

3-硝基胍-6-(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪的晶体结构及热行为

李帅磊^a 胡拥鹏^a 胡荣祖^b 马海霞^{a*}

(^a西北大学化工学院 西安 710069; ^b西安近代化学研究所燃烧与爆炸技术重点实验室 西安 710065)

摘 要 合成了3-硝基胍-6-(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(NDT),在二甲基甲酰胺(DMF)中培养出NDT的单晶(NDT·DMF),该晶体属于三斜晶系,P-1空间群,晶胞参数为 $a=0.7070(4)$ nm, $b=0.8468(6)$ nm, $c=1.4123(9)$ nm, $\alpha=73.281(8)^\circ$, $\beta=80.423(11)^\circ$, $\gamma=81.740(9)^\circ$, $Z=2$ 。利用DSC和TG-DTG研究了NDT的热分解行为,其放热过程的表现活化能和指前因子分别为288.245 kJ/mol和 $10^{29.04}$ s⁻¹。对NDT的热安全性进行了研究,获得NDT的自加速分解温度 T_{SADT} 为212.19℃,热点火温度 T_{hc} 为213.52℃,热爆炸临界温度 T_{bp} 为214.95℃,绝热至爆时间范围在5.43~6.26 s。

关键词 硝基胍-(二甲基吡唑)-四嗪;晶体结构;热行为;绝热至爆时间

中图分类号:O643

文献标识码:A

文章编号:1000-0518(2016)01-0039-08

DOI:10.11944/j.issn.1000-0518.2016.01.150211

四嗪环(Tetrazine)是一种典型的高氮、低碳氢含量,且容易达到氧平衡的含能结构单元。由于四嗪含能化合物与传统的含能材料相比,其结构中含有大量的N—N和C—N键而具有很高的正生成焓,且多数四嗪含能化合物对摩擦、撞击、静电钝感,热稳定好,在应用过程中具有较高的安全性,可在高能炸药、灭火剂、推进剂等领域广泛应用^[1-5]。近年来,四嗪类含能化合物的合成和研究主要以对称取代的1,2,4,5-四嗪为主^[6-11],而不对称取代的1,2,4,5-四嗪的研究主要集中在非含能材料领域,例如电化学^[12]、抗癌活性^[13-14]等领域,在含能材料领域目前只有6-氨基-四唑[1,5-b]-1,2,4,5-四嗪的研究报道^[15]。

本文通过3,6-对(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)和硝基胍发生单取代反应,合成了不对称3-硝基胍-6-(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(NDT),用X射线单晶衍射对晶体结构进行了表征。研究了其热分解行为,根据自加速分解温度(T_{SADT})、热点火温度(T_{hc})、热爆炸临界温度(T_{bp})及绝热至爆时间(t_{Tiad})的值,初步评价其热安全性,为该化合物在含能材料领域的应用提供必要的理论基础。

1 实验部分

1.1 试剂和仪器

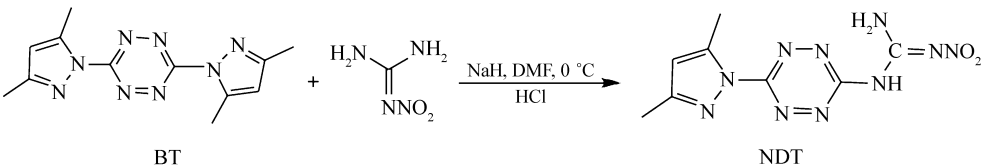
硝基胍,化学纯,上海晶纯试剂有限公司;*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF),分析纯,天津市科密欧化学试剂有限公司;氢化钠,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;3,6-双(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(BT)按照文献^[16-17]合成。

VARI-EL-3型元素分析仪(德国Exementar公司);EQ UINOX-550型傅里叶红外光谱仪(德国Bruker公司);INOVA-400MHz型核磁共振仪(美国Varian公司);Micro-DSC III型微热量仪(法国SETARAM公司);DSC-Q2000型差示扫描量热仪(美国TA仪器公司);TGA/SDT-Q600型热分析仪(美国TA仪器公司);SMART APEX CCD型单晶衍射仪(德国Bruker公司)。

