

文章编号:1006-9941(2018)11-0945-06

新型低感含能材料 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 的晶体结构及其热稳定性

李杰^{1,2}, 张国杰¹, 马卿¹, 唐水花², 范桂娟¹

(1. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999; 2. 西南石油大学材料科学与工程学院, 四川 成都 610500)

摘要: 以1,5-二氨基四唑-1*H*、氟偕二硝基乙醇为原料,在常温下通过曼尼希反应一步合成了*N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H*。采用X-射线单晶衍射分析表征了其单晶结构,表明其属于斜方晶系,空间群 $Pca2_1$,173 K下的晶体密度为 $1.77 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;采用Hirshfeld表面对晶体中各种作用进行了分析,晶体内占主导地位的分子间相互作用及其分布为(R 为比例缩写): $R_{\text{O}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{O}}=27.0\%$, $R_{\text{N}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{N}}=21.5\%$, $R_{\text{F}\cdots\text{O}/\text{O}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{H}/\text{H}\cdots\text{F}/\text{N}\cdots\text{F}/\text{F}\cdots\text{N}}=15.9\%$,主要为氢键及卤键作用;采用热重及差示扫描量热分析(TG-DSC)研究了其热稳定性, $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率下,只有一个尖锐的分解峰温 $177.32 \text{ }^\circ\text{C}$,质量损失为 92.53% ,化合物分解较完全;用Kissinger法与Ozawa法分别计算了其活化能 $E_{\text{k}}=213.228 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $E_{\text{o}}=209.984 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。采用场发射-扫描电镜(FE-SEM)观察了产物的微观形貌,其具有类似空间网状的多孔结构。

关键词: *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H*;晶体结构;热稳定性;Hirshfeld表面分析;微观形貌

中图分类号:TJ55;O62

文献标志码:A

DOI:10.11943/CJEM2018189

1 引言

近年来,氟偕二硝基乙基作为含能材料颇受欢迎的修饰基团越来越多的引入到许多新型含能化合物的研究中,相比于三硝基乙基它能够明显提高含能材料的热稳定性并降低其机械感度^[1-2]。同时,官能团中两个硝基致爆基团的存在保障了其具有较高的爆轰性能。

在引入氟偕二硝基乙基的多种方法中^[3],使用氟偕二硝基乙醇与带氨基的底物进行曼尼希取代反应是最为简便的方法,且得到的氟偕二硝基乙基胺化合物,还可以对N—H位进行硝化,进一步提高含能化合物的能量。早在1971年, Frankel B Milton^[4]就曾使用甲

胺、乙二胺和三氟乙胺作为底物与氟偕二硝基乙醇反应得到一取代、二取代的氟二硝基乙基胺类链状含能化合物,但作者并未对其含能性质进行报道。2013年, Klapötke等^[5]对氟偕二硝基乙醇氨化得到氟偕二硝基乙胺,再与三硝基乙醇反应制得(氟偕二硝基乙基)-2,2,2-三硝基乙基胺,其理论爆速达到 $8719 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,但由于硝仿基的存在使得化合物的分解温度仅为 $121 \text{ }^\circ\text{C}$ 。随后, Klapötke等^[6]又报道了化合物2,2,2-三硝基乙基-*N*-(氟偕二硝基乙基)-氨基甲酸酯,其理论爆速至 $8552 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,分解温度明显提高,达到 $191 \text{ }^\circ\text{C}$;但通过比较发现,三硝基乙胺的稳定性相对较差。同年, Dehope等^[7]合成了*N,N'*-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基呋喃(LLM-208),其爆速达到 $8320 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,撞击感度 11.9 J ,密度为 $1.848 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$;相比于链状化合物,呋喃环由于环张力的存在,结构更加稳定,机械感度得以显著降低。

氮杂环化合物中含有大量的N—N和C—N键,以及较大的环张力,具有非常高的正生成焓,能量普遍高于链状含能化合物,且芳香环特有的大 π 键结构在提高分子密度的同时,也大大加强了环的稳定性,被认为是一类最具潜力的化合物^[8-10],其中四唑环具有较高的氮含量和热稳定性,是最具潜力的含能骨架之一^[11-12]。

