

文章编号:1006-9941(2018)10-0856-08

# 不对称1,2,4,5-四嗪类化合物DPHX和DMHT的结构、热行为和热安全性

曾天,韩雪,陈湘,张聪,郭兆琦,马海霞

(西北大学化工学院,陕西 西安 710069)

**摘要:** 为寻求性能良好的不对称1,2,4,5-四嗪类含能化合物,合成了3-[(对硝基苯基)亚甲基脒]-6-(3,5-二甲基吡唑)-S-四嗪(DPHX)和3-[(2,4-二硝基苯基)亚甲基脒]-6-(3,5-二甲基吡唑)-S-四嗪(DMHT)并培养出单晶,通过元素分析、红外以及X-射线单晶衍射对其结构进行表征。运用差示扫描量热仪(DSC)研究了DPHX和DMHT的热分解行为和热分解动力学,并由Kissinger法计算得到其表观活化能。利用热分解动力学的研究结果对DPHX和DMHT的热安全性进行了研究。结果表明,二者均为单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ ,两种化合物表观活化能分别为 $176.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $229.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。DPHX的自加速分解温度( $T_{\text{SADT}}$ )为 $191.83 \text{ }^\circ\text{C}$ ,热点火温度( $T_{\text{be}}$ )为 $206.20 \text{ }^\circ\text{C}$ ,热爆炸临界温度( $T_{\text{bp}}$ )为 $213.78 \text{ }^\circ\text{C}$ ,DMHT的 $T_{\text{SADT}}$ 为 $203.91 \text{ }^\circ\text{C}$ , $T_{\text{be}}$ 为 $212.24 \text{ }^\circ\text{C}$ , $T_{\text{bp}}$ 为 $218.34 \text{ }^\circ\text{C}$ 。因此,DMHT较DPHX热稳定好,热安全性高。

**关键词:** 1,2,4,5-四嗪衍生物;晶体结构;热行为;热安全性

**中图分类号:** TJ55; TQ560.1; O64

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2018128

## 1 引言

世界各国都在着力研究发展新型含能材料,经过多年的不懈努力已经获得了数量可观的性能优良且具有良好应用前景的材料<sup>[1]</sup>。目前新型含能材料主要以高氮或全氮化合物为研究重点之一,该类化合物含氮量高,碳含量相对较低,易达氧平衡,生成焓较高,同时高氮低碳使得燃料燃烧产生大量氮气,氮气的信号敏感性低且对环境污染小<sup>[2-3]</sup>。S-四嗪类含能化合物以其较好的热稳定性,较低感度以及高生成焓等优点成为近年来国内外新一代含能材料的研究热点,具有潜在使用价值的该类化合物有:3,6-二胍基-S-四嗪(DHTz),3,6-二氨基-S-四嗪-1,4-二氧化物(LAX-112),3,6-二胍基-S-四嗪(DGTz)、3,6-二硝基胍-S-四嗪(DNGTz),3,3'-偶氮

(6-氨基-S-四嗪)(DAAT),3,6-二叠氮基-S-四嗪(DIAT)等<sup>[4-6]</sup>。

以上化合物3,6位取代均为对称取代,而3,6位为不对称取代的四嗪化合物在含能材料领域的研究较少,其中具有代表性的是1999年由Chavez等<sup>[7]</sup>报道合成的3-氨基-6-硝基氨基-S-四嗪(ANAT)。国内Gao等<sup>[8]</sup>于2006年在ANAT的基础上,通过复分解反应制得一系列的含能离子盐,它们的爆速普遍高于 $8300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ ,爆压约为24 GPa,热稳定性良好,具有广阔的应用前景。美国Chaves课题组最近的研究也表明<sup>[9]</sup>,不对称四嗪化合物同样具有作为新一代含能材料的潜力。

基于此,为寻求性能良好的不对称四嗪类含能化合物,本研究以3,6-二(3,5-二甲基吡唑-1-基)-S-四嗪(BT)与水合胍为原料,通过单取代反应,合成不对称3-胍基-6-(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(DPHT)。在此基础上,将DPHT与对硝基苯甲醛和2,4-二硝基苯甲醛发生亲核取代反应,首次制得两种新型不对称均四嗪化合物3-[(对硝基苯基)亚甲基脒]-6-(3,5-二甲基吡唑)-S-四嗪(DPHX)和3-[(2,4-二硝基苯基)亚甲基脒]-6-(3,5-二甲基吡唑)-S-四嗪(DMHT),并确定了它们的晶体结构,研究了其热分解行为,获得热分解动力学参数,根据自加速分解温度( $T_{\text{SADT}}$ )、热点火温

收稿日期:2018-05-10;修回日期:2018-07-24

网络出版日期:2018-09-06

基金项目:国家自然科学基金(21673179,21504067),大学生创新创业训练计划国创项目(201710697038)。

作者简介:曾天,(1996-)女,学士,主要从事含能材料的制备研究。e-mail:2014115123@stumail.nwu.edu.cn

通信联系人:马海霞,(1974-)女,教授,主要从事应用化学研究。e-mail:mahx@nwu.edu.cn

引用本文:曾天,韩雪,陈湘,等. 不对称1,2,4,5-四嗪类化合物DPHX和DMHT的结构、热行为和热安全性[J]. 含能材料,2018,26(10):856-863.

