

고질소 추진물질 합성 연구

이용희^{a,*} · 김민준^a · 박영철^b

The Study on the Synthesis of Propellant with High Nitrogen Content

Woonghee Lee^{a,*} · Minjun Kim^a · Youngchul Park^b^a Energetic Materials & Pyrotechnics Department, Hanwha Corporation Defence R&D Center, Korea^b 1st Directorate, The 4th R&D Institute, Agency for Defense Development, Korea*Corresponding author. E-mail: singer4444@hanwha.com

ABSTRACT

Traditional propellants emit toxic gases such as carbon dioxide and hydrogen chloride during combustion which are harmful to the environment. This study established a synthetic process of a high nitrogen containing derivative of tetrazine, 3,3-Azobis(6-Amino-1,2,4,5-Tetrazine) (DAAT), which can be applied as solid fuels for a solution to environmental concerns. Also, this paper described the detailed process and the analytic results of properties, which were not mentioned in previous reports. The compound was characterized by NMR, IR spectroscopy, and thermal, impact, and friction stability were measured. In addition, the heats of formation (ΔH_f) and detonation properties (pressure and velocity) of DAAT were calculated using Gaussian 09 and EXPLO5 programs.

초 록

기존에 사용되고 있는 대부분의 추진물질들은 연소 시 이산화탄소, 염산가스 등의 환경유해 물질을 다량 발생시킨다. 본 연구에서는 이러한 문제점을 개선하기 위한 테트라진 계열의 저탄소 고질소 화합물인 DAAT의 합성공정을 확립하였다. 또한, 문헌에 빠져있는 구체적인 공정법 및 특성 분석 결과를 서술하였다. 그리고 분광분석(NMR, IR)을 통한 DAAT의 구조분석과 열, 충격, 마찰 안정성을 측정하였고, Gaussian 09와 EXPLO5를 이용하여 생성열과 폭발 특성(폭압, 폭속) 등을 계산하였다.

Key Words: Tetrazine(테트라진), Propellant(추진제), Sensitivity(민감도), Synthesis(합성)

1. 서 론

Received 29 December 2014 / Revised 28 April 2015 / Accepted 4 May 2015

Copyright © The Korean Society of Propulsion Engineers

pISSN 1226-6027 / eISSN 2288-4548

[이 논문은 한국추진공학회 2014년도 추계학술대회(2014. 12. 17-19, 강원랜드 호텔) 발표논문을 심사하여 수정·보완한 것임.]

군사용 미사일이나 로켓에는 오랫동안 고체 추진제가 사용되어 왔다. 고체 추진제는 액체 추진제에 비해 취급이 용이하고, 좋은 성능을 내기

때문에 넓은 분야에 적용되어 왔다. 대표적인 고체 추진제의 원료로는 산화제인 ammonium perchlorate(AP), Octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetrazocin(HMX), Cyclotrimethylenetrinitramine(RDX), 바인더인 hydroxy-terminated polybutadiene(HTPB) 등이 있다. 이들은 쉬운 공정, 저렴한 가격, 취급 용이성, 좋은 성능 등의 장점을 가지고 있으나, 환경적인 측면에서 문제점이 대두되고 있다[1,2]. 현재 사용 중인 대부분의 고체연료, 바인더, 가소제 등은 분자 내에 탄소가 다량 함유되어 있기 때문에 분해 시 이산화탄소, 메탄 등의 온실가스가 다량 발생하며, AP는 분해 시 많은 양의 염산가스와 염소가스가 발생하는 단점이 있다.

이러한 문제점을 해결하고자 최근 해외 선진국에서는 친환경적인 추진물질을 개발하고 있으며, 특히 헤테로 고리구조를 가지고 있는 저탄소 고질소 화합물에 대한 연구가 활발히 진행 중이다. 대표적인 저탄소 고질소 화합물은 트리아졸 계열, 테트라졸 계열, 나이트로이미노테트라졸 계열, 테트라진 계열, 퓨라잔 계열 화합물로 이들은 기존 에너지 물질에 비해 높은 생성열을 가지며, 둔감하다는 특성을 가진다[3-9]. 또한, 주요 분해 산물이 질소 가스이므로 친환경 추진물질로서 적합하다.