2018年南京理工大学王伟震等^[13]报道合成了一

收稿日期:2018-07-10;修回日期:2018-09-03

网络出版日期:2018-09-18

基金项目:国家自然科学基金青年基金项目(11402237)和国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金重点项目(U1530262);中国工程物理研究院科学技术发展基金项目(2015B0302055)

作者简介:李杰(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:771018196@qq.com

通信联系人:范桂娟(1983-),女,副研究员,主要从事含能材料的合成与表征研究。e-mail:fanguijuan@caep.cn

唐水花(1969-),女,教授,主要从事新能源材料与器件/含能材料研究。e-mail:spraytang@hotmail.com

引用本文:李杰,张国杰,马卿,等. 新型低感含能材料 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 的晶体结构及其热稳定性[J]. 含能材料,2018,26(11):945-950.

LI Jie,ZHANG Guo-jie,MA Qing,et al. Crystal Structure and Thermal Stability of the Novel Low-Sensitive Energetic Material *N*-(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-1,5-diaminotetrazole-1*H*[J]. Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao),2018,26(11):945-950.

系列氟偕二硝基乙基胺取代的三唑、四唑化合物, 其中化合物 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 爆轰性能最好, 其密度为 $1.78 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆速 $8656 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和爆压 33.1 GPa ^[7,13]。2018 年本课题组^[14] 合成出了 5-(氟偕二硝基乙基)-1-甲基-1*H*-四唑-5-胺, 与 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 相比, 将化合物中的 *N*-NH₂ 替换成 *N*-CH₃ 后, 其密度为 $1.65 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 、爆速 $7876 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和爆压 25.2 GPa , 明显低于化合物 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H*。

为了进一步研究 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 中结构与性能的关系, 本研究采用较温和的实验条件, 合成出含能化合物 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H*, 并在无水甲醇中和 10~15 °C 温度条件下采用溶剂缓慢挥发法获得其单晶, 研究了其结构与晶体内分子间相互作用分析了热分解动力学。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

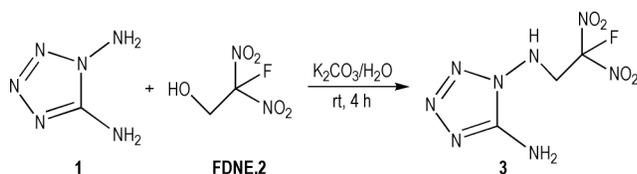
试剂: 碳酸钾, 分析纯, 天津科密欧试剂有限公司; 乙酸乙酯、无水乙醇、丙酮、无水甲醇、乙腈, 分析纯, 成都科龙试剂有限公司; 1,5-二氨基四唑-1*H* 参考文献^[15] 制备; 氟偕二硝基乙醇 (HPLC 分析纯度大于 99.5%) 参考文献^[16] 制备。

仪器: XRD 单晶衍射采用 Bruker SMART APEX II CCD 面探 X 射线单晶衍射仪; 德国 Bruker 400 MHz 核磁共振仪, 甲基硅烷 (TMS) 作为内标, 溶剂为氘代二甲基亚砜 (DMSO-*d*₆); 瑞士 METTLER TOLEO 公司差示扫描量热-热重联用仪 (TGA/DSC2, STAR^e), Al₂O₃ 坩埚, N₂ 气氛, 流速 $20 \text{ mL}\cdot\text{min}^{-1}$, 升温速率 5, 10, 15, 20 °C·min⁻¹。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

目标化合物 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 的合成见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of *N*-(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-1,5-diaminotetrazole-1*H* (**3**)