ZENG Tian, HAN Xue, CHEN Xiang, et al. Structure, Thermal Behavior and Thermal Safety of Asymmetric 1,2,4,5-Tetrazine Compounds DPHX and DMHT[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2018, 26(10):856-863.

度 ( $T_{be}$ )、热爆炸临界温度 ( $T_{bp}$ ) 初步评价其热安全性。研究表明 DPHX 和 DMHT 均具有良好的热稳定性,其中 DMHT 的热安全性要优于 DPHX,二者均具有进一步研究和结构修饰的潜力。

## 2 实验部分

### 2.1 试剂与仪器

试剂:无水乙醇,分析纯,天津市福晨化学试剂厂;冰醋酸,分析纯,重庆北陪精细化工厂;盐酸胍,硝酸铵,2,4-二硝基苯甲醛,对硝基苯甲醛,分析纯,上海阿拉丁试剂有限公司;乙醚,乙酰丙酮,乙腈,分析纯,天津市富宇精细化工有限公司;亚硝酸钠,分析纯,天津市登峰化学试剂厂;水合肼,分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司。

仪器:X-5 型数字显示显微熔点仪,北京泰克仪器有限公司;红外光谱仪,EQ UINOX-550 德国 BRUKER 仪器公司;PE-2400 型元素分析仪,美国 Perkins-Elmer 仪器公司;DSC-Q2000 型差示量热扫描仪,美国 TA 公司。

### 2.2 DPHX 的制备

合成路线如 Scheme 1 所示,其中前驱体 3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5 四嗪(BT) 参考文献 [10-11] 合成,DPHT 参考文献 [12] 合成。将合成的 DPHT 2.06 g (0.01 mol) 和 50 mL 乙醇依次加入到

150 mL 三口烧瓶中,搅拌,加热回流至 78 °C。然后将对硝基苯甲醛 1.51 g (0.01 mol) 溶解到 15 mL 乙醇溶液中,分批滴加 2 mL 冰醋酸作催化剂,搅拌控温在 78 °C 左右,3 h 后停止反应。将反应液减压抽滤,用乙醇溶剂多次冲洗,干燥后得到 3-[(对硝基苯基)亚甲基脒]-6-(3,5-二甲基吡唑)-S-四嗪(DPHX) 的红色粉末 2.76 g,产率约为 79%。

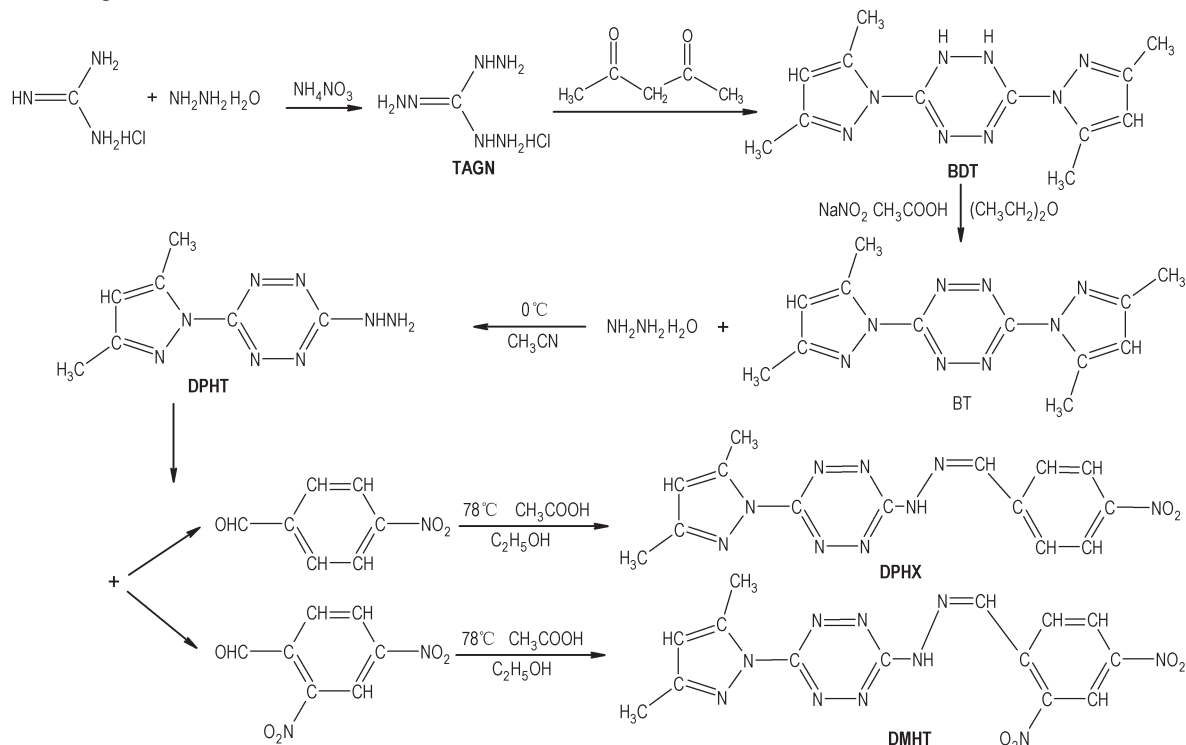
将 DPHX 固体粉末 0.34 g (1 mmol) 溶于 10 mL 乙腈溶液中,过滤后将滤液静置,缓慢挥发 5 天后有红色可用于单晶测定的针状透明晶体析出。

