



BITE-101的制备放大工艺研究

李杰¹, 何春林^{1,2*}, 庞思平^{1,2*}

1. 北京理工大学材料学院, 北京 100081;

2. 北京理工大学爆炸科学与技术国家重点实验室, 北京 100081

* E-mail: chunlinhe@bit.edu.cn; pangsp@bit.edu.cn

收稿日期: 2022-11-28; 接受日期: 2023-01-06; 网络版发表日期: 2023-09-06

国家自然科学基金重点项目(批准号: 22235003)和国家自然科学基金面上项目(批准号: 21875020)资助

摘要 含能化合物的能量和安全存在本质矛盾, 设计和合成具有高密度、高能量、良好热稳定性和钝感等综合性能优异的新型含能化合物是最具挑战性的工作之一。本课题组近期报道了一种新型化合物4-氨基-7,8-二硝基吡唑-[5,1-d][1,2,3,5]-四嗪-2-氧化物(BITE-101)的合成, 其密度、分解温度、爆轰性能和安全性等综合性能均优于传统单质炸药HMX, 具有良好的应用潜力。为了进一步推动其应用研究, 本研究对其制备放大的工艺进行了优化, 着重研究了氧化反应中酸的种类、与双氧水的配比以及反应温度对产率的影响, 经改进和放大工艺优化后得到了最优的氧化工艺条件: 投料中间体1(60 g, 0.26 mol), 浓硫酸(120 mL)与H₂O₂(360 mL), 反应温度为50℃时, 氧化反应产率可达28.9%, 最终实现了BITE-101的15 g量级的放大工艺, 为其进一步应用研究提供了一定的参考。

关键词 含能材料, 热稳定性, 共轭稠环, 工艺优化

1 引言

含能材料是一类在外界刺激作用下能够发生自身氧化还原反应并瞬间释放出大量能量的一类材料, 是武器系统发射、推进、毁伤的主要能量来源, 是决定武器装备先进性的关键因素之一^[1]。随着含能材料技术的不断发展和武器装备对含能材料性能要求的不断提高, 高能量密度材料(high energy density materials, HEDMs)这一概念应运而生。HEDMs普遍具有高能量、高密度、高热稳定性和对外界刺激不敏感等特点, 被称为是“新一代高性能炸药”。若能将现役弹药配方中广泛使用的黑索金(RDX)、奥克托今(HMX)等^[2,3]敏感高能炸药换成不敏感HEDMs, 可大幅提高武器

装备的安全性和战场生存能力, 极大降低意外触发概率和风险。因此, 研发不敏感高能单质炸药是当前含能材料发展亟需解决的核心问题, 在未来武器发展中具有重大战略意义, 寻求综合性能优良且能够超越传统含能化合物的HEDMs成为含能材料研究者们迫切追求的目标^[2,4,5]。如何通过简单而有效的分子设计策略来缓解能量与安全性之间的固有矛盾, 突破含能材料现有的能量与安全水平仍然是一个巨大的挑战, 是研究者们共同追求的目标之一。

近年来, 富氮化合物由于其含有大量N-N, C-N等高能化学键, 具有高氮低碳氢、高能量、高密度的特点而获得了广泛关注^[6,7]。富氮稠环化合物由于稠环结构的共轭效应, 使富氮稠环含能化合物通常具有较高

引用格式: 李杰, 何春林, 庞思平. BITE-101的制备放大工艺研究. 中国科学: 技术科学, 2023, 53: 1567-1573

Li J, He C L, Pang S P. Scale-up preparation of BITE-101 explosive (in Chinese). Sci Sin Tech, 2023, 53: 1567-1573, doi: [10.1360/SST-2022-0423](https://doi.org/10.1360/SST-2022-0423)

