

文章编号: 1006-9941(2014)06-0736-05

三硝基乙基四嗪化合物的合成与表征

管鸣宇, 杨红伟, 吕春绪, 程广斌

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以 3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)为前驱体,经亲核取代得到 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪(DAT),再氧化偶联合成 3,3'-偶氮-双(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAAT),DAAT 与 2,2,2-三硝基乙醇反应得到 3,3'-偶氮双(6-(N-2,2,2-三硝基乙基)氨基-1,2,4,5-四嗪)(BATAT)。采用核磁、质谱等分析手段对其进行表征,用 Monte-carlo 方法计算得到 BATAT 的密度为 $1.827 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,用 Kamlet-Jacobs 方程估算得到 BATAT 爆速和爆压分别为 $8.76 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 34.11 GPa 。

关键词: 有机化学; 四嗪; 亲核反应; 3,3'-偶氮双(6-(2,2,2-三硝基乙基)-1,2,4,5-四嗪)(BATAT)

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.004

1 引言

近几年,高氮含能化合物已成为一类具有潜在应用价值的新型含能材料。高氮含能化合物分子结构中的高氮与低碳氢含量使其更容易达到氧平衡;其燃烧产物主要为环境友好的 N_2 和 H_2O ;而且大多数高氮含能化合物的静电感度、撞击感度、摩擦感度都比较低。高氮含能化合物自身的优越性能,使其在低特征信号推进剂、无烟烟火剂、新型高能钝感炸药和气体发生剂等领域具有良好的应用前景^[1]。

四嗪类化合物是近年来国内外研究较多的一类新型高氮含能材料,其中 1,2,4,5-四嗪类化合物即均四嗪类化合物(S-tetrazines),是四嗪类化合物的主要研究方向^[2-3]。由于四嗪环碳上电子云密度较低,容易发生亲核取代反应,所以目前四嗪类高氮含能化合物主要通过四嗪环上的亲核取代反应制备。与传统含能材料相比,四嗪类含能材料密度小、含氧量低,为了提高四嗪化合物的氧含量,传统方法是对其进行氧化,合成四嗪的配位氧化物,如 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物(LAX112)^[4-5]和 3,3'-偶氮(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)配位氧化物(DAATO_n)^[6-8]等。但这些

配位氧化物存在静电敏感,含氧量偏小等问题。2010年,Thomas M Klapötke^[9]首次报道合成了 3,6-二(2,2,2-三硝基乙基)-1,2,4,5-四嗪(BTAT)^[10],在 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪中引入三硝基乙基,增大了氧平衡,同时也显著提高了其爆轰性能。其理论爆速和爆压与 HMX 和 RDX 相当,而感度小于奥克托今(HMX)和黑索今(RDX),说明该化合物具有良好的应用前景。3,3'-偶氮(6-氨基-1,2,4,5-四嗪)(DAAT)也是一种常见的四嗪含能化合物,其与三硝基乙醇反应生成三硝基乙基类含能化合物还未见报道。本研究以 DAAT 为底物,与 2,2,2-三硝基乙醇反应,合成了 3,3'-偶氮双(6-(2,2,2-三硝基乙基)-1,2,4,5-四嗪)(BATAT),并理论计算了其爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

原料和试剂: 3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT),2,2,2-三硝基乙醇,自制; N-甲基吡咯烷酮、异丙醇、高锰酸钾、乙腈、乙醇、硝基甲烷、无水三氯化铁、二氯甲烷均为分析纯; 氮气,工业用品; 浓盐酸(AR,36%~37%)、氨水(AR,25%~28%)。

主要仪器: Bruker Avance III 500M 数字化核磁共振仪; TSQ Quantum 质谱仪; Bruker Tensor27 傅里叶红外变换光谱仪。

2.2 合成路线

以 BT 为原料,首先与氮气反应合成中间体 3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪(DAT),再氧化偶联合成