테트라진 계열 물질들은 미국 Los Alamos 연구소에서 처음 개발한 물질들로 질소 원자 4개와 탄소 원자 2개로 구성된 육각형 고리 화합물이다(Fig. 1). 분자 내에 많은 N-N, N-C 결합이 존재하여 C-C 결합이 많이 존재하는 기존의 에너지 물질과 비교하여 높은 생성열, 밀도를 가지는 특성이 있다. 또한, 둔감한 충격/마찰 감도와

좋은 연소 특성으로 인해 많은 연구가 진행되고 있는 물질이다.

최근 Los Alamos 연구소의 Chavez 박사와 미해군연구소 Koppes 박사는 테트라진 계열의 화합물인 3,3-Azobis(6-Amino-1,2,4,5-Tetrazine)(DAAT)를 개발하였다[10,11]. DAAT는 높은 열적 안정도를 가지고 있을 뿐만 아니라 질소 함량 76%, 탄소 함량 21%로 분해 시 다량의 질소가스와 소량의 이산화탄소가 발생하고, 충격/마찰 감도가 둔감하다. 이와 같은 특성들을 추진제 원료로서 매우 좋은 조건이다.

본 논문에서는 추진제의 고체 연료로 적용 가능한 테트라진 계열의 저탄소 고질소 화합물인 DAAT에 대한 합성공정을 확립하였고, 문헌에 빠져있는 구체적인 실험 방법 및 특성 분석 결과를 서술하였다. 합성된 모든 물질들에 대해서 분광분석(NMR, IR)을 이용한 구조분석, DSC를 이용한 열분석, 측정된 밀도와 계산된 생성열을 근거로 폭발속도, 폭발압력 등을 계산하였다. 또한, BAM drop hammer와 friction tester를 이용하여 충격/마찰 감도를 측정하였다.

2. DAAT의 합성 및 상세 절차

DAAT는 guanidine hydrochloride(GHC)를 출발 물질로 6단계를 거쳐 합성되어진다(Fig. 2).

1단계는 GHC와 히드라진 모노하이드레이트의 반응으로 90°C에서 2시간 동안 반응시켜 98%의 수득률로 triaminoguanidine hydrochloride (TAG-HCl)를 얻었다. 히드라진은 3.5 당량이 투입되고, 그 이상의 양이 투입되면 TAG-HCl이 히드라진에 녹아 수득율이 감소한다(히드라진 5 당량 투입 시 합성 수율 : 70%).

TAG-HCl 합성 : 250 mL 반응기에 19.1 g (0.198 mol) GHC와 80 mL 1,4-다이옥산을 투입한다. 교반을 하면서 34.1 g(0.681 mol) 히드라진 모노하이드레이트와 20 mL 1,4-다이옥산을 혼합한 용액을 천천히 반응기에 투입한다. 투입이 완료되면 90°C에서 2시간 동안 교반한다. 반응이 완료되면 상온으로 냉각하여 TAG-HCl을 여과하

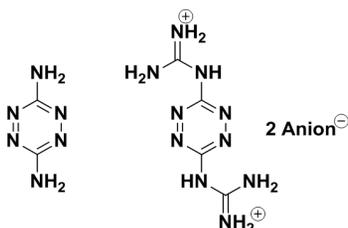


Fig. 1 Compounds type of tetrazine.

