

文章编号:1006-9941(2021)06-0509-06

4-氨基-3,7-二硝基-1,2,4-三唑并[5,1-c]1,2,4-三嗪(TTX)合成机理与性能

闫峥峰¹,汪营磊^{1,2},陆婷婷¹,赵宝东¹,陈斌¹,葛忠学^{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: 为研究4-氨基-唑并[5,1-c]1,2,4-三嗪化合物的合成机理与性能,以TTX为例,采用密度泛函理论(DFT)研究了1,2,4-三唑并[5,1-c]1,2,4-三嗪类稠环可能的环化机理,研究了体系pH值对环化过程的影响;采用差示扫描量热法研究了TTX的热性能、热分解动力学,并采用BAM撞击感度测试仪测试了TTX的撞击感度。结果表明:5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)的重氮盐与硝基乙腈钠盐偶合中间体的类吡咯氮原子对氧基亲核加成,然后通过芳构化重排得到1,2,4-三唑并[5,1-c]1,2,4-三嗪;TTX的热分解峰温为281.8℃,表观活化能为356.7 kJ·mol⁻¹,高于TATB;撞击感度为60 J,低于RDX。同时研究了TTX与HMX、RDX、Al粉、硝化棉(NC)的相容性,结果表明TTX与Al相容,与HMX有一定相互作用,轻微敏感;RDX、NC会明显促进TTX热分解,混合体系较为敏感,应避免混合使用。

关键词: 4-氨基-3,7-二硝基-1,2,4-三唑并[5,1-c]1,2,4-三嗪(TTX);合成机理;热性能;热分解动力学;相容性

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2020063

1 引言

芳香氮杂稠环含能化合物具有较好的爆轰性能、较低的机械感度和较高的热分解温度,近年来受到国内外含能材料学者的关注和研究^[1-5],有望开发出新型高能不敏感含能材料。由于芳香氮杂稠环含能化合物分子结构更加紧密,且具有利于分子堆积的近平面结构,密度较高,有效提高了含能化合物的能量水平;同时,离域化的 π 电子显著提高了稠环骨架的稳定性,使之热分解温度更高,机械感度降低。

1,2,4-三唑并[5,1-c]1,2,4-三嗪是典型的芳香氮杂稠环骨架,Davin G P等^[6]和Dheeraj K等^[7]分别于2016年和2017年先后报道了一种基于该类芳香氮

杂稠环的含能化合物4-氨基-3,7-二硝基-1,2,4-三唑并[5,1-c]1,2,4-三嗪(TTX)。TTX密度为1.82 g·cm⁻³,略高于RDX,其爆速为8580 m·s⁻¹,爆压为31.2 GPa,生成焓高达403.5 kJ·mol⁻¹,热分解温度为271.8℃。文献[6-7]报道TTX的撞击感度大于60 J,摩擦感度大于360 N,其机械感度远优于RDX,是一种性能接近RDX的高能不敏感含能化合物。

TTX是经由5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)重氮化后,与硝基乙腈钠盐偶合环化合成。其中,偶合中间体的环化过程是合成芳香氮杂稠环的关键步骤,但其环化机理尚不明确。此外,作为一种新型含能化合物,TTX与传统含能组分的相容性尚不明确,需进一步研究。因此,本研究采用密度泛函理论方法(Density Functional Theory, DFT)研究了偶合中间体的环化芳构化过程,并通过实验对偶合中间体的环化过程进行验证,旨在探究TTX的环化芳构化机理,为此类唑环并三嗪环的构筑提供理论依据。以DFT计算结果为依据,通过实验研究了pH对环化过程的影响;采用DSC法研究了TTX与推进剂主要组分的相容性,为高能钝感推进剂研制提供物质基础和理论支撑。

收稿日期:2020-03-25;修回日期:2020-06-11

网络出版日期:2021-03-03

基金项目:国家自然科学基金资助(21875185,21805222,22005238)

作者简介:闫峥峰(1990-),男,助理研究员,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:1173121443@qq.com

通信联系人:葛忠学(1966-),男,研究员,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:gzx204@sina.com

引用本文:闫峥峰,汪营磊,陆婷婷,等. 4-氨基-3,7-二硝基-1,2,4-三唑并[5,1-c]1,2,4-三嗪(TTX)合成机理与性能[J]. 含能材料,2021,29(6):509-514.

