

文章编号:1006-9941(2019)12-1031-05

## 3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑的合成与表征

王霆威<sup>1,2</sup>,李 燕<sup>1</sup>,陈 东<sup>2</sup>,张 祺<sup>2</sup>,朱顺官<sup>1</sup>

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 以3-氨基-1H-1,2,4-三氮唑-5羧酸为原料首次合成不对称结构的联三唑类富氮含能化合物3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑(3),并通过红外,核磁,质谱等表征产物结构。采用差示扫描量热-热重分析联用法研究了其热稳定性和分解历程。结果表明,化合物3的分解温度达到160℃;利用氧弹量热仪测得标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\ominus$ 为 $-1952.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,根据Hess定律计算得标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\ominus = -336.245 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,采用粉末密度仪测得粉末密度为 $1.6137 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,用EXPLO 5程序预测爆压为9.6 GPa,爆速为 $5745.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,撞击感度为80 J,摩擦感度为360 N,表明该物质是一种新型不敏感含能材料。

**关键词:** 含能配体;三唑;制备;表征

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018300

### 1 引言

相比传统的含能化合物如2,4,6-三硝基甲苯(TNT)、环三次甲基三硝胺(RDX),富氮杂环化合物因其具有N—N、N=N、C—N、C=N和N—O而具有更高的生成焓<sup>[1-3]</sup>,其爆轰产物氮气对环境几乎无污染而受到广泛关注<sup>[4-6]</sup>。其中,三唑、四唑类富氮杂环化合物由于具有较高生成热、较高密度、高含氮量和低感度等特点更是成为了富氮含能材料的研究热点。虽然1,2,4-三唑( $\Delta_f H_m^\ominus = +109 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )<sup>[7]</sup>的生成焓较低,但其骨架中链状氮原子相对较少使其稳定性相对更好;同时,由于1,2,4-三唑环上碳原子分布对称减小了位阻效应使之可衍生的致爆基团更为丰富。R—NH—NO<sub>2</sub>是一种重要的致爆基团<sup>[8]</sup>,当其位于1,2,4-三唑的3位或5位碳时,整个分子具有硝基、亚胺互变结构;与碱配对,硝基的强吸电子效应可使三唑

环骨架或与其相连的含氢碳链去质子化而形成高能离子盐,引入此基团是修饰富氮杂环、增加爆轰性能、合成稳定高能材料的有效手段<sup>[9-13]</sup>。

5,5'-联-1,2,4-三唑含氮量为61.74%,通过在碳原子上引入不同的取代基,如NH<sub>2</sub>、NO<sub>2</sub>、NHNO<sub>2</sub>,可调控化合物的爆轰性能。目前,5,5'-联-1H-1,2,4-三唑的衍生物主要结构有3,3'-二氨基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑(H<sub>2</sub>DABT)、3,3'-二硝基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑(H<sub>2</sub>DNBT)、3,3'-二硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑(H<sub>2</sub>DNABT)、3-氨基-3'-硝基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑(ANBT)和3-硝基-3'-硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑(NNBT)、3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑。Dippold<sup>[14]</sup>等以乙二醇和氨基胍盐酸盐为原料,合成H<sub>2</sub>DABT。Alexander等<sup>[7,15-16]</sup>通过对H<sub>2</sub>DABT氧化、硝化和硝胺化制备出H<sub>2</sub>DNBT、H<sub>2</sub>DNABT、ANBT和NNBT;其中H<sub>2</sub>DNBT的密度高( $1.9 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ )、爆速高 $8413 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,ANBT热稳定性好(分解温度为255℃),NNBT爆热高(3967 K)。这五种化合物可与碱性物质反应制备高能离子盐,其中H<sub>2</sub>DNBT的羟胺离子盐<sup>[15]</sup>具有撞击感度低(40 J,RDX为7 J)、热稳定性好(分解温度204℃)的特点;NNBT与羟胺反应得到的离子盐<sup>[16]</sup>爆速较高( $8706 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ )。Wang等<sup>[17]</sup>制备得到的H<sub>2</sub>DNBT碳酰肼盐密度达到 $1.95 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,爆速为 $9399 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,而与氨水反应制备得