1.2 3-硝基胍-6-(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(NDT)的合成与结构测定

NDT的合成参照文献^[18]方法。将硝基胍0.416 g(4 mmol)溶于*N,N*-二甲基甲酰胺中,之后冷却

至 0 ℃,加入 0.168 g 氢化钠,持续搅拌,30 min 后向上述溶液加入过量 BT(1.25 g,4.63 mmol),反应 1 h,升至室温反应 1 h。然后把反应液倒入 35 mL 冷水中,逐滴加入稀 HCl 调节 pH 值至 1,过滤、洗涤,干燥后得橘红色粉末产品 NDT,产率 76.5%,合成路线见 Scheme 1。 $C_8H_{10}N_{10}O_2$ 的元素分析测定值(计算值)/%:C 35.13(34.53),H 3.72(3.62),N 49.94(50.34);IR(KBr), σ/cm^{-1} :3505,3346,3233,3196,2933,2836,1630,1599,1494,1353,1245,1114,1081,1040,952; ^1H NMR(400 MHz,DMSO- d_6), δ :12.32(s,1H,NH),9.75(s,1H,NH₂),9.54(s,1H,NH₂),6.33(s,1H,CH),2.56(s,3H,CH₃),2.25(s,3H,CH₃); ^{13}C NMR(100MHz,DMSO- d_6), δ :160.12,157.75,157.20,152.16,142.65,110.54,13.40,13.38。



Scheme 1 Synthetic route of NDT

取适量 NDT 固体粉末(0.278 g,1 mmol)溶于 DMF 溶剂中制成饱和溶液,用乙醚扩散法培养单晶,3 d 后得到可用于结构测定的红色棱柱状晶体,为 NDT 和 DMF 的复合物(0.238 g,67.7%)。选取尺寸为 0.38 mm×0.21 mm×0.17 mm 的单晶,以 φ - ω 扫描方式,在 296(2) K 下及 θ 为 2.52°~25.1°范围内进行扫描,共收集了 3855 个衍射点,其中可观察衍射点 230 个。解析之前对所有的衍射点进行 L_p 因子和多次扫描吸收校正。分子结构用 SHELXS-97 程序由直接法求得,在 SHELXL-97 程序中用基于 F^2 的全矩阵最小二乘法进行精修^[19-20]。晶体学参数列于表 1,该晶体的 CCDC 号为 1063502。

Final R_1 , wR_2 值偏高可能是由于晶体质量不是很好,导致高衍射角的衍射比较弱。核磁和红外等测试手段可以辅助证明晶体结构的合理性。

表 1 NDT 的晶体参数与精修数据

Table 1 Crystallographic data and structure determination details of NDT			
Empirical formula	$C_{11}H_{17}N_{11}O_3$	γ	81.740(9)
Formula mass/($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)	351.36	V/nm^3	0.794 4(9)
Z	2	$F(000)$	368
$D_c/(\text{g}\cdot\text{cm}^{-3})$	1.469	h	-8~8
Temperature/K	296(2)	k	-10~8
Crystal system	triclinic	l	-16~8
Space group	P-1	Reflections collected	3 855
μ/mm^{-1}	0.113	Independent reflections(R_{int})	2 776(0.035 5)
a/nm	0.707 0(4)	Data/restraints/parameters	2 776/0/230
b/nm	0.846 8(6)	Goodness-of-fit on F^2	1.153
c/nm	1.412 3(9)	Final R_1 , wR_2 [$I>2\sigma(I)$]	0.128 4, 0.379 4
α	73.281(8)	R_1 , wR_2 (all data)	0.150 1, 0.391 2
β	80.423(11)	Largest difference peak and hole/($\text{e}\cdot\text{nm}^{-3}$)	663, -444

1.3 热分析

DSC 分析样品量约为 0.38 mg,升温速率分别为 5、10、15、20 ℃/min, N_2 流速为 50 mL/min。TG-DTG 分析样品量约为 0.48 mg,升温速率为 10 ℃/min, N_2 流速为 100 mL/min。温度和热量用铟和锡的标准品校准,按照 Micro-DSC III 型微热量仪连续比热容模式进行实验测定,温度范围为 283.1~353.2 K,升温速率为 0.15 K/min,样品量约为 205.48 mg。

