

文章编号: 1006-9941(2009)04-0486-05

## 1, 5-二氨基四唑及其系列化合物研究进展

齐书元, 张同来, 杨 利, 张建国, 臧 艳, 崔 燕  
(北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081)

**摘要:**介绍了 1, 5-二氨基四唑(DAT)的制备方法, 重点讨论分析了以二氨基胍盐酸盐为原料制备 DAT 的优化工艺条件。DAT 易与强酸反应形成胺盐、易与高氯酸金属盐形成六个 DAT 分子直接参与配位的含能配合物, 这些化合物具有一定的机械感度和良好的爆炸性能, 在含能材料领域具有潜在的应用前景。

**关键词:**物理化学; 1, 5-二氨基四唑(DAT); 制备; 配合物; 进展

中图分类号: O61

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.027

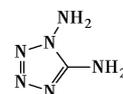
### 1 引 言

目前, 含能材料的研究已进入高能量密度材料(HEDM, high energy density materials)的新阶段<sup>[1]</sup>。由于多氮唑类杂环化合物含氮量高, 分子中含有大量的 N—N、N—C 键等高能量的化学键, 具有生成热高、密度高、较容易达到零氧平衡等优点, 分解产物污染程度低。因此, 这类化合物成为当前高能量密度含能材料的研究热点之一<sup>[2-10]</sup>。多氮唑类杂环分子中成环氮原子上具有孤对电子, 易与金属离子形成配位键, 是一类配位能力较强的多齿含能配体<sup>[11]</sup>。近些年来, 对四唑衍生物为配体的含能配合物研究报道很多, 以 5-氰基-四唑、5-硝基-四唑和 5-氨基-四唑(ATZ)为配体制备出了多种含能配合物<sup>[12-18]</sup>, 并且这些四唑化合物都是以阴离子的形式与中心离子配位形成配合物。当这些唑类化合物以中性分子作配体时, 强氧化性的外阴离子数目可以增加, 从而使配合物分子内的氧平衡更接近于零氧平衡, 提高了含能配合物的感度和爆炸性能。自 1892 年 Thiele 合成 ATZ 以来, 将其用作安全气囊产气剂和固体推进剂组分的研究报道越来越多<sup>[19-21]</sup>。与 ATZ 相比, DAT 的氮含量更高, 同时又具有很高的正生成焓和很好的热稳定性<sup>[22-25]</sup>, 并且 DAT 可作为中性分子配体与中心离子形成配合物, 是一种配位能力很强的含能配合物中性配体。但是, 对于 DAT 的研究报道较少, 主要原因是 DAT 的制备比较困难。研究 DAT 及其盐类、配合物的制备工艺、感

度和爆炸性能, 对于发展高能量密度材料具有一定的理论意义和参考价值。

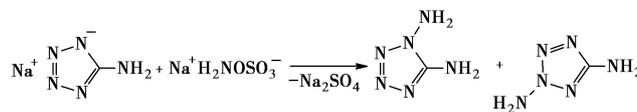
### 2 DAT 的制备

DAT 为白色晶体, 易溶于热水和乙醇水溶液, 微溶于冷水和无水乙醇, 难溶于四氢呋喃、乙酸、二氯甲烷和醚类有机溶剂, 熔点为 186 ~ 187 °C<sup>[26]</sup>。其分子结构见 Scheme 1。



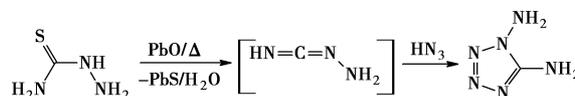
Scheme 1

1933 年, Stolle 等人<sup>[27]</sup>合成出 DAT。1969 年, Raap<sup>[28]</sup>等以 5-氨基四唑的钠盐为母体, 与羟胺硫酸盐反应得到了 DAT, 反应式见 Scheme 2。但是, 反应同时产生大量难以分离的副产物 2, 5-二氨基四唑, 而 DAT 的得率只有 8.5%。



Scheme 2

1984 年, Gaponik 等人<sup>[26]</sup>以氨基硫脲、氧化铅和叠氮化钠为原料, 在以 CO<sub>2</sub> 气氛、乙醇为溶剂的条件下反应, 氨基硫脲转化成碳二亚胺、再与反应过程中产生的 HN<sub>3</sub> 关环生成 DAT, 得率达到了 59%, 反应式见 Scheme 3。