收稿日期:2018-10-19;修回日期:2018-12-24

网络出版日期:2019-03-26

基金项目:国家自然科学基金资助(21302176)

作者简介:王霆威(1994-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的有机合成研究。e-mail:1157873476@qq.com

通信联系人:朱顺官(1962-),男,研究员,主要从事火工药剂、起爆药的研究。e-mail:zhushg@mail.njust.edu.cn

张祺(1983-),男,副教授,主要从事含能金属配合物的研究。

e-mail:jackzhang531@caep.cn

引用本文:王霆威,李燕,陈东,等.3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑的合成与表征[J].含能材料,2019,27(12):1031-1035.

WANG Ting-wei, LI Yan, CHEN Dong, et al. Synthesis and Characterization of 3-Amino-3'-nitroamino-5,5'-bis-1H-1,2,4-triazole[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(12):1031-1035.

到的离子盐爆速达到  $9407 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。另外,此类联三唑化合物还可与金属反应制备金属配位化合物,庞思平等<sup>[18]</sup>制备得到的 $[\text{Cu}(\text{H}_2\text{DNABT})(\text{H}_2\text{O})_4]$ 具有良好的爆轰性能与安全性(爆速为  $7220 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , 撞击感度为 17 J)。由此可见,5,5'-联-1*H*-1,2,4-三唑骨架衍生物具有作为高能、绿色、安全的含能材料的潜能。但 3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1*H*-1,2,4-三唑的合成还未有过报道,属于未知化合物。

因此,本研究以 3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1*H*-1,2,4-三唑为目标化合物,确定了一条制备条件温和、步骤简便、目标产物收率高的绿色路线,同时对产物结构进行了表征,并评估其作为含能材料的潜在价值。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

3-氨基-1*H*-1,2,4-三氮唑-5-羧酸,阿法埃莎(Alfa Aesa)中国化学有限公司;*N*-甲基-*N*硝基-*N*亚硝基胍(MNNG),梯希爱(上海)化成工业发展有限公司;氢氧化钾,阿拉丁;80%水合肼,成都市联合化工试剂研究所;无水乙醇,50%发烟硫酸,硝酸,均为成都科隆化学品有限公司。所有试剂均为分析纯。

分析天平(METTLER TOLEDO AL204);磁力搅拌器(Heidolph MR Hei-Mix S);质谱仪(Agilent Varian 325-LC-MS);红外分析仪(Nicolet islo);核磁共振仪(Bruker AVANCE 400);差示扫描量热仪(TGA/DSC2, METTLER TOLEDO STAR<sup>®</sup> system);粉末密度仪(Micromeritics AccuPyc II 1340);氧弹热量计(IKA<sup>®</sup> C5000)。

### 2.2 合成路线

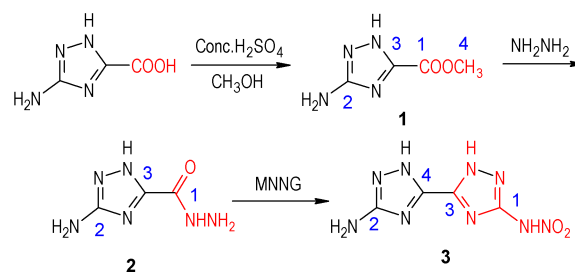
3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1,2,4-三唑的合成路线如 Scheme 1 所示。

