

文章编号: 1006-9941(2012)06-0715-06

5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑的合成及反应性研究进展

贺云^{1,2}, 范桂娟¹, 张光全¹, 黄明¹, 刘玉存²

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900; 2. 中北大学化工与环境学院, 山西 太原 030051)

摘要: 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)作为一种钝感炸药, 撞击感度大于 320 cm (Type12), 密度 $1.819 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速约为 $8460 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 是一种重要的火箭推进剂。同时 ANTA 具有 -NH、-NH₂ 两个活性位点, 可参与烷基化、芳基化、重氮化、氧化、离子化等多种反应。本研究概述了 ANTA 的结构特点, 总结了其合成方法, 归纳了以 ANTA 为基不同位点的相关反应及其一般规律, 为合成新型低感高能化合物或高氮含能离子盐提供了参考。

关键词: 有机化学; 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA); 反应位点; 高能钝感含能化合物

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.012

1 引言

近年来, 高氮含能化合物已成为新型高能钝感炸药的重要研究内容。5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)作为一种含三唑环的高氮含能材料, 其具有如下特点^[1-4]: (1) 分子中含氮量高(54%), 相对碳、氢含量较少, 从而提高了氧平衡并增大了化合物的能量密度; (2) 分子中的氢原子与硝基中的氧原子形成分子间氢键, 增加了分子的稳定性; (3) 分子中具有 -NH 与 -NH₂ 两个反应位点, 能参与多种类型的化学反应, 可得到系列以 ANTA 为基的新型钝感含能化合物。ANTA 因其本身的特性使其具有了广阔的应用前景, 美国 NRL 实验室已将其列为未来核武器的候选产品。

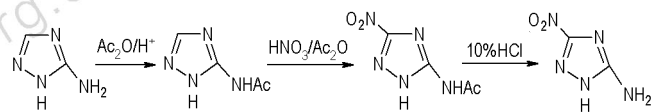
文献[5]报道, 高能钝感炸药 ANTA 的感度与 TATB 相当, 爆轰性能比 TATB 高 7%, 是一种重要的钝感炸药和火箭推进剂。但 ANTA 分子中含有酸性质子, 从而限制了它的应用。然而 ANTA 结构中具有反应活性位点, 具备化学合成中作为反应中间体的基本特征, 并消除酸性氢的影响。为了获得性能更佳的高能钝感材料, 以 ANTA 为中间体合成新型钝感高能

化合物, 已成为当前国内外学者研究的热点。本研究概述了 ANTA 的基本研究现状, 归纳了其 -NH 和 -NH₂ 两个位点的反应规律, 并列出了几种典型的反应类型, 为进一步开展以 ANTA 为基的新型含能材料的研究奠定了基础。

2 ANTA 的合成及结构特征

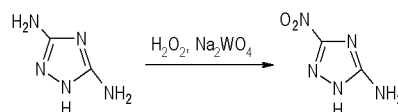
2.1 ANTA 的合成

1979 年, Pevzner 等^[6]首次以 5-氨基-1,2,4-三唑为原料合成了 ANTA, 该合成路线包括: 5-氨基-1,2,4-三唑的乙酰化、Ac₂O/HNO₃ 硝化、盐酸水解脱乙酰基等步骤, 总得率约为 20% (Scheme 1)。



Scheme 1

1982 年, Namestnikov 等^[7]以 3,5-二氨基-1,2,4-三唑为原料, 以 Na₂WO₄ 为催化剂, 在酸性条件下采用 H₂O₂ 氧化得到 ANTA (Scheme 2)。该合成路线步骤较少, 但得率低且难于提纯, 与上面的合成工艺相比并没有明显的改进。



Scheme 2

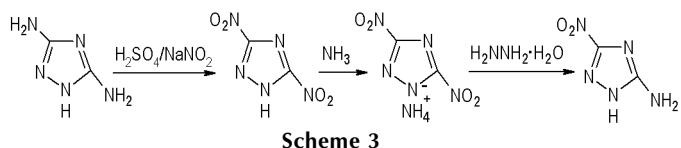
收稿日期: 2012-09-05; 修回日期: 2012-10-12

基金项目: 国家重大基础研究项目(批准号: 00402040103-2)