Scheme 3

收稿日期: 2008-09-02; 修回日期: 2009-04-22

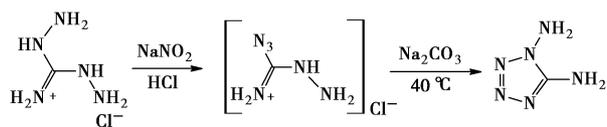
基金项目: 国家自然科学基金委 - 中国工程物理研究院联合基金(10776002)资助项目

作者简介: 齐书元(1984 -), 男, 在读博士研究生。

通讯联系人: 张同来, e-mail: ztlbit@bit.edu.cn

Pavel 等人<sup>[29]</sup>对 Gaponik 等人早期报道的方法进行了改进,以叠氮三甲基硅烷为叠氮化试剂,反应过程为:氨基硫脲(18 g, 0.2 mol)和叠氮三甲基硅烷(29.1 mL, 0.2 mol)的溶液与 320 mL 的二甲基甲酰胺液和 PbO(89.2 g, 0.4 mol)在 95~100 °C 下搅拌反应 4 h。然后过滤热溶液,并用真空蒸发浓缩,将所得到的残留物溶于 50 mL 热水中,再热溶液过滤,缓慢冷却滤液,得到 DAT 晶体。这种方法可以使 DAT 的产率由 59% 提高到 79%。但是,用这种方法合成 DAT 的过程中会产生剧毒、易爆炸的  $\text{HN}_3$  气体,这是其工业化应用需慎重解决的难题。

2005 年, Juan 等人<sup>[30]</sup>提出了一种合成 DAT 的新方法,以二氨基胍盐酸盐为原料,与亚硝酸钠、浓盐酸在低温条件下重氮化制备 DAT,用固体碳酸钠调节反应液的 pH 值,产物用热乙醇提取,重结晶获得 DAT 产品,得率可达到 58%,反应式见 Scheme 4。



Scheme 4

臧艳等人<sup>[31]</sup>进一步研究和优化了以二氨基胍盐酸盐为原料制备 DAT 的方法和工艺,对制备 DAT 过程中影响其产率的温度、反应时间、pH 值、反应物浓度等因素进行了优化。所得结果表明:保持  $\text{NaNO}_2$  与  $\text{CH}_7\text{N}_5 \cdot \text{HCl}$  的摩尔数比为 1:1、重氮化反应温度为 0 °C 不变的条件下,重点控制成环反应温度和时间,可使 DAT 在反应液中的产率达到 93.5%。

综上所述,以二氨基胍盐酸盐为原料制备 DAT,通过控制反应条件,可以获得较高的产率,并且合成过程中不会产生大量的有毒危险气体,这种方法具有工业应用价值。

### 3 DAT 盐类化合物

DAT 分子中每个 N 原子上都有一对孤对电子,分子中的每一个 N 原子都有可能成为配位原子,是一种以 N 原子为配位原子的多齿配体。Vadim 等人<sup>[32]</sup>合成了 DAT 的苦味酸盐(DATP),对 DATP 的结构进行了分析,探讨了 DAT 成盐的机理。研究表明:在反应过程中 DAT 的 4 位氮原子易被质子化形成  $\text{DATH}^+$ ,进而与阴离子结合形成盐类化合物。

Juan 等人<sup>[30]</sup>在改进 DAT 合成方法的基础上,制备了一系列含能四唑盐:1,5-二氨基四唑硝酸盐、

1,5-二氨基四唑高氯酸盐、1,5-二氨基-4-甲基四唑硝酸盐、1,5-二氨基-4-甲基四唑二硝酸铵盐和 1,5-二氨基-4-甲基四唑叠氮盐。这五种四唑类化合物的热稳定性好,撞击感度都比较低,但 1,5-二氨基四唑高氯酸盐和 1,5-二氨基-4-甲基四唑二硝酸铵盐的摩擦感度非常高,具体感度数据见表 1。1,5-二氨基-4-甲基四唑硝酸盐、1,5-二氨基-4-甲基四唑二硝酸铵盐和 1,5-二氨基-4-甲基四唑叠氮盐这三种物质具有较大的燃烧热,分别为  $-1.03 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 、 $-8.97 \times 10^3 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$  和  $-1.5 \times 10^4 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$ 。根据经验公式计算得到这五种物质的爆压和爆速见表 2,爆压值介于 TNT(20.6 GPa)和 RDX(34.4 GPa)<sup>[33]</sup>之间,爆速值介于硝化甘油( $7610 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )和 RDX( $8750 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ )<sup>[34]</sup>之间。