2.2.2 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H*(**3**)的合成

室温下, 取 1,5-二氨基四唑-1*H*(**1**)(0.5 g, 5 mmol) 溶于 10 mL 去离子水中, 称取 2,2-氟二硝基乙醇

(**FDNE, 2**)(1.694 g, 11 mmol), 搅拌 5 min 后向体系中加入无水碳酸钾 (1.518 g, 11 mmol), 室温下继续搅拌 10 min 后反应液变为棕红色澄清溶液, 30 min 后析出沉淀, 室温下继续反应 4 h 后, 过滤, 水洗, 干燥得到淡黄色固体目标化合物 **3**(0.88 g, 74.5%)。¹H NMR (400 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 7.91 (t, 1H, NH), 6.69 (s, 2H, NH₂), 4.76 (dd, ³J(H, H)=6.0 Hz, ³J(H, F)=16.5 Hz, 2H, CH₂); ¹³C NMR (101 MHz, DMSO-*d*₆) δ : 154.43, 123.60, 120.71, 51.44, 51.27。

2.3 晶体结构测定

取少量化合物 **3** 的淡黄色固体溶于无水甲醇, 在 10~15 °C 下通过缓慢挥发获得无色块状晶体。选取尺寸为 0.19 mm × 0.15 mm × 0.11 mm 的单晶, 将其置于 Bruker SMART APEX II CCD 面探 X 射线单晶衍射仪上扫描得到的晶体结构数据和结构精修的结果见表 1。

表 1 化合物 **3** 的部分晶体结构数据和结构精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details for compound **3**

parameter	<i>N</i> -(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-1,5-diaminotetrazole-1 <i>H</i>
formula	C ₃ H ₅ FN ₈ O ₄
molecular mass / g·mol ⁻¹	236.15
<i>T</i> / K	173
crystal size / mm ³	0.19×0.15×0.11
crystal system	Orthorhombic
space group	<i>Pca</i> 2 ₁
<i>a</i> / Å	11.597(3)
<i>b</i> / Å	14.454(4)
<i>c</i> / Å	10.571(3)
<i>V</i> / Å ³	1771.9(8)
<i>Z</i>	8
λ / Å	0.71073
<i>D</i> _c / g·cm ⁻³	1.770
μ / mm ⁻¹	0.170
<i>F</i> (000)	960
θ / (°)	2.818-50.994
reflections collected	5085 / 2949
index ranges	-11 ≤ <i>h</i> ≤ 14, -17 ≤ <i>k</i> ≤ 15, -12 ≤ <i>l</i> ≤ 11
<i>R</i> _{int}	0.0639
data / restraints / parameters	2949 / 427 / 290
final <i>R</i> index [<i>I</i> > 2σ(<i>I</i>)]	<i>R</i> ₁ =0.0586, <i>wR</i> ₂ =0.1437
final <i>R</i> index [all data]	<i>R</i> ₁ =0.0964, <i>wR</i> ₂ =0.1636
GOF on <i>F</i> ²	0.981
CCDC	1824489

Note: *D*_c is the crystal density of *N*-(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-1,5-diaminotetrazole-1*H* at 173 K.

3 结果与讨论

3.1 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 的晶体结构

图 1a 为化合物 **3** 的单分子晶体结构示意图, 晶胞堆积图如图 1b 所示。由图 1a 可知, 单晶中四唑环及四唑环上直接相连的两个氮原子在同一个平面上, 且由于 C—NH₂ 的存在强烈的氢键作用使得分子更加稳定。从图 1b 中的晶胞堆积图中可以看出其分子堆积主要依靠分子间氢键和分子间卤键作用。其中, 分子间氢键作用为亚甲基上的氢原子与四唑环上的氮原子、氟偕二硝基上的氟原子形成的 C—H…N 和 C—H…F 氢键。另外, 分子间卤键作用主要是氟偕二硝基上 F 原子与硝基上的 O 原子之间的所形成的 C—F…O 卤键。

