

文章编号: 1006-9941(2012)05-0630-08

1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物含能材料的研究进展

毕福强, 王伯周, 李翔志, 樊学忠, 许诚, 葛忠学

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物是构建高能量密度材料的含能结构单元。重点介绍了关键中间体邻氨基叔丁基氧化偶氮化合物的两种合成方法以及环化合成 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的技术途径,系统综述了苯并 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物衍生物、吡啶并 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物衍生物、单环 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的合成方法;重点介绍了典型含能化合物呔咱并 [3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-4,6-二氧化物 (FTDO) 及 1,2,3,4-四嗪并 [5,6-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3,5,7-四氧化物 (TTTO) 的研究进展。

关键词: 有机化学; 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物; 研究进展

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

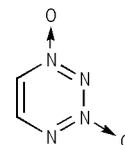
DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.023

1 引言

1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 (Scheme 1) 是一种结构新颖的芳杂环,分子结构中 N、O 含量较高,以其为母体结构单元设计、合成的含能材料具有氮含量高、氧平衡较好、燃烧成气量大和燃烧产物清洁等优点。国外开展了此类化合物的合成研究,并对部分化合物的性能进行了初步研究。俄罗斯成功合成出呔咱并 [3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-4,6-二氧化物 (FTDO)^[1],其密度为 $1.85 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ^[2],生成焓约为 $661.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ ^[3],是一种具有潜在应用价值的含能材料。Song 等人^[4]用从头算方法计算了 1,2,3,4-四嗪并 [5,6-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3,5,7-四氧化物 (TTTO) 的性能,其计算密度为 $2.155 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,生成焓为 $836.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,爆速 $10.9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压达 60 GPa,各项指标均高于现有的高能量密度材料如奥克托今 (HMX)、六硝基六氮杂异伍兹烷 (CL-20) 和八硝基立方烷 (ONC) 等,被认为达到传统 CHON 含能材料的能量极限^[5],因此,TTTO 备受含能材料合成领域的关注。

本文总结了关键中间体邻氨基叔丁基氧化偶氮化合物的两种合成方法和环化合成 1,2,3,4-四嗪-1,3-

二氧化物的技术途径,介绍了苯并 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物衍生物、吡啶并 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物衍生物、单环 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物、FTDO 和 TTTO 等研究进展,期望为 FTDO、TTTO 等含能材料的合成路线选择提供参考,同时,也为设计、合成 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物类新型含能材料提供技术支撑。



Scheme 1

2 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的合成

2.1 环化前体化合物的合成

邻位为氨基的叔丁基氧化偶氮化合物 **1** 是合成 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的关键前体化合物,依据原料不同,叔丁基氧化偶氮化合物的合成方法可分为两类:以亚硝基化合物为原料的称之为亚硝基法;以硝基化合物为原料的称之为硝基法。

2.1.1 亚硝基法

以亚硝基化合物 **2** 为原料,通过二溴叔丁胺与亚硝基反应,获得叔丁基氧化偶氮化合物 **3**,当 R 基为硝基时,利用氯化亚锡还原可得环化前体 **1**^[6]。当 R 基为氯^[7]或乙氧基^[8]时,通过与氨气或氨水反应可顺利实现向氨基的转化。其中二溴叔丁胺的制备方法至少包含以下两种:(1) 通过溴素直接取代叔丁胺上的氢

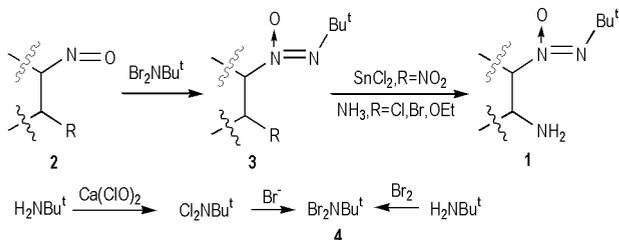
收稿日期: 2012-05-09; 修回日期: 2012-06-18

基金项目: 国防基础科研计划项目 (B0920110051)

作者简介: 毕福强 (1982-), 男, 工程师, 博士, 从事含能材料合成与性能研究。e-mail: bifuqiang@gmail.com

通讯作者: 王伯周 (1967-), 男, 研究员, 博士, 从事含能材料合成与性能研究。e-mail: wbz600@163.com

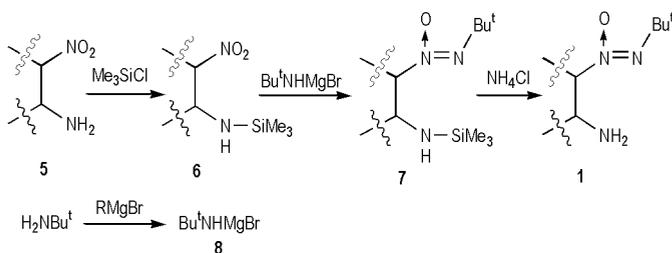
原子^[9]; (2) 在次氯酸钙作用下制备出二氯叔丁胺, 再经溴离子取代反应制得二溴叔丁胺^[10] (Scheme 2)。



Scheme 2

2.1.2 硝基法

以邻氨基硝基化合物 5 为原料, 首先用三甲基氯硅烷保护氨基, 然后通过叔丁胺基溴化镁与硝基作用获得叔丁基氧化偶氮化合物 7, 最后脱除保护基即可制得环化前体 1^[11]。其中叔丁胺基溴化镁可通过叔丁胺与烷基格氏试剂交换制得^[12] (Scheme 3)。