表 1 DAT 盐类化合物的感度性能<sup>[30]</sup>

Table 1 The impact and friction sensitivities of DAT salts

compound	impact sensitivity <sup>1)</sup>	friction sensitivity <sup>2)</sup>
1,5-diamino-1H-tetrazolium nitrate	9 J	192 N
1,5-diamino-1H-tetrazolium perchlorate	7 J	60 N
1,5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium nitrate	>40 J	120 N
1,5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium dinitramide	7 J	24 N
1,5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium azide	15 J	192 N

Note: 1) Insensitive > 40 J, less sensitive  $\geq 35 \text{ J}$  and < 40 J, sensitive  $\geq 4 \text{ J}$  and < 35 J, very sensitive  $\leq 3 \text{ J}$ . 2) Insensitive > 360 N, less sensitive = 360 N, sensitive < 360 N and > 80 N, very sensitive < 80 N, extreme sensitive < 10 N.

表 2 DAT 盐类化合物的爆压和爆速计算值<sup>[30]</sup>

Table 2 The detonation pressures and velocities of DAT salts calculated by empirical equations

compound	detonation pressure /GPa	detonation velocity / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
1,5-diamino-1H-tetrazolium nitrate	33.3	8774
1,5-diamino-1H-tetrazolium perchlorate	32.2	8383
1,5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium nitrate	23.4	7682
1,5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium dinitramide	33.6	8827
1,5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium azide	20.8	7405

Gerd 等人<sup>[35]</sup>随后研究了 1,5-二氨基-4-甲基四唑硝酸盐、1,5-二氨基-4-甲基四唑二硝酸铵盐和 1,5-二氨基-4-甲基四唑叠氮盐的热分解过程,其 DSC 和 TG 测试结果见表 3。结果表明,这三种盐在 50~400 °C 的温度范围质量损失率都在 90% 左右,分解产物主要为气体。

臧艳等人<sup>[31]</sup>研制了三硝基均苯三酚(TNPG)、三硝基苯酚(PA),并分别与 DAT 形成的硝基酚类盐,即(DAT)(TNPG)和(DAT)(PA)。这两种物质都是由

DAT 的 4 位氮原子被质子化形成的 DAT 一价阳离子与去质子化的酚羟基形成的盐。这两种分子结构中均存在大量氢键,物质结构较为稳定。(DAT)(PA)和(DAT)(TNPG)对摩擦和撞击均不敏感,在实验条件下均不发生火灾。但是,这两种化合物都有一定的火焰感度,用标准黑药柱点燃的 50% 发火高度分别为 17.73 cm 和 19.56 cm。(DAT)(PA)和(DAT)(TNPG)热分析结果表明,这两种四唑盐类化合物在加热条件下易分解,并产生大量气体和释放大量热量,其 DSC 和 TG 测试结果见表 4。

表 3 DAT 盐类化合物的热分解数据<sup>[35]</sup>

Table 3 The thermal decomposition data of DAT salts

compound	$T_m^{1)}$ /°C	$T_d^{2)}$ /°C	$T_{int}^{3)}$ /°C	mass loss <sup>4)</sup>
1, 5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium nitrate	121	181	185 ~ 250	33% (150 ~ 195 °C) 58% (195 ~ 275 °C)
1, 5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium dinitramide	85	184	150 ~ 230	90% (150 ~ 250 °C)
1, 5-diamino-4-methyl-1H-tetrazolium azide	133	137	137 ~ 310	34% (105 ~ 160 °C) 36% (160 ~ 185 °C) 19% (185 ~ 310 °C)