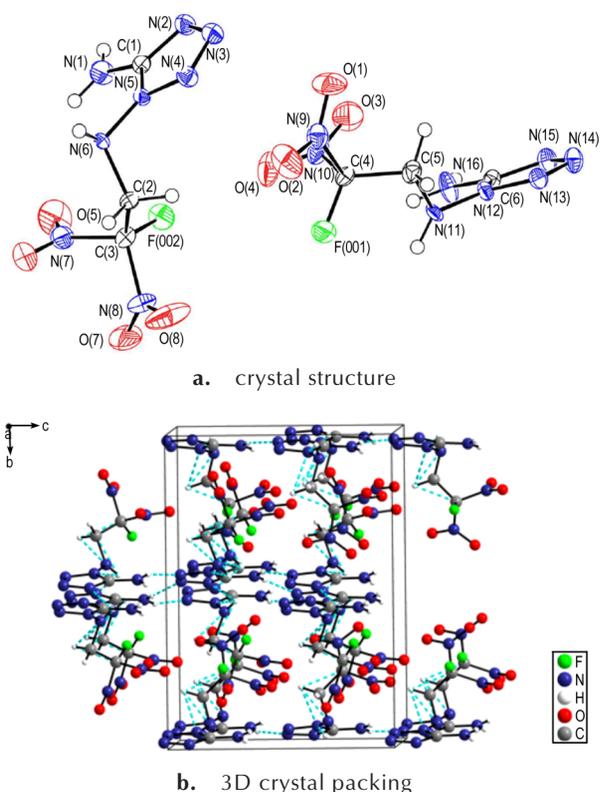


图 1 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 的晶体结构及 3D 晶胞堆积图

Fig.1 Crystal structure and 3D crystal packing of *N*-(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-1,5-diaminotetrazole-1*H*

化合物 **3** 晶体的部分键长和键角数据分别列于表 2 和表 3。由表 2 可看出, 化合物 **3** 中四唑环上 C—NH₂

的 C—N 键长 (1.315 Å) 比 N—NH₂ 的 N—N 键长 (1.381 Å) 较短, 因此 C—NH₂ 较稳定, 不易与氟二硝基乙醇发生曼尼希取代反应。氟二硝基乙基中 C—F 键的平均键长 (1.329 Å) 明显比 C—NO₂ 的平均键长 (1.521 Å) 要短, 即 C—F 键更稳定且 F 的引入使晶体密度增加, 使得目标化合物的感度降低。此外, 从表 3 可以看出, 氟二硝基基团中键角 N(7)—C(3)—F00(2) (107.7°)、N(7)—C(3)—N(8) (105.8°) 和 N(8)—C(3)—F00(2) (106.2°) 很接近, 而且键角 N(7)—C(3)—C(2) (111.5°)、C(2)—C(3)—F00(2) (112.8°) 和 C(2)—C(3)—N(8) (112.5°) 也很接近, 因此可以将此基团看作以 C(3) 为中心的四面体骨架, 同时又存在亚甲基上的 H 与 F 原子、O 原子形成分子内氢键, 氟二硝基基团的稳定性很高, 进一步降低化合物 **3** 的感度。

表 2 化合物 **3** 的键长

Table 2 Bond length for compound **3**

bond	length /Å	bond	length /Å
F00(1)—C(4)	1.320(7)	N(9)—C(4)	1.548(7)
F00(2)—C(3)	1.329(6)	N(10)—C(4)	1.532(8)
N(12)—N(11)	1.395(6)	N(7)—C(3)	1.522(8)
N(5)—N(6)	1.381(6)	N(8)—C(3)	1.521(7)
N(5)—C(1)	1.356(7)	C(4)—C(5)	1.501(8)
N(16)—C(6)	1.339(7)	C(2)—C(3)	1.516(8)