### 2.3 实验过程

#### 2.3.1 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-羧酸甲酯(1)的合成

在 250 mL 三颈瓶中加入无水甲醇 90 mL,称取 3-氨基-1*H*-1,2,4-三氮唑-5-羧酸 12.8 g(10 mmol),搅拌使其悬浮于无水甲醇,取 6 mL 50%发烟  $\text{H}_2\text{SO}_4$  缓慢滴加于反应液,升温至  $85\text{ }^\circ\text{C}$  回流反应 12 h。自然冷却,旋蒸除去部分甲醇,析出 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-羧酸甲酯硫酸盐沉淀。向沉淀中加入 20 mL 蒸馏水,用  $\text{NaOH}$  ( $5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ ) 调节 pH 为 5~6,抽滤得到白色沉淀,用无水乙醇洗涤 2~3 次,干燥得到 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-羧酸甲酯(产率 73%)。IR

(KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3341 (m), 3139 (m), 2609 (w), 1720 (m), 1682(s), 1557(s), 1523(w), 1483(m), 1437(m), 1211(s), 1127(m), 882(s), 778(m); MS (ESI),  $m/z$ : 141.0  $[\text{C}_4\text{H}_5\text{N}_4\text{O}_2^-]$ , 110.7  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{O}^-]$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}-d_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 164.7, 163.21, 157.92, 48.86。



Scheme 1 Synthetic route of *N*-(5'-amino-1*H*,1'*H*-[3,3'-bi(1,2,4-triazol)]-5-yl) nitramide

#### 2.3.2 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-碳酰肼(2)的合成

向 50 mL 单口瓶加入 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-羧酸甲酯 4.26 g(30 mmol),缓慢滴加 80%水合肼 9.6 mL,  $70\text{ }^\circ\text{C}$  搅拌反应 2 h,冷却至室温,乙酸调节 pH 为 5,抽滤得到白色固体,干燥制得 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-碳酰肼(产率 85%)。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3409(m), 3308(s), 3159(w), 2931(m), 1677(s), 1651(m), 1580(m), 1498(s), 1250(s), 1130(s), 1044(s), 820(s), 722(s), 574 (m); MS (ESI),  $m/z$ : 140.9  $[\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_6\text{O}^-]$ , 110.9  $[\text{C}_3\text{H}_3\text{N}_4\text{O}^-]$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}-d_2$ ,  $25\text{ }^\circ\text{C}$ )  $\delta$ : 164.3, 162.2, 153.87。

#### 2.3.3 3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1*H*-1,2,4-三唑(3)的合成

向 100 mL 三口瓶中加入 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-碳酰肼 2.1 g(14.8 mmol)并悬浮于 20 mL 去离子水,取 4.35 g(含水量 50%, 30 mmol)MNNG 悬浮于 20 mL 甲醇后缓慢滴加于反应液中,升温至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  回流反应 2 h。冷却至  $50\text{ }^\circ\text{C}$  以下,缓慢加入  $\text{KOH}$  水溶液 ( $\text{KOH}/\text{H}_2\text{O}=2.8 \text{ g}/15 \text{ mL}$ ),再升温至  $80\text{ }^\circ\text{C}$  回流反应 3 h;冷却至室温,用  $\text{HNO}_3$  调节 pH 至 3~4,冷却过夜,抽滤得到黄色沉淀,用无水乙醇洗涤 2 次,干燥得到黄色固体(产率 93%)。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3206(m), 2957(m), 2767(w), 1698(s), 1510(m), 1314(m), 1252(w), 1229(w), 1076(s), 1038(m), 850(w), 974 (s), 767 (s), 710 (s); MS (ESI),  $m/z$ : 209.9  $[\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_9\text{O}_2^-]$ ;  $^{13}\text{C}$  NMR (125 MHz,  $\text{D}_2\text{O}/\text{NaOH}-d_2$ ,