2 结果与讨论

2.1 NDT 的晶体结构

NDT 的分子结构如图 1 所示,部分键长、键角数据列于表 2。

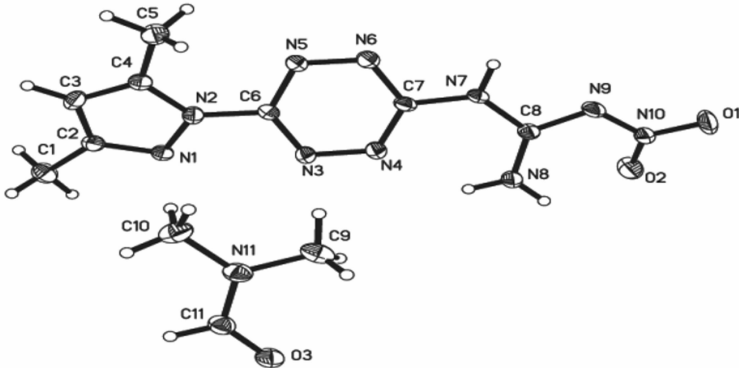


图 1 NDT 的晶体结构图
Fig.1 Crystal structure of NDT

表 2 NDT 的部分键长和键角

Table 2 Selected bond lengths and angles for NDT in crystal

Bond	Length/nm	Bond/(°)	Angle/(°)	Bond	Angle/(°)
N2—C6	0.139 1(8)	C4—N2—N1	111.2(5)	N8—C8—N7	121.6(6)
N3—N4	0.132 1(7)	C4—N2—C6	129.4(5)	N9—C8—N7	110.2(5)
N3—C6	0.134 4(8)	N1—N2—C6	119.1(5)	N1—N2—C6—N5	151.2(6)
N4—C7	0.133 7(8)	N4—N3—C6	116.3(5)	C4—N2—C6—N3	160.2(6)
N5—N6	0.130 0(8)	N3—N4—C7	118.5(5)	N1—N2—C6—N3	−26.1(8)
N5—C6	0.134 4(8)	N6—N5—C6	117.5(6)	N3—N4—C7—N6	−2.9(10)
N6—C7	0.135 3(8)	N5—N6—C7	117.9(6)	N3—N4—C7—N7	179.7(5)
N7—C7	0.136 7(8)	C7—N7—C8	127.6(5)	N5—N6—C7—N4	1.8(11)
N7—C8	0.137 3(8)	C8—N9—N10	117.6(5)	N5—N6—C7—N7	179.4(6)
N8—C8	0.129 5(8)	N5—C6—N3	125.5(6)	C8—N7—C7—N4	−0.7(10)
N9—C8	0.134 8(8)	N5—C6—N2	116.8(5)	C8—N7—C7—N6	−178.3(6)
N9—N10	0.135 7(7)	N3—C6—N2	117.6(5)	N10—N9—C8—N8	16.6(10)
		N4—C7—N6	124.2(6)	N10—N9—C8—N7	−166.8(6)
		N4—C7—N7	122.2(5)	C7—N7—C8—N8	−2.4(10)
		N6—C7—N7	113.6(5)	C7—N7—C8—N9	−179.3(6)
		N8—C8—N9	128.2(6)		

NDT 分子的四嗪环存在共轭体系, N3—C6、N5—C6、N6—C7、N4—C7 的键长明显平均化, 分别介于 C—N、C=N 的键长之间。N3—N4 和 N5—N6 的键长也介于 N—N 和 N=N 键长之间。

四嗪环中 C 原子以 sp^2 杂化方式与取代基连接, 受硝基胍吸电子效应的影响, N4—C7—N6 和 N6—C7—N7 的键角分别为 124.2° 和 113.6°, 略偏离 120°。四嗪环上的 6 个原子和 N2、N7、C8、N8 及 N9 具有良好的共面性。

NDT 氢键环境图及晶胞堆积图分别见图 2 和图 3, 部分氢键见表 3。由图 2 可以看出, 硝基胍基的 N8 与四嗪环上的 N4 形成分子内氢键 N8—H8B⋯N4, 形成一个六元环结构, N8 与硝基胍上的 O2 形成分子内氢键 N8—H8A⋯O2, 也形成一个六元环结构, 每个 NDT 分子由 3 个六元环和 1 个五元环构成稠环结构而趋于稳定。氨基上 N8 原子与相邻 NDT 分子中的 N3 和 N1 原子同时形成分子间氢键, 即 N8—H8B⋯N3#2 和 N8—H8A⋯N1#2, 其中 N8—H8B⋯N3#2 与分子内氢键 N8—H8B⋯N4 和四嗪环上的 N3—N4 构成六元环的结构。由图 3 可以看出, 层与层之间没有氢键连接。

表 3 NDT 氢键的键长和键角
Table 3 Hydrogen bond lengths and angles for NDT

D—H	<i>d</i> (D—H)/nm	<i>d</i> (H···A)/nm	<DHA/(°)	<i>d</i> (D···A)/nm
N7—H7···O3#1	0.086 0	0.191 9	175.6	0.277 7
N8···H8A···O2	0.086 0	0.217 5	114.5	0.264 9
N8—H8A···N1#2	0.086 0	0.241 3	151.0	0.319 3
N8—H8B···N4	0.086 0	0.205 8	131.9	0.270 9
N8—H8B···N3#2	0.086 0	0.268 4	117.4	0.317 3

Symmetry codes; #1 $x-1, y+1, z$, #2 $-x+1, -y+1, -z$.

