和1-硝氨基-1,2,3-三唑为阴离子,含有富氮有机阳离子的含能盐。比较含有相同阳离子的4-硝氨基-1,2,4-三唑和1-硝氨基-1,2,3-三唑含能盐,可以看出,1,2,4-三唑盐普遍分解温度较高,而1,2,3-三唑盐的生成热值更高。

1.3 四唑类含能离子盐的合成

四唑环骨架为平面结构,具有芳香性,氮质量分数80%,是除全氮化合物外氮含量最高的杂环化合物。1H-四唑密度较低但生成热达237.2 kJ/mol^[25],

四唑类化合物燃烧或爆炸的最终产物为氮气,不但可避免环境污染和健康危害,同时可降低尾烟信号,因此对高氮含量的四唑及其衍生物的研究引起了人们极大的兴趣。

1.3.1 氨基取代的四唑类含能盐

氨基四唑中氮含量高,对热稳定,而且具有较高的正生成热。Denffer 报道了5-ATz 和硝酸反应高收率制备5-ATz 硝酸盐的方法,从实验和理论计算数据推测,5-ATz 硝酸盐有望成为一种感度低、氧平衡性好,热稳定的高能炸药。Klapötke^[26]报道合成了1,5-二氨基-4-甲基四唑盐。并以1-甲基-5-氨基-1H-四唑与碘甲烷反应得到1,4-二甲基-5-氨基四唑碘,继而与5-硝基四唑银盐反应高收率得到1,4-二甲基-5-氨基四唑5-硝基四唑盐,该盐具有非常低的撞击感度(30J),对摩擦不敏感。

1.3.2 叠氮基取代的四唑含能盐

叠氮四唑密度不高(1.72g/cm³),但具有非常高的氮含量(氮质量分数88.28%)和极高的生成热($\Delta H_f = +611$ kJ/mol),作为含能材料,叠氮四唑的爆速达9000m/s以上。Klapötke等^[27]合成出一系列的叠氮四唑含能离子盐,这些盐具有叠氮四唑的高氮含量、高生成热等特点。

5-叠氮四唑含能盐作为高能化合物,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⁺)不含结晶水,感度最高,在浓度较高的水溶液中也可能会爆炸。

1.3.3 硝基取代的四唑含能盐

将硝基引入四唑环可大幅提高四唑环的密度和能量,自1932年Von Herz合成出5-硝基四唑钠以来,对硝基四唑类富氮化合物的报道主要是作为起爆药使用的重金属盐类,如5-硝基四唑汞、5-硝基四唑银等。5-硝基四唑不稳定,是强的NH酸(pKa=0.8),可与呈碱性的唑类化合物反应得到含能盐,作为阴离子分别与氨基四唑阳离子形成含能盐。

以5-硝基四唑为阴离子的含能盐的熔点较低,热分解温度高,其密度都超过1.45g/cm³。具有硝基的含能盐可充分改善氧平衡,燃烧热提高。这些含能盐的氧系数(α)为0.18~0.33。在所有已报道的唑和唑的含能盐中,1-甲基-3-叠氮基-1,2,4-三唑-5-硝基四唑盐的生成热最高。

1.3.4 硝氨基四唑含能盐

5-硝氨基四唑(5-NATZ)作为一种高能低感(感度在5-氨基四唑(5-ATZ)和5-硝基四唑(5-NTZ)之间)的高氮含能化合物具有很高的氮含量,芳香性结构使其有很好的动力学和热力学稳定性。

5-硝氨基四唑作为一个双质子酸,其生成焓为252.3kJ/mol,密度2.06g/cm³。同时,分子中含氧,有很好的氧平衡,其密度、生成焓和气体生成量都较高,它的离子盐可以作为气体发生剂^[24],另外它也可以作为一种猛炸药。早期的研究主要是利用5-硝氨基四唑的酸性(pK1=2.5,pK2=6.1),可直接与一些有机碱反应得到相应的含能盐。