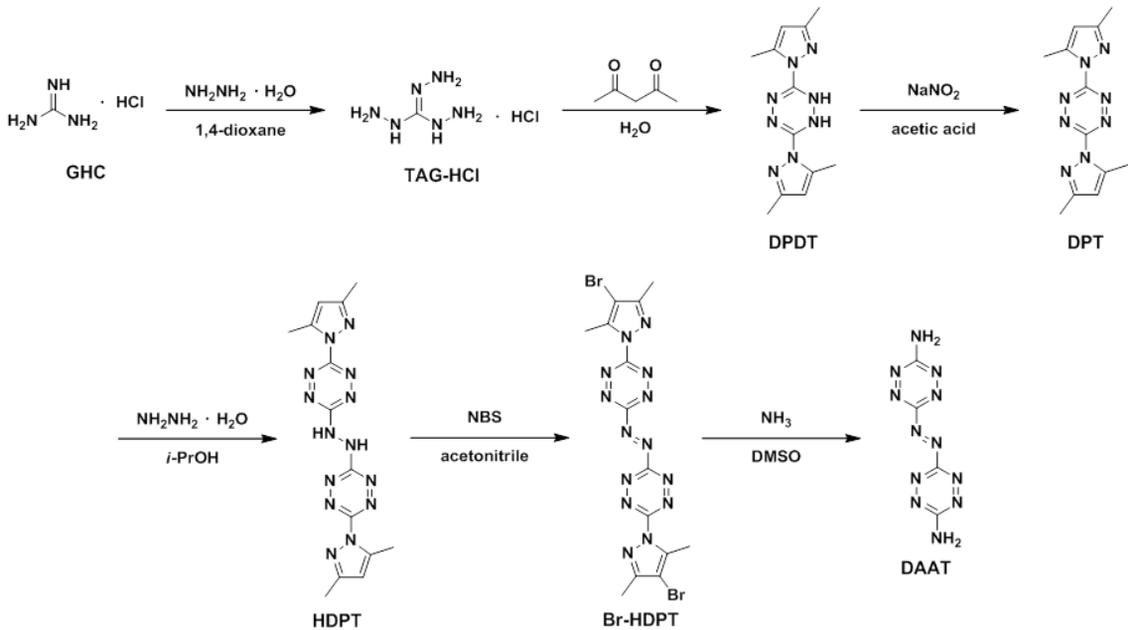


Fig. 2 Synthesis of DAAT.

고, 1,4-다이옥산으로 세척한다. 60°C에서 8시간 건조하여 TAG-HCl 23.6 g(0.168 mol, 98%)을 얻는다.

2단계는 TGA-HCl과 2,4-펜텐다이온을 반응시켜 고리화하는 단계이다(Fig. 3). 아민류 물질인 TGA-HCl은 케톤류 물질인 2,4-펜텐다이온과 반응하여 쉽게 이민류 물질인 중간생성물 **1**이 된 후, 고리화 반응에 의해 물 분자 2개가 빠져나가면서 pyrazole 고리를 형성하여 중간생성물 **2**가 된다. 이후, 중간생성물 **2** 두 분자가 열에 의해 디하이드로테트라진으로 고리화하여 3,6-Bis(3,5-diaminopyrazol-1-yl)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazine(DPDT)가 생성되고, 81%의 수득률로 얻어진다. 2,4-펜텐다이온의 투입 속도는 DPDT의 성장과 순도에 영향을 미친다. 1.5 mL/min 이하의 투입 속도에서는 몽침 현상이 발생하여 카라멜과 같은 끈적거리는 성상으로 얻어지며, NMR 분석 결과 다량의 불순물이 존재함을 확인하였다. 이러한 문제를 해결하기 위해서는 2 mL/min 이상의 투입 속도로 2,4-펜텐다이온을 투입하여야 한다.

DPDT 합성 : 250 mL 반응기에 7.03 g(0.0500

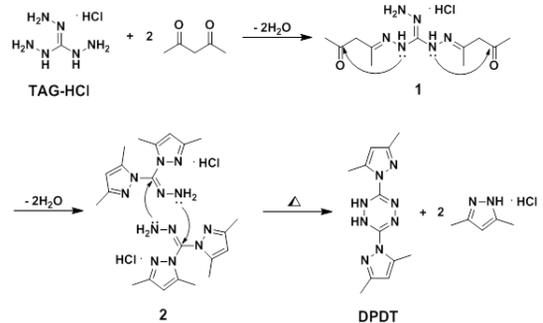


Fig. 3 Synthetic mechanism of DPDT.

mol) TAG-HCl과 90 mL 증류수를 투입하고, 상온에서 교반하여 완전히 용해시킨다. 10.1 g (0.100 mol) 2,4-펜텐다이온을 투입하고, 상온에서 2시간 교반한 후 70°C에서 2시간 교반한다. 반응이 종료되면 상온으로 냉각하고, DPDT를 증류수로 세척하며 여과한다. 60°C에서 6시간 동안 건조하여 얻은 DPDT는 11.0 g(0.0405 mol, 81%)이다.