收稿日期: 2013-09-09; 修回日期: 2014-04-10

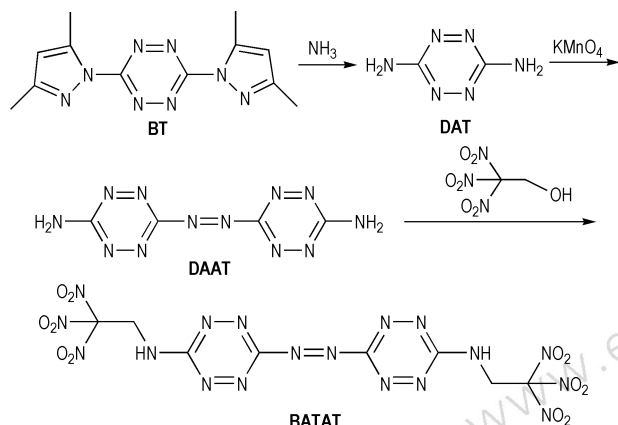
基金项目: 国家自然科学基金项目(21376121)

作者简介: 管鸣宇(1989-),男,主要从事含能材料的研究。

e-mail: guanhdh@gmail.com

通信联系人: 程广斌(1967-),男,教授,主要从事含能材料及火炸药的研究。e-mail: gcheng@mail.njust.edu.cn

DAAT,然后在乙腈中,以三氯化铁为催化剂与2,2,2-三硝基乙醇反应生成BATAT。



Scheme 1 Synthesis route of BATAT

2.3 实验步骤

2.3.1 DAT的合成

在100 mL三口烧瓶中加入13.50 g (0.05 mol) BT和50 mL *N*-甲基吡咯烷酮,通入氨气直至反应体系为澄清液体状态。然后将反应液转移到高压釜中,搅拌下通入氨气,高压釜压力为0.5 MPa,然后升温到90℃,高压釜压力升为3.0 MPa,反应6 h,冷却至室温,加入100 mL异丙醇稀释,静置过夜使产物完全析出,抽滤,滤饼用异丙醇洗涤,空气中自然晾干,得暗红色晶体5.3 g,产率为94%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 6.78 (s, 4H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 162.7。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3354, 3145, 2356, 1637, 1540, 1451, 1049, 1004, 942。

2.3.2 DAAT的合成^[11]

将3,6-二氨基-1,2,4,5-四嗪1.00 g (8.9 mmol)加入到16 mL 36%浓盐酸中,搅拌下,冷却至0℃,滴加1.00 g (8.3 mmol) KMnO₄的水溶液,控制温度在5~10℃。滴加完毕升温至45~50℃,保温4 h后,冷却至0~5℃,过滤。滤饼用水、乙醇淋洗,干燥得到深红色固体0.54 g,产率为54%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 9.04 (s, 4H); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 167.9, 163.4。IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3378, 3265, 3194, 1637, 1512。

2.3.3 BATAT的合成

将DAAT 0.28 g (1.0 mmol)溶解在100 mL乙腈中,加入5 mL的三氯化铁(0.16 g, 1.0 mmol)的硝基甲烷溶液,再加入2,2,2-三硝基乙醇0.40 g (2.2 mmol),室温下搅拌反应3~4 h。在反应混合

液中加入100 mL盐酸,再用二氯甲烷萃取,将萃取液旋干,得到深红色粗产品,然后通过柱层析进行提纯。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ : 10.1 (2H, t); 5.38 (4H, d); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz) δ : 167.4, 158.2, 125.8, 47.5。ESI-MS: 547 [M+1]⁺。