Klapötke^[28]报道合成了1-甲基-5-硝氨基四唑的一些胍基盐。1-甲基-5-硝氨基四唑盐具有高的氮含量,是由于分子中氢键的存在,摩擦和撞击感度较低,热稳定性好。

1.3.5 偶氮四唑环类含能盐

将偶氮键引入四唑分子结构中,既提高氮含量又能增加生成焓^[29-31]。Thiele^[32]用高锰酸钾氧化5-氨基四唑的方法首先合成出5,5'-偶氮四唑钠。它的水溶液分别与氯化铯和氯化钡反应得到5,5'-偶氮四唑铯盐和钡盐,均不溶于水。

Klapötke等人^[33-34]合成出两种性能良好、低感度的含能盐,即5,5'-胍基联四唑(HBT)和3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑(G2ZT),且收率较高。

1.3.6 N,N-双[1(2)氢-5-四唑基]-胺(H₂BTA)含能盐

Gao等合成了N,N-双[1(2)氢-5-四唑基]-胺含能离子盐^[35]。其双质子酸性质,使其能与含氮碱类直接反应生成相应的盐。N,N-双[1(2)氢-5-四唑基]-胺含能离子盐具有较高的密度(1.5~1.7g/cm³),分解温度在165~260℃。理论计算表明^[35],所有的N,N-双[1(2)氢-5-四唑基]-胺含能离子盐都具有正的标准摩尔生成焓。其爆压、爆速等数据显示这些化合物都是潜在的高性能含能材料。

1.4 五唑类含能离子盐

五唑是环中所有原子都为氮原子的五元环。由于大部分五唑化合物的合成条件比较苛刻,并很难被分离和检测,在常温下容易分解成氮气和叠氮化合物,因此HN₅H⁺以及它的前体HN₅还未有人合成出来。

唑类的酸性按照如下顺序增加:吡唑<咪唑<1,2,3-三唑<1,2,4-三唑<四唑<五唑。五唑阳离子在质子化唑类中酸性最强,实验操作中也是最难分离的。Ian等人^[36]应用量子化学从头计算方法,对以质子化五唑阳离子RN₅H⁺和硝酸阴离子、二硝酰胺阴离子和高氯酸阴离子可能形成的离子液体作了详细的计算研究。单取代的五唑阳离子有以下3种可能的异构体结构:

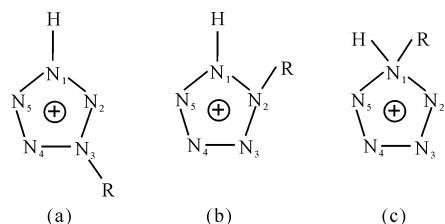


图1 单取代的五唑阳离子结构

Fig.1 General structures of monosubstituted pentazole cations

与异构结构(a)和(b)相比,1,1-五唑阳离子(c)在结构优化时表现出不稳定,根据R基的不同,会自发分解为 N_2 和其他相应产物。两种稳定的单取代五唑阳离子异构体(a)和(b)有两种可能的共振结构,只是在双键和正电荷的位置上有所不同。经MP2/6-311++G(d,p)预测,异构体(a)的能量比异构体(b)低约16~22kJ/mol。由于环上所有原子都为氮原子,预计五唑阳离子的生成热要远高于四唑离子或三唑离子。

由等键方程计算出的单取代五唑阴离子的气体生成热可见,单取代五唑阳离子的生成热很大,约为4.1kJ/mol。相比之下,三唑阳离子和四唑阳离子的预测生成热分别为2.8和3.6kJ/mol。当然,五唑环上取代基团的性质也会影响到生成焓的计算值。五唑阳离子母环上的H被供电子基团取代时,生成热计算值会降低;当连有吸电子基团,如-CN和-N₃时生成焓增加。据预测,1-H-3-H-五唑二硝酰胺盐的质子转移能障为4.7kJ/mol,是所研究的离子盐中最稳定的。五唑阳离子和高氯酸阴离子形成的含能盐能量最高,可能成为一种理想的高能离子液体。