YAN Zheng-feng, WANG Ying-lei, LU Ting-ting, et al. Synthetic Mechanism and Properties of 3,7-Dinitro-[1,2,4]triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine-4-amine (TTX) [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2021, 29(6):509-514.

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

亚硝酸钠,浓硫酸,氯化铵,氢氧化钠,水合肼,浓盐酸(36.5%),高锰酸钾,氢氧化钾,醋酸钠,分析纯,成都市科龙化工试剂厂。5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)参照文献[8-10]合成;硝基乙腈钠盐参照文献[11-13]合成。

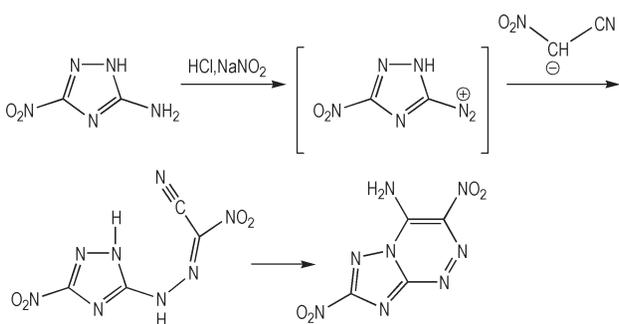
NEXUS 870 型 FT-IR,美国 Nicolet 公司;Vario EL-III 型元素分析仪,德国 Elementar 公司;AV 500 型超导核磁共振仪,瑞士 Bruker 公司;Netzsch DSC204HP 差示扫描量热仪,德国 Netzsch 公司。

2.2 计算方法

本研究采用了密度泛函理论(DFT)的 B3LYP^[14-15]的方法在 6-31G*^[16] 基组下,从 TTX 的晶体结构出发,对从偶合中间体到 TTX 的环化过程的过渡态的几何构型进行全优化,并通过频率分析加以验证。所有计算都采用 Gaussian 09 程序包^[17]进行。

2.3 实验过程

TTX 的合成路线如 Scheme 1^[7] 所示。



Scheme 1 Synthetic route of TTX^[7]

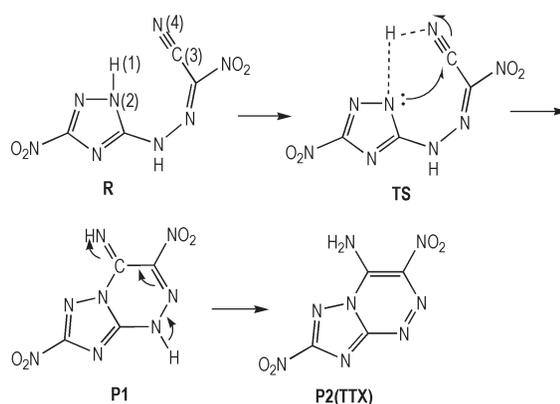
将 ANTA 1.29 g (0.01 mol) 和 2.5 mL 浓 HCl 加入 10 mL 水中,加热溶解后冰盐浴降温至 $-5\text{ }^{\circ}\text{C}$,将 0.76 g NaNO_2 (0.011 mol) 溶解于 10 mL 的冰水中,滴加入 ANTA 的盐酸溶液中,滴加完毕后 $-5\sim 0\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 0.5 h,将硝基乙腈钠溶液滴加入该反应液, $5\text{ }^{\circ}\text{C}$ 以下反应 2 h,室温反应 4 h。旋蒸浓缩后过滤,冷水洗两次,将固体溶解于 20 mL 甲醇与水的混合溶剂(1:1)中,调 pH 至 3~4, $70\text{ }^{\circ}\text{C}$ 反应 4 h,冷却过滤,冷水洗两次,晾干得淡黄色固体 1.52 g,总产率 67.3%。¹H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 10.90 (s, 1H), 10.19 (s, 1H); ¹³C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 163.9, 155.9, 140.5, 139.5; FT-IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3440, 3414, 3312, 3292, 3226, 1656, 1566, 1495, 1476, 1456, 1439,