Note: 1) Melting point from DSC experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  
2) Decomposition temperature from DSC experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  
3) Range of exothermal decomposition on DSC, 4) From TG experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

表 4 (DAT)(TNPG)和(DAT)(PA)的热分解数据<sup>[31]</sup>

Table 4 The thermal decomposition data of (DAT)(TNPG) and (DAT)(PA)

compound	$T_m^{1)}$ /°C	$T_d^{2)}$ /°C	$T_{int}^{3)}$ /°C	mass loss <sup>4)</sup>
(DAT)(TNPG)	-	201.4	178.5 ~ 227.5	63.8% (160.8 ~ 228.1 °C) 36.2% (228.1 ~ 584.6 °C)
(DAT)(PA)	174.3	193.4	176.5 ~ 240.2	85.6% (161.2 ~ 255.8 °C) 14.4% (255.8 ~ 600.0 °C)

Note: 1) Melting point from DSC experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  
2) Decomposition temperature from DSC experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),  
3) Range of exothermal decomposition on DSC, 4) From TG experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

DAT 环上的 4 位氮原子在酸性条件下容易被质子化,其盐类化合物制备过程比较简单。此外,DAT 盐类化合物大都具有一定的感度,在受热条件下分解产生大量的气体和热量。因此,这一类化合物在含能材料领域中具有潜在的应用价值,可选择部分产气量大、感度适中的物质作为产气剂使用。

## 4 DAT 配合物

配合物是由金属离子、配体和外界离子结合形成的一类复杂化合物,以含能基团为配体形成的具有一定爆炸性能的配合物称为含能配合物。目前,以 DAT 为配体的配合物大多具有强烈的爆炸性能,引起了业内广泛关注。

Smirnov 等人<sup>[36]</sup>用 DAT 作为中性配体,制备出了高氯酸·(1,5-二氨基四唑)·五氨合钴(III)(CDAT)。该化合物比高氯酸·(5-氨基四唑)·五氨合钴(III)(CAT)多一个高氯酸根离子,使得 CDAT 的撞击感度与季戊四醇四硝酸酯(PETN)接近,而其起爆能力优于雷汞,有望作为起爆药使用。

臧艳等人<sup>[31]</sup>制备出了  $\text{Mn}_2(\text{DAT})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4$  和  $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$  两种新型配合物。 $\text{Mn}_2(\text{DAT})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4$  以  $\text{Mn}^{2+}$  为中心离子配位,中心离子为畸变的六配位八面体构型,整个分子是中心对称的结构,对称中心为 Mn 与桥连 Cl 形成的平面中心。配位中心离子结合的配位水较多,与电负性较大的氯原子间形成较多的氢键,其结构比较稳定。 $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$  中以中心离子  $\text{Cd}^{2+}$  与同时六个 DAT 分子配位,形成畸变的六配位八面体构型,DAT 与  $\text{Cd}^{2+}$  形成的配阳离子,与外界硝酸根结合成盐,形成稳定的  $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$  分子结构。研究表明,这两种物质对撞击、摩擦刺激不敏感,而在高温下都有较剧烈的放热分解过程。 $\text{Mn}_2(\text{DAT})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4$  的热分解过程较复杂,其分解过程有两个尖锐的放热峰,峰顶温度分别为 279.7 °C 和 444.5 °C。 $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$  的 DSC 曲线放热分解过程在吸热熔化后即开始,峰顶温度为 242.4 °C,放热分解过程结束于 266.0 °C。

崔燕等人<sup>[37]</sup>研究发现,DAT 分子极易与高氯酸盐形成六配位的含能配合物,如  $[\text{Mn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Co}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ 、 $[\text{Zn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$  和  $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$  等,这些高氯酸 DAT 配合物的晶体结构都非常相似,都属于三方晶系,中心离子都是与 6 个 DAT 配体分子唑环的 N 原子而非氨基氮原子配位,形成略微畸变的八面体结构。高氯酸根的 4 个氧原子与来自 4 个不同分子单元的 DAT 分子的氨基形成分子间氢键,从而将不同的分子单元结合在一起形成网状晶体结构。这些配合物都不含配位水和结晶水,都具有很高的机械感度、较弱的火焰感度,具有作为起爆药使用的可能性。这些配合物受热易分解,放热剧烈,其 DSC 和 TG 测试结果见表 5。