3단계는 디하이드로테트라진을 산화하여 테트라진으로 변환하는 단계이다. 문헌에 알려진 Hiskey method[12]를 이용하면 디하이드로테트라

라진을 테트라진으로 산화할 수 있으나, 유독성 가스인 N_2O_4 를 사용하기 때문에 매우 위험하다. 그래서 본 연구에서는 취급 시 안전하고, 저렴한 산화제인 아질산나트륨과 아세트산을 이용하여 DPDT를 3,6-Bis(3,5-dimethylpyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine(DPT)으로 산화하였고, 90%의 수득률로 얻어진다.

DPT 합성 : 250 mL 반응기에 11.0 g(0.0405 mol) DPDT과 90 mL 아세트산을 투입하고, 상온에서 교반한다. 이후, 3.41 g(0.0480 mol) 아질산나트륨을 반응기에 천천히 투입한다. 투입이 완료되면 40°C에서 4시간 동안 교반하고, 반응이 종료되면 반응기에 100 mL 얼음물을 투입한다. 침전된 DPT를 여과하고 증류수로 세척한다. 60°C에서 6시간 동안 건조하여 얻은 DPT는 9.19 g(0.0340 mol, 90%)이다.

4단계는 히드라진을 이용하여 두 분자의 DPT를 연결하는 단계이다. 피라졸기는 비교적 좋은 이탈기이기 때문에 히드라진에 의해 친핵성 치환 반응이 일어난다. 히드라진을 0.5 당량만 투입하므로 처음 DPT 한 분자와 히드라진이 반응한 후 생성된 분자가 다른 DPT 한 분자와 반응하여 1,2-Bis(6-(3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,4,5-tetrazin-3-yl)hydrazine(HDPT)가 생성되며, 62%의 수득률로 얻어진다.

HDPT 합성 : 100 mL 반응기에 10.0 g(0.0370 mol) DPT와 70 mL 2-프로판올을 투입하여 교반한다. 반응기 내부 온도를 10°C로 유지하며 히드라진 모노하이드레이트 0.926 g(0.0185 mol)을 천천히 반응기에 투입한다. 30분 동안 상온에서 교반하고, 2시간 동안 가열환류한 후, 상온으로 냉각하여 2시간 동안 교반한다. HDPT를 2-프로판올로 세척하며 여과하고, 60°C 오븐에서 4시간 동안 건조하여 HDPT 8.73 g(0.0229 mol, 62%)을 얻는다.

5단계는 HDPT의 중심부분에 위치한 히드라지닐기를 아조기로 산화하는 단계이다. 아민기의 산화 방법은 3단계에서 이용한 아질산나트륨과 아세트산을 이용하는 방법뿐만 아니라 과산화수소, 3-chloroperbenzoic acid(m-CPBA) 등의 퍼옥사이드 계열의 산화제를 이용하는 방법, MnO_2 ,

HgO 등의 메탈 옥사이드를 이용하는 방법 등이 다양하게 알려져 있다. 하지만 HDPT를 산화할 때 사용한 방법은 N-bromosuccinimide(NBS)를 이용한 방법이다. 이는 히드라지닐기를 산화할 뿐만 아니라 피라졸링에 브롬을 도입함으로써 피라졸링을 더 좋은 이탈기로 만들어 다음 반응인 암모니아의 친핵성 치환반응에서 더 좋은 결과를 얻을 수 있기 때문이다. 이 방법을 이용하면 (E)-1,2-bis(6-(4-bromo-3,5-dimethyl-1H-pyrazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazin-3-yl)diazene (Br-HDPT)을 96%의 수득률로 얻어진다.