$C_{14}H_{13}N_9O_2$  元素分析(%):计算值(测定值)C 49.56 (49.11),H 3.83 (5.02),N 37.17 (37.84)。IR (KBr,  $\nu/cm^{-1}$ ):3224(—NH—),3020(—CH<sub>2</sub>),1608(—C=N—),1575,1518(—NO<sub>2</sub>),1483,1422(—C=C—),1337(—NO<sub>2</sub>),952,834(苯环H)。

### 2.3 DMHT 的制备

步骤同 DPHX,将 2,4-二硝基苯甲醛 1.96 g (0.01 mol) 加入 DPHT 的乙醇溶液中,分批滴加 2 mL 冰醋酸作催化剂,搅拌控温在 78 °C 左右,3 h 后停止反应,最终得红色粉末 3.02 g,产率约为 78%,熔点为 216~218 °C。将 0.382 g (1 mmol) DMHT 固体粉末溶于 10 mL 无水乙醇中,过滤后滤液缓慢挥发 3 天后得到橘色片状晶体用于单晶测定。

$C_{14}H_{12}N_{10}O_4$  的元素分析(%):计算值 C 43.98



Scheme 1 The synthetic routes of DPHX and DMHT

(43.88), H 3.14(4.71), N 36.65(36.28)。IR (KBr,  $\nu/\text{cm}^{-1}$ ): 3181 (—NH—), 2958, 2931 (—CH<sub>3</sub>), 1572, 1535 (—NO<sub>2</sub>), 1481, 1409 (—C=C—), 1340 (—NO<sub>2</sub>), 952, 826 (苯环H)。

## 2.4 单晶测试

以  $\varphi$ - $\omega$  扫描方式,在常温 296(2)K 下收集衍射点,同时对衍射点进行吸收校正。分子结构的解析使用 SHELXS 程序由直接法求得,精修过程采用  $F^2$  的全矩阵最小二乘法。H 原子根据差值傅里叶图和理论计算得到,采用“骑式”模式精修。

## 2.5 热分析

差示扫描量热仪(DSC)分析样品量约为 0.38 mg,参比为空铝盘,升温速率分别为 5, 10, 15, 20, 25, 30  $^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , N<sub>2</sub> 流速为 50 mL $\cdot\text{min}^{-1}$ 。

# 3 结果与讨论

## 3.1 DPHX 的晶体结构分析

DPHX 和 DMHT 的单晶结构数据及精修结果列于表 1,晶体的 CCDC 号分别为 1448033 和 1527347。DPHX 的部分键长、键角和氢键参数如表 2 和表 3 所示。DPHX 的分子结构和一维链结构分别示于图 1 和图 2。DPHX 的二维结构和三维堆积结构示于图 3 和图 4。

晶体结构分析表明:DPHX 的分子式为 C<sub>14</sub>H<sub>13</sub>N<sub>9</sub>O<sub>2</sub>,单斜晶系,空间群为  $P2_1/c$ 。每个结构单元内包含四个 DPHX 分子。由图 1 可知,DPHX 分子是通过 DPHT 上的胍基与对硝基苯甲醛上的醛基反应并脱去一分子水后形成的,新形成的 N(2)—C(7) (1.275(8) Å) 键是典型的双键,此类化合物被称为席夫碱<sup>[13]</sup>。由表 2 可知,DPHX 分子中四嗪环和吡啶环上的碳氮键、氮氮键以及 N(3)—C(8) (1.357(8) Å) 的键长范围都介于 C—N 单键 (1.43 Å)、C=N 双键 (1.29 Å)、N—N 单键 (1.45 Å) 和 N=N 双键 (1.25 Å) 键长<sup>[14]</sup> 之间,表明整个 DPHX 分子为一个大的共轭体系,这种共轭体系的形成有利于提高分子的热稳定性。另一方面,扭转角 N(9)—N(8)—C(9)—N(6) (165.7(6) $^{\circ}$ )、N(2)—N(3)—C(8)—N(7) (-0.4(11) $^{\circ}$ )、N(3)—N(2)—C(7)—C(4) (-179.3(6) $^{\circ}$ )、C(5)—C(4)—C(7)—N(2) (-169.1(6) $^{\circ}$ ) 都接近于 180 $^{\circ}$ ,因此,整个 DPHX 分子呈现出良好的共面性。

由图 2 可以看出,DPHX 分子中只存在一种分子间氢键,没有分子内氢键,每两个相邻的 DPHX 分子通过分子间氢键 N(3)—H(3)⋯N(4) 连接,形成一个八元