目前,对以 DAT 为配体的配合物研究还比较少,从已报道的文献来看, DAT 的配位能力较强,数个 DAT 分子能同时与中心金属离子以配位键的形式形成配合物,这种形式的配位结构能显著提高含能配合物的密度和能量,使该类配合物对外界机械刺激的响应比较高。

表 5  $[X(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$  的热分解数据 ( $X = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ )<sup>[29]</sup>

Table 5 The thermal decomposition data of  $[X(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$  ( $X = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Zn}, \text{Cd}$ )

compound	$T_m$ <sup>1)</sup> /°C	$T_d$ <sup>2)</sup> /°C	$T_{\text{int}}$ <sup>3)</sup> /°C	mass loss <sup>4)</sup>
$[\text{Mn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$	-	242.8	200.4 ~ 279.9	65.6% (178.7 ~ 280.7 °C)
		337.6	279.9 ~ 388.8	21.4% (281.2 ~ 376.7 °C)
$[\text{Co}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$	-	229.9	213.8 ~ 250.9	58.8% (215.9 ~ 222.1 °C)
		307.6	250.9 ~ 347.2	26.8% (226.5 ~ 258.9 °C)
$[\text{Zn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$	181.9	239.8	185.6 ~ 305.9	56.0% (171.5 ~ 266.4 °C)
		376.5	305.9 ~ 442.3	26.4% (268.1 ~ 344.2 °C)
			442.3 ~ 600.0	10.8% (348.3 ~ 451.2 °C)
$[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$	-	249.3	230.0 ~ 281.8	71.7% (229.0 ~ 282.3 °C)

Note: 1) Melting point from DSC experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),

2) Decomposition temperature from DSC experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ),

3) Range of exothermal decomposition on DSC, 4) From TGA experiment ( $\beta = 10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ ).

## 5 结果与展望

以二氨基胍硝酸盐为原料制备 DAT 的方法经过改进可以达到比较高的产率,是比较适宜的制备方法。DAT 含能配合物的研究目前仍然不多,在解决了 DAT 的制备问题之后,可以采用不同中心金属离子和外阴离子来制备该类配合物,进行系统研究。从目前的已报道的文献来看, DAT 盐类和配合物具有良好的爆炸性能,在高能量密度含能材料研究中将会有很大的发展潜力。

### 参考文献:

- [1] 周世光, 吴文健. 高能量密度材料[J]. 化工时刊, 1997, 11(12): 3-6.  
ZHOU Shi-guang, WU Wen-jian. High energy density materials[J]. *Chinese Industry Times*, 1997, 11(12): 3-6.
- [2] 孙政, 曾小庆, 王炜罡, 等. 几种多氮杂环高能化合物的光电子能谱与紫外吸收光谱[J]. 化学学报, 2006, 64(3): 218-222.  
SUN Zheng, ZENG Xiao-qing, WANG Wei-gang, et al. Photoelectron spectroscopy and UV absorption spectroscopy studies on some nitrogen catenation compounds[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2006, 64(3): 218-222.
- [3] 李加荣, 陈博仁, 欧育湘. 1, 2, 4-三唑酮-3 衍生物的制备[J]. 含能材料, 1998, 6(3): 107-111.  
LI Jia-rong, CHEN Bo-ren, OU Yu-xiang. Synthesis of 1, 2, 4-triazole-3-one derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1998, 6(3): 107-111.

*Cailiao*), 1998, 6(3): 107-111.