表 3 化合物 **3** 的键角

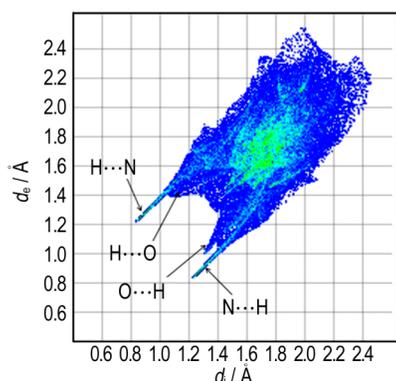
Table 3 Bond angles for compound **3**

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(13)—N(12)—N(11)	124.5(4)	C(5)—C(4)—N(9)	109.9(4)
C(6)—N(12)—N(11)	126.7(4)	C(5)—C(4)—N(10)	113.0(5)
C(6)—N(12)—N(13)	108.8(4)	N(1)—C(1)—N(5)	123.2(5)
N(4)—N(5)—N(6)	124.3(4)	F(002)—C(3)—N(7)	107.7(4)
C(1)—N(5)—N(6)	127.1(4)	F(002)—C(3)—N(8)	106.2(4)
C(1)—N(5)—N(4)	108.5(4)	F(002)—C(3)—C(2)	112.8(5)
F(001)—C(4)—N(9)	107.9(5)	N(8)—C(3)—N(7)	105.8(4)
F(001)—C(4)—N(10)	106.2(4)	C(2)—C(3)—N(7)	111.5(5)
F(001)—C(4)—C(5)	114.7(5)	C(2)—C(3)—N(8)	112.5(5)
N(10)—C(4)—N(9)	104.4(4)	N(15)—C(6)—N(16)	128.4(5)

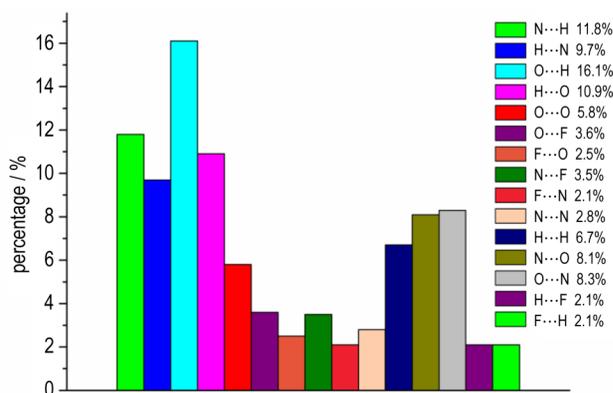
3.2 晶体分子内相互作用分析

为进一步确定晶体内相互作用的类型, 采用 Hirshfeld 表面^[17-18]对晶体中各种作用的相对贡献进行了分析, 如图 2 所示, 化合物 **3** 晶体中主要分子间相互作用类型和比例分别为 :O…H 和 H…O 作用最强, 占 27.0%, 其次是 N…H 和 N…H 作用为 21.5%, O…N

和 N...O 作用为 16.4%, H...H 作用为 6.7%, F...O 和 O...F 作用为 6.1%, O...O 作用为 5.8%, N...F 和 F...N 作用为 5.6%, F...H 和 H...F 作用为 4.2%, N...N 作用为 2.8% 等。而占主导地位的分子间相互作用及其分布为 (R 为比例缩写): $R_{O...H/H...O}=27.0\%$, $R_{N...H/H...N}=21.5\%$, $R_{F...O/O...F/F...H/H...F/N...F/F...N}=15.9\%$, 说明分子间强氢键作用以及卤键的存在可能是化合物 3 机械感度较低的原因之一。



a. fingerprint plot of selected contact in the Hirshfeld surface analysis



b. full distribution of the referenced molecular crystal

图2 Hirshfeld表面分析

Fig.2 Hirshfeld surface analysis

3.3 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H*的热稳定性

采用 TG-DSC 研究了 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 的热稳定性 (N_2 气氛, 样品量约为 2.45 mg, 升温速率 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 其 TG 和 DSC 曲线如图 3 所示。由图 3 中 TG 曲线可知, 化合物 3 在 $150\sim 180\text{ }^\circ\text{C}$ 有一个明显的快速质量损失阶段, 质量损失为 92.53%, 化合物分解较完全; 图 3 中 DSC 曲线显示, 在对应于质量损失阶段相应地出现了一个尖锐的分解热峰 ($177.32\text{ }^\circ\text{C}$), 初始分解温度为 $147.96\text{ }^\circ\text{C}$ 。