Br-HDPT 합성 : 100 mL 반응기에 6 g(0.0158 mol) HDPT와 아세트나이트릴 78 mL을 투입하고 교반한다. 내부 온도를 10°C로 유지하며 NBS 11.4 g(0.0632 mol)를 천천히 투입한다. 이후, 상온에서 1시간 동안 교반하고, Br-HDPT를 tert-butyl methyl ether로 세척하며 여과한다. 60°C 오븐에서 4시간 동안 건조하여 Br-HDPT 8.13 g(0.0152 mol, 96%)을 얻는다.

마지막으로 6단계는 암모니아를 이용한 친핵성 치환 반응이다. 브롬이 도입된 피라졸링은 좋은 이탈기이므로 암모니아와 같은 친핵체와 치환 반응이 비교적 잘 일어난다. 문헌에 알려진 방법들은 암모니아 가스를 이용하지만, 당량 조절 및 취급이 용이하지 않기 때문에 본 연구에서는 암모니아수와 암모니아-메탄올 용액을 사용하였다. 암모니아수를 사용한 경우 전혀 반응이 되지 않았지만, 암모니아-메탄올 용액을 사용한 경우에는 32%의 수율로 DAAT가 얻어졌다. 반응 후 DAAT는 용매로 사용한 DMSO를 결정수로 가지고 있게 된다. 이는 밀도뿐만 아니라 성능에도 좋지 않은 영향을 주기 때문에 증류수로 가열환류하여 DMSO를 제거하여야 한다.

DAAT 합성 : 100 mL 반응기에 40 mL DMSO과 2.34 mL(0.0164 mol) 7 N 암모니아-메탄올 용액을 반응기에 투입하고 교반한다. 4 g(0.0750 mol) HDPT를 반응기에 투입하고, 30분 동안 교반한다. 이후, 40 mL 2-프로판올을 반응기에 투입하고, crude DAAT 1.96 g(0.00660 mol, 40%)를 2-프로판올로 세척하며 여과한다. 100 mL 반응기에 crude DAAT와 증류수 20

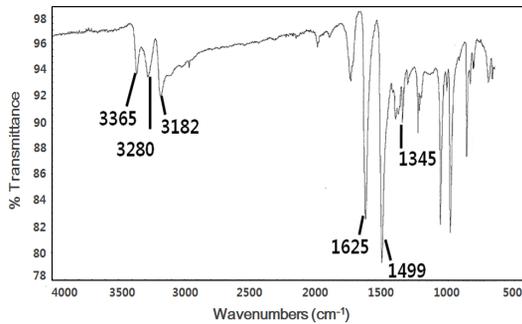


Fig. 4 IR spectrum of DAAT.

mL을 투입하고 1시간 동안 가열환류한다. 이후 DAAT를 증류수로 세척하며 여과하고, 60°C에서 6시간 동안 건조하여 DAAT 1.16 g(0.00520 mol, 32%)을 얻는다.

주의사항 : DAAT를 합성하거나 취급할 시에는 반드시 보호안경, 보안면, 보호장갑, 정전기 방지 접지밴드를 착용하여야 한다.