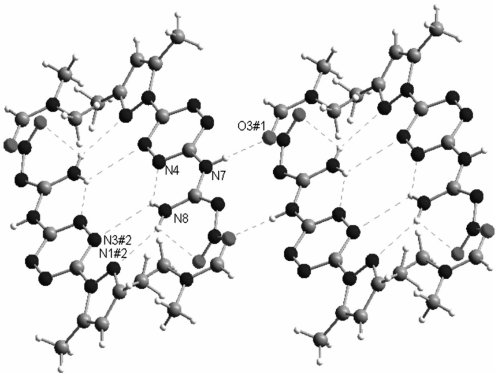


图 2 NDT 的氢键图
Fig. 2 Hydrogen-bonds diagram of NDT

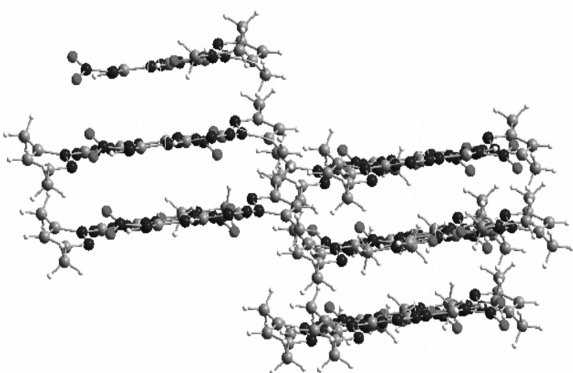


图 3 NDT 的堆积图
Fig. 3 Crystal packing of NDT

2.2 热分解行为

NDT 的 DSC 和 TG-DTG 曲线分别如图 4 和图 5 所示。由图 4 可知,NDT 的热分解过程只有一个放热阶段。放热阶段始于 208.66 ℃, 峰温为 221.34 ℃, 外推温度为 219.89 ℃, 放热量为 723.0 J/g, 低于 3,6-二硝基胍-1,2,4,5-四嗪(DNGTz)^[21]。由图 5 的 TG-DTG 曲线可知,NDT 的失重过程也只有一个阶段,该失重阶段始于 205.01 ℃, 终于 282.99 ℃, 存在一个较大的失重,失重率为 54.24%, 失重最快时对应温度为 222.28 ℃, 结合 DSC 曲线可知,该阶段是快速分解过程。表 4 为在不同升温速率(β)下的 DSC 曲线放热峰得到的动力学参数,由 Kissinger^[22] 方程和 Ozawa^[23] 方程计算的热分解反应的表现活化能。由计算结果可知,用两种方法计算的表现活化能基本一致,且相关性很好,表明结果可信。此外,该放热反应的活化能高于 250 kJ/mol,表明 NDT 是相当稳定的。

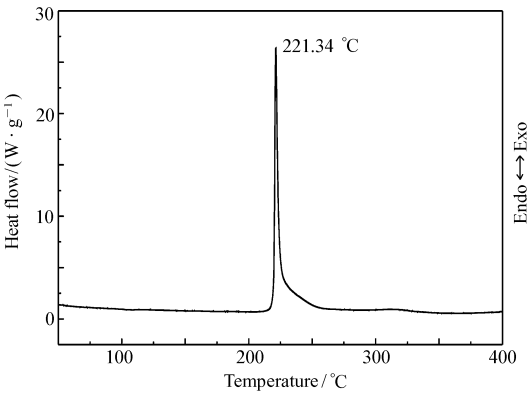


图 4 NDT 在 10 °C/min 升温速率下的 DSC 曲线
Fig. 4 DSC curve of NDT at the heating rate of 10 °C/min

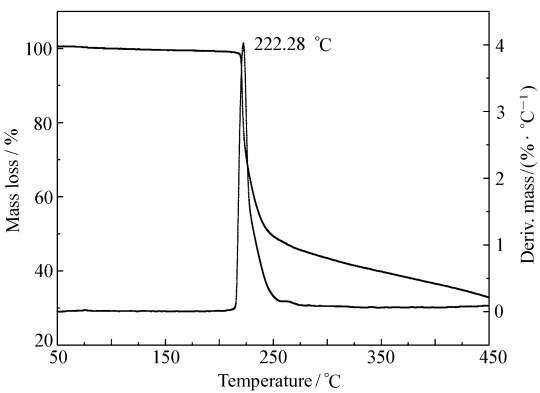


图 5 NDT 在 10 °C/min 升温速率下的 TG-DTG 曲线
Fig. 5 TG-DTG curve of NDT at the heating rate of 10 °C/min