的机械强度、良好的热稳定性和高生成焓以及多可修饰位点等优点,在保持化合物较好的爆轰性能前提下,可以实现化合物稳定性的提高,成为设计合成HEDMs的极具潜力的骨架^[6]。一系列爆轰性能和稳定性优异的5,6-稠环分子相继被报道(图1)。例如,2015年Schulze团队^[8]报道合成的新型稠环分子3,7,8-三硝基吡唑-[5,1-c][1,2,4]四嗪-4-胺(PTX),其晶体密度高达 1.946 g cm^{-3} ,爆炸性能接近HMX且具有更低的感度;2016年普渡大学的Piercey课题组^[9]报道合成的1,2,4-三唑并1,2,4-偏三嗪化合物——4-氨基-3,7-二硝基三唑-[5,1-c][1,2,4]三唑(DPX-26),由于稠环分子中邻位氨基和硝基的氢键作用,化合物具有良好的感度性质;2019年爱达荷大学Shreeve课题组^[10]通过N-O化修饰合成了化合物3-硝基-6-二氨基-1,2,4-三唑-[1,3-b][1,2,4,5]四嗪-7-*N*-氧化物(i: $D=9384\text{ m s}^{-1}$, $P=39.1\text{ GPa}$);2020年中国工程物理研究院化工材料研究所的张庆华团队^[11]通过使用叠氮化钠关环得到了化合物——8-氨基-6,7-二硝基四唑[1,5-b]哒嗪(ii: $D=9021\text{ m s}^{-1}$, $P=34.8\text{ GPa}$)。2022年,本课题组^[12]报道了一种目前CHON系HEDMs中起始分解温度最高的新型含能分子BITE-101,其初始分解温度为 295°C ,峰值分解温度为 300°C 。此外,BITE-101的密度为 1.957 g cm^{-3} ,理论计算爆速 $D=9300\text{ m s}^{-1}$,爆压 $P=39.3\text{ GPa}$,撞感感度为 18 J ,摩感感度为 128 N ,综合性能全面超越了传统单质炸药HMX,具有良好的应用前景。

BITE-101的制备工艺以3,5-二氨基-4-硝基-1*H*-吡唑(DANP)为底物,通过与1-甲基-2-硝基-1-亚硝基胍(MNNG)的反应获得中间体3,5-二氨基-*N*,4-二硝基吡唑-1-甲脒(**1**),化合物**1**再与硫酸和双氧水的混合溶液反应制备得到中间体**2**,化合物**2**在硝酸的作用下进行

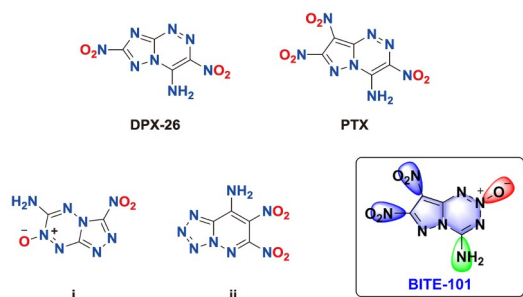


图1 代表性的稠环含能化合物

Figure 1 Representative fused energetic compounds.

关环反应制备得到目标产物BITE-101,其中收率较低的反应为从化合物**1**制备化合物**2**的氧化反应。为了进一步推动BITE-101的应用相关研究,本文在前期获得的BITE-101的克量级制备工艺的基础上对其放大工艺进行了研究;重点考察了路线中氧化反应的方法选择以及各反应投料比、混酸比例、温度和时间对反应产率的影响,确定了适宜的工艺条件,获得了 15 g 量级的BITE-101的较优合成工艺。通过热重-差示扫描量热测试,对其热稳定性质进行了研究。

2 实验

2.1 试剂与仪器

3,5-二氨基-4-硝基-1*H*-吡唑(DANP)通过文献方法制备得到^[13],100%硝酸(自制);1-甲基-2-硝基-1-亚硝基胍(MNNG)、双氧水(30%)、浓盐酸(36%)、98%浓硫酸、乙酸钠、乙酸、无水乙醇、乙酸乙酯等上述试剂均为分析纯,购于通广精细化工试剂厂。所用仪器:德国IKA RCT Basic电磁搅拌器,德国Bruker Ascend TM 400型(400 MHz)核磁共振波谱仪,赛默飞世尔公司Nicolet iS50型傅里叶变换红外光谱仪(FTIR),赛默飞世尔公司FLASH 2000型有机元素分析仪,瑞士梅特勒-托利多TGA/DSC 3+同步热分析仪。