1408, 1333, 1290, 1252, 1210, 1178, 1091, 1006, 842, 778, 770, 757, 704, 677, 633, 585, 532; Anal. Calcd for $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_4$ (%): found (calculate value), C 21.31(21.25), H 0.90(0.89), N 49.71(49.56)。

3 结果与讨论

3.1 TTX 环化机理 DFT 分析

将 ANTA 的重氮盐与硝基乙腈偶合后,得到中间产物 R, R 通过亲核加成经过渡态 TS 得到中间产物 P1,再经历芳构化重排得到目标产物 P2(TTX),反应历程及原子标示如 Scheme 2 所示。



Scheme 2 Possible mechanism of cyclization

由中间产物 R 环合成目标产物 TTX 的可能机理如下:类吡咯氮原子 N(2) 作为亲核中心对氰基的碳原子 C(3) 进行亲核加成, H(1) 与 N(4) 成键得到过渡态 TS,进而 N(2) 与 C(3) 成键得到中间体 P1, P1 经过芳构化重排得到共轭范围更大的芳香稠环结构目标产物 P2(TTX)。本研究根据 Scheme 2 所示可能的反应途径,采用 Gaussian 09 程序包在 B3LYP/6-31G* 水平下计算了环化过程的过渡态能垒,结果如图 1 所示,其中过渡态 TS 只有唯一的虚频 $468.3i\text{ cm}^{-1}$,中间产物 R、中间体 P1 和产物 P2 均无虚频存在。从图 1 中可以看出,从中间产物 R 需要较高的活化能 ($155.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$) 才能得到过渡态 TS,在这一过程中, N(2)—H(1) 的距离从 0.1017 nm 增加到 0.1875 nm ,而 H(1)—N(4) 的距离从 0.2087 nm 减小到 0.1059 nm ,表明三唑环上类吡咯氮原子上的 H(1) 转移到了氰基的氮原子 N(4) 上。在从过渡态 TS 到中间体 P1 的过程中, N(2)—C(3) 的距离从 0.2826 nm 缩短到 0.1424 nm ,证实这一过程中形成了新的 N—C 键,且这一过程的自由能变化为 $-208.0\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,是一个较快的自发过程。在从中间体 P1 转化为产物 P2 的过程中, C(3)—N(4) 的距

离从 0.1184 nm 增加到 0.1264 nm,这是芳构化过程中,C(3)与N(4)间从双键转化为单键,这一过程的自由能变化为 $-41.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,为自发过程。

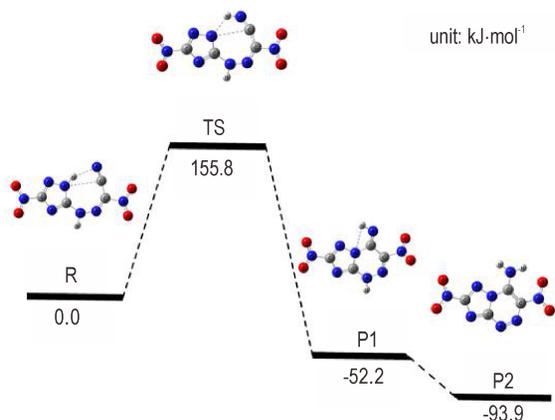


图1 偶合中间体到TTX环化过程的能量曲线

Fig.1 Energy profile of cyclization process of coupling intermediate to TTX

从计算环化过程的过渡态、中间体的构型和能垒变化可以看出:(1)从偶合中间产物R到过渡态TS过程的能垒较高,达到 $155.8 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,说明反应需要较长的反应时间或较高的反应条件;(2)在这一过程从H(1)—N(2)键的断裂,形成H(1)—N(4)键开始,得到过渡态TS,需要氢原子的参与;(3)过渡态TS到中间体P2的过程中,自由能变化为 $-208.0 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,是一个较快的自发过程;(4)从中间体P1到产物P2的芳构化过程的自由能变化为 $-41.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,是一自发过程。