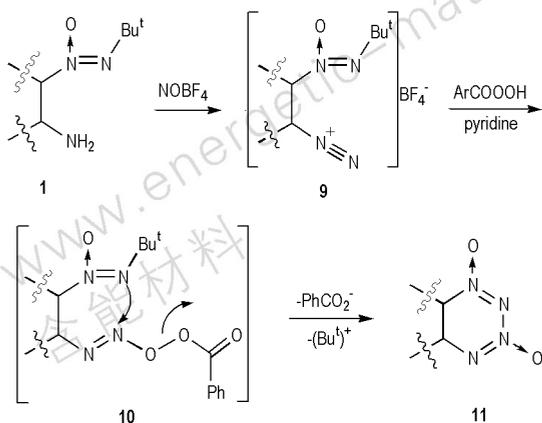


Scheme 3

2.2 环化方法

2.2.1 重氮化-氧化法^[13]

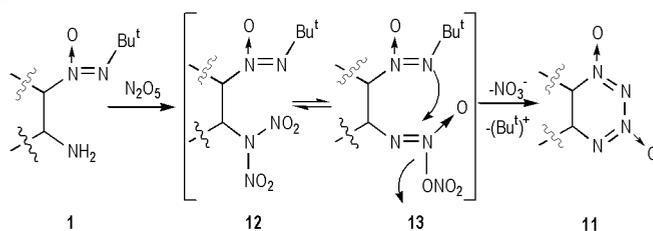
1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的合成以化合物 1 为原料, 在亚硝酰氟硼酸作用下发生重氮化反应, 生成重氮盐中间体 9, 然后在过氧苯甲酸作用下生成不稳定中间体 10, 接着经分子内的电子转移, 脱除叔丁基阳离子及苯甲酸阴离子, 环化得到 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 11 (Scheme 4)。



Scheme 4

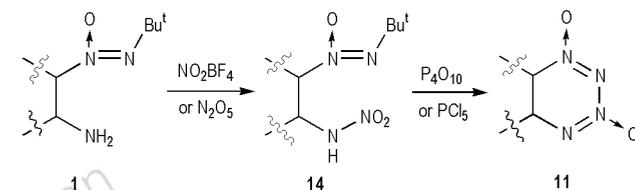
2.2.2 硝化法

硝化法^[6]是合成 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的另一种有效的方法。仍以化合物 1 为原料, 采用过量的硝化试剂 N_2O_5 进行硝化, 生成二硝基胺中间体 12, 接着发生分子内重排生成氧化偶氮硝酸酯化合物 13, 该中间体不稳定, 易发生分子内的取代反应, 脱除硝酸根和叔丁基阳离子, 环化得 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 11 (Scheme 5)。但由于过量 N_2O_5 的存在, 最终产物中往往存在过硝化产物, 使产物分离困难。



Scheme 5

一种改进的硝化法是将硝化与环化分两步进行^[7], 以定量的硝化试剂 N_2O_5 或 NO_2BF_4 进行硝化, 使其生成单硝基胺化合物, 随后在 P_4O_{10} 或 PCl_5 作用下脱除叔丁基阳离子, 环化得 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 11。该方法由于控制了硝化试剂的用量, 避免了过硝化产物的生成 (Scheme 6)。

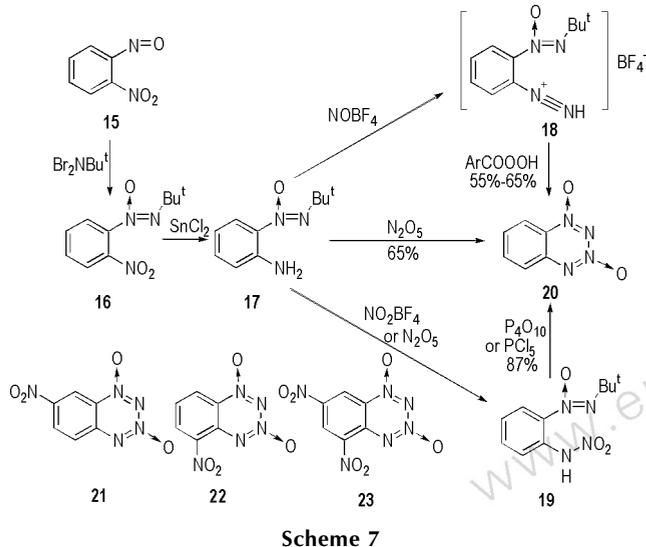


Scheme 6

3 苯并 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 (BTDO) 及其衍生物 (BTDOs) 的合成

3.1 BTDO 的合成

由于苯环的稳定化作用, 最早合成出的 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物衍生物为 BTDO。Churakov 研究组^[6-7,13]报道了 BTDO 的合成方法。该方法以邻亚硝基硝基苯 15 为原料, 在 N,N -二溴叔丁胺作用下, 将亚硝基转化为叔丁基偶氮基团, 经氯化亚锡还原制得关键中间体 17, 分别以重氮化-氧化法、硝化法及改进的硝化法合成出了 BTDO。并以 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、 ^{14}N NMR、 ^{15}N NMR、质谱及红外光谱对其结构进行了表征。其中用过量的 N_2O_5 硝化时, 副产品为苯环被硝化的化合物 21、22 和 23 (Scheme 7)。



随着 BTDO 合成方法的成熟,含不同取代基的 BTDOS 相继合成出来。Rezchikova 等^[14-15] 研究了一系列含不同取代基的 BTDOS 的谱学特性,研究发现,四嗪环中 N=N 键的对称振动吸收在 1460 ~ 1550 cm⁻¹处,非对称振动吸收在 1400 ~ 1440 cm⁻¹处。该结果为 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的结构表征提供了依据。