表 1 DPHX 和 DMHT 的晶体参数与精修数据

Table 1 Crystallographic parameters and refinement data for DPHX and DMHT

matter	DPHX	DMHT
empirical formula	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>9</sub> O <sub>2</sub>	C <sub>14</sub> H <sub>13</sub> N <sub>10</sub> O <sub>4</sub>
formula mass/g $\cdot\text{mol}^{-1}$	339.33	384.34
temperature/K	296(2)	296(2)
crystal system	monoclinic	monoclinic
space group	$P2_1/c$	$P2_1/c$
a/Å	16.941(14)	12.471(10)
b/Å	4.669(4)	9.164(7)
c/Å	19.91(2)	15.347(12)
$\alpha/(\text{^{\circ}})$	90.00	90.00
$\beta/(\text{^{\circ}})$	102.51(16)	99.739(16)
$\gamma/(\text{^{\circ}})$	90.00	90.00
V/Å <sup>3</sup>	1537(2)	1729(2)
Z	4	4
$D_c/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	1.466	1.477
absorption coefficient/mm <sup>-1</sup>	0.107	0.114
crystal size/mm	0.37×0.31×0.14	0.30×0.23×0.14
$\theta/(\text{^{\circ}})$	2.10–25.10	1.66–25.10
F(000)	704	792
h	-20≤h≤12	-14≤h≤14
k	-5≤k≤5	-5≤k≤5
l	-23≤l≤22	-23≤l≤22
reflections collected	7204	8385
independent unique ( $R_{\text{int}}$ )	2731(0.0463)	3081(0.1890)
final $R_1, wR_2 [I > 2\sigma(I)]$	0.0781, 0.1831	0.0744, 0.1609
goodness-of-fit on $F^2$	0.812	0.885
largest difference peak and hole/e $\cdot\text{Å}^{-3}$	0.308, -0.347	0.371, -0.336

表 2 DPHX 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and bond angles of DPHX

bond	length / Å	bond	length / Å
N(9)—C(10)	1.308(9)	N(9)—N(8)	1.391(7)
N(4)—C(8)	1.357(8)	N(8)—C(12)	1.384(8)
N(8)—C(9)	1.395(8)	N(2)—C(7)	1.275(8)
N(7)—C(8)	1.313(8)	N(6)—C(9)	1.333(8)
C(10)—C(11)	1.406(10)	N(3)—C(8)	1.357(8)
C(12)—C(11)	1.350(9)	C(11)—H(11)	0.9300
bond	angle/( $^{\circ}$ )		
C(10)—N(9)—N(8)	104.3(6)		
C(12)—N(8)—N(9)	111.9(6)		
C(12)—N(8)—C(9)	130.6(6)		
C(7)—N(2)—N(3)	114.9(6)		
C(8)—N(7)—N(6)	116.7(6)		

环状结构,其键长键角数据见表3。将通过氢键连接的两个分子看成一个结构单元,则这样的结构单元通过分子间作用力沿一个方向延伸就形成了一维链状结构(图3)。一维链之间再通过分子间作用力沿另一方向延伸形成二维平面结构(图3),大量的二维平面结构通过氢键和范德华力作用下形成一个紧密排列的三维堆积结构(图4)。

表3 DPHX 的氢键的键长和键角

Table 3 The bond lengths(Å) and bond angles(°) of hydrogen bond for DPHX

D—H	$d(D-H)$ /Å	$d(H\cdots A)$ /Å	$\angle DHA$ /(°)	$d(D\cdots A)$ /Å
N(3)—H(3) $\cdots$ N(4) <sup>i</sup>	0.860	2.118	162.54	2.949

Note: i is symmetry code.  $i=[-x+2,-y+1,-z+1]$

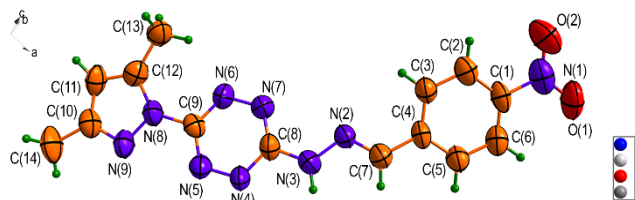


图1 DPHX 的分子结构

Fig.1 Molecular structure of DPHX

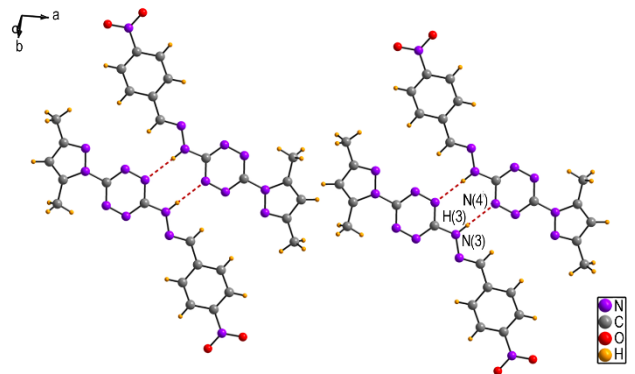


图2 DPHX 的一维结构

Fig.2 One-dimensional structure of DPHX

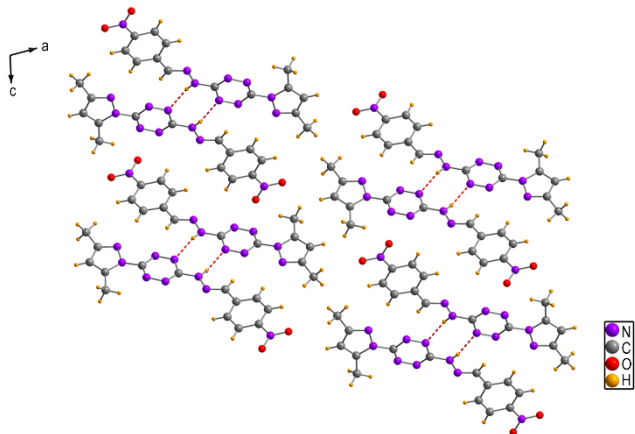


图3 DPHX 的二维结构(沿 b 轴)