表 4 由不同升温速下 NDT 的 DSC 曲线得到的 T_e 、 T_p 和动力学参数
Table 4 Values of T_e and T_p and the kinetic parameters for
NDT determined from the DSC curves at various heating rates

$\beta/(\text{℃} \cdot \text{min}^{-1})$	$T_e/\text{℃}$	$E_{oc}/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_{oc}	$T_p/\text{℃}$	$E_k/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	$\lg(A_k/\text{s}^{-1})$	r_k	$E_o/(\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1})$	r_o
5	216.57	289.76	0.990 6	217.87	290.70	29.04	0.990 6	284.28	0.991 1
10	219.89	289.76	0.990 6	221.34	290.70	29.04	0.990 6	284.28	0.991 1
15	223.48	289.76	0.990 6	224.8	290.70	29.04	0.990 6	284.28	0.991 1
20	225.56	289.76	0.990 6	227.19	290.70	29.04	0.990 6	284.28	0.991 1
Mean: $E_o = (289.76 + 290.70 + 284.28)/3 = 288.25 \text{ kJ/mol}$									

Note; subscript k and o data obtained by Kissinger's method and Flynn Wall Ozawa's method.

由方程(1)计算 $\beta \rightarrow 0$ 时,外推起始分解温度 $T_{e0} = 212.19 \text{ ℃}$,峰顶温度 $T_{p0} = 213.60 \text{ ℃}$ 。

$$T_{e \text{ or } p} = T_{e0 \text{ or } p0} + \alpha\beta_i + b\beta_i^2, i = 1 \sim 4 \tag{1}$$

式中, a 和 b 为系数; β_i 为加热速率。

由方程(2)和(3)^[21,24]可以计算得到 NDT 的自加速分解温度 $T_{\text{SADT}} = 212.19 \text{ ℃}$,热点火温度 $T_{\text{be}} = 213.52 \text{ ℃}$,热爆炸临界温度 $T_{\text{bp}} = 214.95 \text{ ℃}$ 。

$$T_{\text{SADT}} = T_{e0} \tag{2}$$

$$T_{\text{be or bp}} = \frac{E_o - \sqrt{E_o^2 - 4E_oRT_{e0 \text{ or } p0}}}{2R} \tag{3}$$

式中, E_o 由 Ozawa 法计算的表观活化能(表 4)。

2.3 比热容测定

NDT 的连续比热容测定结果如图 6 所示。由比热容曲线可以发现其比热容曲线是光滑且连续的,在温度区间内所测样品未发生相变和晶型转变等不正常的热现象。在所测温度范围内拟合比热容方程如式(4)所示:

$$C_p = -94.8152 + 0.9186T - 2.9347 \times 10^{-3}T^2 + 3.1293 \times 10^{-6}T^3 \tag{4}$$

式中, $283.0 \text{ K} \leq T \leq 353.0 \text{ K}$, C_p 单位为 $\text{J}/(\text{g} \cdot \text{K})$ 。
298.15 K 时 NDT 的标准摩尔热容为 $313.44 \text{ J}/(\text{mol} \cdot \text{K})$ 。

2.4 热力学函数计算

由化合物比热容随温度变化的关系式和比热容与热力学函数的关系式(5)~(7),计算在 283~353 K 温度区域内,化合物 NDT 以标准状态 298.15 K 为基准的热力学函数的焓、熵和吉布斯自由能的值,结果列于表 5。

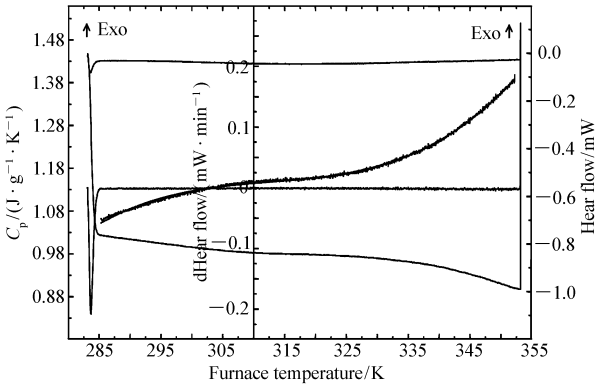


图 6 NDT 的连续比热容测定结果
Fig. 6 Determination results of the continuous C_p of NDT

$$H_T - H_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p dT \tag{5}$$

$$S_T - S_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p T^{-1} dT \tag{6}$$

$$G_T - G_{298.15} = \int_{298.15}^T C_p dT - T \int_{298.15}^T C_p T^{-1} dT \tag{7}$$