2.2 合成路线

文献中关于DANP的合成报道较少且具体步骤较为混乱^[14,15],我们首先对基于文献报道的DANP的制备工艺进行了优化,以较高的收率得到产物DANP。3,5-二氨基-4-硝基-1*H*-吡唑的具体合成路线如图2所示。

在获得DANP的优化合成工艺的基础上通过三步反应制备得到了BITE-101,反应路线如图3所示:第一步为DANP与MNNG进行偶联反应制备得到中间体**1**,化合物**1**在酸性条件经双氧水氧化将吡唑环上3-取代位的氨基氧化成硝基得到中间体**2**,最后化合物**2**在硝酸的作用下关环得到最终产物BITE-101。

2.3 合成步骤

(1) 3,5-二氨基-4-硝基-1*H*-吡唑(DANP)的合成^[13]

取原料4,6-二氯-5-硝基嘧啶 20 g 溶于 $120\text{ mL CH}_2\text{Cl}_2$ 置于 -70°C 低温中, -70°C 低温下滴加二甲胺(10 mL ,

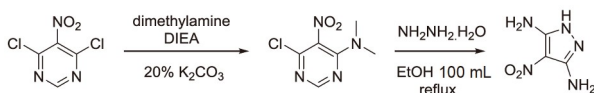


图 2 DANP的合成路线

Figure 2 Synthesis route of DANP.

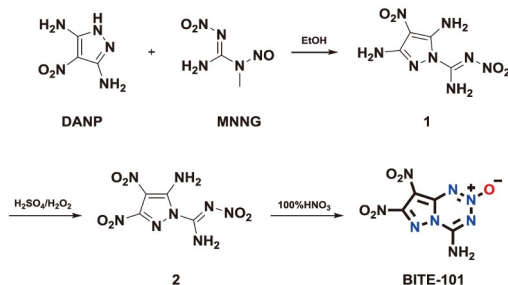


图 3 BITE-101的合成路线

Figure 3 Synthesis route of BITE-101.

10 min), 随后滴加 *N,N*-二异丙基乙胺 (28 mL, 15~20 min), -70°C 反应 1 h 后从低温取出, 恢复室温后, 用 20% 的 K_2CO_3 溶液洗涤 3~5 次, 萃取分离有机相后使用活性炭 AC 脱色过夜, 过滤旋干抽干得到黄色固体, 使用无水乙醚萃洗出产物并旋干得到纯黄色固体或晶体状的中间体 6-氯-*N,N*-二甲基-5-硝基嘧啶-4-胺。取用中间体溶于乙醇 100 mL 后, 低温下滴加 10 mL 的 85% 水合肼, 搅拌 10 min 后升温至 75°C 反应 4 h, 反应液颜色变为了橙红色浑浊溶液, 过滤得到橙红色固体。滤液浓缩后过滤得到橙红色固体 DANP (13.54 g, 66.87%)。 ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ =10.71 (s, 1H), 6.39 (s, 4H)。 ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ =148.33, 108.61 ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ =3411, 3293, 1614, 1571, 1493, 1413, 1380, 1225, 1166, 1126, 1087 cm^{-1} . 元素分析(%): $\text{C}_3\text{H}_5\text{N}_5\text{O}_2$ (143.106). 计算值: C 25.18, H 3.52, N 48.94. 测试值: C 24.82, H 3.76, N 49.15.

(2) 3,5-二氨基-*N*,4-二硝基吡唑-1-甲脒(1)的合成

将 3,5-二氨基-4-硝基-1*H*-吡唑(DANP, 80 g, 0.559 mol) 溶解到 2000 mL 乙醇溶液中, 再往上述溶液中分批加入 1-甲基-2-硝基-1-亚硝基胍(MNNG, 90 g, 0.612 mol). 将上述反应液加热至 60°C . 反应 12 h 后, TLC 检测(展开剂: EA:PE=1:1; R_f =0.55)反应结束. 过滤反应液后用水洗涤, 并真空干燥得到化合物 1 的黄色固体 (84.8 g, 65.9%). T_d (onset): 237°C . ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ =9.09 (d, J =159.5 Hz, 2H), 7.55 (s, 2H), 5.90 (s, 2H).