3.2 TTX环化过程

研究了反应温度和体系pH对偶合中间体R环化过程的影响,发现以下实验现象佐证了理论计算分析推论:(1)偶合中间体R环化过程需要在室温条件下反应3 d,或者 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应3~4 h,较慢的环化反应速率说明引发反应所需的活化能较高,这与计算结果一致;(2)通过研究不同pH条件下环化反应发现,在中性或弱碱性(pH=7~8)的条件下,偶合产物室温下反应3天或 $70 \text{ }^\circ\text{C}$ 下反应3~4 h均不能得到产物。在酸性(pH=3~4)条件下,相应的环化条件下可得到产物。研究发现,碱性条件下中间体R的H(1)被夺走,生成化合物RS(化合物RS与化合物R的 ^{13}C NMR对比如图2所示,从图2中可以看出,相比于化合物R,化合物RS的碳谱高场区硝基乙腈模块的碳原子的化学位移基本保持一致,1,2,4-三唑环上的碳原子明显向低场区移动,这是由于成盐后芳香环的电子云密度增大,去屏蔽效

应增强,导致相关碳原子的化学位移向低场移动)。由于缺少氢原子H(1),不能对氰基氮原子N(4)进行加成,故反应无法进行。这一结果与上述的化学键的变化相符。

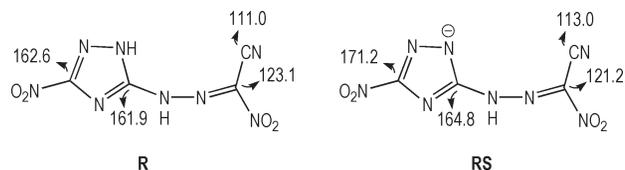


图2 化合物R和RS的 ^{13}C NMR化学位移,ppm

Fig.2 ^{13}C chemical shifts of compounds R and RS, ppm

3.3 TTX热性能

3.3.1 TTX热分解

在氮气气氛下,在 $50\sim 375 \text{ }^\circ\text{C}$ 温度区间以 $10 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 为升温速率测试了TTX的DSC曲线,以研究TTX热分解过程,结果见图3。从图3中可以看出在TTX只有一个放热峰,表明TTX的热分解只有一个过程,热分解峰温为 $281.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 。在同样的测试条件下,RDX的热分解峰温为 $227.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ^[17],说明TTX比RDX具有更好的热稳定性。TTX的热分解起始温度为 $279.3 \text{ }^\circ\text{C}$,终止温度为 $286.1 \text{ }^\circ\text{C}$,热分解温度范围较窄,说明TTX具有较快的热分解速率,有利于提高推进剂的燃速。

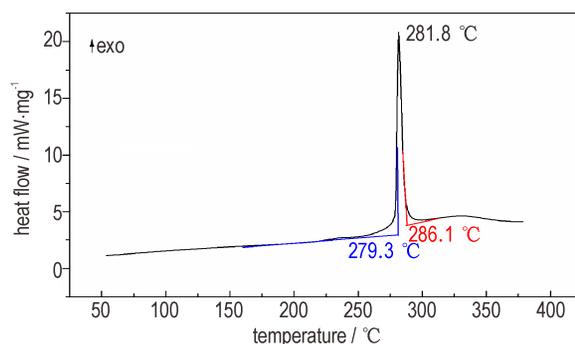


图3 TTX的DSC曲线

Fig.3 DSC curves of TTX

3.3.2 TTX热分解过程的活化能

为进一步分析TTX的热分解过程,采用非等温DSC法计算了TTX的热分解表观活化能,结果见图4。由图4可知,TTX在相应的升温速率下的热分解峰值温度分别为 $272.1, 277.3, 281.8 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $286.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

随后,采用Kissinger方程(式1)和Ozawa方程(式2)获得TTX的热分解动力学参数。通过Kissinger方程和Ozawa方程获得的TTX的热分解表观活化能分别为 $361.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $352.2 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,二者比较接近。且两者方法的线性相关系数 r 都超过0.99(Kiss-

