

文章编号:1006-9941(2018)11-0919-06

1-羟基-1,2,3-三唑并[4,5-e]-5,7-二氧化-1,2,3,4-四嗪合成、晶体结构及性能

罗义芬¹, 毕福强¹, 翟连杰¹, 李祥志¹, 张俊林¹, 王伯周^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 以3-氨基-4-(叔丁基-NNO-氧化偶氮基)呋咱(ABAoF)为原料,经重氮化开环、脞化、氧化、氨化和硝化环化五步反应得到目标化合物1-羟基-1,2,3-三唑并[4,5-e]-5,7-二氧化-1,2,3,4-四嗪(HTTDO),总收率24.1%,采用红外光谱、核磁共振、质谱及元素分析对中间体及产物的结构进行了表征;探讨了氨化及硝化环化的反应机理;培养了HTTDO·4.5H₂O的单晶,X射线衍射分析表明,其为正斜方晶系,空间群为Pna2(1),晶体密度为1.659 g·cm⁻³;利用Gaussian 09程序和Kamlet-Jacobs方程计算HTTDO理论密度为1.88 g·cm⁻³,爆速为9393 m·s⁻¹,爆压为41.9 GPa,爆热为8010 J·g⁻¹;采用差示扫描量热(DSC)研究了HTTDO的热性能:其在热分解过程中,放热剧烈,峰温最高达194.5 °C。

关键词: 1-羟基-1,2,3-三唑并[4,5-e]-5,7-二氧化-1,2,3,4-四嗪(HTTDO);合成;晶体结构;性能

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2018070

1 引言

氮杂环类化合物因具有高生成焓、高密度、高氧平衡等优点,在含能材料领域倍受关注。1,3-二氧化-1,2,3,4-四嗪环是一种结构新颖的氮芳杂环,以此为结构单元设计、合成的含能化合物具有氮含量较高、氧平衡较好、燃烧放气量大和燃烧产物清洁等优点^[1-2],将此类化合物应用于混合炸药中,能显著提高做功能力;应用于推进剂配方中,能显著降低燃温及特征信号^[3]。

1-羟基-1,2,3-三唑并[4,5-e]-5,7-二氧化-1,2,3,4-四嗪(HTTDO)是一种典型的1,3-二氧化-1,2,3,4-四嗪环类^[2,4-10]含能化合物,在混合炸药、低特征信号推进剂等领域具有潜在的应用前景。2014年,Alexey A Voronin^[5]报道了HTTDO的合成,但是没有相关的晶体结构及热性能数据。基于此,本研究以3-氨基-4-(叔丁基-NNO-氧化偶氮基)呋咱(ABAoF)

为原料,经亚硝酸钠重氮化开环、脞化、氧化、氨化和硝化环化五步反应得到目标化合物HTTDO,探讨了氨化以及一步硝化成环的反应机理,培养了HTTDO·4.5H₂O的单晶,采用差示扫描量热法(DSC)研究了HTTDO的热性能,运用Gaussian 09程序和Kamlet-Jacobs方程预估了它的理论密度及爆轰性能,为进一步开展应用研究奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

亚硝酸钠、冰乙酸、乙醚、盐酸羟胺、碳酸氢钠、叔丁胺、甲醇、乙酸酐、氢氧化钾、石油醚、乙酸乙酯,分析纯,成都市科龙化工有限公司;浓盐酸(36%)、乙醇,分析纯,西安化学试剂厂;浓硝酸(98%),分析纯,树德化工有限公司;液溴,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;3-氨基-4-(叔丁基-NNO-氧化偶氮基)呋咱^[3]、浓硫酸(93%)为自制。

NEXUS 870型傅里叶变换红外光谱仪,美国Nicolet公司;AV 500型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士BRUKER公司;Vario EL III型自动微量有机元素分析仪,德国Elementar公司;飞行质谱micrOTOF-Q II,德国BRUKER公司;ZF-2型三用紫外仪,上海市安亭

收稿日期: 2018-03-19; 修回日期: 2018-8-20

网络出版日期: 2018-09-13

基金项目: 国家自然科学基金(21503162)