作者简介: 贺云(1987-), 男, 研究生, 主要从事不敏感含能材料合成研究。e-mail: a.198772@163.com

通讯联系人: 黄明(1969-), 男, 研究员, 硕士, 主要从事炸药合成与结晶。e-mail: jy-hm@163.com

1991年, Lee等^[8]进一步改进了 ANTA 的合成方法。在该合成路线中以 3,5-二氨基-1,2,4-三唑为原料, 经过 $\text{NaNO}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ 重氮化、水合肼氨基化反应得到 ANTA (Scheme 3), 得率提高到 50% ~ 60%。此路线为目前合成 ANTA 的较佳工艺。



1994年, Simpon等^[9]对 Scheme 3 合成工艺进行了改进。在国内, 王锡杰等^[10]对 ANTA 合成也进行了研究和改进, 通过改变萃取剂, 增加了中间产物的收率, 并通过降低了反应温度, 提高了反应过程中的安全性。

2.2 ANTA 的结构特征

ANTA 的三唑环为平面结构, 环上 5 个原子形成大 π 键共轭体系, 具有芳香性。ANTA 存在三种异构体: 1H-ANTA (**a**)、2H-ANTA (**b**) 和 4H-ANTA (**c**), 如图 1 所示。最早 De Paz 等^[11]采用半经验 AM1 和 PM3 方法计算了 ANTA 三种异构体的体系能量与偶极矩, 认为 **a** 具有较大的偶极矩, 在气相及极性溶剂中均最稳定。Dan C. Sorescu 等^[12]用 HF、MP2、MP4 以及 DFT 方法对 ANTA 异构体稳定性进行了研究。通过 HF 方法计算发现在气相中 **a** 最稳定。然而由于三唑化合物的孤对电子较多, 导致其电子相关作用较强, 需通过 MP2、MP4 及 DFT 计算方法考虑其对体系的影响。计算结果表明, **b** 在气相中最稳定, **a** 在不同介质常数 ($\epsilon = 4.8, 18.5, 78.4$) 的极性溶剂中最稳定。尽管 De Paz^[11]与 Dan C. Sorescu^[12]采用不同的量子化学方法得到的 ANTA 异构体在气相状态下的稳定性不同, 但在液相中的结论却是一致的: 即 **a** 最稳定, **c** 最不稳定。国内, 姬广富等^[13]用 *ab initio*、DFT 和 SCRF 方法分别计算分析了 **a** 和 **b** 两种异构体在不同温度下的热力学性质, 并研究了它们的互变异构反应的热力学和动力学, 计算结果表明: 在高温气相下 **a** 比 **b** 更加稳定。

密度泛函理论计算^[14]表明, 1H-ANTA 中硝基为 sp^2 杂化, 而氨基为 sp^3 杂化, 且环内键长短于相应的环外键长, 与氨基相连的 C—N 键长短于与硝基相连的 C—N, 这说明环内氮原子参与共轭体系的程度大于环外氮原子, 同时氨基参与共轭体系的程度大于硝基。

目前, 通过 X 射线实验发现 ANTA 存在两种晶体结构 α 型和 β 型^[9,15]。 α 型为柠檬色晶体, 密度为

$1.82 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。Lee 等^[15]从 ANTA 的 2-丁酮溶液中重结晶中得到了 β 型 ANTA, 其为浅黄色晶体, 密度为 $1.73 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

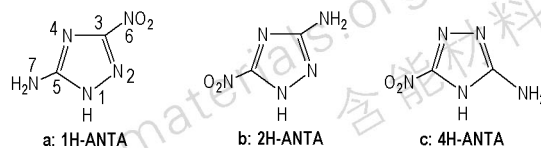


图 1 ANTA 的三种同分异构体

Fig. 1 Three tautomeric forms of ANTA

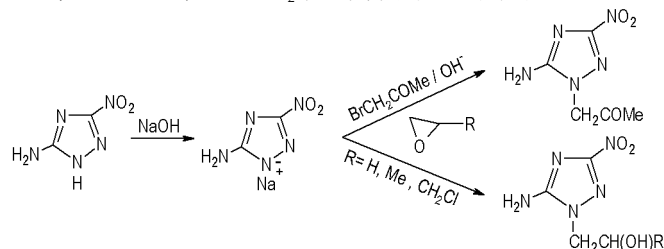
3 ANTA 三唑环上 1-N、7-N 位点的反应活性

ANTA 作为一种合成炸药的重要中间体, 具有环上 1-N 与 7-N 两个反应位点。因为 1-N 的孤对电子参与三唑环上的共轭体系, 使其易失去质子生成负离子, 所以该位点可与多种亲电试剂发生亲核取代反应。7-N 位点在亚硝酸钠或强氧化剂的酸性条件下发生重氮化、硝化/氧化等反应。值得注意的是, 当选用钼作催化剂时, 7-N 位点可与甲硫基芳香化合物发生 N-芳基化反应^[16]。另外, 1-N 和 7-N 两个位点还可同时参与反应生成环状结构。下面介绍了 ANTA 参与的几类典型反应。