3. DAAT의 특성 분석

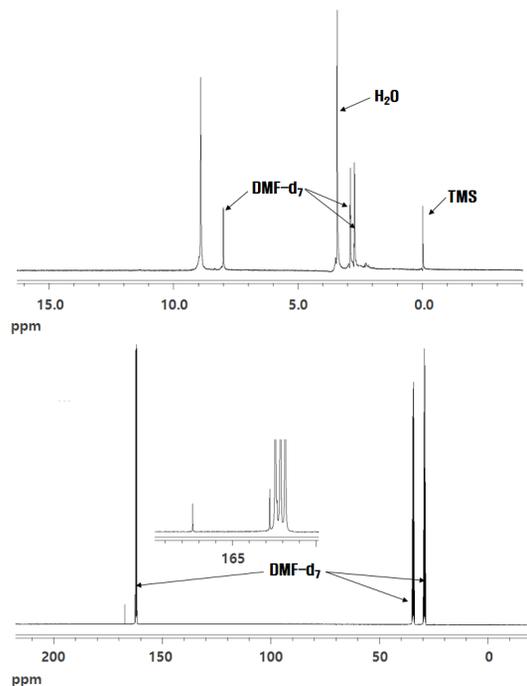
3.1 DAAT의 분광 분석

IR 분광분석은 고체화약 측정을 위한 ATR을 사용하였으며, Nicolet사 분광장비를 이용하였다(model iS10). ^1H , ^{13}C NMR 분광 분석은 300 MHz(Bruker AVANCE 300) 핵자기공명 분광기를 사용하였고, 용매로 DMSO-d_6 , CDCl_3 , DMF-d_7 을 이용하였다.

DAAT의 IR spectrum을 살펴보면 3365, 3280, 3182, 2969 cm^{-1} 에서 $-\text{NH}_2$ 의 스트레칭 피크가 넓은 범위로 나타났다(Fig. 4). 이는 테트라진에 의한 공명구조 때문이라 예상된다.

또한, 860 cm^{-1} 에서 $-\text{NH}$ 의 밴딩 피크라 예상되는 피크를 볼 수 있었다. 1625, 1499 cm^{-1} 에서는 강한 $-\text{C}=\text{N}$ -의 스트레칭 피크가 관찰되었고, 1345 cm^{-1} 에서는 $-\text{C}-\text{N}$ - 스트레칭 피크가 관찰되었다.

DAAT의 NMR 분석은 *N,N*-Dimethylformamide- d_7 (DMF- d_7)으로 측정하였다. ^1H NMR 스펙트럼에서는 1 개의 시그널이 관측되었다(Fig. 5). DAAT에는 $-\text{NH}_2$ 가 2개 존재하지만 좌우 대칭인

Fig. 5 ^1H and ^{13}C NMR spectrum (DMF- d_7) of DAAT.

분자이기 때문에 양쪽에 위치한 $-\text{NH}_2$ 의 시그널이 동일하게 관측되는 것이며, 8.94 ppm에서 시그널이 나타났다. ^{13}C NMR 스펙트럼에서는 2개의 시그널이 관측되었다(Fig. 5). DAAT에는 4개의 탄소가 존재하지만, DAAT의 대칭성 때문에 $-\text{N}=\text{N}$ -에 연결된 2개의 탄소가 동일하게 관측되고, $-\text{NH}_2$ 에 연결된 2개의 탄소도 동일하게 관측되었다. 각 시그널은 162.6, 167.2 ppm에서 나타났다.

3.2 DAAT의 물리적 특성 분석

DAAT의 생성열 계산은 Gaussian 09 프로그램을 사용하였고, structure와 frequency의 geometric optimization은 6-31+G** 레벨로 B3LYP를 사용하였다. Single-point energy는 MP2/6-311++G** 레벨로 계산하였다[13]. Isodesmic reaction의 엔탈피는 MP2/6-311++G**의 에너지 차이와 zero-point energy(MP2/6-31+G**), 그리고 다른 여러 가지 factor(MP2/6-31+G**)의 조합으로 얻었다(Fig. 6). 폭발 압

Table 1. Physical properties of DAAT.

Compd	T_m^a [°C]	T_{dec}^a [°C]	Density [g cm ⁻³]		ΔH_f^{oc} [kJ mol ⁻¹]	ΔH_f^{oc} [kJ g ⁻¹]	P^d [GPa]	vD^e [m s ⁻¹]	IS ^f [J]	FS ^g [N]
			Meas. ^b	Lit.						
DAAT	-	270	1.79	1.76 ^h	1147	5.21	31.1	8651	18	>360
TNT ⁱ	80	295	1.65		-67.0	-0.29	19.5	6881	15	353
RDX ⁱ	206	230	1.81		66.9	0.30	35.2	8977	7.4	120
HMX ⁱ	280	287	1.91		75.0	0.25	39.6	9320	7.4	120

^aMelting and thermal decomposition temperature under nitrogen gas (DSC, 10°C min⁻¹). ^bGas pycnometer (25°C). ^cHeat of formation (calculated via Gaussian 09). ^dCalculated detonation pressure (EXPLO5 V5.05). ^eCalculated detonation velocity (EXPLO5 V5.05). ^fImpact sensitivity (measured via BAM drop hammer). ^gFriction sensitivity (measured via BAM friction tester). ^hRef. [10]. ⁱRef. [14].