作者简介: 罗义芬(1981-),女,副研究员,主要从事含能材料合成研究。e-mail: luoyiliuoyi204@163.com

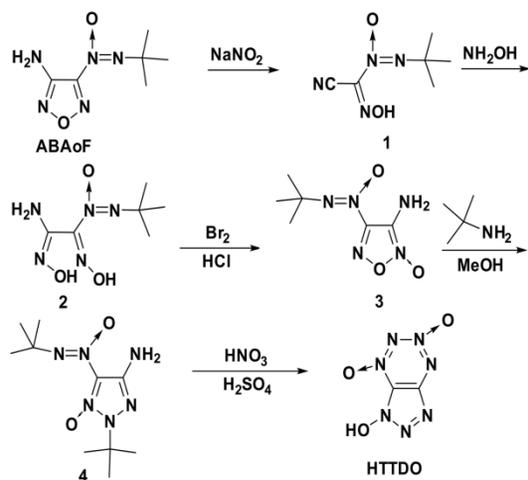
引用本文: 罗义芬,毕福强,翟连杰,等. 1-羟基-1,2,3-三唑并[4,5-e]-5,7-二氧化-1,2,3,4-四嗪合成、晶体结构及性能[J]. 含能材料,2018,26(11):919-924.

LUO Yi-fen, BI Fu-qiang, ZHAI Lian-jie, et al. Synthesis, Crystal Structure and Performance of 1-Hydroxy-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-e][1,2,3,4]tetrazine 5,7-dioxide [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2018, 26(11):919-924.

电子仪器厂; Q-200型差示扫描量热仪, 美国TA公司。

2.2 合成路线

以3-氨基-4-(叔丁基-NNO-氧化偶氮基)呋咱(ABAoF)为原料, 经亚硝酸钠重氮化破坏、脞化、氧化、氨化、硝化环化五步反应得到目标化合物HTTDO, 合成路线见Scheme1。



Scheme 1 Synthesis of HTTDO

2.3 合成过程

2.3.1 化合物1的合成

室温下, 将ABAoF(3.7 g, 20 mmol)加入到20 mL乙醚与40 mL乙酸的混合溶液中, 搅拌降温至10~15 °C, 分批加入亚硝酸钠(3.2 g, 46 mmol), 待加料完毕, 升温至20 °C反应约15 min, 往反应液中缓慢倒入120 mL乙醚稀释, 搅拌, 产生大量的絮状固体, 过滤, 乙醚洗涤, 滤液减压蒸馏得到淡黄色固体, 用自来水对其重结晶得到白色针状固体(化合物1)2.33 g, 收率68.5%。

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 136.354, 104.498, 61.595, 25.335; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 12.3158(s, H, OH), 1.4617(s, 9H, 3CH₃); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3388, 3288, 2986, 2937, 2766, 2238, 1636, 1490, 1455, 1369, 1296, 1238, 1211, 1167, 1094, 1071, 1038, 898, 866. Anal calcd for $\text{C}_6\text{N}_4\text{O}_2\text{H}_{10}$: C 42.35, H 5.92, N 32.92; found: C 42.07, H 6.133, N 32.59。

2.3.2 化合物3的合成

室温下, 将化合物1(0.6 g, 3.52 mmol)溶解于30 mL甲醇中, 升温至40 °C, 分批加入盐酸羟胺(0.37 g, 5.28 mmol)、碳酸氢钠(0.44 g, 5.28 mmol), 然后升温至回流, 反应1.5 h, 停止反应, 待冷却过滤, 滤液减

压蒸馏得到淡黄色的油状固体化合物2; 室温下, 将上述得到的油状固体溶解于水28.75 mL和10%盐酸3.91 g的混合液中, 降温至0~2 °C, 滴加液溴(0.7 g, 5.75 mmol)与浓盐酸(5.75 mL, 质量分数36%)的混合液, 并在此温度下反应1 h, 过滤, 冰水洗涤干燥得到黄色固体(化合物3)0.49 g, 收率69.3%。