3 结果与讨论

3.1 目标产物的表征

BATAT红外图谱分析表明,3400~3000 cm⁻¹以及1650~1600 cm⁻¹有明显的吸收,为NH₂的振动吸收峰;1600~1430 cm⁻¹之间为C=N或C=C的振动吸收峰;1000 cm⁻¹左右为C-N或C-C的振动吸收峰。对DAT和DAAT进行质谱表征时未得到相应的准分子离子峰,采用¹H NMR和¹³C NMR对其结构进行了表征确认:在DAT的¹H NMR的数据图谱中, δ =6.78是氨基上的氢,¹³C NMR的数据图谱中,化学位移162.7是四嗪环上的碳。在DAAT的¹H NMR的数据图谱中,氨基上氢的化学位移为9.04,而在¹³C NMR的图谱中,偶氮相连的碳位移为167.9,另一个四嗪环上碳为163.4。对于BATAT,从MS数据中可以看出其能得到一个质子形成[M+1]⁺的准分子离子峰。从¹H NMR的数据图谱中可发现,BATAT氨基上的氢位移为10.1,亚甲基上氢位移为5.38。在¹³C NMR的数据图谱中,167.4,158.2分别是四嗪环上的两个碳,125.8,47.5为连接三硝基的碳及亚甲基上碳。

3.2 反应机理探讨

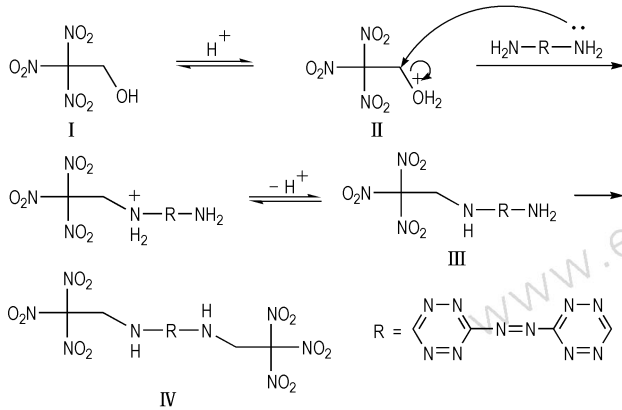
DAAT与2,2,2-三硝基乙醇的反应可能机理为(图2):2,2,2-三硝基乙醇(I)在酸性条件下,质子化得到中间体(II);DAAT上的氨基进攻带质子化羟基的碳原子,同时脱去一分子水,去质子得到中间体(III);中间体(III)再经过取代脱水过程得到最终产物BATAT(IV)。与氨基相连的取代基R给电子能力越强,氨基氮上电子云密度越大,则反应越容易发生,反之则反应越难发生。DAAT的四嗪环具有一定的吸电子性,反应活性较低,故催化剂条件下才能进行。

3.3 合成反应的讨论

BT在*N*-甲基吡咯烷酮中溶解度一般,若直接在高压釜中与氨气难以反应,因此可先在常压下通氨气至溶液澄清,再转移至高压釜中进行反应,此时气液反应效果较好。高压釜反应时,适当提高氨气压力有利于反应产率的提高。

传统DAAT的合成步骤^[12]繁琐,且最终产物中会

残留二甲基亚砜 (DMSO), 影响下一步 DAAT 与 2,2,2-三硝基乙醇反应的产率和纯度。而采用 DAT 氧化偶联的方法制得 DAAT, 可消除 DMSO 对反应的影响。

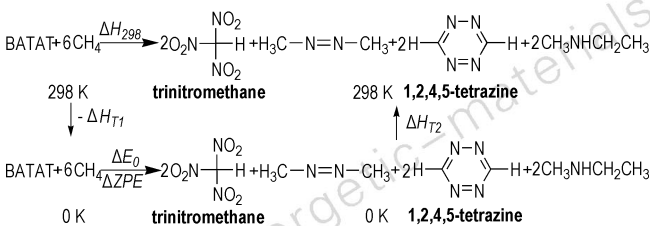


Scheme 2 Synthesis mechanism of BATAT

DAAT 与 2,2,2-三硝基乙醇反应采用无水三氯化铁作为酸催化剂, 在反应过程中应保持无水条件, 防止三氯化铁水解而失效。同时该反应在常温下进行, 若对其加热, 可能使原料 2,2,2-三硝基乙醇与溶剂乙腈发生反应, 引入副产物。

3.4 生成热和爆炸性能计算

通过设计等键反应, 运用密度泛函理论 DFT/B3LYP 方法^[13], 采用 6-311+G** 基组进行计算可预测生成焓 (HOF)。等键反应过程中每一种化学键的数量是守恒的, 通常根据键分离规则 (BSR), 分子分解成一系列与所求物质具有相同化学键类型的小分子。运用 Born-Haber 循环^[15] (图 3) 进行计算:



Scheme 3 Born-Haber circle of BATAT

在 298 K 下的反应焓的变化可以表示为:

$$\Delta H_{298} = \sum \Delta_f H_p - \sum \Delta_f H_r \quad (1)$$

式中, $\Delta_f H_r$ 和 $\Delta_f H_p$ 分别是 298 K 反应物和产物的生成焓, ΔH_{298} 可以用 (2) 式计算:

$$\Delta H_{298} = \Delta E_0 + \Delta(pV) = \Delta E_0 + \Delta ZPE + \Delta H_T + \Delta nRT \quad (2)$$

ΔE_0 是产物和反应物在 0 K 时总能量的变化 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); ΔZPE 是产物和反应物的零点能 (ZPE) 在 0 K 时的差值 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$); ΔH_T 是从 0 K 到 298 K 的热校正 ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。 $\Delta(pV)$ 在理想气体反应中等于 ΔnRT ($\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)。对于等键反应, $\Delta n = 0$, 所以 $\Delta(pV) = 0$ 。在上述 Born-Haber 体系中, 除目标化合物外, 其他化合物被称为参考化合物。参考化合物的 $\Delta_f H$ 可以从实验或者 CBS-4M^[16] 计算中可得。由此得到 BATAT 的生成焓如表 1 所示。表 1 还列出参考物的总能量及生成焓。

表 1 BATAT 及参考物的总能量和生成焓

Table 1 Total energy (E) and heat of formation $\Delta_f H$ for BATAT at B3LYP/6-311+G** level $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

compound	E	ZPE	ΔH_T	$\Delta_f H$
BATAT	-2196.409012	631.80	93.52	1183.84
CH_4	-40.5339287	112.24	10.01	-74.60
1,2,4,5-tetrazine	-296.3983125	128.90	13.87	487.03 ^[14]
$\text{CH}_3\text{N}=\text{NCH}_3$	-189.3337359	211.85	16.33	147.86
trinitromethane	-654.1638359	136.82	26.41	-13.40
$\text{CH}_3\text{NHCH}_2\text{CH}_3$	-174.5368986	303.27	17.71	-61.77

Note: ZPE is vibrational zero-point energy, ΔH_T is thermal correction to enthalpy.

化合物的爆速和爆压可通过半经验 Kamlet-Jacobs 方程^[17] 计算:

$$D = 1.01 (\overline{NM}^{1/2} Q^{1/2})^{1/2} (1 + 1.30\rho_0) \quad (3)$$

$$p = 1.558\rho^2 \overline{NM}^{1/2} Q^{1/2} \quad (4)$$

式中, D 为爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为爆压, GPa ; N 为每克炸药爆轰生成气体产物的摩尔数, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; \overline{M} 为气体爆轰产物的平均分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q 为每克炸药的爆轰化学能, 亦即单位质量炸药的最大爆热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; ρ_0 为炸药的装药密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。对于已知的爆炸物, 其 Q 和 ρ_0 可以通过实验测量, 所以可以通过公式 (3) 和 (4) 计算 D 和 p 。然而, 对于尚未合成或处于设计和评估中的炸药, 则首先需要计算出 Q 和 ρ_0 , 才能得到相应的 D 和 p 。 Q 的具体算法见表 2^[18]。

在 DFT-B3LYP/6-31+G** 水平对 $0.001 \text{ e} \cdot \text{bohr}^{-3}$ 等电子密度面所包围的体积空间, 应用 Monte-carlo 方法求得每种分子的平均摩尔体积 (V) (取 100 次计算结果平均值), 进而求得该分子的理论密度 ($\rho = M/V$, M 为分子摩尔质量)。

由 Kamlet-Jacobs 方程计算得 BATAT 的爆轰性能, 计算结果见表 3。

表 2 Kamlet-Jacobs 方程中参数 Q 求解方法 (化合物为 $C_aH_bO_cN_d$ 形式)