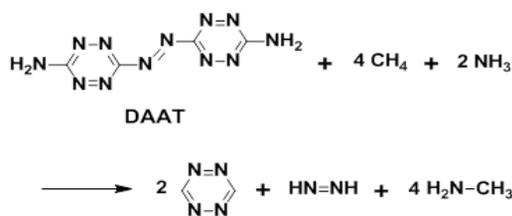


Fig. 6 Isodesmic reaction of DAAT.

력과 폭발 속도의 계산은 여기에서 얻은 생성열과 밀도의 파라미터를 이용한 EXPLO5로 하였다.

DAAT의 계산된 생성열은 $\Delta H_f > 0$ (endothermic)이며 5.21 kJ g⁻¹(1147 kJ mol⁻¹)로 TNT(-0.29 kJ g⁻¹, -67.0 kJ mol⁻¹), RDX(0.30 kJ g⁻¹, 66.9 kJ mol⁻¹), HMX(0.25 kJ g⁻¹, 75.0 kJ mol⁻¹)보다 매우 높은 에너지를 함유하고 있다 (Table 1). 가스 피크노미터로 측정된 밀도는 1.79 g cm⁻³로 RDX(1.81 g cm⁻³), HMX(1.91 g cm⁻³)보다 낮고 TNT(1.65 g cm⁻³)보다 높았다. EXPLO5 프로그램으로 계산한 DAAT의 폭발압력과 폭발속도는 31.1 GPa과 8651 m s⁻¹로 TNT(19.5 GPa, 6881 m s⁻¹)보다 높았고, RDX(35.2 GPa, 8977 m s⁻¹), HMX(39.6 GPa, 9320 m s⁻¹)보다 낮았다.

녹는점과 열분해온도는 Differential Scanning Calorimeter(METTLER TOLEDO DSC)를 이용하여 분당 10°C의 승온 속도로 측정하였다. 측정된 DAAT의 분해온도는 270°C로 녹는점 없이 분해되었고, RDX(230°C)보다 높고, TNT(295°C), HMX(287°C)보다 약간 낮은 열적 안정도를 보

였다. BAM drop hammer를 이용하여 측정된 DAAT의 충격 감도는 18 J로 TNT(15 J), RDX(7.4 J), HMX(7.4 J)보다 둔감하였고, BAM friction tester를 이용하여 측정된 DAAT의 마찰 감도는 360 N 이상으로 TNT(353 N), RDX(120 N), HMX(120 N)보다 매우 둔감하였다.

4. 결 론

본 연구에서는 고질소 저탄소 화합물인 DAAT를 합성하고, 기존 문헌들에서 언급되지 않은 구체적인 실험 방법을 기술하였다. NMR과 IR을 이용하여 분광 분석과 구조 분석을 하였으며, DSC를 이용하여 열적 안전도(분해점 : 270°C)를 측정하였다. 또한, 기존 문헌들에서 언급하지 않은 DAAT의 생성열($\Delta H_f = 5.21$ kJ g⁻¹)을 Gaussian 09로 계산하였고, 가스 피크노미터를 이용하여 DAAT의 밀도(1.79 g cm⁻³)를 측정하였다. DAAT의 폭발성능($P = 31.1$ GPa, $D = 8651$ m s⁻¹)은 EXPLO5 프로그램을 이용하여 계산하였고, 충격/마찰 감도(18 J, >360 N)는 BAM drop hammer와 friction tester를 이용하여 측정하였다. DAAT는 현재 고체 연료로 사용되고 있는 RDX, HMX에 비해 폭발 성능은 조금 떨어지나, 높은 질소 함량과 매우 둔감한 특성을 가지고 있으므로 친환경/둔감 추진제나 Clean Burn 추진제, 가스발생 장치 등에 적용이 가능할 것으로 예상된다.