25 °C)  $\delta$ : 161.9, 163.08, 154.5, 155.32。

### 2.3.4 3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1*H*-1,2,4-三唑(3) 恒压反应热的测定

称量苯甲酸 800 mg、待测样 200 mg 研磨、混合、压片,采用氧弹热量计测得恒压反应热,单次测量 3 组求得平均值为恒压反应热。

## 3 结果与讨论

### 3.1 目标产物 IR 与 $^{13}\text{C}$ NMR 表征分析

化合物 1-3 的红外谱图如图 1 所示,核磁共振碳谱( $^{13}\text{C}$  NMR)特征峰列于图 2。

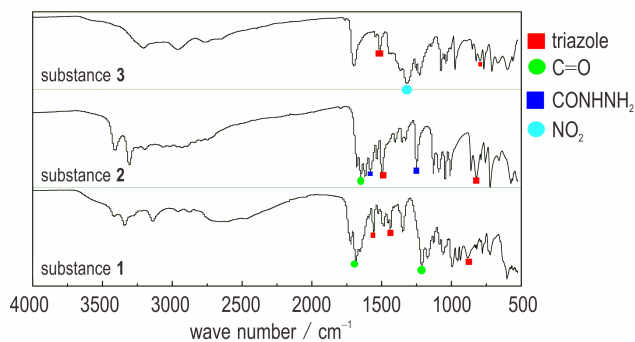


图 1 化合物 1-3 的红外光谱图

Fig.1 Infrared spectra of compounds 1-3

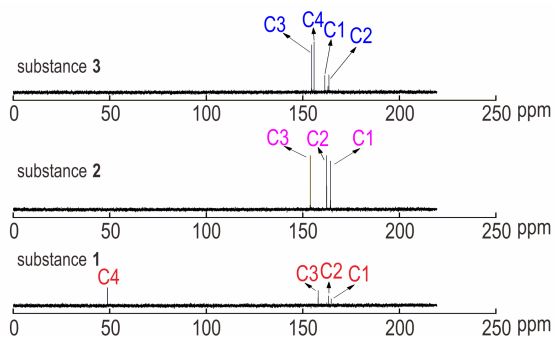


图 2 物质 1-3 的  $^{13}\text{C}$  NMR 谱

Fig.2  $^{13}\text{C}$  NMR spectra of substances 1-3

由文献[19]可知,三唑环的骨架振动在 1400~1500, 820  $\text{cm}^{-1}$  附近,  $-\text{NH}_2$  的弯曲振动吸收峰为 3000~3400, 2500  $\text{cm}^{-1}$ 。3-氨基-1*H*-1,2,4-三氮唑-5-羧酸通过酯化反应合成化合物 1,从红外谱图(图 1)可清晰找到三唑骨架振动 1557, 1437, 822  $\text{cm}^{-1}$ 、新增的酯基振动峰(1211  $\text{cm}^{-1}$ );同时化合物 1 的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据中显示该结构中含有四种不同化学环境的碳原子,其峰位分别为 164.7, 163.21, 157.92, 48.86, 其中 48.86 为其特有的甲酯基端碳位移;采用质谱仪获得了该分子质谱数据,得到荷质比( $m/z$ )为 141.0, 110.7

的两个峰,分别为化合物 1 失去  $[\text{H}^+]$  和  $[\text{CH}_3\text{O}^+]$  的离子峰(理论值分别为  $m/z=141.05, 111.05$ )。综合表明通过浓硫酸作为催化剂的简单方法获得了甲酯化产品,收率可达 73%。

化合物 1 经胍解生成化合物 2(3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-碳酰胍),红外谱图中显示的 1534  $\text{cm}^{-1}$  与 1250  $\text{cm}^{-1}$  为碳酰胍特有的酰胺 II 带、酰胺 III 带吸收峰; $^{13}\text{C}$  NMR 数据显示该结构中只含有三种环境的碳元素,原有的 48.86 的甲酯基碳峰消失,同时该三种碳峰位与化合物 1 中对应位置的碳峰位相比化学位移下降,说明共轭效应增加;其质谱负离子谱图中存在荷质比( $m/z$ )为 140.9 的负离子峰(理论值  $m/z=141.06$ ),此为 3-氨基-1*H*-1,2,4-三唑-5-碳酰胍失去一个  $[\text{H}^+]$  的碎片峰。由此可综合证明化合物 2 合成成功,得率为 85%。