表 5 NDT 的热力学函数
Table 5 Thermodynamic function of NDT

T/K	$H_T - H_{298.15}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$	$S_T - S_{298.15}/(\text{J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1})$	$G_T - G_{298.15}/(\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1})$
283.0	-4.59	-15.80	-0.12
293.0	-1.60	-5.42	-0.01
303.0	1.53	5.09	-0.01
313.0	4.72	15.45	-0.12
323.0	7.95	25.61	-0.32
333.0	11.25	35.65	-0.63
343.0	14.69	45.84	-1.03
353.0	18.41	56.52	-1.55

2.5 绝热至爆时间估算

绝热至爆时间(t_{Tad})是在绝热条件下,含能材料由开始分解到爆炸所需要的时间,是一种评价含能材料安全性和热安定性的重要参数。其公式如下^[25-27]:

$$C_p \frac{dT}{dt} = QA\exp(-E/RT)f(\alpha)$$
 (8)

$$\alpha = \int_{T_0}^T \frac{C_p}{Q} dT$$
 (9)

$$f(\alpha) = (1 - \alpha)^n$$
 (10)

$$C_p = a + bT + cT^2 + dT^3$$
 (11)

式中, C_p 是比热容($\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$); T 是绝对温度(K); t 是分解时间(s); Q 是分解放热量(J/g); A 是指前因子(s^{-1}); E 是热分解反应的表现活化能(J/mol); R 是气体常数($\text{J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$); α 是反应进度。

对式(8)变形积分后,得到绝热至爆时间的表达式(12):

$$t = \frac{1}{QA} \int_{T_0}^T \frac{C_p \exp(E/RT)}{f(\alpha)} dT$$
 (12)

式中,积分的上下限为 T_b 和 T_{e0} 。

含能材料的热分解反应级数 n 在 $0 \sim 2$ 之间^[26-27],因此假设热分解机理函数 $f(\alpha)$ 的反应级数 n 分别为 0 、 1 、 2 。根据前面所求得的数据,由式(12)计算不同反应级数时的绝热至爆时间分别为: $t_0 = 5.43 \text{ s}$, $t_1 = 5.83 \text{ s}$, $t_2 = 6.26 \text{ s}$,因此,NDT 的绝热至爆时间在 $5.43 \sim 6.26 \text{ s}$ 之间,相较 DNGTz 短 ($8.16 \text{ s}^{[21]}$),说明 DNGTz 的热安全性高于 NDT。

3 结 论

应用 DSC、TG-DTG 方法对 3-硝基胍-6-(3,5-二甲基吡唑)-1,2,4,5-四嗪(NDT)进行了热分解行为和等非温热分解动力学的研究表明,NDT 只有一个明显的放热过程。并且获得 NDT 热分解反应的表现活化能和指前因子分别为 288.25 kJ/mol 和 $10^{29.04} \text{ s}^{-1}$ 。NDT 的自加速分解温度 T_{SADT} 为 $212.19 \text{ }^\circ\text{C}$,热点火温度 T_{be} 为 $213.52 \text{ }^\circ\text{C}$,热爆炸临界温度 T_{bp} 为 $214.95 \text{ }^\circ\text{C}$ 。对 NDT 的比热容进行了测定,其比热容方程为: $C_p = -94.8152 + 0.9186T - 2.9347 \times 10^{-3}T^2 + 3.1293 \times 10^{-6}T^3$ ($283.0 \text{ K} \leq T \leq 353.0 \text{ K}$), $\text{J}/(\text{g}\cdot\text{K})$, NDT 在 298.15 K 时的摩尔热容为 $313.44 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$,NDT 的绝热至爆时间在 $5.43 \sim 6.26 \text{ s}$ 范围内。

参 考 文 献

[1] Chavez D E, Hiskey M A, Naud D L. Tetrazine Exposives[J]. *Propell Explos Pyrot*, 2004, **29**(4):209-215.
[2] Hiskey M A, Chavez D E. Insensitive High-Nitrogen Compounds:DE,2001776133[P],2001.
[3] DONG Haishan. The Development and Countermeasure of High Energy Density Materials[J]. *Chinese J Energy Mater*, 2004, **12**:1-11 (in Chinese).
董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004, **12**:1-11.
[4] JU Ronghui, FAN Xuezhong, WEI Hongjian, et al. Research Progress in Application of Tetrazine-based Energetic