Churakov 研究组^[16]详细研究了一系列 BTDOS 的¹⁴N、¹⁵N NMR 图谱,结果表明,¹⁴N NMR 中化学位移为 -40 ~ -49 范围内出现的两个信号峰归属为 BTDOS 的 N1 与 N3, N1、N2、N3 和 N4 位的¹⁵N 位移分别为 -40 ~ -42, -19 ~ -24, -45 ~ -49, -82 ~ -93 左右。同时报道了对 BTDOS 稳定性的初步研究,研究表明,大部分化合物的熔点在 170 ~ 250 °C 范围内,且不发生分解,说明该类化合物具有较好的热稳定性,Churakov 等人将其较 1,2,3,4-四嗪稳定的原因归因于 1,3 位上氧原子的稳定化作用。

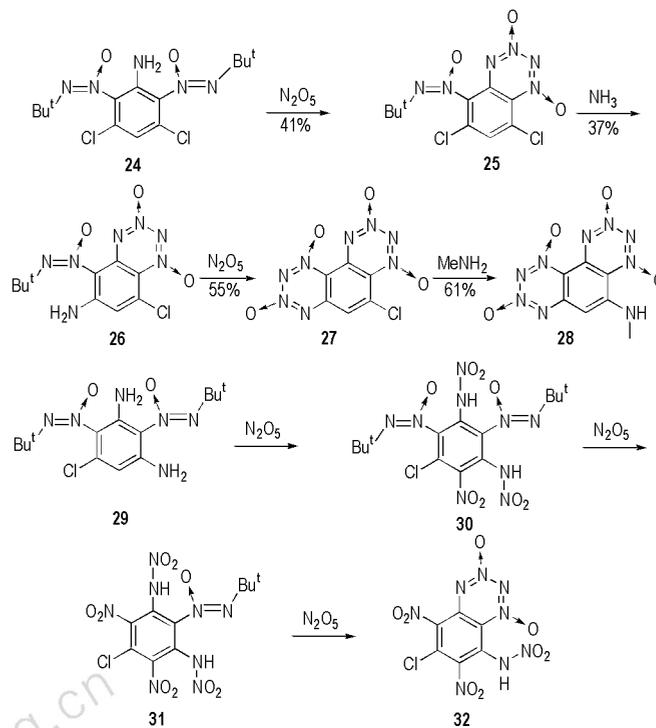
3.2 BTDOS 的合成

在成功合成 BTDO 后,研究人员通过对其结构进行修饰,引入更多的 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物、氧化吡啶及四氮杂并环戊二烯等含能结构,制备出了结构新颖、能量更高的含能化合物。

3.2.1 含双 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物结构的 BTDOS 的合成

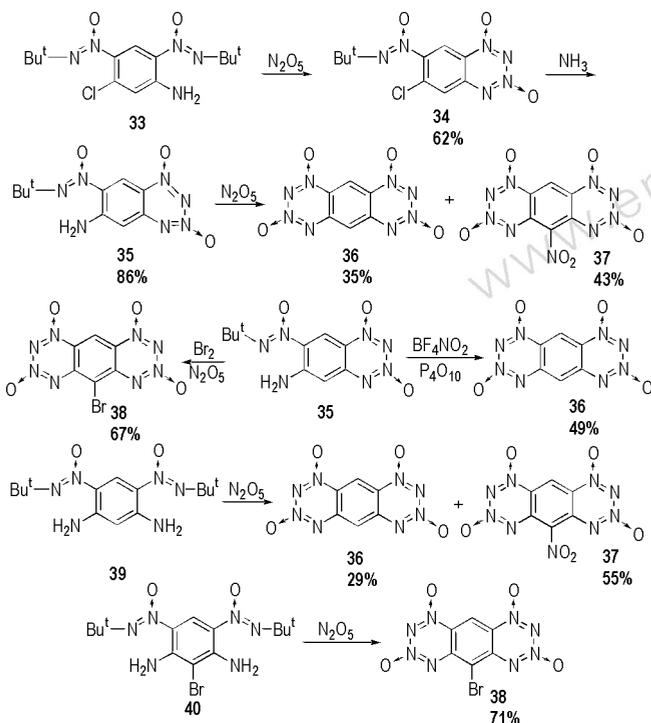
Churakov 研究组^[17]合成了 1,2,3,4-四嗪并 [5,6-f] 苯并-1,2,3,4-四嗪-1,3,7,9-四氧化物(TBTTO-f),这是首次合成出的具有双 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物结构的化合物。该类化合物不仅具有较高的氮含

量,也有助于改善分子的氧平衡。其合成策略为:以化合物 24 为原料,利用 N₂O₅ 硝化法合环生成化合物 25,经氨基取代,生成氨基化合物 26,再经 N₂O₅ 硝化,获得氯代 TBTTO 产物 27,氯原子可较容易的经取代反应生成其他衍生物如化合物 28。但是,期望通过化合物 29 一步反应生成目标化合物的合成策略未能实现,在 N₂O₅ 作用下,最终仅能得到具有单个 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物结构的化合物 32 (Scheme 8)。其中化合物 27 和化合物 28 分别在 140 °C 和 210 °C 不经熔化直接发生分解,可见甲氨基 TBTTO-f 衍生物 28 的热稳定性优于氯代 TBTTO-f 衍生物 27。



Churakov 研究组^[18]又合成了 1,2,3,4-四嗪 [5,6-g] 苯并-1,2,3,4-四嗪-1,3,7,9-四氧化物(TBTTO-g)及其衍生物。采用分别合环的策略时,用 N₂O₅ 作为硝化合环试剂,所得产物为 TBTTO-g 36 及其硝基衍生物 37。对第二次硝化合环反应进行改进,利用定量的硝酰氟硼酸首先对氨基进行硝化,获得单硝胺产物后,在 P₄O₁₀ 作用下以 49% 的总收率制得了单一产物 36。若在第二次合环前引入溴原子,则由于溴原子的占位作用,在硝化合环时,可获得单一溴代产物 38。采用同时合环策略时,以具有对称结构的化合物 39 为原料,在 N₂O₅ 作用下,产物为化合物 36 和化合物 37 的混合物,而溴代化合物 40 在硝化合环过程中仅