利用化合物 2 中的碳酰胍与 MNNG 进行关环反应,可一步生成最终目标化合物 3。从化合物 3 的 IR 谱图可知,该产品结构含有三唑骨架,其吸收峰分别在 1557, 1437, 822  $\text{cm}^{-1}$  处,而 3206、2597  $\text{cm}^{-1}$  处为  $-\text{NH}_2$  的弯曲振动吸收峰,谱图并未显示  $-\text{C}=\text{O}$  的吸收峰,推测是甲酰胍基上的羰基已经与 MNNG 进行了关环脱水反应;同时,在 1318  $\text{cm}^{-1}$  处出现  $\text{NO}_2$  吸收峰,进一步表明 MNNG 与甲酰胍基进行了关环反应生成了 3-硝胺基-1*H*-1,2,4-三唑基。另外,该化合物的  $^{13}\text{C}$  NMR 数据显示其含有四种环境碳元素,与产物 2 相比增加一种,且对应位置的化学位移值下降,证明产物存在大共轭。综合分析该化合物的红外与核磁数据可知该产物中存在着三唑环、氨基和硝基且含有四种化学环境的碳;质谱分析得到该产物荷质比( $m/z$ )为 209.9 离子峰,此为失去一个  $[\text{H}^+]$  的碎片峰(理论值  $m/z=210.06$ ),综合分析所获得最终产物为 3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1*H*-1,2,4-三唑,该步反应产率可达 93%。

### 3.2 3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1*H*-1,2,4-三唑(3)热分析

采用热重-差示扫描量热联用(TG-DSC)分析化合物 3 的热行为,升温速率为 5  $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 。结果见图 3。由图 3 可知其起始分解温度为 160  $^\circ\text{C}$ 。化合物 3 有两个放热峰,峰温分别为 225, 297  $^\circ\text{C}$ 。第一个放热峰峰形较宽,跨度较大,说明化合物在此温度附近分解缓慢、放热量小;第二个放热峰尖而窄,说明该温度下化合物迅速分解、大量放热。同时,化合物 3 只存在一个失重过程,说明化合物经历的两个热分解过程是连续

不间断的,未达熔点即开始分解,整个过程为固相分解过程,质量损失为36.26%。

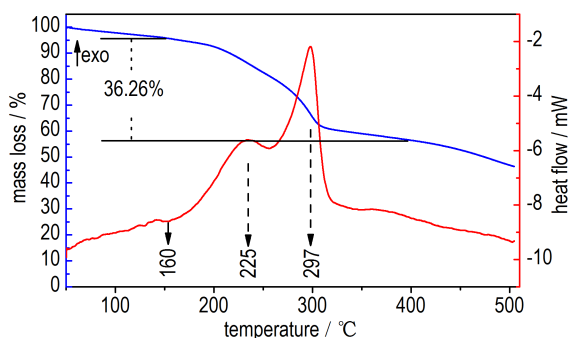


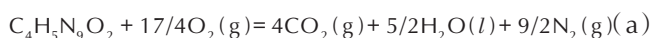
图3 3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑的TG-DSC曲线  
Fig.3 TG-DSC curve of *N*-(5'-amino-1*H*,1'*H*-[3,3'-bi(1,2,4-triazol)]-5-yl) nitramide