^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ =155.4, 150.9, 148.5, 109.1 ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ =3477, 3553, 3234, 1646, 1611, 1568, 1519, 1490, 1353, 1253, 1203, 1168, 1137, 1047, 954, 820, 798, 770, 690, 647, 612, 566, 543, 409 cm^{-1} . 元素分析(%): $\text{C}_4\text{H}_6\text{N}_8\text{O}_4$ (230.05). 计算值: C 20.88, H 2.63, N 48.69. 测试值: C 20.83, H 2.39, N 49.02.

(3) 5-氨基-3,4-二硝基-1*H*-吡唑-1-甲脒(2)的合成

将 360 mL 的 30% H_2O_2 加入到 1000 mL 烧瓶中, 并用冰盐浴冷却, 保持温度 $<0^{\circ}\text{C}$, 缓慢滴加 120 mL 的浓硫酸. 滴加完将 3,5-二氨基-*N*,4-二硝基-1*H*-吡唑-1-甲脒(1, 60 g, 0.26 mol) 分批加入到混合溶液中. 反应温度逐渐升至室温搅拌 30 min 后, 再缓慢升温至 50°C 反应 20 h. 通过 TLC 检测反应结束(展开剂: EA:PE=1:2; R_f =0.40), 将反应溶液倒入冰水中, 析出黄色固体. 过滤沉淀, 用水洗涤, 得到了化合物 2 (19.6 g, 28.9%). T_d (onset): 204°C . ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ =9.88 (s, 1H), 8.82 (s, 1H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO- d_6) δ =155.1, 150.2, 148.5, 109.0 ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ =3439, 3374, 3304, 3248, 1655, 1565, 1530, 1504, 1451, 1434, 1377, 1346, 1313, 1255, 1214, 1172, 1085, 1034, 948, 879, 820, 783, 773, 762, 756, 715, 683, 674, 624, 517, 462 cm^{-1} . 元素分析(%): $\text{C}_4\text{H}_4\text{N}_8\text{O}_6$ (260.03). 计算值: C 18.47, H 1.55, N 43.08. 测试值: C 18.16, H 1.89, N 42.71.

(4) 4-氨基-7,8-二硝基吡唑并[5,1-*d*][1,2,3,5]-四嗪 2-氧化物的合成(BITE-101)

向 250 mL 烧瓶中加入 70 mL 100% HNO_3 并置于冰水浴中冷却至 0°C , 分批加入化合物 2 (21 g, 0.808 mmol), 之后将反应体系缓慢升温至室温并再搅拌反应约 6 h 后, 通过 TLC 检测反应结束(展开剂: EA:PE=1:1; R_f =0.5). 然后将反应液倒入冰水中得到黄色沉淀, 过滤水洗干燥得到淡黄色粉末 BITE-101 (17.5 g, 89.6%). T_d (onset): 295°C . ^1H NMR (400 MHz, DMSO- d_6) δ =10.21 (d, J =9.1 Hz, 2H). ^{13}C NMR (101 MHz, DMSO) δ =152.8, 151.7, 146.2, 110.2 ppm. IR (KBr) $\tilde{\nu}$ =3344, 3247, 3194, 1660, 1594, 1561, 1507, 1472, 1417, 1390, 1376, 1359, 1333, 1262, 1233, 1136, 989, 879, 855, 812, 778, 767, 735, 719, 713, 660, 643, 608, 580, 549, 460 cm^{-1} . 元素分析(%): $\text{C}_4\text{H}_2\text{N}_8\text{O}_5$ (242.01). 计算值: C 19.84, H 0.83, N 46.28. 测试值: C 19.43, H 1.27, N 46.64.

3 结果与讨论

3.1 放大合成工艺的筛选及优化

3.1.1 偶联工艺的优化

将DANP的用量固定为2 g, 研究反应温度对偶联反应制备化合物**1**的影响. 如表1所示, 当反应温度为室温时, DANP与MNNG不发生反应, 当反应温度升高至50℃, 两者开始发生反应, 反应温度为60℃时, 产率最高为68.5%. 将DANP的投料比放大为80 g时, 产率无明显变化, 产率为65.9%.