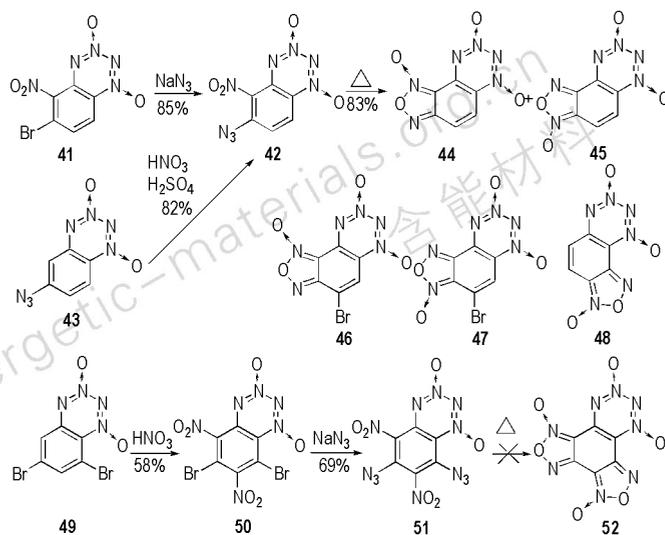
得到单一产物 38 (Scheme 9)。TBTTO-g 化合物在 140 ~ 160 °C 不经熔化直接分解,热稳定性稍差,在含有微量水的 DMSO 中会缓慢分解,而在二氯甲烷中稳定性较好,当其少量的三氟乙酸混合时具有较好的稳定性。



Scheme 9

3.2.2 含氧化呋咱结构的 BTDO 的合成

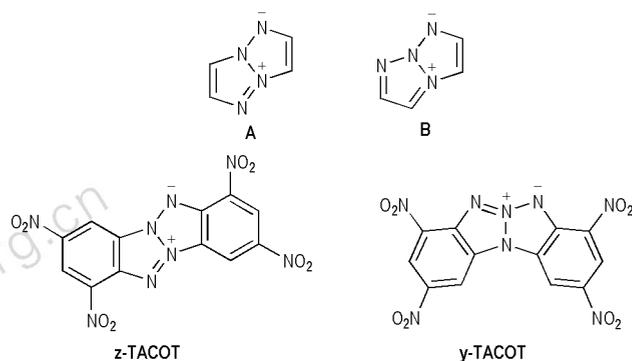
氧化呋咱衍生物具有高生成焓、高能量密度、高氮含量以及耐热性好等优点,是设计高能量密度化合物的理想结构单元^[19-20],因此,将氧化呋咱结构引入 BTDO 化合物中,将有助于进一步提高性能。邻硝基叠氮苯在加热条件下的成环反应是构筑苯并氧化呋咱的常用方法,Churakov 研究组^[21-22]合成了数种氧化呋咱并苯并 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 (FOBTDOS) (Scheme 10)。以 BTDO 为原料,对苯环进行修饰,引入硝基和叠氮取代基,获得邻硝基叠氮苯衍生物 42,通过加热成环制得目标化合物 44 和 45。通过类似的方法还合成出了化合物 46、化合物 47 及化合物 48 等。以化合物 49 为原料,利用硝酸硝化引入两个硝基,经叠氮阴离子取代硝基制得邻三唑基叠氮苯化合物 55,通过加热使三唑与邻位的叠氮发生分子内反应获得目标化合物 56 (Scheme 12)。利用类似反应过程,合成出了另外四种化合物 57,58,59,60。五种化合物均无明显熔化过程,其起始分解温度分别为 245, 210, 215, 220, 220 °C,最



Scheme 10

3.2.3 含四氮杂并环戊二烯结构的 BTDOS 的合成

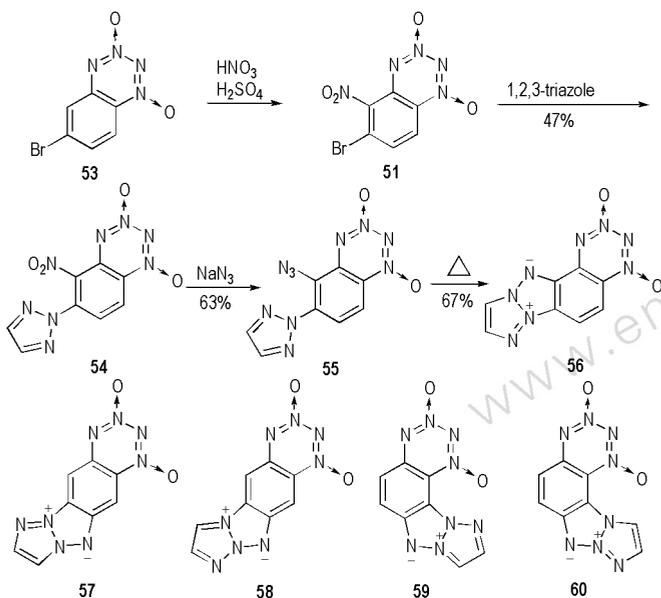
四氮杂并环戊二烯具有 A 和 B 两种结构,可用于构筑具有高生成焓以及较好热稳定性的高能量密度材料,其中两个具有代表性的化合物为 z-TACOT 和 y-TACOT^[23-24] (Scheme 11)。将四氮杂并环戊二烯结构引入 BTDO 化合物中,有望合成出新型耐热含能材料。