3.1 环上 1-N 位点的反应

3.1.1 与卤代烷烃的烷基化反应

ANTA 能与卤代烷烃发生亲核取代反应。例如, ANTA 与 1-溴丙酮、环氧烷烃的反应 (Scheme 4)^[17]。在 NaOH 存在的碱性条件下, 1-N 中的 H 离去生成 ANTA 的钠盐, 然后再与 1-溴丙酮或环氧烷烃发生 1-N 位的取代反应。我们知道卤代烷在碱性条件下还可与氨基进行烷基化反应, 但在与 ANTA 的反应中, $-\text{NH}_2$ 没有参与反应。该反应很好地验证了 $-\text{NH}_2$ 参与共轭体系的程度小于 1-N, $-\text{NH}_2$ 中的氮原子所带负电荷小于 1-N, 所以 1-N 位比 $-\text{NH}_2$ 更有利于发生亲核反应。

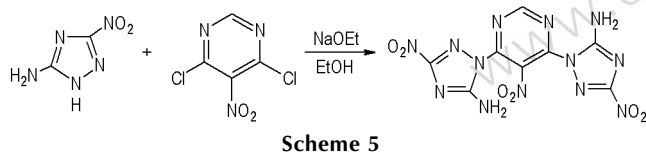


Scheme 4

3.1.2 与芳基卤代烃的芳基化反应

ANTA 与芳基卤代烃的反应是一类重要的反应,

该反应可实现 ANTA 与高氮化合物的取代互联,从而得到高能量密度化合物。其反应与卤代烷烃一样,在 1-N 位发生取代。例如,ANTA 与 5-硝基-4,6-二氯嘧啶反应 (Scheme 5) 生成 4,6-双(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑基)-5-硝基嘧啶 (DANTNP; $T_{m.p.} = 330\text{ }^{\circ}\text{C}$; $\rho = 1.865\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[8,18]。DANTNP 为性能较好的钝感炸药,其撞击感度大于 50 cm (Type 12)、爆速约为 8600 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ (比 TATB 高 10%)。Wartenberg, Sikder 等^[4,18,19] 对其在推进剂、炸药配方中热稳定性及在武器装备和太空中的应用进行了研究。



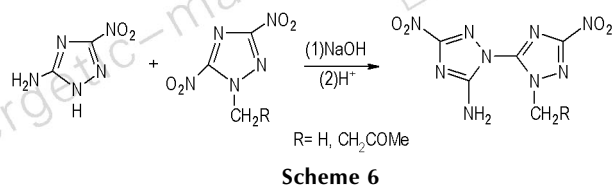
类似的,ANTA 还可与卤代 1,3,5-三嗪、1,2,4,5-四嗪的反应,生成相对应的 2,4,6-三(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑基)-1,3,5-三嗪 ($\rho = 1.71\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, DTA = 240 $^{\circ}\text{C}$) 和 3,6-双(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑基)-1,2,4,5-四嗪 ($\rho = 1.78\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, DTA = 240 $^{\circ}\text{C}$)。尽管这些 ANTA 衍生物都是热稳定的钝感含能材料,但与 TATB 相比没有明显的优势,所以研究人员还在不断探索以 ANTA 为中间体新型含能材料的合成,以期得到性能超越 TATB 的高能钝感化合物。

国内王伯周团队^[20-21] 改进了 DANTNP、2,4,6-三(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑基)-1,3,5-三嗪的合成工艺,提高了 DANTNP 的得率,并通过添加催化剂 NaF 缩短了合成 2,4,6-三(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑基)-1,3,5-三嗪的反应步骤,降低了生产成本。随后该研究小组采用此方法以苦基氯为原料,合成了 1-苦基-3-氨基-5-硝基-1,2,4-三唑 (ANTA-TNB)。ANTA-TNB 与 ANTA 相比,引入苦基提高了分解温度,明显增加了热稳定性。