Fig.3 Two-dimensional structure of DPHX along the b axis

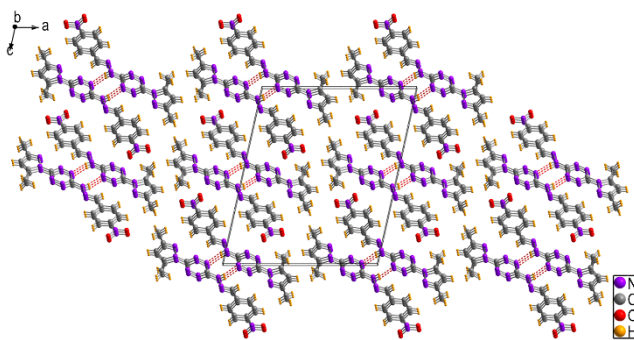


图4 DPHX 分子的堆积图

Fig.4 Packing of DPHX molecule

### 3.2 DMHT 的晶体结构分析

DMHT 的键长、键角数据和氢键参数分别列于表4和表5。图5和图6分别为DMHT的分子结构和一维结构,图7和图8分别为DMHT的二维结构和三维堆积结构。

表4 DMHT 的部分键长和键角

Table 4 Selected bond lengths and bond angles of DMHT

bond	length / Å	bond	length / Å
N(3)—C(7)	1.283(7)	N(7)—N(8)	1.337(6)
N(4)—C(8)	1.371(7)	N(8)—C(8)	1.335(7)
N(5)—N(6)	1.320(6)	N(9)—N(10)	1.386(6)
N(5)—C(8)	1.364(7)	N(9)—C(9)	1.402(7)
N(6)—C(9)	1.343(7)	N(10)—C(12)	1.334(7)
N(7)—C(9)	1.317(7)	C(10)—C(11)	1.362(8)
C(11)—C(12)	1.389(8)	C(12)—C(13)	1.494(8)
bond		angles / (°)	
C(10)—N(7)—N(8)		117.9(5)	
C(12)—N(10)—N(9)		104.5(5)	
C(1)—C(2)—C(3)		119.3(6)	
N(8)—C(8)—N(5)		125.8(6)	
N(7)—C(9)—N(6)		125.9(6)	
C(11)—C(12)—C(13)		129.0(6)	
N(5)—C(8)—N(4)		114.7(6)	

表5 DMHT 的氢键的键长和键角

Table 5 The bond lengths and bond angles of hydrogen bond for DMHT

D—H	$d(D-H)$ /Å	$d(H\cdots A)$ /Å	$\angle DHA$ /(°)	$d(D\cdots A)$ /Å
N(4)—H(4) $\cdots$ N(10) <sup>ii</sup>	0.86	2.141	169.05	2.990
N(4)—H(4) $\cdots$ N(6) <sup>ii</sup>	0.86	2.624	119.18	3.135