Scheme 11

Churakov 研究组^[25-27]合成了五种具有四氮杂并环戊二烯结构的 BTDOS。以溴代 BTDO 53 为原料,经硝磺混酸硝化引入硝基,1,2,3-三唑进攻取代苯环上的溴原子,得化合物 54,经叠氮阴离子取代硝基制得邻三唑基叠氮苯化合物 55,通过加热使三唑与邻位的叠氮发生分子内反应获得目标化合物 56 (Scheme 12)。利用类似反应过程,合成出了另外四种化合物 57,58,59,60。五种化合物均无明显熔化过程,其起始分解温度分别为 245, 210, 215, 220, 220 °C,最

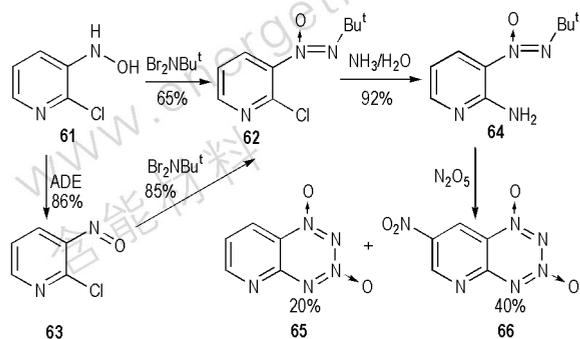
大分解峰分别为 280, 250, 235, 245, 235 °C, 可见该类化合物具有较佳的热稳定性。



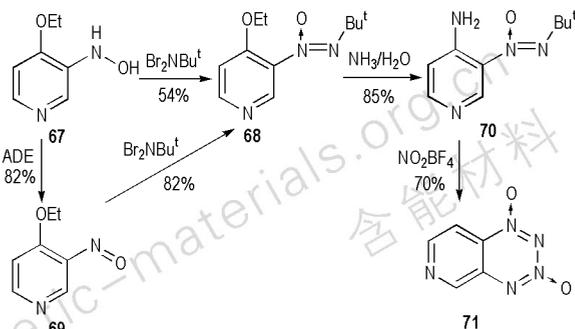
Scheme 12

4 吡啶并 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 (PTDOS) 的合成

利用与 BTDOS 相似的合成策略, Tartakovsky 等^[8]合成了三种 PTDOS。以羟胺化合物 **61** 为起始原料, 在二溴叔丁胺作用下生成化合物 **62**, 也可在偶氮二甲酸乙酯 (ADE) 作用下, 首先将羟胺氧化为亚硝基化合物 **63**, 再与二溴叔丁胺作用生成化合物 **62**, 氯代物 **62** 在氨水作用下发生取代反应, 生成氨基吡啶 **64**, 经 N_2O_5 硝化生成吡啶并 [2,3-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 **65** 和 7-硝基吡啶并 [2,3-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 **66** (Scheme 13)。通过类似的合成过程, 以羟胺 **67** 为起始原料可制备出吡啶并 [3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-2,4-二氧化物 **71**。三种 PTDOS 的熔点介于 179 ~ 229 °C, 且熔化过程中不发生分解 (Scheme 14)。



Scheme 13

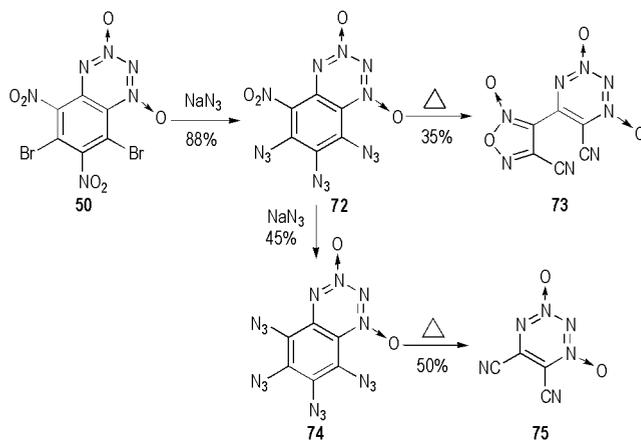


Scheme 14

5 单环 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的合成

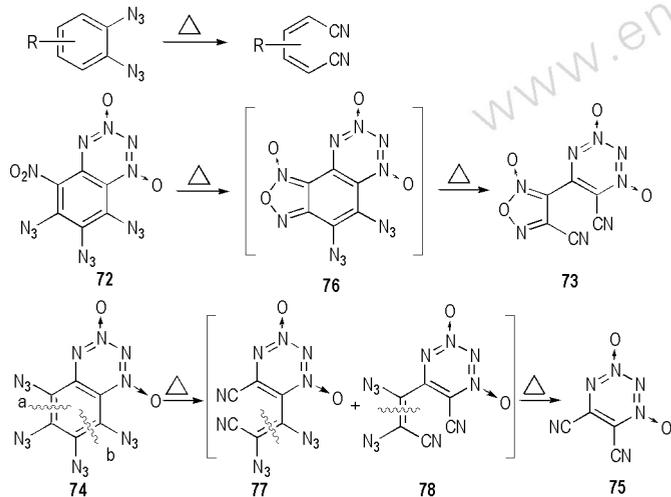
由于芳环对 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物结构具有稳定化作用, 使得 BTDOS 和 PTDOS 较容易被合成出来, 在对 BTDO 类化合物反应性质深入研究的基础上, 探索单环 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的合成, 不仅具有重大的理论意义, 也为探索新型含能材料提供了多种可能。