- [4] 李加荣. 3-硝基-1, 2, 4-三唑酮-5 盐的研究概述[J]. 含能材料, 1999, 7(1): 11-15.  
LI Jia-rong. A review on 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one salts[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(1): 11-15.
- [5] 张同来, 张建国, 张志刚, 等.  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4 \cdot n$  的制备和分子结构[J]. 化学学报, 2000, 58(5): 533-537.  
ZHANG Tong-lai, ZHANG Jian-guo, ZHANG Zhi-gang, et al. Preparation and molecular structure of  $[\text{Ag}(\text{ATO})_2]\text{ClO}_4 \cdot n$  [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58(5): 533-537.
- [6] 张建国, 张同来.  $[\text{Mn}(\text{ATO})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$  的制备、结构表征和热分解机理研究[J]. 化学学报, 2000, 58(12): 1563-1566.  
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai. Preparation, structural characterization and thermal decomposition mechanism of  $[\text{Mn}(\text{ATO})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$  [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2000, 58(12): 1563-1566.
- [7] 李战雄, 唐松青. 3-硝基-1, 2, 4-三唑-5-酮铅盐合成[J]. 含能材料, 2004, 12(2): 122-123.  
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing. Scale-up of lead salt of 3-nitro-1, 2, 4-triazole-5-one [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(2): 122-123.
- [8] 张佳利, 庞思平, 李玉川, 等. 1-(对二甲氨基苯基)五唑的合成研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 355-357.  
ZHANG Jia-li, PANG Si-ping, LI Yu-chuan, et al. Synthesis of 1-(p-dimethylaminophenyl) pentazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 355-357.
- [9] 施宏刚, 李生华, 李玉川, 等. 1-氨基-1, 2, 3-三唑的合成[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 676-678.  
SHI Hong-gang, LI Sheng-hua, LI Yu-chuan, et al. Synthesis of 1-amino-1, 2, 3-triazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 676-678.
- [10] LI Sheng-hua, SHI Hong-gang, SUN Cheng-hui, et al. Synthesis and crystal structure of 2, 2', 5, 5'-tetrachloro-1, 1'-azo-1, 3, 4-triazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(1): 7-10.
- [11] 张建国, 张同来, 张志刚, 等. 唑类杂环化合物及其配合物的研究概述[J]. 含能材料, 2001, 9(2): 90-93.  
ZHANG Jian-guo, ZHANG Tong-lai, ZHANG Zhi-gang, et al. A review on azotic heterocyclic compounds and their coordination compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2001, 9(2): 90-93.
- [12] Blachowski T J, Burchett J. U. S. Navy characterization of two new energetic materials, CP and BNCP [C] // 38th AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2002-3553: 1-9.
- [13] Talawar M B, Agrawal A P, Asthana S N. Energetic co-ordination compounds: Synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N<sup>2</sup>) tetraammine cobalt (III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues [J]. *J Hazard Mater*, 2005, A120: 25-35.
- [14] Zhilin A Y, Ilyushin M A, Tselinskii I V, et al. Synthesis of a high-en-