3.1.2 氧化反应条件的改进与优化

经过文献调研分析, 对C-NH₂氧化制备C-NO₂的方法主要包括: (1) 使用亚硝酸钠与浓硫酸体系, 通过氨基的桑德迈尔反应, 硝基取代重氮基来达到氧化的目的^[16]; (2) 通过双氧水与多种酸(硫酸、三氟乙酸、三氟乙酸酐、乙酸、甲磺酸等)的配比直接进行氧化反应^[10,17]; (3) 使用Oxone在合适的pH环境下进行氧化反应^[18]; (4) 使用次氟酸作为氧化试剂^[11]. 从环保、安全以及工艺放大角度出发, 仅选择方法2和方法3来研究化合物**1**的氧化工艺.

(1) 酸对氧化反应的影响

选择文献中^[19,20]经常使用的酸与双氧水的体积配比为1:1的条件下, 对表2所示的一系列反应条件进行了筛选. 其中三氟乙酸酐和乙酸、单独使用双氧水作用只能得到痕量的产物; 甲磺酸和Oxone不反应; 使用浓硫酸获得化合物**2**的产率最高, 原因可能是双氧水在浓硫酸体系中能保持较高的浓度进而使其具有更强的氧化能力.

(2) 浓硫酸与30%双氧水配比的影响

本研究通过调整浓硫酸与30%双氧水的体积比来改变反应体系中酸的浓度与活性氧的含量, 并研究其对产率的影响. 如表3所示, 当浓硫酸/双氧水体积比为1:3时, 收率最高为35.3%.

(3) 反应温度的影响

在获得较优氧化剂配比的基础上, 进一步研究了反应温度对收率影响. 通过表4可以发现, 当反应温度控制在0℃~60℃的范围内时, 化合物**2**的收率随温度上升不断提高, 同时升高温度可以有效缩短反应时间. 当将温度提升至60℃时, 反应体容易发生热失控, 使体系温度迅速升高至100℃以上发生沸腾, 导致反应失败.

表1 反应温度对制备化合物**1**的影响^{a)}

Table 1 Effect of reaction temperature on preparation of compound **1**

温度 <i>T</i> (℃)	产率 (%)
25	0
40	微量
50	45.8
60	68.5
70	57.1
80	55.9

a) 反应条件: DANP (2 g, 0.15 mol)+MNNG (2.2 g, 0.15 mol)

表2 多种酸对氧化反应产率的影响^{a)}

Table 2 Effect of various acids on the yield of oxidation reaction

序号	试剂的种类	与H ₂ O ₂ 体积比	温度 (℃)	产率
1	浓硫酸	1:1	0~25	18%
2	三氟乙酸	1:1	0~25	10%
3	三氟乙酸酐	1:1	0~25	微量
4	乙酸	1:1	0~25	微量
5	甲磺酸	1:1	0~25	—
6	Oxone	—	0~25	—
7	30% H ₂ O ₂	—	0~25	微量

a) 反应条件: 化合物**1**(1.15 g, 5 mmol)+酸体积(10 mL)+H₂O₂ (10 mL)

表3 浓硫酸与双氧水比例对氧化反应收率的影响^{a)}

Table 3 Effect of the ratio of concentrated sulfuric acid to hydrogen peroxide on the yield of oxidation reaction

序号	试剂的种类	与H ₂ O ₂ 体积比	温度 (℃)	产率
1	浓硫酸	2:1	0~25	微量
2	浓硫酸	1:1	0~25	34.6%
3	浓硫酸	1:3	0~25	35.3%
4	浓硫酸	1:5	0~25	28.2%
5	浓硫酸	1:10	0~25	10.1%

a) 反应条件: 化合物**1**(1.15 g, 5 mmol)+浓硫酸(10 mL)+H₂O₂ (5, 10, 30, 50, 100 mL)+反应温度25℃

因此, 反应温度对于制备中间体化合物**2**具有重要影响. 结果表明, 最佳反应温度为50℃, 反应时间为20 h, 此时化合物**2**的收率为37.9%.