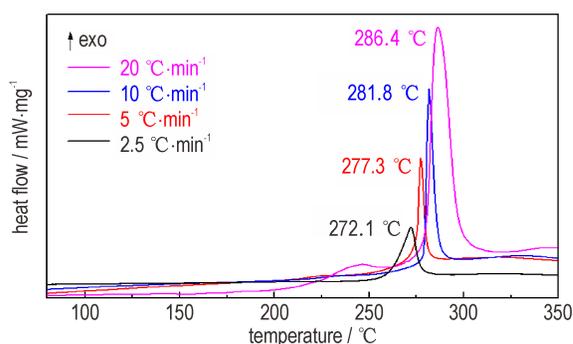


图4 不同升温速率下TTX的DSC曲线

Fig.4 DSC curves of TTX at different heating rates

inger方程 $r=0.9983$, Ozawa方程 $r=0.9984$ 。

Kissinger方程^[18]:

$$\ln \frac{\beta}{T_p^2} = \ln \frac{AR}{E_k} - \frac{E_k}{RT_p} \quad (1)$$

Ozawa方程^[19]:

$$\log \beta + \frac{0.4567E_o}{RT_p} = C \quad (2)$$

式中, β 为升温速率, $K \cdot \min^{-1}$; T_p 为热分解峰温, K ; R 为理想气体常数, $8.314 J \cdot \text{mol}^{-1} \cdot K^{-1}$; E_k 和 E_o 分别为Kissinger方程和Ozawa方程计算得出的表观活化能, $J \cdot \text{mol}^{-1}$; A 是指前因子, C 为常数。

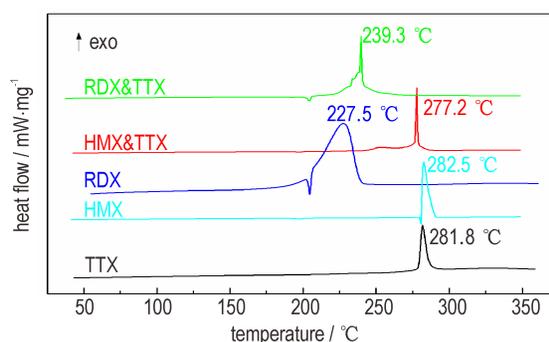
由TTX非等温热分解动力学研究可以看出,TTX的热分解表观活化能高于TATB($211.4 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$)^[20],说明TTX对热刺激敏感性较低,这可能得益于TTX较大的共轭结构。

3.3.3 TTX与常用含能材料的相容性

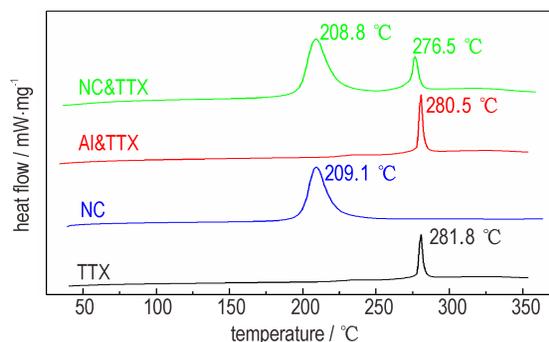
通过差示扫描量热法(DSC),参考国军标GJB772A-1977 502.1方法评价TTX与常用含能材料HMX、RDX、Al和硝化棉(NC)的相容性,评价的标准或判据为混合体系与原组分两者的DSC热分解峰温 T_p 之差 ΔT_p 。 $\Delta T_p = T_p^2 - T_p^1$,式中, T_p^1 为原组分的热分解峰温, T_p^2 为混合体系的分解峰温。当 ΔT_p 为:0~2 °C时,混合体系相容;3~5 °C时,混合体系轻微敏感,可短期使用;6~15 °C时,混合体系敏感,避免混合使用;大于15 °C时,混合体系危险,禁止混用^[21-22]。实验测试条件为:氮气气氛,气体流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$,升温速率 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$,样品量1 mg左右。

将TTX与等质量的HMX、RDX、Al粉、NC混合后,其DSC曲线如图5所示。从图5a TTX与HMX和RDX的DSC曲线中可以看出,TTX与HMX的热分解峰温很接近,二者混合后热分解放热峰只有一个,为 $277.2 \text{ }^\circ\text{C}$,分别比TTX和HMX的热分解峰温提前了