Note: ii is symmetry code.  $ii=[-x,y+1/2,-z+1/2]$

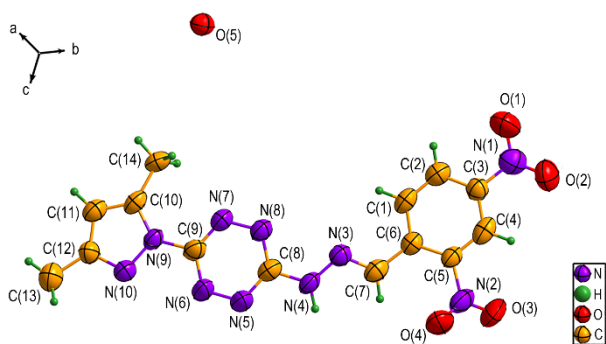


图5 DMHT的分子结构

Fig.5 Molecular structure of DMHT

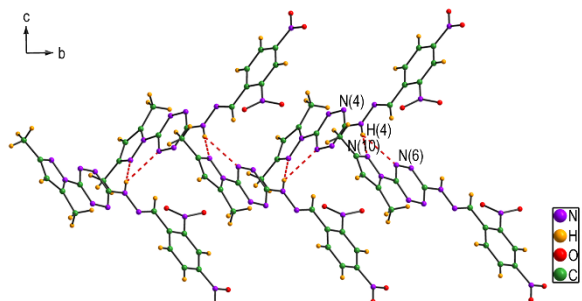


图6 DMHT的一维结构

Fig.6 One-dimensional structure of DMHT

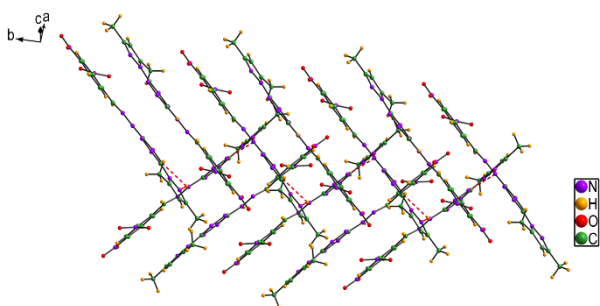


图7 DMHT的二维结构

Fig.7 Two-dimensional structure of DMHT

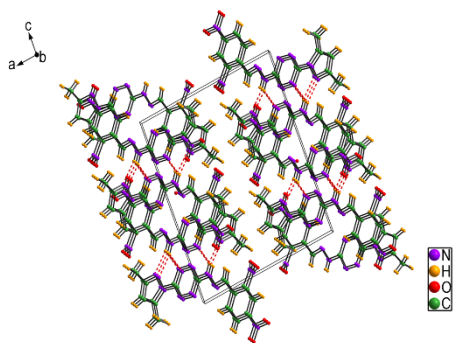


图8 DMHT分子的堆积

Fig.8 Packing of DMHT molecule

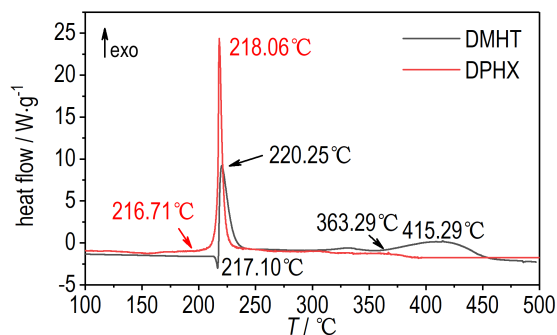
晶体结构分析表明,DMHT与DPHX结构相似,不同之处在于苯环上取代基不同,DMHT分子结构中

较DPHX多出一个硝基,有助于提升其能量水平,每个最小的结构单元内有四个DMHT分子。由图5可知,DMHT分子是通过DPHT与2,4-二硝基苯甲醛反应并脱去一分子水形成 $N(3)=C(7)$  ( $1.283(7)$  Å)双键得到的。由表4可以看出,与DPHX类似,DMHT分子中四嗪环和吡唑环上的碳氮键、氮氮键的键长范围都介于C—N单键、C=N双键、N—N单键和N=N双键键长<sup>[14]</sup>之间,说明整个DMHT分子也为一个大的共轭体系。

此外,相应的扭转角也说明四嗪环上氮原子、吡唑环、苯环基本共面,但与DPHX不同的是,DMHT分子中 $O(2)-N(1)-C(3)-C(2)$ 的扭转角为 $1.8(11)^\circ$ ,而 $O(2)-N(2)-C(5)-C(4)$ 的扭转角则为 $35.7(10)^\circ$ ,说明DPHX平面性要优于DMHT。且由于邻位硝基的引入,增加了分子间的位阻,导致DMHT分子间呈现图6所示的交叉堆积形式。这种交叉堆积的方式使得DMHT分子间比DPHX多形成一种氢键,沿a轴方向,相邻的DMHT分子通过分子间氢键 $N(4)-H(4)\cdots N(10)^n$ 和 $N(4)-H(4)\cdots N(6)^n$ 连接形成一维链结构,其键长键角如表5所示,这种氢键连接形成了五元环结构。一维链之间再通过氢键和范德华力相互作用形成二维面结构,如图7。二维面之间通过范德华力形成的波浪形堆积结构,即DMHT的三维堆积结构,见图8。整个DMHT分子中的氢键数量要多于DPHX,由此使得DMHT分子堆积的更加紧密,故DMHT分子的密度要略高于DPHX。

### 3.3 DPHX和DMHT的热分解行为和热分解动力学参数

DPHX在 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的DSC曲线如图9所示。从图9中可以看出,在测试温度范围内,DPHX只存在一个急剧放热过程,该放热阶段峰温为

图9 DPHX和DMHT在 $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下的DSC曲线Fig.9 DSC curves of DPHX and DMHT at a heating rate of  $10^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

218.06 °C,外推起始温度为 216.71 °C,分解放热量  $Q$  为  $727.30 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

在 0~500 °C,DMHT 的热分解分则为三个过程: 熔化、第一个剧烈放热阶段、第二个缓慢放热阶段。DMHT 在 217.10 °C 时先熔化然后开始快速分解,其峰温是 220.25 °C,外推起始温度为 217.38 °C,分解放热量  $Q$  为  $528.5 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,第二个放热阶段峰温是 415.29 °C,外推起始分解温度是 363.29 °C,放热量是  $565.1 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ ,且 DMHT 的热稳定要略高于 DPHX,这可

能是由于分子间更多的氢键相互作用提高了 DMHT 分子热稳定性的缘故<sup>[15]</sup>。

表 6 列出了 DPHX 和 DMHT 在不同升温速率  $\beta$  下的动力学参数, $E_{Oe}$  是化合物在不同升温速率下由外推温度  $T_e$  经 Ozawa<sup>[16]</sup> 方程计算得到的表观活化能; $E_k$  是化合物在不同升温速率下的峰温  $T_p$  经 Kissinger<sup>[17]</sup> 方程计算得到的表观活化能; $E_{Op}$  则是化合物在不同升温速率下由峰温  $T_p$  经 Ozawa 方程计算得到的表观活化能。