2 结 论

(1) 对于咪唑($\Delta H_f = +58.5$ kJ/mol)、到三唑($\Delta H_f = +109.0$ kJ/mol)和四唑($\Delta H_f = +237.2$ kJ/mol)而言,随着杂环上氮原子的增多,其生成焓也相应增加。

(2) 咪唑环上只有两个氮原子,氮含量较小,但多硝基咪唑用作含能材料有较好的前景。

(3) 三唑和四唑氮含量较高,至今已合成出大量的含能盐,但性能有很大差异,有些因为盐感度高,或是合成条件苛刻等因素而限制了应用范围。因此三唑和四唑含能盐今后的发展方向是挑选出性能优异、操作简单、能够在工业和军事领域扩大应用的含能盐。

(4) 由于大部分五唑化合物的合成条件比较苛

刻,而且合成的五唑化合物不稳定,对于五唑阴离子 N_5^- ,阳离子 HN_5H^+ 或 HN_5 等的合成一直没有获得成功,许多相关的研究只是停留在理论计算和探索层面上。因此,合成工作应成为当前五唑化合物研究的重点。

参考文献:

- [1] Ogihara W, Yoshizawa M, Ohto H. Novel ionic liquids composed of only azole ions [J]. Chem Lett, 2004;33:1022.
- [2] Katritzky A R, Singh S, Kirichemko K, et al. 1-butyl-3-methylimidazolium 3, 5-dinitro-1, 2, 4-triazolate: a novel ionic liquid containing a rigid, planar energetic anion [J]. Chem Commun, 2005, 7:868-870.
- [3] Xue H, Gao Y, Shreeve J M, et al. New energetic salts based on nitrogen-containing heterocycles [J]. Chem Mater, 2005, 17:191-198.
- [4] Gao H X, Ye C F, Shreeve J M. 2, 4, 5-Trinitroimidazole-based energetic salts [J]. Chem Eur J, 2007, 13:3853-3860.
- [5] Drake G W, Hawkins T, Brand A, et al. Energetic, low-melting salts of simple heterocycles [J]. Propell, Explos, Pyrotech, 2003, 28(4):174-180.
- [6] Schmidt M W, Gordon M S, Boat J A. Triazolium-based energetic ionic liquids [J]. J Phys Chem A, 2005, 109:7285-7295.
- [7] Xue H, Gao Y, Shreeve J M, et al. Energetic azolium azolate salts [J]. Inorganic Chemistry, 2005, 44:5068-5072.
- [8] Xue H, Twamley B, Shreeve J M. The first 1-alkyl-3-perfluoroalkyl-4, 5-dimethyl-1, 2, 4-triazolium salts [J]. J Org Chem, 2004, 69:1397-1400.
- [9] Mirzaei Y R, Xue H, Shreeve J M. Low melting N-4-functionalized-1-alkyl or polyfluoroalkyl-1, 2, 4-triazolium salts [J]. Inorg Chem, 2004, 43:361-367.
- [10] Mirzaei Y R, Twamley B, Shreeve J M. Syntheses of 1-alkyl-1, 2, 4-triazoles and the formation of quaternary 1-alkyl-4-polyfluoroalkyl-1, 2, 4-triazolium salts leading to ionic liquids [J]. J Org Chem, 2002, 67:9340-9345.
- [11] Mirzaei Y R, Shreeve J M. New quaternary polyfluoroalkyl-1, 2, 4-triazolium salts leading to ionic liquids [J]. Synthesis-stuttgart, 2003(1):24-26.
- [12] Kaplan G, Drake G, Tollison K, et al. 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]. J Hetero Chem, 2005, 42(1):19-27.
- [13] Drake G, Kaplan G, Hall L, et al. A new family