$4.6 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $5.3 \text{ }^\circ\text{C}$,表明TTX与HMX之间存在一定的相互作用,轻微敏感。TTX与RDX的混合物只有一个放热峰,峰温 $239.3 \text{ }^\circ\text{C}$,并在接近RDX分解峰的温度附近有一个肩峰,说明RDX分解后促进TTX的分解,使TTX提前分解完全。从图5b中可以看出,TTX与Al混合后,热分解峰温提前了 $1.3 \text{ }^\circ\text{C}$,表明二者无明显相互作用,具有较好的相容性。TTX与NC混合后,NC热分解过程基本没有变化,TTX的分解峰温提前了 $5.3 \text{ }^\circ\text{C}$,说明NC对TTX的热分解历程有一定的促进作用。相容性研究表明:TTX与Al粉相容性良好;与HMX有一定相互作用,轻微敏感;RDX、NC会明显促进TTX热分解,混合体系较为敏感,应避免混合使用。



a. DSC curves of TTX, HMX, RDX and its mixtures



b. DSC curves of TTX, NC, Al and its mixtures

图5 TTX与HMX, RDX, NC, Al及其混合体系的DSC曲线

Fig.5 DSC curves of TTX, HMX, RDX, NC, Al and their mixed systems

3.4 TTX安全性能

采用排气法测试了TTX的密度,通过BAM撞击感度测试仪测试了TTX样品的撞击感度,将TTX与RDX的热性能和机械感度等对比于表1。

从表2中可以看出,TTX密度高于RDX,生成焓高达 $403.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,明显高于RDX。TTX实测热分解峰温为 $281.8 \text{ }^\circ\text{C}$,远高于RDX。TTX的撞击感度为60 J,摩擦感度大于360 N,其机械感度远优于RDX。总体

来说,TTX是一种爆轰性能接近RDX,生成焓较高,热性能和机械感度优于RDX的含能材料。

表1 TTX与RDX性能对比

Table 1 Properties of TTX and RDX

	$\rho^{1)}$ /g·cm ⁻³	$\Delta H_f^{2)}$ /kJ·mol ⁻¹	$T_{dec}^{3)}$ /°C	OB ⁴⁾	IS ⁵⁾ /J	FS ⁶⁾ /N
RDX ^[7]	1.80	92.6	227.5	-21.62	7.5	120
TTX	1.82	403.5 ^[7]	281.8	-35.40	60	>360 ^[7]

Note: 1) Density; 2) Heat of formation; 3) Decomposition temperature; 4) Oxygen balance; 5) Impact sensitivity; 6) Fraction sensitivity.

TTX的性能优势可能得益于其特殊的结构因素:首先,氮杂稠环结构紧凑,使之密度较高,进而具有较优的爆轰性能;其次,三唑并三嗪的稠环芳香性一方面通过提高稠环骨架的稳定性而提高了化合物的热分解温度,另一方面,芳香性使得稠环内的原子尽可能处于同一平面,且通过共轭效应减小环外硝基、氨基与母环的扭转角,进而使得TTX具有类平面结构,即有利于分子紧密堆积提高密度,又利于降低感度;最后,硝基乙腈在三嗪环外引入了相邻的氨基和硝基,核磁氢谱中氨基峰分裂成双峰和晶体学结构数据(氨基氢与相邻的硝基上的氧原子距离为2.13 Å^[6])都证实形成了分子内氢键,有利于感度降低。可以看出,氮杂芳香稠环是平衡含能材料能量与稳定性的重要结构因素,硝基乙腈是合成邻硝基氨基三嗪类稠环的重要试剂,应进一步探索氮杂芳香稠环含能材料的合成技术,实现含能材料能量性能与安全性能的同步提升。

4 结论

(1) 采用密度泛函理论研究了TTX合成过程中偶合中间体的环化芳构化过程,通过能垒分析发现环合过程首先是类吡咯氮原子作为亲核中心对氰基碳进行亲核加成反应,氢原子由类吡咯氮原子上转移到氰基氮上,得到过渡态TS,进而得到中间体P1,P1经过芳构化重排得到共轭范围更大的芳香稠环结构目标产物P2。该环化过程的能垒较高,环化需要较长的实验时间或较高的反应温度;环化需要在酸性条件下进行,以满足环化过程氢原子转移的需要。