表 6 DPHX 和 DMHT 在不同升温速率  $\beta$  下由  $T_e$  和  $T_p$  得到的动力学参数

Table 6 The determined kinetic parameters of DPHX and DMHT from the  $T_e$  and  $T_p$  at various heating rates

$\beta$ / °C·min <sup>-1</sup>	$T_e$ / °C	$E_{Oe}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$r_{Oe}$	$T_p$ / °C	$E_k$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$\log(A_k/s^{-1})$	$r_k$	$E_{Op}$ / kJ·mol <sup>-1</sup>	$r_{Op}$
DPHX									
5	202.16			210.09					
10	216.71			218.06					
15	221.71	132.97	0.967	224.37	176.20	16.91	0.989	175.35	0.990
20	222.42			224.93					
25	225.42			227.23					
30	226.69			229.73					
DMHT									
5	210.91			214.93					
10	216.38			220.25					
15	221.75	235.19	0.979	224.49	229.29	22.53	0.999	225.88	0.999
20	222.96			226.39					
25	223.47			228.47					
30	224.29			230.31					

由表 6 可以看出,由  $T_e$  和  $T_p$  计算得到的 DPHX 的表观活化能相差超过  $40 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,说明 DPHX 在整个热分解过程中所遵循的热分解机理可能不一致,而 DMHT 由不同方法计算的表观活化能相差不大,说明 DMHT 在热分解过程中所遵循的热分解机理相同。DMHT 的活化能高于 DPHX,二者相比,DMHT 较 DPHX 难于分解。

### 3.4 热安全性研究

自加速分解温度  $T_{SADT}$ 、热点火温度  $T_{be}$  及热爆炸临界温度  $T_{bp}$  对于评价含能材料的热安全性具有重要意义。联合方程(1)、(2)、(3)<sup>[18]</sup>可以分别计算得到 DPHX 和 DMHT 的  $T_{SADT}$ 、 $T_{be}$  和  $T_{bp}$ 。其中外推起始分解温度( $T_{e0}$ )与外推峰顶温度( $T_{p0}$ )是指方程(3)在升温速率  $\beta \rightarrow 0$  时的取值; $a$  和  $b$  为常数; $\beta_i$  为升温速

率, °C·min<sup>-1</sup>;  $E_{Oe}$ 、 $E_{Op}$  分别是由外推起始温度  $T_e$  和峰温  $T_p$  用 Ozawa 法计算得到的表观活化能, kJ·mol<sup>-1</sup>。计算结果列于表 7。

$$T_{e \text{ or } p} = T_{e0 \text{ or } p0} + a\beta_i + b\beta_i^2, i = 1 \sim 6 \quad (1)$$

$$T_{SADT} = T_{e0} \quad (2)$$

$$T_{be \text{ or } bp} = \frac{E_{Oe \text{ or } Op} - \sqrt{E_{Oe \text{ or } Op}^2 - 4E_{Oe \text{ or } Op}RT_{e0 \text{ or } p0}}}{2R} \quad (3)$$

从表 7 可以看出,两种均四嗪衍生物中  $T_{SADT}$ 、 $T_{be}$  及  $T_{bp}$  值大小顺序是 DMHT>DPHX,这表明 DMHT 的热安全性能较好。根据文献[9],DPHT 的  $T_{SADT}$ 、 $T_{be}$  和  $T_{bp}$  值分别为 136.90, 144.30, 165.19 °C,相比 DPHX 和 DMHT 均较小,说明 DPHT 与相应的醛反应后生成的 DPHX、DMHT 有更好的热安全性。

表7 DPHX和DMHT热分解过程中的温度参数

Table 7 Temperature parameters of DPHX and DMHT in the process of thermal decomposition

compound	$T_{e0} / ^\circ\text{C}$	$T_{p0} / ^\circ\text{C}$	$E_{Oe} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$E_{Op} / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$T_{\text{SADT}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{be}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{bp}} / ^\circ\text{C}$
DPHX	191.83	202.54	132.97	175.35	191.83	206.20	213.78
DMHT	203.91	209.45	235.19	225.88	203.91	212.24	218.34

## 4 结论

(1)首次合成了DPHX和DMHT两种不对称四嗪类化合物并培养出单晶,运用单晶衍射仪确定了它们的结构,二者均为单斜晶系,空间群为 $P2_1/c$ ,分子内的吡啶环、四嗪环及苯环均具有良好的共面性,但DMHT分子中的氢键数量多于DPHX,由此一定程度上提高了DMHT分子的密度。

(2)对两种化合物的热分解行为进行研究,发现由Kissinger法计算得到DMHT的表观活化能为 $229.29 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ,较DPHX( $176.20 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ )高。对DPHX和DMHT的热安全性参数 $T_{\text{SADT}}$ 、 $T_{\text{be}}$ 和 $T_{\text{bp}}$ 进行计算,结果表明DMHT的 $T_{\text{SADT}}$ 、 $T_{\text{be}}$ 和 $T_{\text{bp}}$ 均高于DPHX,DMHT的热安全性优于DPHX,这可能是由于DMHT分子间存在更多氢键相互作用的缘故。