3.1.3 与 1-烷基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的取代反应

Kofman 等^[22] 首次研究了 ANTA 与 1-烷基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑的取代反应 (Scheme 6), 反应得率约在 50%, 其产物的性能和晶体结构表征还未见报道。该反应是一种特殊的取代反应,在碱性介质中,1-烷基-3,5-二硝基-1,2,4-三唑中 5- NO_2 被 ANTA 阴离子取代,得到目标物。此类反应对于合成以 ANTA 为基的新型高氮含能材料具有重要意义,因为 3,5-二硝基 1,2,4-三唑衍生物是一类含 $-\text{NO}_2$ 致爆基团的高氮含能材料,例如 R = H 时,反应物 1-甲基-3,5-二硝

基-1,2,4-三唑 (DNMT) 本身作为一种性能良好的钝感炸药^[23],有着广泛的应用前景。所以通过此取代反应合成目标物与 ANTA 相比可提高爆炸性能,使其有望成为一类高能钝感炸药。另外,对目标物还可进一步氧化、硝化等反应。目前国内还未有此目标物的相关报道。



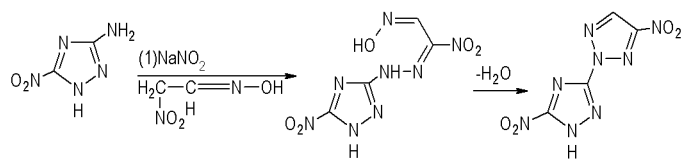
Scheme 6

上述 1-N 位的取代反应首先解决了 ANTA 分子结构中存在酸性 H 的问题,通过与卤代硝基化合物缩合,有效地消除 ANTA 中的酸性,改善了炸药性能,增加目标化合物的耐热性,使其应用更广泛;其次通过与高氮含能化合物的取代互联,得到多种钝感含能材料,丰富了以 ANTA 为基钝感炸药的种类。

3.2 环外 7-N 位点的反应

3.2.1 重氮化反应

2H-ANTA 上的 $-\text{NH}_2$ 在一定条件下可发生重氮化反应。Licht 等^[24] 就利用 ANTA 重氮化中间体与硝基乙醛肟反应,进而脱水环化得到 4-硝基-2-(5-硝基-1,2,4-三唑-3-基)-1,2,3-三唑 (Scheme 7)。4-硝基-2-(5-硝基-1,2,4-三唑-3-基)-1,2,3-三唑密度为 1.89 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$, 熔点为 181 $^{\circ}\text{C}$, 分解温度为 250 $^{\circ}\text{C}$; 爆速为 8980 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$, 比 ANTA 有着更好的氧平衡、热稳定性及爆轰性能。但该反应的温度较高,放热剧烈,存在一定危险性,而且产物需通过多次萃取并减压蒸馏,导致得率低且操作繁琐,限制了该反应的应用。

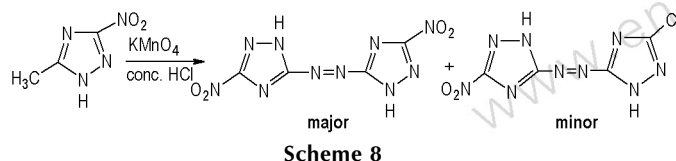


Scheme 7

3.2.2 氧化偶联反应

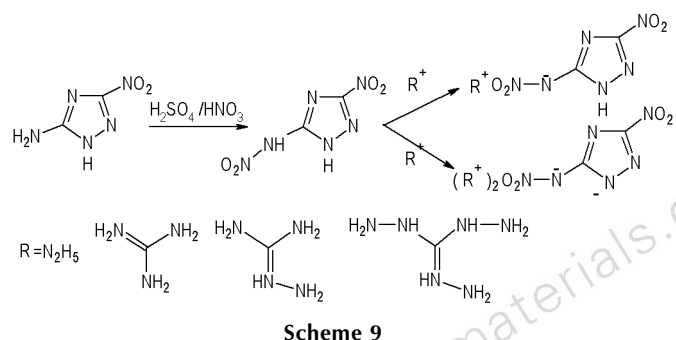
ANTA 在特定的条件下可实现氨基的氧化。Lee 等^[15] 在酸性条件下利用高锰酸钾氧化 ANTA 的钾盐得到了 5,5'-二硝基-3,3'-偶氮-1H-1,2,4-三唑 (DNAT), 但收率低,产物不纯。2003 年, Darren L. N. 等^[25] 改进了合成工艺,以浓盐酸为溶剂,用高锰酸钾直接氧化 ANTA (Scheme 8)。产物经乙醇处理提纯后,得率约为