峰形窄而尖, 说明在该分解范围内发生了剧烈的热分解反应。

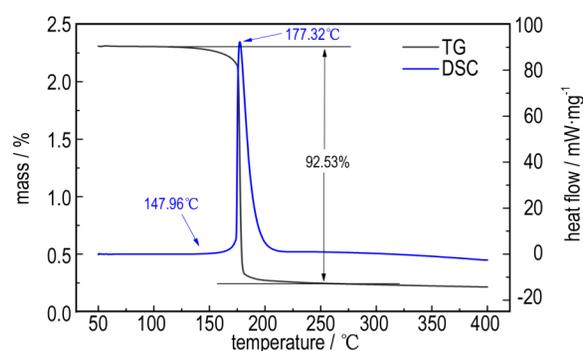


图3 $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 下化合物 3 的 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of compound 3 at $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

3.4 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H*的热分解动力学

为研究化合物 3 的热分解反应动力学, 得到其热分解动力学参数及其活化能, 对化合物 3 进行 DSC 曲线分析, 实验气氛为高纯氮气, 样品量约为 1.8 mg, 升温速率分别为 $5, 10, 15, 20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$, 温度范围为 $50\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$, 见图 4。

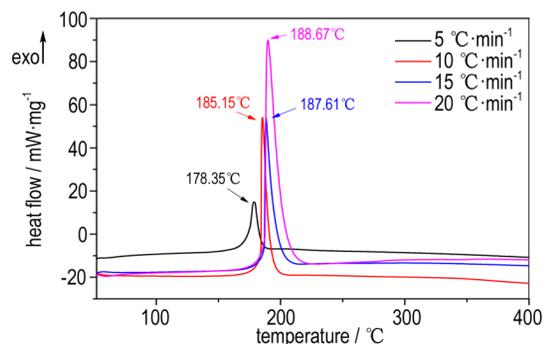


图4 不同升温速率下化合物 3 的 DSC 曲线

Fig.4 DSC curves of compound 3 at different heating rates

由图 5 可知, 随着升温速率的增加化合物 3 的 DSC 曲线明显发生右移, 分解温度也随之升高。根据表 4 中不同升温速率所对应的峰值温度 T_p , 利用不同梯度扫描速率法 Kissinger 法^[19]和 Ozawa 法^[20]进行拟合计算。

Kissinger 方法计算式为:

$$\ln[\beta/T_p^2] = \ln[AR/E_a] - \ln[E_a/RT_p] \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$; T_p 为分解峰温, K ; E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{K}^{-1}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

Ozawa 方法计算式为:

$$\ln\beta = C - 0.4567E_a/RT \quad (2)$$

式中, $C = \lg[AE_a/RG(\alpha)] - 2.315$, $G(\alpha)$ 为机理函数的积分式。

分别对 $\ln(\beta/T_p^2) - 1/T_p \times 10^3$ 和 $\lg\beta - 1/T \times 10^3$ 作线性回归, 由直线的斜率分别计算出化合物 **3** 的活化能 E_a , 由 Kissinger 法和截距计算出其指前因子 $\ln A$, 具体数据见表 4。可知, Kissinger 法与 Ozawa 法的计算结果一致。

表 4 Kissinger 法与 Ozawa 法得到的动力学参数

Table 4 Kinetic parameters obtained by Kissinger and Ozawa methods

β / $K \cdot \text{min}^{-1}$	T_p / K	Kissinger method			Ozawa method	
		E_k / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r	E_o / $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	r
5	451.50					
10	458.30	213.228	4.327	0.95	209.984	0.95
15	460.76					
20	461.82					

Note: E_k is the activation energy obtained by Kissinger methods. E_o is the activation energy obtained by Ozawa methods.

3.5 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 的微观形貌

在场发射扫描电镜下观察化合物 **3** 的粉末微观形貌, 意外发现了其具有类似空间网状的多孔结构, 如图 5 所示。(采用石油醚进行分散, 喷金 40 s×2) 在 2 μm 尺度下均观察到化合物具有多孔网状结构, 这种蓬松的结构也从侧面解释了化合物 **3** 密度并不高的原因。