- ergy capacity compound, tetramminecis-bis (nitro-2H-tetrazolato-N<sup>2</sup>) cobalt(III) perchlorate[J]. *Russ J Appl Chem*, 2001, 74: 99 – 102.
- [15] Huynh M H V, Coburn M D, Meyer T J, et al. Green primary explosives; 5-Nitrotetrazolato-N<sup>2</sup>-ferrate hierarchies [J]. *Proc Natl Acad Sci*, 2006, 103: 10322 – 10327.
- [16] Ilushin M A, Smirnov A V, Kotomin A A, et al. Estimation of density and detonation velocity of tetrazole Co(III) complexes [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1994, 2: 16 – 20.
- [17] Jiao B J, Chen S P, Zhao F Q, et al. A new high-nitrogen compound [Mn(ATZ)(H<sub>2</sub>O)<sub>4</sub>] · 2H<sub>2</sub>O: Synthesis and characterization [J]. *J Hazard Mater*, 2007, 142: 550 – 554.
- [18] Brubaker C H. Metal tetrazole complexes; Bis-(5-aminotetrazolato)-copper(II) [J]. *J Am Chem Soc*, 1960, 82: 82 – 87.
- [19] Donald R P, Woodinville W. Azide-free gas generates composition with easily filterable combustion products: USP 5035757 [P], 1991.
- [20] Ramaswamy C P, Grzelczyk C. Gas generating composition; USP 5661261 [P], 1997.
- [21] Brill T B, Ramanathan H. Thermal decomposition of energetic materials 76; Chemical pathways that control the burning rates of 5-aminotetrazole and its hydrohalide salts [J]. *Combustion and Flame*, 2000, 122: 165 – 171.
- [22] Levchik S V, Ivashkevich O A, Balabanovich A I, et al. Thermal decomposition of aminotetrazoles Part 1. 5-Aminotetrazole [J]. *Thermochimica Acta*, 1992, 207: 115 – 130.
- [23] Levchik S V, Balabanovich A I, Ivashkevich O A, et al. The thermal decomposition of aminotetrazoles. Part 2. 1-Methyl-5-aminotetrazole and 1, 5-diaminotetrazole [J]. *Thermochimica Acta*, 1993, 225: 53 – 65.
- [24] Levchik S V, Balabanovich A I, Ivashkevich O A, et al. Thermal decomposition of tetrazole-containing polymers. V. Poly-1-vinyl-5-aminotetrazole [J]. *Polymer Degradation and Stability*, 1995, 47: 333 – 338.
- [25] Lesnikovich A I, Ivashkevich O A, Levchik S V, et al. Thermal decomposition of aminotetrazoles [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 338: 233 – 251.
- [26] Gaponik P N, Karavai V P. Synthesis and properties of 1, 5-diaminotetrazole [J]. *Khim Geterotsikl Soedin*, 1984, 12: 1683 – 1686.
- [27] Stolle R, Netz H, Kramer O, et al. Derivatives of 1-aminotetrazoles [J]. *J Prakt Chem*, 1933, 138: 1 – 17.
- [28] Raap R. Amination of tetrazoles with hydroxylamine-o-sulfonic acid; 1- and 2-Aminotetrazoles [J]. *Can J Chem*, 1969, 47(19): 3677 – 3681.
- [29] Pavel N Gaponik, Sergei V Voitekovich, Alexander S Lyakhov. Crystal structure and physical properties of the new 2D polymeric compound bis(1,5-diaminotetrazole) dichlorocopper(II) [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2005, 358: 2549 – 2557.
- [30] Juan C G, Gerhard H, Konstantin K, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole: A new family of energetic heterocyclic-based salts [J]. *Inorg Chem*, 2005, 44: 4237 – 4253.
- [31] 臧艳. 1,5-二氨基四唑及其含能化合物研究(I) [D]. 北京: 北京理工大学, 2008.
- [32] Vadim E M, Alexander S L, Pavel N G, et al. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazolium picrate; X-ray molecular and crystal structures and ab initio MO calculations [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2003, 649: 309 – 314.
- [33] Mader C L. Detonation properties of condensed explosives computed using the becker-kistiakowsky-wilson equation of state, Los Alamos Scientific Laboratory, 1963. Rept. LA-2900.
- [34] Kohler J, Mayer R. Explosivstoffe, 7 Aufl., Wiley-VCH, Weinheim, 1991.
- [35] Gerd F, Gerhard H, Thomas M K, et al. A study on the thermal decomposition behavior of derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole (DAT): A new family of energetic heterocyclic-based salts [J]. *Thermochimica Acta*, 2005, 437: 168 – 178.
- [36] Smirnov A V, Ilyushin M A, Tselinskii I V. Synthesis of cobalt(III) ammine complexes as explosives for safe priming charges [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2001, 77(1): 99 – 102.
- [37] 崔燕. 1,5-二氨基四唑和3-叠氮-1,2,4-三唑含能配合物研究 [D]. 北京: 北京理工大学, 2008.

## Progress in 1, 5-Diamino-1H-tetrazole and Its Derivatives

QI Shu-yuan, ZHANG Tong-lai, YANG Li, ZHANG Jian-guo, ZANG Yan, CUI Yan

(State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

**Abstract:** The progress in the salts and complexes of 1, 5-diamino-1H-tetrazole (DAT) were described and reviewed. The optimized synthesis processes were emphasized with the precursor of diaminoguanidine chloride as raw materials. The DAT can easily forms salt resulting from reacting with strong acid, and easily forms six energetic complexes resulting from coordinating in six DAT molecules with perchlorate. All of these DAT compounds are sensitive to mechanic stimulus, and possess good explosive properties. Therefore, DAT compounds have potential applications in the high energy density materials.

**Key words:** physical chemistry; 1, 5-diamino-1H-tetrazole (DAT); preparation; complex; progress