54%。同时测试了 DNAT 的爆轰性能 ($H_{50}/2.5 \text{ kg}$: 50 cm ; $\rho = 1.88 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$; $D_v = 8.6 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$; $\Delta H_f = 327.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。国内贾思媛等^[26]合成了 DNAT, 确定了其晶体结构, 并推测出了其反应机理: 酸性条件下, 高锰酸钾把部分 ANTA 中的氨基氧化成亚硝基, 亚硝基与未被氧化 ANTA 的氨基脱去一分子水生成 DNAT。由于 DNAT 燃烧时无烟及固体残留物同时具有较高的爆轰性能, 因此可广泛应用于低特征信号推进剂、无烟烟火剂及高能炸药。



3.2.3 ANTA 衍生物的离子化反应

为了合成热稳定性与 ANTA 相当但爆轰性能更佳的化合物, Alexander 等^[27]以 ANTA 为原料, 在低温条件下利用硝磺混酸硝化得到 5-硝铵基-3-硝基-1,2,4-三唑, 密度为 $1.938 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速达到 $8982 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 。但机械感度增加, 热稳定性降低。为了改善热稳定性和机械性能, 该小组合成了一系列 5-硝铵基-3-硝基-1,2,4-三唑高氮离子盐 (Scheme 9)。计算并测试了它们的性能, 发现几种离子盐爆炸性能略低于 RDX, 但机械性能好于 RDX。

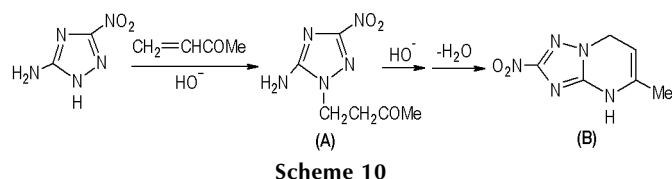


高氮含能离子盐由于引入含氮阴离子或阳离子而导致其具有高的生成热和密度, 同时保留了高氮环的高张力, 是一类独特的高氮含能材料。目前, 以高氮含能化合物为基体合成含能离子盐的研究日益引起人们的关注^[28]。关于三唑类含能离子盐的研究已有很多报道, 如 Shreeve 等^[29]合成了一些 1,2,4-三唑衍生物与 4,5-二硝基咪唑和 5-硝基四唑离子盐, Gregory 等^[30]合成了以 3,4,5-三氨基-1,2,4-三唑为阳离子的硝酸盐、高氯酸盐等。但关于 ANTA 及其衍生物的含

能盐的报道还较少, 所以开展此方面的研究可以丰富 ANTA 的应用种类。

3.3 1-N 与 7-N 两个位点同时与亲电试剂发生环反应

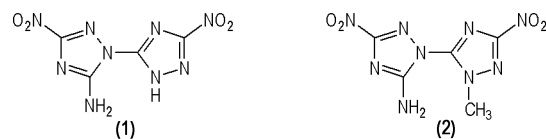
ANTA 结构中 1-N 和 7-N 两个位点都具有反应活性, 同时参与反应时可得到环状化合物。例如与乙烯基丙酮反应, 先是 1-N 位点与乙烯基丙酮加成得到产物 A, 然后在碱性条件下氨基与酮环化、脱水得到产物 B (Scheme 10)^[31]。利用该反应可以合成多环高氮化合物, 从而得到多环结构的新颖钝感含能化合物。Ethel 等^[32]就曾用 ANTA 与 3-甲基-5-氯-1,2,4-三唑-5-酸乙酯反应得到三环结构的多氮化合物, 该化合物热稳定性明显增加。



4 结论与展望

(1) 由于 ANTA 的合成工艺存在有较危险的重氮化反应且产物分离繁琐, 限制了它的推广应用。目前, 一种解决思路是考虑以 3,5-二氨基-1,2,4-三唑的离子体为中间体, 通过氧化合成 ANTA, 改善工艺, 提高反应安全性。