Table 2 The calculation of parameter Q in the Kamlet-Jacobs equation ($C_aH_bO_cN_d$)

parameter	$c \geq 2a+b/2$	$2a+b/2 > c \geq b/2$	$b/2 > c$
N	$(b+2c+2d)/4M'$	$(b+2c+2d)/4M'$	$(b+d)/2M'$
\bar{M}	$4M'/(b+2c+2d)$	$(56d+88c-8b)/(b+2c+2d)$	$(2b+28d+32c)/(b+d)$
$Q \times 10^3$	$(28.9b+94.05a+0.239\Delta_f H)/M'$	$[28.9b+94.05(c/2-b/4)+0.239\Delta_f H]/M'$	$(57.8c+0.239\Delta_f H)/M'$

Note: M' is molecular weight of the product, $g \cdot mol^{-1}$.

表 3 BATAT 爆轰性能计算结果

Table 3 Calculated detonation data of BATAT

compound	$\Delta_f H$ /kJ $\cdot mol^{-1}$	ρ /g $\cdot cm^{-3}$	Q /J $\cdot g^{-1}$	D /km $\cdot s^{-1}$	P /GPa	OB /%
BATAT	1183.84	1.827	6739.58	8.76	34.11	-20.5
DAAT ^[12]	862	1.780	4296.35	7.73	24.12	-72.7
RDX ^[16]	81.3	1.816	5452.27	8.67	32.61	-21.6
HMX ^[16]	-95.4	1.905	6168.42	9.01	37.85	-21.6

Note: ρ is density, Q is heat of detonation, D is detonation velocity, p is detonation pressure, OB is oxygen balance.

由表 2 可看出, BATAT 预测爆热、爆速和爆压分别达到了 $6739.58 J \cdot g^{-1}$ 、 $8.76 km \cdot s^{-1}$ 和 $34.11 GPa$, 远远高于 DAAT ($4296.35 J \cdot g^{-1}$ 、 $7.73 km \cdot s^{-1}$ 和 $24.12 GPa$), 与 RDX 的性能 ($5452.27 J \cdot g^{-1}$ 、 $8.67 km \cdot s^{-1}$ 和 $32.61 GPa$) 相近, 显示出了良好的爆轰性能。

4 结论

(1) 以 BT 为原料, 通过亲核取代反应合成 DAT, 氧化偶联得到 DAAT, 然后与 2, 2, 2-三硝基乙醇发生反应得到目标产物 3, 3'-偶氮-双(6-(2, 2, 2-三硝基乙基)-1, 2, 4, 5-四嗪) (BATAT)。采用核磁、质谱等对产物进行了表征。

(2) 引入三硝基乙基之后, DAAT 的氧平衡由 -72.7% 提高到 BATAT 的 -20.5% , 大大增加了其氧平衡。采用密度泛函理论 DFT/B3LYP 方法, 计算 BATAT 的标准生成焓为 $1183.84 kJ \cdot mol^{-1}$; 预测爆速和爆压分别达到了 $8.76 km \cdot s^{-1}$ 和 $34.11 GPa$, 爆轰性能良好。

参考文献:

- [1] 阳世清, 徐松林, 黄亨健, 等. 高氮含能化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526-537.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compounds and their energy materials[J]. *Progress in*

Chemistry, 2008, 20(4): 526-537.