^{13}C NMR(125 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 150.945, 119.264, 61.002, 25.466; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 4.8104(s, 2H, NH₂), 1.4994(s, 9H, 3CH₃); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3457, 3335, 2982, 2938, 1676, 1624, 1558, 1512, 1446, 1361, 1295, 1218, 1155, 1071, 909, 658. Anal calcd for $\text{C}_6\text{N}_5\text{O}_3\text{H}_{11}$: C 35.82, H 5.48, N 34.81; found: C 35.93, H 5.414, N 34.46。

2.3.3 化合物4的合成

室温下, 将化合物3(1.0 g, 7.69 mmol)溶解于20 mL甲醇中, 搅拌并加热, 待温度升到55 °C时, 滴加叔丁胺(0.56 g, 7.69 mmol), 然后迅速升温至回流, 并在此温度下反应2 h, 停止反应冷却浓缩, 得到淡黄色针状晶体(化合物4)1.45 g, 收率73.7%。

^{13}C NMR (125 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 141.362, 122.990, 65.904, 59.881, 26.946, 26.005; ^1H NMR (500 MHz, CDCl_3-d_6) δ : 4.8567(s, 2H, NH₂), 1.7018(s, 9H, 3CH₃), 1.4738(s, 9H, 3CH₃); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3472, 3330, 3285, 2992, 2970, 2933, 1616, 1552, 1501, 1485, 1448, 1398, 1365, 1346, 1278, 1231, 1189, 1142, 1028, 933, 844. Anal calcd for $\text{C}_{10}\text{N}_6\text{O}_2\text{H}_{20}$: C 46.86, H 7.87, N 32.79; found: C 46.57, H 7.755, N 32.70。 HRMS (ESI): $[\text{M}-\text{H}]^+$: 实测值 257.1719, $\text{C}_{10}\text{N}_6\text{O}_2\text{H}_{20}$ 理论值 257.1726。

2.3.4 HTTDO的合成

在0~5 °C下, 依次将98% HNO_3 (47 mg, 0.75 mmol)的乙酸酐(0.5 mL)溶液、93% H_2SO_4 (158 mg, 1.5 mmol)的乙酸酐(0.5 mL)溶液滴加到化合物4(150 mg, 0.75 mmol)的乙酸酐(3 mL)溶液中, 滴加完毕, 缓慢升温至室温, 并在是室温下搅拌1 h, 然后往反应溶液中加入乙酸钠(123 mg, 1.5 mmol), 搅拌4 h, 反应液真空浓缩蒸干, 然后固体柱色谱分离(ν (甲醇): ν (乙酸乙酯)=1:7), 得到深红色固体(化合物HTTDO)0.13 g, 收率68.8%。

^{13}C NMR (125 MHz, $\text{CD}_3\text{OD}-d_6$) δ : 151.239, 121.110; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3562, 3441, 1644, 1576, 1528, 1459, 1386, 1293, 1212, 1154,

1055, 1029, 956, 854, 758, 729. HRMS (ESI): $[M-H]^-$: 实测值 170.0066, $C_2N_7O_3H$ 理论值 170.0063。

2.4 单晶培养及结构测定

室温下,将合成出的 HTTDO 配成饱和的甲醇溶液,过滤,滤液于 20 °C 静置数天,溶剂缓慢蒸发便可得到透明的红色晶体。

选取尺寸 0.31 mm × 0.26 mm × 0.14 mm 单晶进行 X 射线衍射实验;用 Mo K_α 射线 ($\lambda = 0.071073$ nm), 石墨单色器,在 296(2) K 时,以 ω 方式扫描,扫描范围: $1.98^\circ \leq \theta \leq 25.10^\circ$, $-20 \leq h \leq 20$, $-6 \leq k \leq 3$, $-24 \leq l \leq 24$,共收集衍射点 9263 个,其中独立衍射点 3433 个 ($R_{int} = 0.0771$),选取 $I > 2\sigma(I)$ 的 2217 个点用于结构的测定和修正。晶体结构由程序 SHELXS-97^[11] 和 SHELXL-97^[12] 直接法解出,经多轮 Fourier 合成获得全部非氢原子。全部非氢原子的坐标及各向异性热参数采用 $w = 1/[\sigma^2(F_o)^2 + (0.0983P)^2 + 1.3621P]$, $P = (F_o^2 + 2F_c^2)/3$,经全矩阵最小二乘法修正及收敛。