### 3.3 爆轰能力与安全性评估

为了测定化合物3的爆轰性能,采用氧弹仪实测恒压反应热转换得到的标准摩尔燃烧焓为 $-1952.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,根据该数值结合EXPLO 5程序预测其爆轰性能。化合物测得的恒压反应热( $\Delta_c U$ )可以基于等式(1)转换成标准摩尔燃烧焓( $\Delta_c H_m^\theta$ ),产物3的完全燃烧反应方程式如式(a)所示。再根据公式(2)即可求得标准摩尔生成焓<sup>[20]</sup>:

$$\Delta_c H_m^\theta = \Delta_c U + \Delta nRT \quad (1)$$

式中, $\Delta n = n_g(\text{产物}) - n_g(\text{反应物})$ , $n_g$ 为产物或反应物气体摩尔总和, $R=8.314 \text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$ , $T=298.15 \text{ K}$ 。



$$\Delta_f H_m^\theta(\text{反应物}) = \sum \Delta_f H_m^\theta(\text{生成物}) - \Delta_c H_m^\theta(\text{反应物}) \quad (2)$$

式中, $\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) = -393.5 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , $\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -285.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$

根据Hess定律计算得标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta = -336.245 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

采用粉末密度仪测定3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三唑的粉末密度。平行试验三次求得平均值为 $1.6137 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ;采用EXPLO 5程序预测其爆压为9.6 GPa,爆速为 $5745.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。

采用BAM落锤撞击感度仪测得该化合物的撞击感度为80 J,利用BAM摩擦感度仪测得该化合物的摩擦感度为360 N,证明该化合物为不敏感含能材料<sup>[18]</sup>。

## 4 结论

(1) 首次以3-氨基-1H-1,2,4-三氮唑-5羧酸为原料成功合成3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1H-1,2,4-三

唑,产物总收率57.7%。

(2) 制备所得3-氨基-3'-硝胺基-5,5'-联-1,2,4-三唑密度为 $1.6137 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、分解温度为 $160 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

(3) 实测得到标准摩尔燃烧焓 $\Delta_c H_m^\theta$ 值为 $-1952.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,标准摩尔生成焓 $\Delta_f H_m^\theta = -336.245 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ;预测其爆压为9.6 GPa、爆速为 $5745.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ;实测其撞击感度80 J,摩擦感度为360 N,属于不敏感含能材料。

### 参考文献:

- [1] Dippold A A, Klapötke T M. Nitrogen-rich bis-1,2,4-triazoles-a comparative study of structural and energetic properties[J]. *Chemistry a European Journal*, 2012, 18(52): 16742-16753.
- [2] Karaghiosoff K, Klapötke T M, Mayer P, et al. Salts of methylated 5-aminotetrazoles with energetic anions [J]. *Inorganic Chemistry*, 2008, 47(3): 1007-1019.
- [3] 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.
- [4] 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.
- [5] Stierstorfer J, Klapötke T M, Hammerl A, et al. 5-Azido-1H-tetrazole improved synthesis, crystal structure and sensitivity data [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2008, 634(6-7): 1051-1057.
- [6] 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.
- [7] Dippold A A, Klapötke T M, Winter N. Insensitive nitrogen-rich energetic compounds based on the 5,5'-dinitro-3,3'-bi-1,2,4-triazol-2-ide anion [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012(21): 3474-3484.
- [8] Yin P, Parrish D A, Shreeve J M. Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: ternary hydrogen-bond induced high energy density materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(14): 4778-4786.
- [9] He C, Shreeve J M. Energetic materials with promising properties: synthesis and characterization of 4,4'-bis(5-nitro-1,2,3-2H-triazole) derivatives [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 127(21): 6358-6362.
- [10] Radhakrishnan S, Talawar M B, Venugopalan S, et al. Synthesis, characterization and thermolysis studies on 3,7-dinitro-1,3,5,7-tetraazabicyclo[3,3,1]nonane (DPT): a key precursor in the synthesis of most powerful benchmark energetic materials (RDX/HMX) of today [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 152(3): 1317-1324.
- [11] Wei H, He C, Zhang J, et al. Combination of 1,2,4-oxadiazole and 1,2,5-oxadiazole moieties for the generation of high-performance energetic materials [J]. *Angew Chem Int Ed Engl*, 2015, 54(32): 9367-9371.
- [12] Kaushik R, Kushwaha K, Chand M, et al. Design and synthesis of 2,5-disubstituted-1,3,4-oxadiazole hybrids bearing pyridine and 1,2,3-triazole pharmacophores [J]. *Journal of Hetero-*