- [2] Chavez D E, Tappan B C, Hiskey M A, et al. New high-nitrogen materials based on nitroguanyl-tetrazines: Explosive properties, thermal decomposition and combustion studies[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 412-417.
- [3] Hiskey M, Chavez D. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics[C]//Proc 27th International Pyrotechnics Seminar. USA Colorado: 2000, 3-14.
- [4] Coburn M D, Buntain G A, Harris B W, et al. A improved synthesis of 3, 6-diamino-1, 2, 4, 5-tetrazine. II. from triaminoguanidine and 2, 4-pentanedione[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1991, 28: 2049-2050.
- [5] Coburn M D, Hiskey M A, Lee K-Y, et al. Oxidations of 3, 6-diamino-1, 2, 4, 5-tetrazine and 3, 6-bis(s, s-dimethylsulfilimino)-1, 2, 4, 5-tetrazine[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1993, 30: 1593-1595.
- [6] 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]. *Angew Chem Int Ed*, 2000, 112(10): 1861-1863.
- [7] Kerth J, Stefan Lobbbecke. Synthesis and characterization of 3, 3'-azobis(6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine) DAAT-new promising nitrogen-rich compound[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2002, 27: 111-118.
- [8] Hiskey M, Chavez D. Preparation of 3, 3'-azobis(6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine): US 6342589[P], 2002.
- [9] Michael Göbel, Thomas M Klapötke. Development and testing of energetic materials: the concept of high densities based on the trinitroethyl functionality[J]. *Adv Funct Mater*, 2009, 19(3): 347-365.
- [10] 郭涛, 刘敏, 李普瑞, 等. 双(2, 2, 2-三硝基乙基)-3, 6-二氨基四嗪的合成方法: CN102659704A[P]. 2012.
- [11] 王伯周, 来蔚鹏, 廉鹏, 等. 3, 3'-偶氮双(6-氨基-1, 2, 4, 5-四嗪)新法合成、表征与量子化学研究[J]. 有机化学, 2009, 29(8): 1243-1248.
WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, LIAN Peng, et al. Novel synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3, 3'-azobis(6-amino-1, 2, 4, 5-tetrazine)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(8): 1243-1248.
- [12] 阳世清, 岳守体. 国外四嗪四唑类高氮含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 231-235.
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231-235.
- [13] Parr R G, Yang W. Density functional theory of atoms and molecules[J]. *Inter J Quan Chem*, 1989, 47(1): 101.
- [14] LI Yu-fang, LIAO Xin, JU Xue-hai, et al. Density functional theory study of tautomerization of polyazido-azine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18: 241-246.
- [15] PAN Yong, LI Jin-shan, CHENG Biao, et al. Computational studies on the heats of formation, energetic properties, and thermal stability of energetic nitrogen-rich furazano[3, 4-b]pyrazine-based derivatives[J]. *Computational and Theoretical Chemistry*, 2012, 992: 110-119.
- [16] Jaidann M, Roy S. A DFT theoretical study of heats of formation and detonation properties of nitrogen-rich explosives[J]. *Journal Hazard Materials*, 2010, 176: 165-173.
- [17] Kamlet M J, Jacobs S J. The chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of C-H-N-O explo-

- sives[J]. *J Chem Phys*, 1968, 48(1): 23–25.
- [18] 刘威, 李玉川, 李小童, 等. 5-氨基四唑硝仿盐的理论计算[J]. 含能材料, 2013, 21(2): 213–216.
- LIU Wei, LI Yu-chuan, LI Xiao-tong, et al. Theoretical computation of 5-aminotetrazolium nitroformate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(2): 213–216.

Synthesis and Characterization of Trinitroethyl Compounds Derived from Tetrazine

GUAN Ming-yu, YANG Hong-wei, Lü Chun-xu, CHENG Guang-bin

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine (DAT) was synthesized by nucleophilic substitution using 3,6-bis(3,5-dimethylpyrazol)-1,2,4,5-tetrazine (BT) as the precursor. Then the 3,3'-azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) (DAAT) was obtained from oxidative coupling reaction of DAT, and the energetic compound 3,3'-diazenebis(*N*-(2,2,2-trinitroethyl)-1,2,4,5-tetrazin-6-amino) (BATAT) was first synthesized from 2,2,2-trinitroethanol and DAAT. The structure of BATAT was determined by MS, ^1H NMR and ^{13}C NMR. The density, heat of formation, detonation velocity and pressure of BATAT were calculated by Monte-carlo method and Kamlet-Jacobs formula. Results show that the density, detonation velocity and pressure are $1.827\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $8.76\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ and 34.11 GPa , respectively.

Key words: organic chemistry; tetrazine; nucleophilic reaction; 3,3'-diazenebis(*N*-(2,2,2-trinitroethyl)-1,2,4,5-tetrazin-6-amino) (BATAT)

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.004