3 结果与讨论

3.1 反应机理探讨

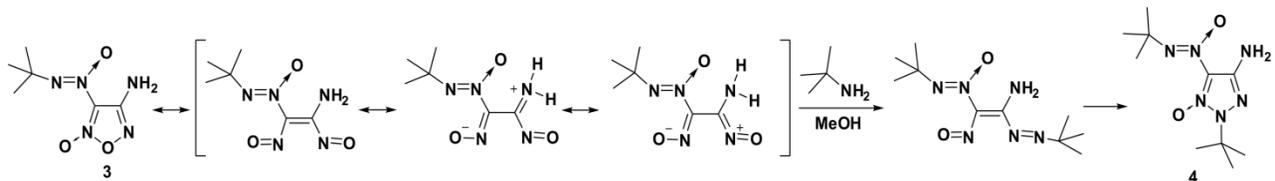
(1) 氮化环化反应机理对氧化呋咱化合物 3 在甲醇介质中与叔丁胺反应得到化合物 4 的反应机理进行了探讨,可能的反应机理如下(Scheme 2):化合物 3 的氧化呋咱环存在一种邻二亚硝基共振结构,经电子

转移后,叔丁胺上孤对电子进攻亚硝基上正电性的 N 原子,生成叔丁基偶氮化合物,随后,叔丁基取代的 N 原子进攻邻位的亚硝基 N 原子,环化形成氧代三唑环化合物 4。

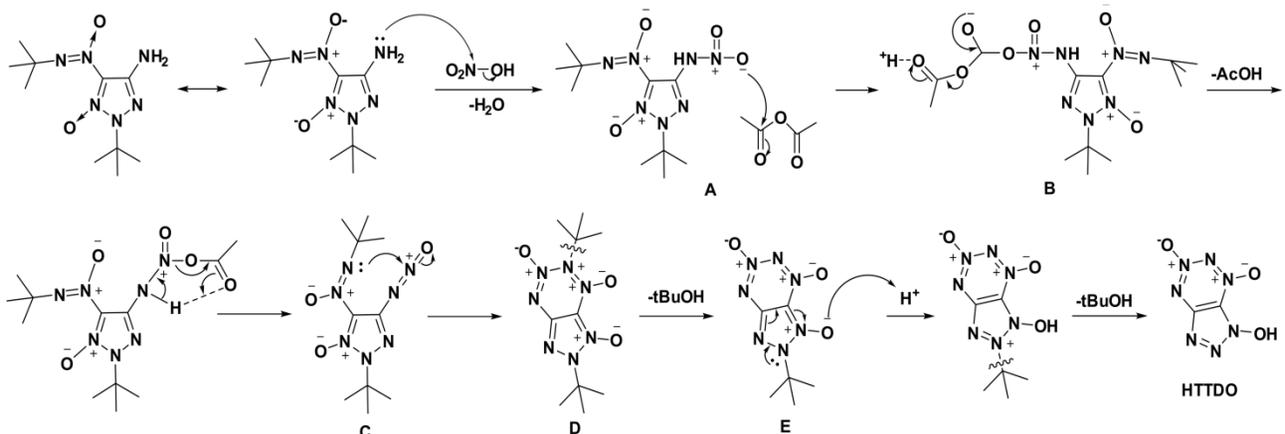
(2) 硝化环化反应机理对于化合物 4 在硝硫混酸的乙酸酐溶液中硝化成环的反应机理进行了探讨,可能的反应机理如下(Scheme 3):首先,硝酸对化合物 4 的氨基进行硝化,得到硝氨基化合物 A,然后乙酸酐对 A 进行乙酰化得到中间体 B;中间体 B 在强酸性介质中不稳定,脱去一分子的乙酸,得到中间体 C;中间体 C 发生分子内的偶联反应,一 N—N⁺—O 进攻母体环上另一端与叔丁基连接的 N 原子,得到中间体 D;D 在强质子条件下,脱去叔丁基得到中间体 E;E 处于强质子氛围中,受到 H⁺ 的进攻,通过电荷转移,再脱去一个叔丁基,最终得到目标产物 HTTDO。