### 参考文献:

- [1] 黄辉,王泽山,黄亨建,等.新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报,2005,28(4):9-13.  
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HAUNG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.
- [2] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004(增刊): 1-12.  
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Suppl.): 1-11.
- [3] 黄辉,王泽山,黄亨建,等.新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报,2005,28(4):9-13.  
HUANG Hui, WANG Ze-shan, HAUNG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.
- [4] Baker Limited. New Tetrazine Derivatives: IE831913[P].1983.
- [5] Edward L, Norfolk, Malcolm F. Tetrazine derivatives: US5260291[P].1993.
- [6] 阳世清,岳守体.国外四嗪四唑类高氮含能材料研究进展[J]. 含能材料,2003,11(4):231-235.  
YANG Shi-qing, YUE Shou-ti. Progress in high-nitrogen energetic materials derived from tetrazine and tetrazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 231-235.
- [7] Chavez D E, Hiskey M A. 1,2,4,5-Tetrazine based energetic materials [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17(4): 357-377.
- [8] Gao H X, Wang R H, Twamley B, et al. 3-Amino-6-nitroamino-tetrazine (ANAT)-based energetic salts [J]. *Chem Commun*, 2006,38(38):4007-4009.
- [9] Myers T W, Brown K E, Chavez D E, et al. Laser initiation of Fe(II) complexes of 4-nitro-pyrazolylsubstituted tetrazine ligands [J]. *Inorganic Chemistry*, 2017, 56: 2297-2303.
- [10] 胡拥鹏. 均四嗪类含能物的合成、结构、热行为及安全性研究 [D]. 西安:西北大学,2015.  
HU Yong-peng. Synthesis, crystal structure, thermal behavior and thermal safety of s-tetrazine [D]. Xi'an: Northwest University, 2015.
- [11] 李帅磊. 不对称1,2,4,5-四嗪类含能材料的合成、结构及热行为研究 [D]. 西安:西北大学,2016.  
LI Shuai-lei. Synthesis, crystal structure and thermal behavior of unsymmetrical 1,2,4,5-tetrazine [D]. Xi'an: Northwest University, 2016.
- [12] 买涛. 1,2,4,5-四嗪盐的合成、表征、结构解析、理论计算、热行为以及热力学研究 [D]. 西安:西北大学,2012.  
MAI Tao. Synthesis, Characterization, structural analysis, theoretical calculations, thermal study of 1,2,4,5-tetrazine salts [D]. Xi'an: Northwest University, 2012.
- [13] Cordes E H, Jencks W P. On the mechanism of Schiff base formation and hydrolysis [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1962, 84:832-837.
- [14] Muller P, Herbst-Irmer R, Spek A L, et al. Crystal structure refinement [M]. Oxford: Oxford University Press, 2006: 23-25.
- [15] Chen X, Zhang C, Bai Y, et al. Synthesis, crystal structure and thermal properties of an unsymmetrical 1,2,4,5-tetrazine energetic derivative [J]. *Acta Crystallogr C*, 2018, 74 (Part6): 666-672.
- [16] Ozawa T B. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bull Chem Soc Jpn*, 1965, 38 (11):1881-1886.
- [17] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11):1702-1706.
- [18] Ma H X, Yan B, Li Z N, et al. Preparation, non-isothermal decomposition kinetics, heat capacity and adiabatic time-to-explosion of NTO·DNAZ [J]. *J Hazard Mater*, 2009, 169(1-3): 1068-1073.

## Structure, Thermal Behavior and Thermal Safety of Asymmetric 1,2,4,5-Tetrazine Compounds DPHX and DMHT

ZENG Tian, HAN Xue, CHEN Xiang, ZHANG Cong, GUO Zhao-qi, MA Hai-xia

(School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China)

**Abstract:** To seek for asymmetric 1,2,4,5-tetrazine energetic compounds with good properties, 3-(*p*-nitrobenzyl methylene)-6-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl) hydrazone-*s*-tetrazine (DPHX) and 3-(*m*-dinitrobenzyl methylene)-6-(3,5-dimethylpyrazol-1-yl) hydrazone-*s*-tetrazine (DMHT) were synthesized, and their single crystals were cultivated and their structures were characterized by EA, IR and X-ray single crystal diffraction. The thermal decomposition behavior and thermal decomposition kinetics of DPHX and DMHT were studied by differential scanning calorimeter (DSC). Their apparent activation energies were calculated by Kissinger's method. The thermal safety of DPHX and DMHT was studied by the results of thermal decomposition kinetics. Results show that both of them are monoclinic with space group  $P2_1/c$ . The apparent activation energies of the two compounds are 176.20 and 229.29  $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ , respectively. The self-accelerating decomposition temperature ( $T_{\text{SADT}}$ ), thermal ignition temperature ( $T_{\text{be}}$ ) and critical temperature of thermal explosion ( $T_{\text{bp}}$ ) are 191.83, 206.20 °C and 213.78 °C for DPHX, respectively, and  $T_{\text{SADT}}=203.91$  °C,  $T_{\text{be}}=212.24$  °C,  $T_{\text{bp}}=218.34$  °C for DMHT, respectively. Therefore, DMHT is more stable than DPHX and has higher thermal safety.

**Key words:** 1,2,4,5-tetrazine derivatives; crystal structure; thermal behavior; thermal safety

**CLC number:** TJ 55; TQ560.1; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/CJEM2018128



### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》编辑部