(2) ANTA 中具有 1-N 和 7-N 两个反应位点, 可参与烷基化、芳基化、重氮化、离子化等反应, 从而得到一系列低感高能化合物或高氮含能离子盐。其中, 关于 1-N 位的反应活性有着广阔的应用空间, 如可考虑与硝基三唑互联合成新型分子 MNTA-ANTA (1), DNMT-ANTA (2)。



参考文献:

- [1] 阳世清, 徐松林, 雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14 (6): 475-484.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14 (6): 475-484.
- [2] Rajendra P S, Gao Hai Xiang. Nitrogen-Rich Heterocycles [J]. *Struct Bond*, 2007, 125: 35-83.
- [3] 黄明, 李洪珍, 李金山. 高氮含能化合物的合成及反应性 [J].

- 含能材料, 2006, 14 (6): 457-462.
- HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Synthesis of high-nitrogen energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14 (6): 457-462.
- [4] Sikder A K, Geetha M, Sarwade D B. Studies on characterisation and thermal behaviour of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole and its derivatives [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2001, 82: 1-12.
- [5] Philip F P, Gregory S Lee. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002 (384): 187-204.
- [6] Pevzner M, Kulibabina T, Povarova N, et al. Nitration of 5-amino-1, 2, 4-triazole and 5-acetamido-1, 2, 4-triazole with acetyl nitrate and nitronium salts [J]. *Chemistry of Heterocyclic Compounds*, 1979, 8: 1132-1135.
- [7] Namestnikov V I, Kofman T P, Pevzner M S, et al. 3-Nitro-5-amino-1, 2, 4-triazole [P]. USSR Inventor's Certificate, no. 979342, 1982.
- [8] Lee K, Storm C, Hiskey M, et al. An Improved synthesis of 5-amino-3-nitro-1H-1, 2, 4-triazole (ANTA), a useful intermediate for the preparation of insensitive high explosives [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1991, 9 (5): 425-428.
- [9] Simpson R, Pagoria P, Mitchell A, et al. Synthesis, properties and performance of the high explosive ANTA [J]. *Propell Explos Pyrotech*, 1994, 19 (4): 174-179.
- [10] 王锡杰, 贾思媛, 王伯周, 等. 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)的合成工艺改进[J]. 含能材料, 2006, 14 (6): 439-440, 445.
- WANG Xi-jie, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis improvement of 5-amino-3-nitro-1, 2, 4-triazole (ANTA) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14 (6): 439-440, 445.
- [11] G Jose-Luis, Paz De. Structure and Tautomerism of ANTA (Aminonitrotriazole) [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1994, 19: 32-41.
- [12] C. Sorescu Dan, M. Bennett Carl. Theoretical studies of the structure, tautomerism, and vibrational spectra of 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazole [J]. *J Phys Chem A*, 1998, 102: 10348-10357.
- [13] 姬广富, 肖鹤鸣, 董海山, 等. ANTA的结构、性质及其互变异构的理论研究[J]. 化学学报, 2001, 59 (6): 895-900.
- Ji Guang-fu, XIAO He-ming, DONG Hai-shan, et al. Theoretical study on structures and properties of ANTA and its tautomerization [J]. *Journal of the Chinese Chemical Society*, 2001, 59 (6): 895-900.
- [14] 鲁亚琳. 三唑和四嗪类高氮杂环化合物结构和性能的量子化学研究[D]. 南京理工大学, 2006.
- LU Ya-lin. Theoretical Studies on the Structure and Properties of high-nitrogen Heterocycle Compounds: Triazole and Tetrazine Derivatives [D]. Nanjing University of Science and Technology, 2006.
- [15] Kien-Yin Lee, Richard Gilardi, Michael A N, et al. ANTA and its oxidation products [J]. *Materials Research Society*, 1996, 418: 43-48.
- [16] Ethel G, Eric P. Easy Access to 3- or 5-heteroaryl-amino-1,2,4-triazines by SNAr, SNH, and Palladium-Catalyzed N-Heteroarylations [J]. *J Org Chem*, 2004, 69: 7809-7815.
- [17] Kofman T P. 5-Amino-3-nitro-1,2,4-triazole and its derivatives [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, 38 (9): 1231-1243.
- [18] Watenberg C, Charne P, Laval F. Conception, synthesis et characterization d'un nouvel explosif insensible et energetiq "Le DANTNP" [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1995, 20 (5): 23-26.
- [19] Sikder A K, Sikder Nirmala. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2004, A112: 1-15.
- [20] 张海昊, 贾思媛, 王伯周, 等. 3位氨基或硝基取代5-硝基-1,2,4-三唑衍生物的合成与表征[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 29-33.