3.2 HTTDO·4.5H₂O 晶体结构分析

HTTDO·4.5H₂O 晶体的分子结构和分子在晶胞中的堆积分别示于图 1 和图 2,部分键长、二面角及氢键列于表 1~表 3。晶体分析结果表明,该晶体为正斜方晶系,空间群为 $Pna2(1)$ 。晶体学参数为: $a = 17.483(4)$ Å, $b = 5.4132(11)$ Å, $c = 20.563(5)$ Å, $\alpha = \beta = \gamma = 90^\circ$, $V = 1946.0(7)$ Å³, $Z = 4$, $D_c = 1.659$ g·cm⁻³, $\mu = 0.166$ mm⁻¹, $F(000) = 976$ 。该晶体结构由 Patterson 直接法解出,原子位置均由差值 Fourier 合成法得到。



Scheme 2 Reaction mechanism of compound 4 by amination



Scheme 3 Reaction mechanism of HTTDO by the nitration and intramolecular cyclization

对于 $I > 2\sigma(I)$ 数据的最终偏差因子 $R_1=0.0735$, $wR_2=0.2134$ 。

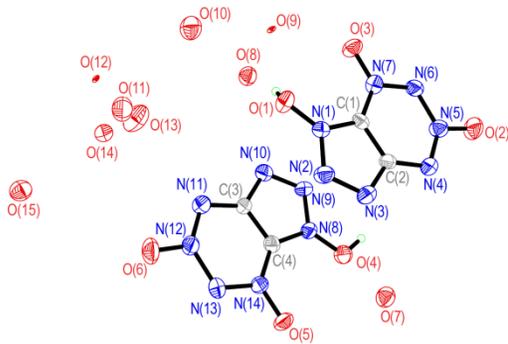


图1 HTTDO·4.5H₂O 分子结构图

Fig.1 Molecule structure of HTTDO·4.5H₂O

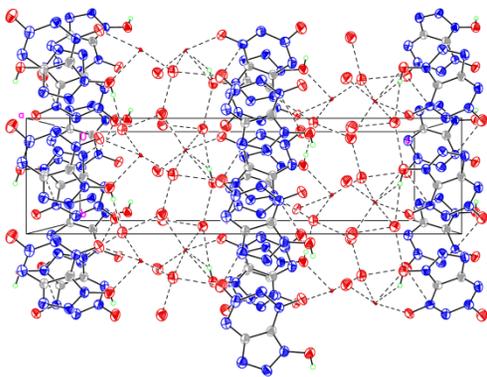


图2 HTTDO·4.5H₂O 晶胞堆积图

Fig.2 Molecular packing of the unit cell of HTTDO·4.5H₂O

表1 HTTDO·4.5H₂O 的部分键长和键角

Table 1 Selected bond lengths and bond angles of HTTDO·4.5H₂O

bond	length/Å	bond	angle/(°)
N(1)—O(1)	1.270(7)	N(2)—N(1)—C(1)	108.0(6)
N(1)—N(2)	1.327(8)	N(1)—N(2)—N(3)	109.5(6)
N(1)—C(1)	1.365(9)	C(2)—N(3)—N(2)	106.8(6)
N(2)—N(3)	1.364(9)	N(7)—C(1)—C(2)	120.6(7)
N(3)—C(2)	1.330(9)	N(1)—C(1)—C(2)	106.4(6)
N(4)—C(2)	1.370(9)	N(3)—C(2)—N(4)	126.4(7)
C(1)—C(2)	1.370(10)	N(3)—C(2)—C(1)	109.3(6)
N(4)—N(5)	1.306(8)	N(4)—C(2)—C(1)	124.2(7)
N(5)—O(2)	1.249(8)		
N(5)—N(6)	1.378(9)		
N(6)—N(7)	1.342(9)		
N(7)—O(3)	1.237(7)		
N(7)—C(1)	1.353(9)		