Tyurin 等^[28]首次报道了两种单环 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的合成研究。以二溴二硝基取代的 BTDO **50** 为原料, 以叠氮阴离子取代两个溴原子和一个硝基, 获得三叠氮化合物 **72**, 在甲苯中加热以 35% 的收率制得 5-氰基-6-(4-氰基氧化呋喃-3-基)-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 **73**。化合物 **72** 在 DMF 溶液中与叠氮化钠反应, 以叠氮基取代苯环上的硝基获得四叠氮化合物 **74**, 在甲苯中加热获得 5,6-二氰基-1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物 **75** (Scheme 15)。其中化合物 **73** 熔化并分解温度为 165 ~ 167 °C, 化合物 **75** 熔化并分解温度为 110 ~ 130 °C。可见单环 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的热稳定性不及芳环并 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物。



Scheme 15

由于邻二叠氮苯类化合物在加热条件下,会发生苯环的开环反应^[29],同时释放出氮气,因此推测化合物 **73** 和化合物 **75** 的合成机理为:三叠氮化合物 **72** 在加热条件下,分子内的硝基与邻位的叠氮发生分子内的环合反应首先生成氧化咪唑中间体 **76**,继续加热处理时,邻二叠氮苯发生开环反应生成化合物 **73**。而四叠氮化合物 **74** 在加热时,首先在 a 或 b 处发生开环反应,生成中间体 **77** 和 **78**,然后断裂另外的二叠氮之间的碳碳键,生成化合物 **75** (Scheme 16)。

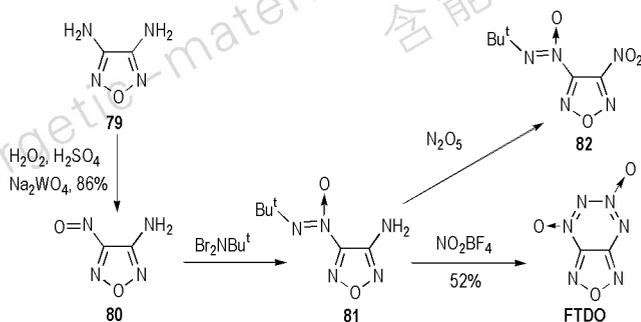


Scheme 16

6 咪唑并[3,4-e]-1,2,3,4-四嗪-4,6-二氧化物 (FTDO) 的合成

咪唑环被广泛应用于新型含能材料的设计合成中,是一种有效的含能结构单元,与 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物结构的组合可有效提高其衍生物的氮含量和氧平衡。FTDO 是已合成出的 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物中最具有应用潜力的含能化合物。以二氨基咪唑 **79**^[30] 为起始原料,在双氧水-硫酸-钨酸钠氧

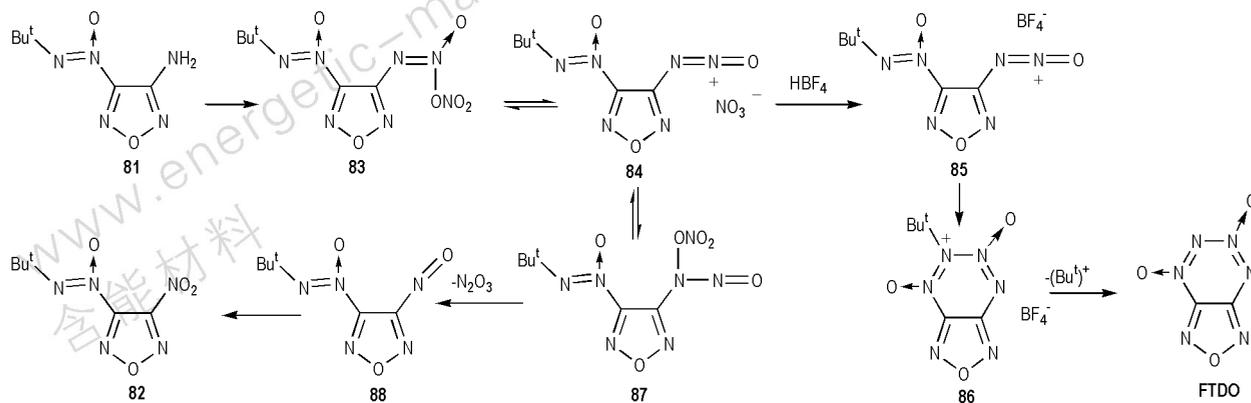
化体系作用下将氨基转化为亚硝基^[31],亚硝基与二溴叔丁胺反应得关键前体 **81**,随后在硝酰氟硼酸作用下可顺利制得目标产物 FTDO^[1,11]。而在五氧化二氮的作用下,仅得到了氨基的氧化产物 3-硝基-4-叔丁基氧化偶氮咪唑 **82** (Scheme 17)。



Scheme 17

推测其反应机理为:化合物 **81** 在硝化试剂(五氧化二氮和硝酰氟硼酸)作用下,生成中间体 **83**,**83** 与 **84** 为共振结构,当体系中存在氟硼酸时,**84** 可与氟硼酸交换阴离子,得到化合物 **85**,化合物 **85** 经环合后脱除叔丁基阳离子得目标产物 FTDO。而在无氟硼酸存在时,中间体 **84** 会转化为化合物 **87**,该结构不稳定,立即释放出一分子三氧化二氮,生成亚硝基化合物 **88**,再经五氧化二氮氧化最终生成硝基化合物 **82** (Scheme 18)。