- Compounds[J]. *Chem Propell Polym Mater*,2013,**11**(4):23-28(in Chinese).
- 巨荣辉,樊学忠,蔚红建,等. 四嗪含能化合物的应用研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料,2013,**11**(4):23-28.
- [5] Ali A N, Son S F, Hiskey M A, *et al.* Novel High Nitrogen Propellant Use in Solid Fuel Micropropulsion[J]. *J Propul Power*,2004,**20**(1):120-126.
- [6] FENG Jinling, ZHANG Jianguo, WANG Kun, *et al.* Crystal Structure and Theoretical Studies of 3,6-Dihydrazino-1,2,4,5-Tetrazine[J]. *Chem J Chinese Univ*,2011,**32**(7):1519-1525(in Chinese).
- 冯金玲,张建国,王昆,等. 3,6-二胍基-1,2,4,5-四嗪的晶体结构及理论研究[J]. 高等学校化学报,2011,**32**(7):1519-1525.
- [7] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-Azobis(6-Amino-1,2,4,5-Tetrazine): A Novel High-Nitrogen Energetic Material[J]. *Angew Chem*,2000,**112**(10):1861-1863.
- [8] Saikia A, Sivabalan R, Polke B G, *et al.* Synthesis and Characterization of 3,6-Bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-ylamino)-1,2,4,5-tetrazine(BTATz): Novel High-Nitrogen Content Insensitive High Energy Material[J]. *J Hazard Mater*,2009,**170**(1):306-313.
- [9] Son S F, Berghout H L, Bolme C A, *et al.* Burn Rate Measurements of HMX, TATB, DHT, DAAF, and BTATz[J]. *P Combust Inst*,2000,**28**(1):919-924.
- [10] Chavez D E, Parrish D A. New Heterocycles from Tetrazines and Oxadiazoles[J]. *J Heterocycl Chem*,2009,**46**(1):88-90.
- [11] Saracoglu N. Recent Advances and Applications in 1,2,4,5-Tetrazine Chemistry[J]. *Tetrahedron*,2007,**63**(20):4199-4236.
- [12] Chavez D E, Hanson S K, Veauthier J M, *et al.* Electroactive Explosives: Nitrate Ester-Functionalized 1,2,4,5-Tetrazines[J]. *Angew Chem Int Edit*,2013,**52**(27):6876-6879.
- [13] CHEN Hui, ZHENG Caixia, YANG Yufeng, *et al.* Synthesis and Anti-cancer Activities of Novel[1,2,4]Triazolo[4,3-*b*][1,2,4,5]Tetrazine Derivatives[J]. *Chinese J Synth Chem*,2012,**20**(4):475-478(in Chinese).
- 陈辉,郑彩霞,杨玉峰,等. 新型[1,2,4]三唑[4,3-*b*]均四嗪类化合物的合成及其抗癌活性[J]. 合成化学,2012,**20**(4):475-478.
- [14] YANG Zhenzhen, XU Feng, CHEN Hongyun, *et al.* Synthesis and Antitumor Activities of 6-(2-(1,2,4,5-tetrazin-3-yl)hydrazinyl)-1,3,5-Triazine Derivatives[J]. *Appl Chem Ind*,2014,**43**(2):241-244(in Chinese).
- 杨珍珍,徐峰,陈红云,等. 6-[2-(1,2,4,5-四嗪-3-基)胍基]-1,3,5-三嗪类化合物的合成和抗肿瘤活性研究[J]. 应用化工,2014,**43**(2):241-244.
- [15] Zhao D, Lyu M F, Cai C. Study on the Azido-Tetrazolo Tautomerizations of 3,6-Bis(azido)-1,2,4,5-tetrazine[J]. *Propell Explos Pyrot*,2015,**40**(5):627-631.
- [16] Coburn M D, Buntain G A, Harris B W, *et al.* An Improved Synthesis of 3,6-Diamino-1,2,4,5-Tetrazine. II. From Triaminoguanidine and 2,4-Pentanedione[J]. *J Heterocycl Chem*,1991,**28**(8):2049-2050.
- [17] MAI Tao. Synthesis, Characterization, Structural Analysis, Theoretical Calculations, Thermal Behavior and Thermodynamic Study of 1,2,4,5-Tetrazine Salts[D]. Xi'an:Northwest University,2012(in Chinese).
- 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.
- [18] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. Novel High-Nitrogen Materials Based on Nitroguanyl-Substituted Tetrazines[J]. *Org Lett*,2004,**6**(17):2889-2891.
- [19] Sheldrick G M. SHELXS 97, Program for Crystal Structure Solution[CP], University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [20] Sheldrick G M. SHELXL 97, Program for Crystal Structure Refinement[CP], University of Göttingen, Göttingen, Germany, 1997.
- [21] HU Yongpeng, ZHAO Xufang, ZHAO Ningning, *et al.* Non-isothermal Thermal Decomposition Kinetics and Thermal Safety of DNGTz[J]. *Chinese J Energ Mater*,2014,**22**(6):767-773(in Chinese).
- 胡拥鹏,赵旭芳,赵宁宁,等. DNGTz 的非等温热分解动力学及热安全性[J]. 含能材料,2014,**22**(6):767-773.
- [22] Kissinger H E. Reaction Kinetics in Differential Thermal Analysis[J]. *Anal Chem*,1957,**29**(11):1702-1706.
- [23] Ozawa T. A New Method of Analyzing Thermogravimetric Data[J]. *Bull Chem Soc Jpn*,1965,**38**(11):1881-1886.
- [24] MA Haixia, YAN Bao, LI Zhaona, *et al.* Preparation, Non-Isenthal Decomposition Kinetics, Heat Capacity and Adiabatic Time-to-Explosion of NTO DNAZ[J]. *J Hazard Mater*,2009,**169**(1/2/3):1068-1073.
- [25] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, *et al.* The Estimation of Critical Temperature of Thermal Explosion for Energetic Materials Using Non-Isenthal DSC[J]. *Thermochim Acta*,1994,**244**(2):171-176.
- [26] Zhang H, Xu K Z, Gao S, *et al.* Characterization and Thermal Properties of 2-(Dinitromethylene)-1,3-Diazacyclopentane Guanidine Salt[J]. *Indian J Chem*,2013,**52**(4):473-479.
- [27] XU Kangzhen, ZUO Xian'gang, SONG Jirong, *et al.* Preparation, Crystal Structure and Thermal Behavior of K(FOX-7)