从表1可以看出, N(1)—C(1)、N(3)—C(2)、N(4)—C(2)、N(7)—C(1)键长分别为 1.365(9), 1.330(9), 1.370(9), 1.353(9) Å, 介于 N—C 单双键(1.28 ~ 1.47 Å)之间,

表2 HTTDO·4.5H₂O 的部分二面角

Table 2 Selected dihedral angles of HTTDO·4.5H₂O

bond	angle/(°)
C(2)—N(4)—N(5)—O(2)	-179.3(7)
N(5)—N(6)—N(7)—O(3)	-179.0(6)
O(3)—N(7)—C(1)—C(2)	179.4(7)
O(1)—N(1)—C(1)—C(2)	179.4(7)
N(2)—N(3)—C(2)—N(4)	179.9(7)
N(7)—C(1)—C(2)—N(3)	-179.3(7)
N(1)—C(1)—C(2)—N(4)	-179.6(7)

表3 HTTDO、RDX、CL-20 的物化及爆轰性能

Table 3 The performances of physico-chemistry and detonation for HTTDO, RDX and CL-20

No.	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$Q / \text{J} \cdot \text{g}^{-1}$
HTTDO	1.88	9393	41.9	8010
RDX	1.82	8839	35.5	6200
CL-20	2.04	9636	45.0	6645

Note: ρ is density. D is detonation velocity. p is detonation pressure. Q is heat of formation

N(6)—N(7)、N(5)—N(6)、N(4)—N(5)、N(1)—N(2)、N(2)—N(3)键长分别为 1.342(9), 1.378(9), 1.306(8), 1.327(8), 1.364(9) Å, 介于 N—N 单双键(1.30 ~ 1.47 Å)之间, C(1)—C(2)键长为 1.370(10) Å, 介于 C—C 单双键(1.34 ~ 1.54 Å)之间, 说明四嗪环和三唑环均形成了共轭的大 π 键; 另外, N(7)—O(3)、N(5)—O(2)、N(1)—O(1)键长分别为 1.237(7) Å、1.249(8) Å、1.270(7) Å, 小于正常的 N—O 单键 1.44 Å, 说明三唑环上的 O 与四嗪环上的配位氧原子均与母体环共轭, 因此, 使得整个分子结构更加稳定。

从表 2 可以看出, 在 HTTDO 分子结构中, O(2)—N(5)—N(4)—C(2)、O(3)—N(7)—C(1)—C(2)、O(1)—N(1)—C(1)—C(2)、N(7)—C(1)—C(2)—N(3)、N(4)—C(2)—C(1)—N(1)、N(2)—N(3)—C(2)—N(4)、N(5)—N(6)—N(7)—O(3)二面角分别为 $-179.3(7)^\circ$ 、 $179.4(7)^\circ$ 、 $179.4(7)^\circ$ 、 $0.0(9)^\circ$ 、 $-179.6(7)^\circ$ 、 $179.9(7)^\circ$ 、 $-179.0(6)^\circ$, 故 HTTDO 分子中四嗪并三唑环上的所有原子几乎在一个平面上。同时, HTTDO 分子结构中含有活泼的 O—H, 由于 HTTDO 与水存在分子间氢键, 在以甲醇为溶剂培养单晶时, 一分子 HTTDO 结合 4.5 分子水, 导致 HTTDO·4.5H₂O 空间空隙较大, 因而使其晶胞堆积不紧密, 晶体密度较小, 仅为 $1.659 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