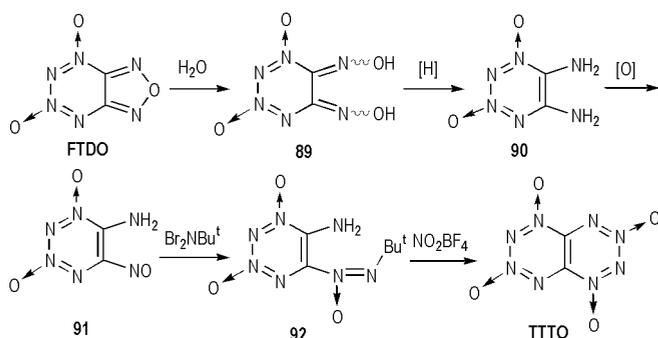
Teselkin 等^[32] 研究了 FTDO 的机械感度性能,研究发现,FTDO 的感度较高,与叠氮化铅相近,是一种敏感的含能材料。为了解决高感度带来的应用安全问题,将其与 2,4-二硝基-2,4-二氮杂戊烷共结晶^[33],制得不同配比的样品,研究其燃烧性能,发现样品在常压时可稳定燃烧,而当压力升至数十个大气压时,燃烧变的不稳定,而且 FTDO 的含量越高,混合样品稳定燃烧的极限压力越低^[34]。



Scheme 18

7 1,2,3,4-四嗪并[5,6-e]-1,2,3,4-四嗪-1,3,5,7-四氧化物(TTTO)的合成策略

TTTO 的理论计算结果表明其能量水平有望达到传统 CHON 含能材料的能量极限^[5], 因此其合成研究受到含能材料研究领域的关注。Shechter 等人^[11]设计了一条 TTTO 的合成路线 (Scheme 19), 该路线以 FTDO 为原料, 在酸或碱作用下, 使其呋咱环水解生成邻二肟化合物 **89**, 在合适的还原试剂作用下将肟还原为胺 **90**, 选择氧化氨基为亚硝基化合物 **91**, 亚硝基在二溴叔丁胺的作用下, 生成关键前体 **92**, 最终选择合适的硝化试剂和硝化方法合环, 有望合成出 TTTO。此路线为 TTTO 的设计合成提供了一种可借鉴的方法。但未见成功合成 TTTO 的报道, 此方法是否可行, 尚需进行深入研究。



Scheme 19

8 结束语

1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物具有含氮量高、氧平衡较好的特点, 是构建高能量密度材料的结构单元; 叔丁基氧化偶氮化合物是合成 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的关键前体化合物, 以亚硝基和硝基化合物为原料均可制得, 目前报道较多为亚硝基法; 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物的环化方法有两种, 即重氮化-氧化法和硝化法, 其中硝化法应用较广, 改进的硝化法在避免过度硝化方面具有显著的优点; 近年来, 国外开展了 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物类典型含能化合物 FTDO 合成、物化与爆轰性能研究, 同时也开展了降感、燃烧等应用方面的研究工作; 美国设计了 CHON 含能材料中能量最高的含能化合物 TTTO 分子结构与合成路线, 但尚未见成功合成的报道。

目前, 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物类含能化合物已成为含能材料研究的热点之一, 建议: 国内尽快开展此类化合物的物化性能和爆轰性能的理论研究, 并

设计出可行的合成路线, 突破关键合成技术, 以 1,2,3,4-四嗪-1,3-二氧化物为结构单元, 设计合成具有自主知识产权的新型含能化合物。

参考文献:

- [1] Churakov A M, Ioffe S L, Tartakovsky 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: 227 - 228.
- [2] Lempert D B, Nechiporenko G N, Soglasnova S I. Specific momentum of rocket propellants containing oxidizers based on C, N, and O atoms versus the enthalpy of formation and elementary composition of the oxidizer [J]. *Khim, Fiz.*, 2004, 23(5): 75 - 81.
- [3] Kiselev V G, Gritsan N P, Zarko V E, et al. Multilevel quantum chemical calculation of the enthalpy of formation of [1, 2, 5]oxadiazole[3, 4-e][1, 2, 3, 4]-tetrazine-4, 6-di-N-dioxide [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2007, 43(5): 562 - 566.
- [4] Song X, Li J, Hou H, et al. Extensive theoretical studies of a new energetic material: tetrazino-tetrazine-tetraoxide (TTTO) [J]. *Journal of Computational Chemistry*, 2009, 30(12): 1816 - 1820.
- [5] Oestmark H. High energy density materials (HEDM): overview, theory and synthetic efforts at FOI[C] // *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 9th, Pardubice, Czech Republic, 2006 (Pt. 1)*: 231 - 250.
- [6] 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: 101 - 103.
- [7] Frumkin A E, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. New approach to the synthesis of benzo[e][1, 2, 3, 4]tetrazine 1, 3-dioxides [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 2000, 49(3): 482 - 486.
- [8] Tartakovsky V A, Filatov I E, Churakov A M, et al. Synthesis and structures of pyridoannulated 1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3-dioxides [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2004, 53(11): 2577 - 2583.
- [9] Nelson V, Serianz A, Kovacic P. Regiospecific synthesis of unsymmetrical azoxy compounds (diazene N-oxides) [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1976, 41(10): 1751 - 1754.
- [10] Zawalski R, Kovacic P. A convenient preparation of N,N-dibromoamines [J]. *Synthetic communications*, 1978, 8(8): 549 - 562.
- [11] Shechter H, Venugopal M, Srinivasulu D. Syntheses of 1, 2, 3, 4-tetrazines, 1, 2, 3, 4-tetrazine di-N-oxides, pentazole derivatives, pentazine poly-N-oxides, and nitroacetylenes [R]. ADA445136, 2005.
- [12] Dolling U H, Mccauley J A, Varsolona R J. New finasteride processes: US 5468860[P], 1995.
- [13] Churakov A M, Ioffe S L, Strelenko Y A, et al. 1, 2, 3, 4-Tetrazine 1, 3-dioxides-a new class of heterocyclic compounds [J]. *Bulletin of the Academy of Sciences of the USSR, Division of Chemical Science*, 1990(39): 639 - 640.
- [14] Rezhikova K I, Churakov A M, Shlyapochnikov V A, et al. 1, 2, 3, 4-Tetrazine 1, 3-di-N-oxides-novel high nitrogen compounds: vibrational spectra and structure [J]. *Mendeleev Commun.*, 1995: 100 - 102.