후 기

본 연구는 방위사업청과 국방과학연구소의 지원으로 수행되었으며, 이에 감사드립니다(계약번호 UD140024GD).

References

1. Chavez, D.E., Gilardi, R.D. and Hiskey, M.A. "3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): a Novel High-nitrogen Energetic Material," *Angewante Chemie International Edition*, Vol. 39, No. 10, pp. 1791-1793, 2000.
2. Chavez, D.E. and Hiskey, M.A., "1,2,4,5-Tetrazine Based Energetic Materials," *Journal of Energetic Materials*, Vol. 17, No. 4, pp. 357-377, 1999.
3. Philip, F.P., Gregory, S.L., Alexander, R.M. and Robert, D.S., "A Review of Energetic Materials Synthesis," *Thermochimica Acta*, Vol. 384, No. 1, pp. 187-204, 2002.
4. Panek, J.S. and Zhu, B., "Synthesis of Aromatic 1,2-diazines by Inverse Electron Demand Diels - Alder Reaction of Polymer-Supported 1,2,4,5-tetrazines," *Tetrahedron Letters*, Vol. 37, No. 45, pp. 8151-8154, 1996.
5. Audebert, P., Sadki, S., Miomandre, F., Clavier, G., Vernieres, M.C., Saoud, M. and Hapiot, P., "New Functionalized Tetrazines: Synthesis, Electrochemical and Spectroscopic Properties," *New Journal of Chemistry*, Vol. 28, No. 3, pp. 387-392, 2004.
6. Novak, Z., Bostai, B., Csekei, M., Lorincz, K. and Kotschy, A., "Selective Nucleophilic Substitution on Tetrazines," *Heterocycles*, Vol. 60, No. 12, pp. 2653-2668, 2003.
7. Farago, J., Novak, Z., Schlosser, G., Csampai, A. and Kotschy, A., "The Azaphilic Addition of Organometallic Reagents on Tetrazines: Scope and Limitations," *Tetrahedron*, Vol. 60, No. 9, pp. 1991-1996, 2004.
8. Novak, Z. and Kotschy, A., "The First Cross-coupling Reactions on Tetrazines," *Organic Letters*, Vol. 5, No. 19, pp. 3495-3497, 2003.
9. Boger, D.L., Schaum, R.P. and Garbaccio, R.M., "Regioselective Inverse Electron Demand Diels-Alder Reactions of N-acyl 6-amino-3-methylthio-1,2,4,5-tetrazines," *Journal of Organic Chemistry*, Vol. 63, No. 18, pp. 6329-6337, 1998.
10. Jochen, K. and Stefan, L., "Synthesis and Characterization of 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT - A New Promising Nitrogen-Rich Compound," *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol. 27, No. 3, pp. 111-118, 2002.
11. Talawar, M.B., Sivabalan, R., Senthilkumar, N. and Prabhu, G., "Synthesis, Characterization and Thermal Studies on Furazan- and Tetrazine-based High Energy Materials," *Journal of Hazardous Materials A*, Vol. 113, No. 1, pp. 11-25, 2004.
12. Coburn, M.D., Buntain, G.A., Harris, B.W., Hiskey, M.A., Lee, K.Y. and Ott, D.G., "An Improved Synthesis of 3,6-Diamino-1,2,4,5-tetrazine. II. from Triaminoguanidine and 2,4-Pentanedione," *Journal of Heterocyclic Chemistry*, Vol. 28, No. 8, pp. 2049-2050, 1991.
13. Parr, R.G. and Yang, W., *Density Functional Theory of Atoms and Molecules*, 1st ed., Oxford University Press, New York, NY, USA, 1989.
14. Teipel, U., *Energetic Materials*, 1st ed., Wiley-VCH, Weinheim, Germany, 2005.