3.3 HTTDO 的物化及爆轰性能计算

为了研究 HTTDO 的爆轰性能, 利用 Gaussian09

程序^[13],以密度泛函理论的B3LYP方法^[14]在6-31G**基组水平上对分别对HTTDO、RDX、CL-20的结构进行了全优化,经振动分析发现无虚频,表明优化结构为势能面上的极小点。采用Monte-Carlo法计算了它们的理论体积,进而求得理论密度。采用原子化方案^[15],利用完全基组方法^[16](CBS-4M)计算了分子的气相生成焓,对它们的静电势参数进行统计计算,采用Politzer等^[17]提出的公式计算了分子的升华焓,并获得固相生成焓。运用Kamlet-Jacobs公式^[18]分别计算它们的密度、爆速,爆压及爆热,结果见表3。

由表3可见,HTTDO的各项爆轰性能数据明显优于RDX,虽然密度、爆速、爆压略低于CL-20,但是HTTDO的爆热更高。

3.4 HTTDO的热性能研究

采用DSC方法,开展了HTTDO的热行为研究(升温速率 $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$),实验结果如图3所示。由于HTTDO结构中存在较强的氢键作用,故而会结合溶剂分子,因此热分解过程中 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下会出现吸热脱溶剂峰。从曲线上可以看出,HTTDO有一个吸热脱溶剂峰 $141.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,两个放热分解峰 $179.3\text{ }^{\circ}\text{C}$ 和 $194.5\text{ }^{\circ}\text{C}$,热分解没有经历吸热熔化的相变过程,而是固相直接分解。其中 $194.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 处峰型尖锐,温度跨度小,出现突变现象,表明样品分解速度快,放热量大,从而导致坩埚炸裂,无法具体称量重量,基线不能回到水平。

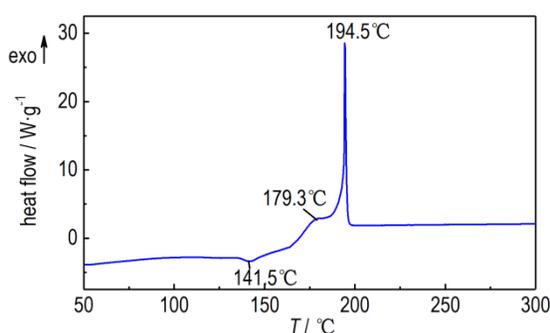


图3 HTTDO的DSC曲线

Fig. 3 DSC curve of HTTDO

4 结论

(1)以ABAoF为原料,经亚硝酸钠重氮化开环、脞化、氧化、氨化和硝化环化五步反应得到目标化合物HTTDO,总收率为24.1%;培养HTTDO·4.5H₂O的单晶,其晶体属于正斜方晶系,空间群为Pna2(1),晶

体密度 $1.659\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。

(2)利用Gaussian 09程序和Kamlet-Jacobs方程计算了HTTDO的爆轰性能,其爆速为 $9393\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压为 41.9 GPa ,爆热为 $8010\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,爆轰性能优于RDX;虽然HTTDO的密度、爆速、爆压略低于CL-20,但是其爆热比CL-20高。

(3)采用DSC研究了HTTDO的热性能,结果表明,其在热分解过程中,有两个放热分解峰,峰温最高达 $194.5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

参考文献:

- [1] 毕福强,王伯周,李祥志,等. 1,3-二氧化-1,2,3,4-四嗪含能材料研究进展[J]. 含能材料, 2012, 20(5): 630-637. BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, LI Xiang-zhi, et al. Progress in the energetic materials based on 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(5): 630-637.
- [2] Churakov A M, Ioffe S L, Tartakovskii V A. Synthesis of [1,2,5]oxadiazole [3,4-e][1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-N-oxide[J]. *Mendeleev Commun*, 1995, 5(6): 227-228.
- [3] 李祥志,王伯周,李辉,等. 吡啶并[3,4-e]-4,6-二氧化-1,2,3,4-四嗪新法合成与表征[J]. 有机化学, 2012, 10(32): 1975-1980. LI Xiang-zhi, WANG Bo-zhou, LI Hui, et al. Novel synthetic route and characterization of oxadiazolo-[1,2,3,4]tetrazine 4,6-di-N-oxide(FTDO)[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 10(32): 1975-1980.
- [4] Churakov A M, Ioffe S L, Tartakovskii V A. The first synthesis of 1,2,3,4-tetrazine-1,3-di-N-oxides[J]. *Mendeleev Commun*, 1991, 1(3): 101-103.
- [5] Voronin A, Zelenov V P, Churakov A M, et al. Synthesis of 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides annulated with 1,2,3-triazoles and 1,2,3-triazole 1-oxides[J]. *Tetrahedron*, 2014, 70(18): 3018-3022.
- [6] Klenov M S, Guskov A A, Anikin O V, et al. Synthesis of tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-Tetraoxide (TTTO) [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(38): 11472-11475.
- [7] Klenov M S, Anikin O V, Churakov A M, et al. Toward the synthesis of tetrazino-tetrazine 1,3,6,8-tetraoxide (TTTO): an approach to non-annulated 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides [J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2015, 2015(28): 6170-6179.
- [8] Voronin A, Zelenov V P, Churakov A M, et al. Alkylation of 1-hydroxy-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-e][1,2,3,4]tetrazine-5,7-dioxide [J]. *Russian Chemical Bulletin (International Edition)*, 2014, 63(2): 475-479.
- [9] Zelenov V P, Voronin A, Churakov A M, et al. Amino(tert-butyl-NNO-azoxy) furoxans: synthesis, isomerization, and rearrangement of N-acetyl derivatives [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2013, 62(1): 117-122.
- [10] Zelenov V P, Voronin A, Churakov A M, et al. 2-Alkyl-4-amino-5-(tert-butyl-NNO-azoxy)-2H-1,2,3-triazole 1-oxides: synthesis and reduction [J]. *Russian Chemical Bulletin (International Edition)*, 2014, 63(1): 123-129.
- [11] Shelldrick G M. SHELXS-97 [CP]. Program for Crystal Structure

- Solution. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [12] Sheldrick G M. SHELXL-97[CP]. Program for Crystal Structure Refinement. University of Göttingen, Germany, 1997.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 09 [CP]. Gaussian, Inc, Wallingford C, 2009.
- [14] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [15] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(3): 1063-1079.
- [16] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry V. extension to six or more heavy atoms [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1996, 104 (7) : 2598-2619.
- [17] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation [J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 923-928.
- [18] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48 (1) : 23-35.

Synthesis, Crystal Structure and Performance of 1-Hydroxy-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-e][1,2,3,4]tetrazine 5,7-dioxide

LUO Yi-fen¹, BI Fu-qiang¹, ZHAI Lian-jie¹, LI Xiang-zhi¹, ZHANG Jun-lin¹, WANG Bo-zhou^{1,2}

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: Using 3-amino-4-(tert-butyl-NNO-azoxy)furazan (ABAoF) as starting material, 1-hydroxy-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-e][1,2,3,4]tetrazine 5,7-dioxide (HTTDO) was synthesized by 5-steps reactions including diazotization, oximation, oxidation, amination and nitration cyclization, with a total yield of 24.1%. HTTDO and the associate dintermediates were characterized by FT-IR, NMR, mass spectrometry and elementary analysis. Further, the reaction mechanisms of amination and nitration cyclization were clarified. In this work, the single crystal of HTTDO·4.5H₂O was cultivated for the first time, and the crystal structure of which was determined by X-ray diffraction analysis, demonstrating that HTTDO·4.5H₂O crystallized in the orthorhombic space group *Pna2*(1). The physico-chemistry and detonation properties of HTTDO were calculated by Gaussian 09 program and Kamlet-Jacobs formula. The detonation velocity of HTTDO was 9393 m·s⁻¹, and the detonation pressure was 41.9 GPa and the detonation heat was 8010 J·g⁻¹. In addition, the thermal behaviors of HTTDO were studied by differential scanning calorimetry (DSC). During the exothermic thermal decomposition process of HTTDO, a sharp peak occurred at 194.5 °C.

Key words: 1-hydroxy-1H-[1,2,3]triazolo[4,5-e][1,2,3,4]tetrazine 5,7-dioxide (HTTDO); synthesis; crystal structure; performance

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018070