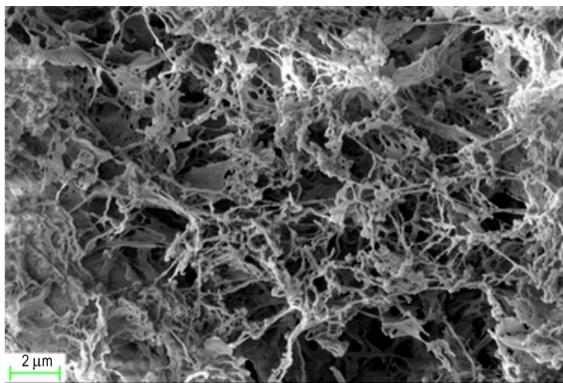


图 5 *N*-(氟偕二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1*H* 的微观形貌
Fig. 5 The microstructure of *N*-(2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-1,5-diaminotetrazole-1*H*

4 结论

(1) 以 1,5-二氨基四唑-1*H*、氟二硝基乙醇为原

料, 在温和的常温条件下通过一步曼尼希反应合成了 *N*-(氟二硝基乙基)-1,5-二氨基四唑-1-*H*。采用 X-射线单晶衍射分析表征了其单晶结构, 表明化合物 **3** 属于斜方晶系, 空间群 $Pca2_1$, 173 K 下的晶体密度为 $1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 采用扫描电镜观察到了化合物 **3** 粉末的微观形貌为空间网状多孔结构。

(2) 采用 Hirshfeld 表面对晶体中各种作用进行了分析, 晶体内占主导地位的分子间相互作用及其分布为 (R 为比例缩写): $R_{O \cdots H/H \cdots O} = 27.0\%$, $R_{N \cdots H/H \cdots N} = 21.5\%$, $R_{F \cdots O/O \cdots F/F \cdots H/H \cdots F/N \cdots F/F \cdots N} = 15.9\%$, 主要为氢键及卤键作用。

(3) 采用热重及差示扫描量热分析 (TG-DSC) 研究了其热行为, $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下, 只有一个尖锐的分解峰温 $177.32 \text{ }^\circ\text{C}$, 质量损失为 92.53%, 化合物分解较完全。

(4) 用 Kissinger 法与 Ozawa 法分别计算了化合物 **3** 的活化能 E_a 及其它热分解参数, $E_k = 213.228 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $E_o = 209.984 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, $\ln A = 4.327$, $r = 0.95$ 。

参考文献:

- [1] Klapötke T M. Chemistry of high-energy materials[M]. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017: 34-56.
- [2] Kettner M A, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. 3, 3'-bi(1, 2, 4-oxadiazoles) featuring the fluorodinitromethyl and trinitromethyl Groups[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(25): 7622-7631.
- [3] Ma Q, Lu Z, Liao L, et al. 5, 6-di(2-fluoro-2, 2-dinitroethoxy) furazano [3, 4-b] pyrazine: a high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(62): 38844-38852.
- [4] Frankel M B, Witucki E F, Rowley G L, et al. Dinitrofluoroethyl derivatives [J]. *Journal of Chemical & Engineering Data*, 1971, 16(3): 373-375.
- [5] Klapötke T M, Krumm B, Rest S F, et al. (2-fluoro-2, 2-dinitroethyl)-2, 2, 2-trinitroethylnitramine: a possible high-energy dense oxidizer [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(34): 5871-5878.
- [6] Klapötke T M, Krumm B, Moll R, et al. Asymmetric fluorodinitromethyl derivatives of 2, 2, 2-trinitroethyl *N*-(2, 2, 2-trinitroethyl) carbamate [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 156(6): 253-261.
- [7] DeHope A, Pagoria P F, Parrish D. New polynitro alkylamino furazans [C]//16th International Seminar New Trends in Research of Energetic Materials (NTREM). April. 2013: 10-12.
- [8] 毕福强, 樊学忠, 许诚, 等. 不敏感四唑非金属含能离子化合物的研究进展[J]. *含能材料*, 2013, 20(6): 805-811. BI Fu-qiang, FAN Xue-zhong, XU Cheng, et al. Review on insensitive non-metallic energetic ionic compounds of tetrazolate anions [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Han-neng Cailiao)*, 2012, 20(6): 805-811.
- [9] Klapötke T M, Sabaté C M. Bistetrazoles: nitrogen-rich, high-performing, insensitive energetic compounds [J]. *Chemis-*