H₂O[J]. *Chem J Chinese Univ*, 2010, **31**(4): 638-643 (in Chinese).

徐抗震, 左现刚, 宋纪蓉, 等. K(FOX-7)·H₂O 的合成、晶体结构和热行为[J]. 高等学校化学报, 2010, **31**(4): 638-643.

Crystal Structure and Thermal Behavior of 3-Nitroguanyl-6-(3,5-dimethylpyrazol- 1yl)-1,2,4,5-tetrazine

LI Shuailei^a, HU Yongpeng^a, HU Rongzu^b, MA Haixia^{a*}

(^a*School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China;*

^b*Science and Technology on Combustion and Explosion Laboratory,
Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China*)

Abstract 3-Nitroguanyl-6-(3,5-dimethylpyrazol-1yl)-1,2,4,5-tetrazine (NDT) was synthesized and its crystal structure was determined by X-ray diffraction analysis. Crystals of NDT·DMF have the following parameters: triclinic, space group P-1, $a = 0.7070(4)$ nm, $b = 0.8468(6)$ nm, $c = 1.4123(9)$ nm, $\alpha = 73.281(8)^\circ$, $\beta = 80.423(11)^\circ$, $\gamma = 81.740(9)^\circ$, $Z = 2$. Thermal decomposition behavior of NDT was studied by DSC and TG-DTG analysis. The apparent activation energy and pre-exponential constant of the exothermic decomposition reaction were obtained as 288.25 kJ/mol and $10^{29.04} \text{ s}^{-1}$, respectively. The self-accelerating decomposition temperature (T_{SADT}), the thermal ignition temperature (T_{be}) and the critical temperature of thermal explosion (T_{bp}) are 212.19 °C, 213.52 °C and 214.95 °C, respectively. The adiabatic time-to-explosion was also estimated to be 5.43 ~ 6.26 s.

Keywords nitroguanyl-(dimethylpyrazol-1yl)-tetrazine; crystal structure; thermal behavior; adiabatic time-to-explosion

Received 2015-06-23; Revised 2015-08-10; Accepted 2015-09-17

Supported by the National Natural Science Foundation of China (No. 21073141, No. 21373161), Program for New Century Excellent Talents in University (No. NCET-12-1047)

Corresponding author: MA Haixia, professor; Tel: 029-88307755; E-mail: mahx@nwu.edu.cn; Research interests: applied chemistry