- of energetic ionic liquids 1-amino-3-alkyl-1, 2, 3-triazolium nitrates [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2007, 37(1):15-23.
- [14] Chaza D, Klapötke T M, Carles M S. 1, 2, 4-Triazolium-cation-based energetic salts[J]. *Chemistry A European Journal*, 2008, 14:5756-5771.
- [15] Xue H, Gao Y, Twamley B, Shreeve J M. New energetic salts based on nitrogen-containing heterocycles [J]. *Chem Mater*, 2005, 17:191-198.
- [16] Xue H, Shreeve J M. Novel energetic ionic liquids from azido derivatives of 1, 2, 4-triazole [J]. *Adv Mater*, 2005, 17:2142-2146.
- [17] Rajendra P S, Rajendar D V, Shreeve J M. Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids[J]. *Angewandte Chemie-International*, 2006, 45(22):3584-3601.
- [18] Singh G, Kapoor I P S, Felix S P. Studies on energetic compounds part 23; Preparation, thermal and explosive characteristics of transition metal salts of 5-nitro-2, 4-dihydro-3H-1, 2, 4-triazole-3-one (NTO) [J]. *Propell, Explo, Pyrotech*, 2002, 27:16-22.
- [19] Singh G, Felix S P. Studies on energetic compounds. Part 32: crystal structure, thermolysis and applications of NTO and its salts [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 649:71-83.
- [20] Xue H, Gao H X, Shreeve J M, et al. Energetic salts of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one, 5-nitroamino-tetrazole, and other nitro-substituted azoles [J]. *Chemical Material*, 2007, 19:1731-1739.
- [21] Xue H, Brendan T, Shreeve J M. Energetic quaternary salts containing Bi(1, 2, 4-triazoles)[J]. *Inorg Chem*, 2005, 44:7009-7013.
- [22] 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]. *Inorganic Chemistry*, 2009, 48:1731-1743.
- [23] Zeng Z, Wang R H, Shreeve J M, et al. Polyamino-substituted guanyl-triazole dinitramide salts with extensive hydrogen bonding; synthesis and properties as new energetic materials[J]. *Chem Mater*, 2008, 20:6176-6182.
- [24] Huang Y G, Gao H X, Shreeve J M. Nitroamino triazoles; nitrogen-rich precursors of stable energetic salts[J]. *Eur J Inorg Chem*, 2008, 16:2560-2568.
- [25] Kamila M, Nina S S. Absolute calculations of acidity of C-substituted tetrazoles in solution [J]. *J Phys Chem, A*, 2005, 109(25):5590-5595.
- [26] Klapötke T M, Konstantin K, Mayer P, et al. Synthesis and characterization of 1, 4-dimethyl-5-aminotetrazolium 5-nitrotetrazolate[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2006, 31(3):188-195.
- [27] Klapötke T M, Stierstorfer J. the CN7-Anion [J]. *Journal of The American Chemical Society*, 2009, 131(3):1122-1134.
- [28] 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]. *Chemical Material*, 2008, 20:4519-4530.
- [29] Sivabalan R, Talawar M, Senthilkumar N, et al. Studies on azotetrazolate based high nitrogen content high energy materials potential additives for rocket propellants [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2004, 78(3):781-792.
- [30] 徐松林, 杨世清, 岳守体. 偶氮四唑类高氮含能化合物的合成及表征[J]. *火炸药学报*, 2005, 28(3):52-54.
- XU Song-lin, YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Synthesis and characterization of high-nitrogen energetic compounds derived from azotetrazolate[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 28(3):52-54.
- [31] Klapötke T M, Carles M S. New energetic compounds based on the nitrogen-rich 5, 5'-azotetrazolate anion $[C_2N_{10}]^2-$ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2009, 33:1605-1617.
- [32] Thiele J. Veber nitround amidoguanidin [J]. *Justus liebig's Annalender chemie*, 1892, 270:54-63.
- [33] Klapötke T M, Carles M S. Bistetrazoles; nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds [J]. *Chemical Material*, 2008, 20:3629-3637.
- [34] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Carles M S. Nitrogen-Rich compounds in pyrotechnics; alkaline earth metal salts of 5, 5'-hydrazine-1, 2-diylbis (1H-tetrazole) [J]. *Eur J Inorg Chem*, 2009:238-250.
- [35] 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]. *Advanced Materials*, 2007, 19:2884-2888.
- [36] Ian S O P, Sherrie E, Jerry A B, et al. Pentazole-based energetic Ionic liquids; A computational study [J]. *Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 111:691-703.