- try of Materials, 2008, 20(11): 3629–3637.
- [10] Joo Y H, Shreeve J M. High-density energetic mono-or bis (oxy)-5-nitroiminotetrazoles [J]. *Angewandte Chemie*, 2010, 122(40): 7478–7481.
- [11] Zhang Q, Zhang J, Parrish D A, et al. Energetic N-trinitroethyl-substituted mono-, di-, and triaminotetrazoles [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(33): 11000–11006.
- [12] Tang Y, Yang H, Shen J, et al. 4-(1-amino-5-aminotetrazolyl) methyleneimino-3-methylfuroxan and its derivatives: synthesis, characterization, and energetic properties [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 2014(7): 1231–1238.
- [13] Wang W, Cheng G, Xiong H, et al. Functionalization of fluorodinitroethylamino derivatives based on azole: a new family of insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 2994–3000.
- [14] Li J, Zhang G, Zhang Z, et al. Synthesis and characterization of *N*-(2-fluoro-2, 2-dinitroethyl)-*N*-methyl-1*H*-tetrazole-5-amine and its nitramide based on functionalized amino group in 5-amino-1*H*-tetrazole [J]. *Chemistry Select*, 2018, 3(24): 6902–6906.
- [15] Gálvez-Ruiz J C, Holl G, Karaghiosoff K, et al. Derivatives of 1,5-diamino-1*H*-tetrazole: a new family of energetic heterocyclic-based salts [J]. *Inorganic Chemistry*, 2005, 44(12): 4237–4253.
- [16] Klapötke T M, Krumm B, Moll R. Polynitroethyl- and fluorodinitroethyl substituted boron esters [J]. *Chemistry A European Journal*, 2013, 19(36): 12113–12123.
- [17] Spackman M A, McKinnon J J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals [J]. *Cryst Eng Comm*, 2002, 6(4): 378–392.
- [18] Spackman M A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis [J]. *Cryst Eng Comm*, 2009, 11(1): 19–32.
- [19] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(12): 1702–1706.
- [20] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.

Crystal Structure and Thermal Stability of the Novel Low-Sensitive Energetic Material *N*-(2-fluoro-2, 2-dinitroethyl)-1, 5-diaminotetrazole-1*H*

LI Jie^{1,2}, ZHANG Guo-jie¹, MA Qing¹, TANG Shui-hua², FAN Gui-juan¹

(1. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China)

Abstract: *N*-(2-fluoro-2, 2-dinitroethyl)-1, 5-diaminotetrazole-1*H* was synthesized by a one-step Mannich reaction under mild conditions using 1, 5-diaminotetrazole-1*H* and 2, 2-fluorodinitroethanol as starting materials. Its molecular structure was determined by X-ray single crystal diffraction analysis. It crystallizes in orthorhombic system, space group *Pca*2₁, with a crystal density of 1.77 g·cm⁻³ at 173 K. The different interactions in crystal were analyzed by Hirshfeld surface. In the analysis, the dominant intermolecular interactions in the crystal and their distributions were (*R* is a proportional abbreviation): $R_{O...H/H...O}$ =27.0%, $R_{N...H/H...N}$ =21.5%, $R_{F...O/O...F/F...H/H...F/N...F/F...N}$ =15.9%, mainly hydrogen bonding and halogen bonding interactions. The thermal stability was studied by thermogravimetry and differential scanning calorimetry (TG-DSC). At a heating rate of 5 °C·min⁻¹, there was only one sharp decomposition peak with the temperature at 177.32 °C, and the mass loss was 92.53% demonstrating a nearly complete decomposition at such temperature. Its activation energy were calculated by using Kissinger method and Ozawa method as 213.228 kJ·mol⁻¹, 209.984 kJ·mol⁻¹ respectively, which were shown. A spatial reticulated porous structure were observed according to the field emission-scanning electron microscopy (FE-SEM) analyses.

Key words: *N*-(2-fluoro-2, 2-dinitroethyl)-1, 5-diaminotetrazole-1*H*; crystal structure; thermal stability; hirshfeld surface analysis; micromorphology

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018189