通过对制备化合物**2**反应中酸的种类与双氧水的配比和反应温度进行改进与优化, 得到其最优的反应条件, 即投料化合物**1** (1.15 g, 5 mmol), 使用浓硫酸

表 4 反应温度对氧化反应收率的影响^{a)}

Table 4 Effect of reaction temperature on oxidation yield

序号	试剂种类	与H ₂ O ₂ 体积比	温度 (°C)	产率
1	浓硫酸	1:3	0	微量
2	浓硫酸	1:3	25	35.3%
3	浓硫酸	1:3	40	36.1%
4	浓硫酸	1:3	50	37.9%
5	浓硫酸	1:3	60	0

a) 反应条件: 化合物1(1.15 g, 5 mmol)+浓硫酸 (10 mL)+H₂O₂ (30 mL), 反应时间20 h

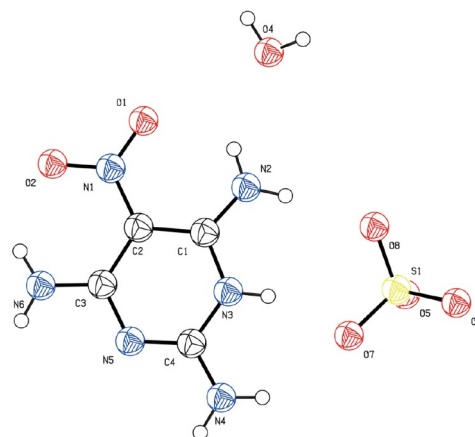


图 4 氧化反应的副产物单晶结构图

Figure 4 Single crystal structure of by-product of oxidation.

(10 mL)与H₂O₂ (30 mL), 反应温度为50℃时, 产率可达37.9%。将化合物1的投料质量进一步放大至60 g时, 使用浓硫酸为120 mL, H₂O₂为360 mL, 反应温度为50℃, 得到产率稍有降低, 约为28.9%。产率降低的原因推测为氧化反应温度的控制较为困难, 在投料量放大后, 随着浓硫酸的滴加, 反应体系升温, 温度的变化波动造成了氧化的效率变低并伴随副产物增多, 通过对过滤出化合物2后的滤液进行适当浓缩静置可以析出得到大量副产物, 经核磁表征与单晶确认副产物为化合物2,4,6-三氨基-5-硝基嘧啶的硫酸盐(单晶结构见图4)。结合得到的副产物单晶结构以及相关文献^[13,21], 分析推测其氧化时的主要副产物的反应机理如图5所示, 在强酸性条件下, 吡唑环上两个氮原子被进攻键断裂得到中间态, 随后硝基胍基与亚胺发生曼尼希缩合环化, 电子重排后在酸性条件下脱去部分硝胺等氮氧化物最终产生副产物。此外, 由于胍基在酸性条件下不稳定, 氨基很容易被水解为羰基^[21], 该氧化反应过程中还有更多种副反应的存在, 大大制约了氧化产物的合成。

3.1.3 关环反应的优化

最后一步关环反应中, 通过调节化合物2的质量(g)与硝酸的体积(mL)的配比研究反应的收率。实验数据如表5所示, 当化合物2的质量与硝酸的体积比小于3:10时, BITE-101的收率能稳定在85%以上, 最高收率为89.6%。当增加化合物2的投料为4 g, 而硝酸用量不变仍为10 mL时, BITE-101的产率降为67.5%, 原因可能是随着反应的进行, 反应液中硝酸的浓度不断降低, 当降低到一定浓度时将无法实现关环反应导致产物的收率下降。最终, 将化合物2的投料质量进一步放大为21 g时, BITE-101的产率为89.6%。在此条件下重复实

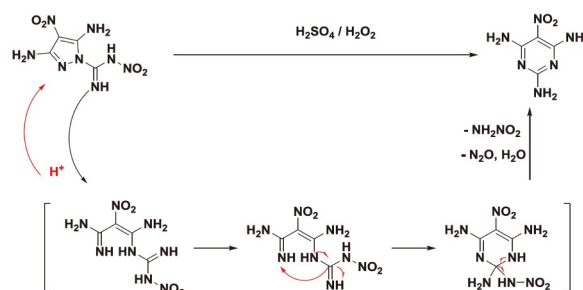


图 5 推测氧化副反应的反应机理路线图

Figure 5 Reaction mechanism of oxidation side reaction is inferred.