(2) TTX的热分解温度为281.8 °C,热分解表观活化能为356.7 kJ·mol⁻¹,是一种热稳定性较高的含能材料;相容性研究表明TTX与Al相容,与HMX有一定相互作用,轻微敏感,而RDX、NC会明显促进TTX热分解,混合体系较为敏感,应进一步研究其相互作用。

(3) TTX的爆速为8580 m·s⁻¹,爆压为31.2 GPa为,与RDX基本相当;生成焓为403.5 kJ·mol⁻¹,撞击感度为60 J,摩擦感度大于360 N,均优于RDX,是一种高能不敏感化合物。

参考文献:

- [1] 葛忠学,毕福强. 高能不敏感含能材料——HATO[J]. 含能材料, 2014,22(4):434-435.
GE Zhong-xue, BI Fu-qiang. High energy insensitive energetic materials——HATO[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(4):434-435.
- [2] 杨东芳,李慧丽,刘进剑,等. 富氮含能晶体4-氨基-3,7-二硝基三唑[5,1,c][1,2,4]三嗪高压行为的密度泛函研究[J]. 火炸药学报, 2019,42(5): 450-454.
YANG Dong-fang, LI Hui-li, LIU Jin-jian, et al. Periodic DFT study on high pressure behavior of nitrogen-rich energetic crystal 4-amino-3,7-dinitrotriazolo-[5,1,c][1,2,4] triazine[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(5): 450-454.
- [3] 张俊林,周静,毕福强,等. 芳香耐热含能化合物合成研究进展[J]. 含能材料, 2017,25(10):873-880.
ZHANG Jun-lin, ZHOU Jing, BI Fu-qiang, et al. Progress on synthesis of heat-resistant aromatic energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017,25(10):873-880.
- [4] 张计传,王振元,王滨桑,等. 富氮稠环含能化合物:平衡能量与稳定性的新一代含能材料[J]. 含能材料, 2018,26(11): 983-990.
ZHANG Ji-chuan, WANG Zhen-yuan, WANG Bin-shen, et al. Fused-ring nitrogen-rich heterocycles as energetic materials: Maintaining a fine balance between performance and stability[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018,26(11):983-990.
- [5] 张俊林,肖川,翟连杰,等. 多硝基氮杂稠环化合物合成及性能[J]. 有机化学, 2016,36(9):1197-1207.
ZHANG Jun-lin, XIAO Chuan, ZHAI Lian-jie, et al. Synthesis and properties of the fused aza-polynitrocyclic compounds[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2016, 36(9): 1197-1207.
- [6] Piercej D G, Chavez D E, Scott B L, et al. An energetic triazolo-1,2,4-triazine and its N-oxide[J]. *Angewandte Chemie Int. Ed.*, 2016, 55: 15315-15318.
- [7] Dheeraj K, Gregory H I, Damon A P, et al. A highly stable and insensitive fused triazolo-triazine explosive(TTX)[J]. *Chem Eur J*, 2017, 23: 1743-1747.
- [8] Pevzner M S, Kulibabina T N, Povarova N A, et al. Heterocyclic nitro compounds. 24. nitration of 5-amino-1,2,4-triazole and 5-acetamido-1,2,4-triazole with acetyl nitrate and nitronium salts[J]. *Chemischer Informationsdienst*, 1979, 10(51): 929-932.
- [9] 王锡杰,贾思媛,王伯周,等. 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑(ANTA)的合成工艺改进[J]. 含能材料, 2006,(6):439-440+445.
WANG Xi-jie, JIA Si-yuan, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis improvement of 5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole (ANTA) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, (6):439-440+445.
- [10] Lee K Y, Storm C B. An Improved Synthesis of 5-amino-3-ni-