- cyclic Chemistry*, 2017, 54(2): 1042–1047.
- [13] Metelkina E L, Novikova T A, Berdonosova S N, et al. 2-nitroguanidine derivatives: IX. reaction of 1-amino-2-nitroguanidine with oxalic acid as a method of synthesis of 3(5)-Nitroamino-1,2,4-triazole-5(3)-carboxylic acid and 5,5'-bi(3-nitroamino-1,2,4-triazole) salts[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2005, 41(3): 440–443.
- [14] Dippold A A, Klapötke T M. A study of dinitro-bis-1,2,4-triazole-1,1'-diol and derivatives: design of high-performance insensitive energetic materials by the introduction of n-oxides [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2013, 135(26): 9931–9938.
- [15] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): a novel high-nitrogen energetic material [J]. *Angewandte Chemie*, 2000, 39(10): 1791–1793.
- [16] Wang R, Xu H, Guo Y, et al. Bis[3-(5-nitroimino-1,2,4-triazolate)]-based energetic salts: synthesis and promising properties of a new family of high-density insensitive materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2010, 132(34): 11904–11905.
- [17] Dippold A A, Klapötke T M, Oswald M. Asymmetrically substituted 5,5'-bistriazoles-nitrogen-rich materials with various energetic functionalities [J]. *Dalton Trans*, 2013, 42(31): 11136–11145.
- [18] Zhang J, Su H, Guo S, et al. Fine-tuning the energetic properties of complexes through ligand modification [J]. *Crystal Growth & Design*, 2018, 18(4): 2217–2224.
- [19] 武碧栋. 叠氮和重氮类新型高氮含能配合物的制备、表征及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2014.  
WU Bi-dong. Studies on synthesis, characterization and properties of the novel azide and diazo energetic compounds [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2014
- [20] Chen D, Jing D, Zhang Q, et al. Study of six green insensitive high energetic coordination polymers based on alkali/alkali-earth metals and 4,5-bis(tetrazol-5-yl)-2H-1,2,3-triazole [J]. *Chemistry an Asian Journal*, 2017, 12(24): 3141–3149.

## Synthesis and Characterization of 3-Amino-3'-nitroamino-5,5'-bis-1H-1,2,4-triazole

WANG Ting-wei<sup>1,2</sup>, LI Yan<sup>1</sup>, CHEN Dong<sup>2</sup>, ZHANG Qi<sup>2</sup>, ZHU Shun-guan<sup>1</sup>

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** Asymmetric triazole nitrogen-rich energetic compound 3-amino-3'-nitroamino-5,5'-bis-1H-1,2,4-triazole (**3**) was synthesized using 3-amino-1H-1,2,4-triazole-5-carboxylic acid as raw material for the first time, and the product structure was characterized by IR, NMR and MS. Its thermal stability and decomposition process were studied by differential scanning calorimeter (DSC) combined with thermogravimetric analysis (TG). The results show that the decomposition temperature of compound **3** is as high as 160 °C. The standard molar enthalpy of combustion ( $\Delta_c H_m^\theta$ ) measured by an oxygen bomb calorimeter is  $-1952.25 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The standard molar enthalpy of formation ( $\Delta_f H_m^\theta$ ) calculated and obtained according to Hess's law is  $-336.245 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ . The powder density measured by powder densitometer is  $1.6137 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ . The detonation pressure and detonation velocity predicted by EXPLO 5 program are 9.6 GPa and  $5745.5 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ , respectively. The impact and friction sensitivities of this compound are 80 J and 360 N, respectively, which shows that this compound is a new type of insensitive energetic material.

**Key words:** energetic ligand; triazole; preparation; characterization

**CLC number:** TJ55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2018300

(责编:张 琪)