表 5 不同硝酸体积比对反应产率的影响^{a)}

Table 5 Effect of different volume ratio of nitric acid on reaction yield

序号	投料比 m (g)/ v HNO ₃ (mL)	产率 (%)
1	0.1/1	85.5
2	0.1/3	85.9
3	2/10	87.1
4	3/10	89.6
5	4/10	67.5
6	5/10	50.1
7	21/70	89.5
8	21/70	89.6
9	21/70	89.5

a) 反应条件: 以实验投料比在0℃进行投料, 室温反应6 h

验3次, 所得BITE-101的收率无明显变化.

3.2 热分析研究

含能材料的热重-差示扫描量热法分析研究是评估其热稳定性非常有效的研究手段^[22]. 基于化合物BITE-101拥有良好的热稳定性, 本文采用同步热分析仪的热重-差示扫描量热测试, 对其热稳定性进一步研究, 实验采用高纯氮气气氛, 单次样品量约为0.9 mg, 升温速率分别为10 K min⁻¹, 温度范围为50℃~400℃. 图6为化合物BITE-101的TG-DSC曲线, 可以看出, 化合物在300℃左右剧烈分解, 瞬间失重约60%, 随后缓慢分解最终失重率超过80%.

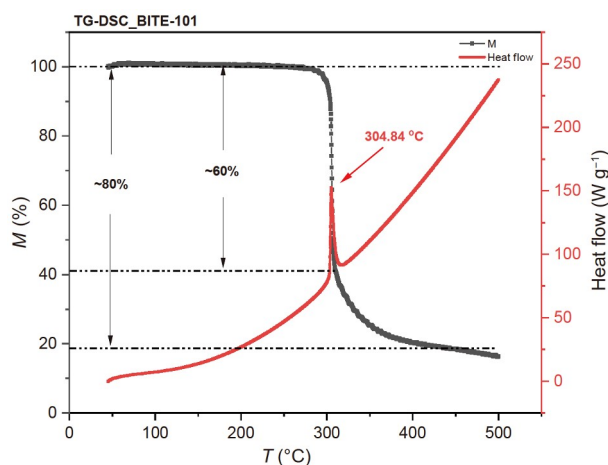


图6 升温速率为10℃ min⁻¹下的TG-DSC曲线
Figure 6 TG-DSC curve at the heating rate of 10℃ min⁻¹.

4 结论

本文基于BITE-101的合成工艺, 探究了制备过程中涉及的偶联反应、氧化反应和关环反应的不同反应条件对产率的影响, 筛选并获得了15 g量级的优化合成工艺. 其中, 氧化反应对总收率的影响最大, 优化后

的氧化工艺为: 投料中间体1 (60 g, 0.26 mol), 浓硫酸 (120 mL)与H₂O₂ (360 mL), 反应温度为50℃时, 氧化反应产率可达28.9%, 为BITE-101的进一步应用研究提供了基础.

参考文献

- Klapötke T M. New nitrogen-rich high explosives. In: Klapötke T M, ed. High Energy Density Materials. Structure and Bonding. Berlin, Heidelberg: Springer, 2007. 85–121
- Badgujar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview. *J Hazard Mater*, 2008, 151: 289–305
- Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis. *Thermochim Acta*, 2002, 384: 187–204
- Brinck T. Green Energetic Materials. Chichester: John Wiley & Sons Inc., 2014
- Klapötke T M. Chemistry of High-Energy Materials. Boston: De Gruyter, 2019
- Gao H, Zhang Q, Shreeve J M. Fused heterocycle-based energetic materials (2012–2019). *J Mater Chem A*, 2020, 8: 4193–4216
- Hu L, Gao H, Shreeve J M. Challenging the limits of nitrogen and oxygen content of fused rings. *J Mater Chem A*, 2020, 8: 17411–17414
- Schulze M C, Scott B L, Chavez D E. A high density pyrazolo-triazine explosive (PTX). *J Mater Chem A*, 2015, 3: 17963–17965
- Piercey D G, Chavez D E, Scott B L, et al. An energetic triazolo-1,2,4-triazine and its N-oxide. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 15315–15318
- Hu L, Yin P, Imler G H, et al. Fused rings with N-oxide and –NH₂: Good combination for high density and low sensitivity energetic materials. *Chem Commun*, 2019, 55: 8979–8982
- Chen S, Liu Y, Feng Y, et al. 5,6-Fused bicyclic tetrazolo-pyridazine energetic materials. *Chem Commun*, 2020, 56: 1493–1496
- Li J, Liu Y, Ma W, et al. Tri-explosophoric groups driven fused energetic heterocycles featuring superior energetic and safety performances outperforms HMX. *Nat Commun*, 2022, 13: 5697
- Guillard J, Goujon F, Badol P, et al. New synthetic route to diaminonitropyrazoles as precursors of energetic materials. *Tetrahedron Lett*, 2003, 44: 5943–5945
- Solov'eva N P, Makarov V A, Granik V G. Highly polarized enamines. *Chem Heterocycl Compd*, 1997, 33: 78–85
- Clark J, Gelling I, Southon I W, et al. Heterocyclic studies. Part XIII. Ready ring cleavage of some pyrimidine derivatives to give highly substituted ethylenes. *J Chem Soc C*, 1970, 3: 494