- tro-1H-1,2,4-triazole (ANTA), a useful intermediate for the preparation of insensitive high explosives[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 9(5): 411-428.
- [11] Voinkov E K, Ulomskiy E N, Rusinov V L, et al. New stable form of nitroacetonitrile [J]. *Mendeleev Communications*, 2016, 26(2):172-173.
- [12] Boguszewska-Czubara A, Lapczuk-Krygier A, Rykala K, et al. Novel synthesis scheme and in vitro antimicrobial evaluation of a panel of (E)-2-aryl-1-cyano-1-nitroethenes [J]. *J Enzyme Inhib Med Chem*, 2016, 31(6): 900-907.
- [13] 罗义芬,王伯周,张叶高,等.硝基乙醛肟及其盐的合成与表征[J].化学试剂,2013,35(1):71-73.
LUO Yi-fen, WANG Bo-Zhou, ZHANG Ye-gao, et al. Synthesis and characterization of methazonic acid and salts[J]. *Huaxue Shiji*, 2013, 35(1): 71-73.
- [14] Becke AD. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *J Chem Phys*, 1993, 98: 5648-5652.
- [15] Lee C, Yang W, Parr RG. Development of the colle-salvetti correlation-energy formula into a functional of the electron density[J]. *Phys. Rev. B*, 1988 37: 785-789.
- [16] Krishnan R, Binkley JS, Seeger R, et al. Self-consistent molecular orbital methods. XX. A basis set for correlated wave functions[J]. *J Chem Phys*, 1980, 72: 650-654.
- [17] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, revision D.01[CP/CD]. Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [18] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702-1706.
- [19] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of Chemistry Society of Japan*, 1965, 38: 1881-1886.
- [20] Tang Y, He C, Imler G H, et al. Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolo-triazine ring: A superior thermally stable and insensitive energetic material[J]. *ACS Applied Energy Materials*, 2019, 2: 2263-2267.
- [21] 薛琪,王伯周,毕福强,等.高能低感熔铸炸药液相载体3,3'-联(1,2,4-噁二唑)-5,5'-二甲硝酸酯的合成及性能[J].火炸药学报,2019,42(3):236-241.
XUE Qi, WANG Bo-Zhou, BI Fu-Qiang, et al. Synthesis and properties of 3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole)-5,5'-diylbis(methylene) dinitrate (BODN) as a high energy and low sensitivity melt-casting explosive[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2019, 42(3): 236-241.
- [22] 陈斌,刘亚静,高福磊,等.3,5-二硝基-3,5-二氮杂庚烷合成与性能[J].含能材料,2019,27(12):68-74.
CHEN Bin, LIU Ya-Jing, GAO Fu-Lei, et al. Synthesis and properties of 3,5-dinitro-3,5-diazaheptane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2019, 27(12): 68-74.

Synthetic Mechanism and Properties of 3,7-Dinitro-[1,2,4]triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine-4-amine (TTX)

YAN Zheng-feng¹, WANG Ying-lei^{1,2}, LU Ting-ting¹, ZHAO Bao-dong¹, CHEN Bin¹, GE Zhong-xue^{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: To study the synthetic mechanism and properties of 3,7-dinitro-[1,2,4]triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine-4-amine (TTX), the synthetic mechanism of TTX was studied by density functional theory (DFT), and the influence of pH value on the cyclization reaction was investigated. Thermal properties and impact sensitivity were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and BAM drophammer apparatus, respectively. TTX was synthesized by the coupling reaction of sodium cyanonitromethanide and azo salt of 5-amino-3-nitro-1,2,4-triazole (ANTA), following by intramolecular cyclization reaction. TTX showed a decomposition temperature of 281.8 °C and a apparent activation energy of 356.7 kJ·mol⁻¹. The impact sensitivity of TTX was measured to be 60 J. Moreover, the compatibility of TTX with HMX, RDX, Al powder and NC was studied. TTX had a good compatibility with Al powder, but a fair compatibility with HMX and a poor compatibility with RDX and NC. Therefore, adding RDX or NC into TTK would apparently increase its sensitivity.

Key words: 3,7-dinitro-[1,2,4]triazolo[5,1-c][1,2,4]triazine-4-amine (TTX); synthetic mechanism; thermal property; thermal decomposition kinetics; compatibility

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020063

(责编:高毅)