- ZHANG Hai-hao, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and characterization of 3-amino(nitro)5-nitro-1,2,4-triazole derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 29-33.
- [21] 贾思媛, 王锡杰, 王伯周, 等. 4,6-双(5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑-1-基)-5-硝基嘧啶(DANTNP)合成工艺改进[J]. 含能材料, 2008, 16 (3): 251-253.
- JIA Si-yuan, WANG Xi-jie, WANG Bo-Zhou, et al. Improvement of the synthetic process 4,6-bis-(5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole-1-yl)-5-nitropyrimidine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16 (3): 251-253.
- [22] Kofman T P. Heterylation of 3-R1-5-R2-1,2,4-triazoles with derivatives of 3, 5-dinitro-1, 2, 4-triazole [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37: 1158-1168.
- [23] Price D, Morris J. Synthesis of DNMT: A New Energetic Melt-Pour Ingredient [R]. BAE Systems, 2010.
- [24] Licht H H, Ritter H. Synthesis and Explosive Properties of Dinitrotriazole. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1997, 22: 333-336.
- [25] Darren L N, Michael A H. Synthesis and explosive properties of 5,5'-dinitro-3,3'-azo-1H-1,2,4-triazole (DNAT) [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2003, 21 (1): 57-62.
- [26] 贾思媛, 王锡杰, 王伯周, 等. 3,3'-二硝基-5,5'-偶氮-1H-1,2,4-三唑的合成与晶体结构[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 25-28, 39.
- JIA Si-yuan, WANG Xi-jie, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and crystal structure of 3, 3'-dinitro-5, 5'-azo-1H-1, 2, 4-triazole (DNAT) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 25-28, 39.
- [27] Alexander A D, Thomas M K, Franz A M, et al. Nitraminoazoles based on ANTA-A comprehensive study of structural and energetic properties [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012: 2429-2443.
- [28] 刘晓建, 张慧娟, 林秋汉, 等. 唑类含能离子化合物的合成研究进展[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 6-10.
- LIU Xiao-jian, ZHANG Hui-juan, LIU Qiu-han, et al. Progress of study on the synthesis of azole energetic ionic compounds [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(1): 6-10.
- [29] Xue Hong, Gao Ye, Twamley Brendan, et al. Energetic azolium azolate salts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005 (44): 5068-5072.
- [30] Gregory W D, Tommy W H, Leslie H, et al. Structural and Theoretical Investigations of 3,4,5-Triamino-1,2,4-Triazolium Salts [R]. Edwards AFB: Air Force Research Laboratory, 2004.
- [31] Kofman T P, Paketina E A. 5-Amino-3-nitro-1,2,4-triazole in reaction with methyl vinyl ketone [J]. *ChemInform Abstract*, 1995, 26 (28).
- [32] Ethel G, Franck S. New polynitrogen materials based on fused 1,2,4-triazines [J]. *Synlett*, 2006 (3): 472-474.

Review on Synthesis and Reactivity of 5-Amino-3-nitro-1, 2, 4-triazole

HE Yun^{1,2}, FAN Gui-juan¹, ZHANG Guang-quan¹, HUANG Ming¹, LIU Yu-cun²

(1. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China; 2. College of Chemical Engineering and Environment, North University of China, Taiyuan 030051, China)

Abstract: 5-Amino-3-nitro-1,2,4-triazole (ANTA) was important propellant as an insensitive explosive. The impact insensitivity of ANTA was higher than 320 cm (Type12), and its the detonation velocity was about $8460 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\rho = 1.819 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). In addition, the structure of ANAT has two reaction centers, -NH and -NH₂, which take part in many reactions such as alkylation, arylation, diazotization, oxidation, ionization and so on and can be an intermediate with various compounds to synthesis many insensitive high explosives. This review focused on structure characteristics, synthesis routes and the reactive sites of ANTA. A general summary was also made on the reaction rules of ANTA to provide a reference for synthesising new insensitive high energetic materials or high nitrogen energetic salts.

Key words: organic chemistry; 5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole (ANTA); reactive site; insensitive high energetic materials

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.06.012