- 16 Cai J, Xie C, Xiong J, et al. High performance and heat-resistant pyrazole-1,2,4-triazole energetic materials: Tuning the thermal stability by asymmetric framework and azo-bistriazole bridge. *Chem Eng J*, 2022, 433: 134480
- 17 Wei H, Zhang J, Shreeve J M. Synthesis, characterization, and energetic properties of 6-amino-tetrazolo[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazine-7-*N*-oxide: A nitrogen-rich material with high density. *Chem Asian J*, 2015, 10: 1130–1132
- 18 Yin P, Mitchell L A, Parrish D A, et al. Energetic *N*-nitramino/*N*-oxyl-functionalized pyrazoles with versatile π - π stacking: Structure-property relationships of high-performance energetic materials. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 14409–14411
- 19 Khisamutdinov G K, Korolev V L, Parkhomenko T N, et al. Synthesis and properties of 1,2,4-triazolo[4,3-d]-1,2,4-triazolo-[3,4-f]fuzazano[3,4-b]pyrazines. *Russ Chem Bull*, 1993, 42: 1700–1702
- 20 Yin P, Zhang J, Imler G H, et al. Polynitro-functionalized dipyrazolo-1,3,5-triazinanes: Energetic polycyclization toward high density and excellent molecular stability. *Angew Chem Int Ed*, 2017, 56: 8834–8838
- 21 Carbon J A. Heterocyclic compounds containing adjacent nitro and guanidino groups. A novel rearrangement of 4-amino-5-nitro-6-guanidino-(and 6-ureido)pyrimidine. *J Org Chem*, 1961, 26: 455–461
- 22 Niu H, Chen S, Jin S, et al. Thermolysis, nonisothermal decomposition kinetics, calculated detonation velocity and safety assessment of dihydroxylammonium 5,5'-bistetrazole-1, 1'-diolate. *J Therm Anal Calorim*, 2016, 126: 473–480

Scale-up preparation of BITE-101 explosive

LI Jie¹, HE ChunLin^{1,2} & PANG SiPing^{1,2}

¹ School of Materials Science & Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

² State Key Laboratory of Explosion Science and Technology, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China

The inherent contradiction between the energy and safety of energetic compounds makes the design and synthesis of novel energetic compounds with high density, high energy, strong thermal stability, and high sensitivity characteristics a significant and big challenge. Recently, 4-amino-7,8-dinitropyrazole-[5,1-d][1,2,3,5]-tetrazine-2-oxide (BITE-101), which was characterized to possess superior integrated properties over traditional explosive HMX, was reported by our group. To promote its further applications, the optimized and scale-up preparation of BITE-101 was accomplished in this study, and the effects of acids, the ratio of hydrogen peroxide to acids, and reaction temperature in the oxidation reaction were studied and discussed. The following oxidation conditions were found to be optimal, as follows: compound **1** (60 g, 0.26 mol), concentrated sulfuric acid (120 mL) and H₂O₂ (360 mL). The reaction temperature was 50°C, and a yield of 28.9% was obtained. The BITE-101 preparation procedure was scaled up to 15 g. This study serves as a reference for further research on the application of BITE-101.

energetic materials, thermal stability, conjugated fused ring, synthesis optimization

doi: [10.1360/SST-2022-0423](https://doi.org/10.1360/SST-2022-0423)