- [15] Rezhchikova K I, Churakov A M, Shlyapochnikov V A, et al. Spectroscopic study of fused 1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3-dioxides [J]. *Russian Chemical Bulletin*, 1995, 44(11): 2093–2095.
- [16] Churakov A M, Smirnov O Y, Ioffe S L, et al. Benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3-dioxides: synthesis and NMR study [J]. *Eur J Org Chem*, 2002; 2342–2349.
- [17] Frumkin A E, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Synthesis of 1, 2, 3, 4-tetrazino[5, 6-f]benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3, 7, 9-tetra-N-oxides [J]. *Organic Letters*, 1999, 1(5): 721–724.
- [18] Frumkin A E, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Synthesis of 1, 2, 3, 4-tetrazino[5, 6-g]benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3, 7, 9-tetraoxides [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2006, 55(9): 1654–1658.
- [19] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1995, 20: 5–10.
- [20] Shemereteev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32: 371–385.
- [21] Smirnov O Y, Tyurin A Y, Churakov A M, et al. Annulated benzotetrazine 1, 3-dioxides 1. [1, 2, 5] oxadiazole [3, 4-f] [1, 2, 3, 4] benzotetrazine 2, 4, 7- and 2, 4, 9-trioxides [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2006, 55(1): 137–140.
- [22] Tyurin A Y, Smirnov O Y, Churakov A M, et al. Annulated benzotetrazine 1, 3-dioxides 2. [1, 2, 5] oxadiazolo [3, 4-f] [1, 2, 3, 4] benzotetrazine 1, 3, 7-trioxide [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2006, 55(2): 351–356.
- [23] Carboni R A, Kauer J C, Hatchard W R, et al. Aromatic azapentalenes. II. Reactions of monobenzo- and dibenzo-1, 3a, 4, 6a-tetraazapentalenes [J]. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 2626–2633.
- [24] Kauer J C, Carboni R A. Aromatic azapentalenes. III. 1, 3a, 6, 6a-tetraazapentalenes [J]. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 2633–2637.
- [25] Tyurin A Y, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3-dioxides annulated with tetraazapentalenes 1. annulation at the C(5)-C(6) bond [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2008, 57(1): 193–196.
- [26] Smirnov O Y, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3-dioxides annulated with tetraazapentalene systems 2. annulation at the C(6)-C(7) bond [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2008, 57(10): 2180–2184.
- [27] Tyurin A Y, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Benzo-1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3-dioxides annulated with tetraazapentalenes 3. annulation at the C(7)-C(8) bond [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2009, 58(1): 212–215.
- [28] Tyurin A Y, Churakov A M, Strelenko Y A, et al. Synthesis of first nonannulated 1, 2, 3, 4-tetrazine 1, 3-dioxides [J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2006, 55(9): 1648–1653.
- [29] Hall J H, Patterson E. Formation of cis, cis-1, 4-dicyano-1, 3-butadienes by thermal decomposition of 1, 2-diazidobenzenes [J]. *J Am Chem Soc*, 1967, 89: 5856–5861.
- [30] 黄明, 李洪珍, 李金山. 3,4-二氨基咪唑的三种简便合成方法 [J]. 含能材料, 2006, 14(2): 114–115.
- HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Three methods of synthesizing 3, 4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2006, 14(2): 114–115.
- [31] Mel'nikova T M, Novikova T S, Khmel'nitskii L I, et al. Novel synthesis of 3, 4-dicyanofuroxan [J]. *Mendeleev Commun*, 2001, 11(1): 30–31.
- [32] Teselkin V A. Mechanical sensitivity of furazano-1, 2, 3, 4-tetrazine-1, 3-dioxide [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2009, 45(5): 632–633.
- [33] Kalmykov P I, Zarko V E, Sidel'nikov A A, et al. Specific features of the crystal and phase structure of binary systems 5, 6-(3', 4'-furazano)-1, 2, 3, 4-tetrazine-1, 3-dioxide-2, 4-dinitro-2, 4-diazapentane [J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2011, 84(2): 248–255.
- [34] Zarko V E, Simonenko V N, Kalmykov P I, et al. Laser initiation of crystallized mixtures of furazanotetrazine dioxide and dinitrodiazapentane [J]. *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 2009, 45(6): 752–755.

Progress in the Energetic Materials Based on 1,2,3,4-Tetrazine 1,3-Dioxide

BI Fu-qiang, WANG Bo-zhou, LI Xiang-zhi, FAN Xue-zhong, XU Cheng, GE Zhong-xue

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 1,2,3,4-Tetrazine 1,3-dioxide is a potential energetic moiety in the design and synthesis of high energy density materials. The synthetic methods of 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxide and its key intermediate 2-tert-butyl diazene oxide were reviewed respectively, and the research progresses in benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxide, pyrido-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxide, nonannulated 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides and their derivatives were reviewed in detail. Moreover, the development progress of furazano [3,4-e]-1,2,3,4-tetrazine 4,6-dioxide (FTDO) and 1,2,3,4-tetrazino[5,6-e]-1,2,3,4-tetrazine 1,3,5,7-tetraoxide (TTTO), two typically energetic materials, was presented.

Key words: organic chemistry; 1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxide; research progress

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.023