

文章编号: 1006-9941(2001)03-0142-03

硝酸氨基胍的分子结构与晶体结构

张志刚¹, 张同来¹, 张建国¹, 郁开北²

(1. 北京理工大学机电工程学院, 北京 100081;

2. 中科院成都分院分析测试中心, 四川 成都 610041)

摘要: 通过氨基胍重碳酸盐与硝酸反应制备了硝酸氨基胍, 用四圆衍射仪测得了其结构。结果表明, 该晶体属三斜晶系, 空间群为 $P\bar{1}$, 晶体学参数为: $a = 0.6028(1) \text{ nm}$, $b = 0.7344(1) \text{ nm}$, $c = 0.7723(1) \text{ nm}$; $\alpha = 104.850(10)^\circ$, $\beta = 110.450(10)^\circ$, $\gamma = 102.660(10)^\circ$; $V = 0.2911(7) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.564 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 144$; 偏离因子 R 为 0.0327。硝酸氨基胍分子中没有独立的双键存在, 分子内形成了具有大 π 键的碳正离子, 并与硝酸根负离子形成离子型化合物。

关键词: 硝酸氨基胍; 制备; 晶体结构

中图分类号: O614.2

文献标识码: A

1 引言

硝酸氨基胍是制备敏感型起爆药——四氮烯的主要原料^[1], 在国防工业中具有重要的作用。四氮烯具有较高的针刺感和撞击感度, 在多种混合药剂中用作敏化剂, 一直是该领域研究的热点^[2-4]。目前, 主要是在弱酸性介质中用硝酸氨基胍溶液与亚硝酸进行重氮化反应制备四氮烯, 为了深入研究该反应的机理、探索新型制备工艺, 需要对硝酸氨基胍的结构、性质、在重氮化反应过程中的转化机理进行研究, 因此, 我们制备了硝酸氨基胍的单晶, 测定了其晶体结构, 为该领域的深入研究奠定基础。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: 氨基胍重碳酸盐(化学纯)、硝酸(65.0%~68.0%, 化学纯)均为商品试剂。

仪器: Carlo Erba 1106 型全自动微量元素分析仪, Perkin-Elmer 683 型红外光谱仪; Siemens P4 全自动四圆衍射仪。

2.2 化合物的制备

将 0.05 mol 氨基胍重碳酸盐置于 30 ml 水中, 在

60 °C 水浴中、搅拌下滴加入硝酸溶液 3.5 ml, 充分反应至无气泡冒出, 此时氨基胍重碳酸盐全部溶解, 再升温至 85 °C, 恒温反应 10 min, 排净二氧化碳(用硝酸钡法检验无白色沉淀即可)。然后, 降至室温、用氨水调节溶液的 pH 值为 4~5, 冷却降温即得到白色片状结晶体。过滤、用无水乙醇洗涤、烘干备用。

2.3 单晶培养

将制得的硝酸氨基胍溶于蒸馏水中, 形成饱和溶液, 过滤后将滤液放入培养皿中, 置于 30 °C 恒温箱中, 7 天后得到可供分析用的白色片状单晶。

2.4 晶体结构测定

选取尺寸为 0.60 mm × 0.56 mm × 0.12 mm 的单晶, 在 Siemens P4 四圆衍射仪上, 用 $\lambda = 0.071073 \text{ nm}$ 的 $\text{MoK}\alpha$ 射线、石墨单色器, 在 $3.06^\circ \leq \theta \leq 15.88^\circ$ 的范围内, 用 36 个反射点精确测定晶胞参数。在 296(2) K 下, 以 ω 方式扫描, 扫描范围: $3.02^\circ \leq \theta \leq 25.49^\circ$, $h: 0 \sim 7$, $k: -8 \sim 8$, $l: -9 \sim 8$, 共收集衍射点 1226 个, 其中独立衍射点 1069 个, 选取 $I > 2\sigma(I)$ 的 867 个可观察点用于结构测定和修正, 全部数据均经 L_p 因子和半经验吸收校正。

所得晶体属三斜晶系, $P\bar{1}$ 空间群, 晶体学参数: $a = 0.6028(1) \text{ nm}$, $b = 0.7344(1) \text{ nm}$, $c = 0.7723(1) \text{ nm}$; $\alpha = 104.850(10)^\circ$, $\beta = 110.450(10)^\circ$, $\gamma = 102.660(10)^\circ$, $V = 0.2911(7) \text{ nm}^3$, $Z = 2$, $D_c = 1.564 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $F(000) = 144$, $\mu = 1.45 \text{ cm}^{-1}$ 。

收稿日期: 2000-11-13; 修回日期: 2001-05-08

作者简介: 张志刚(1976-), 男, 硕士, 发表论文数篇。

晶体结构由直接法解出,并用全矩阵最小二乘法进行修正,氢原子采用各向同性热参数,非氢原子采用各向异性热参数,最终偏差因子 $R = 0.0327$, $R_w = 0.0851$, $S = 1.049$, $\omega = 1/[\sigma^2(F_0^2) + (0.0477p)^2 + 0.0209p]$, $p = [\max(F_0^2, 0) + 2F_c^2]/3$; 末轮优化的最大参数位移 $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.000$ 。最终差值电子密度图的最高峰: $(\Delta\rho)_{\max} = 0.163 \times 10^3 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$, 最低峰: $(\Delta\rho)_{\min} = -0.135 \times 10^3 \text{ e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。计算工作是在 Eclips/140 计算机上利用 Siemens SHELXTL 5.03 程序完成的。

3 结果与讨论

3.1 组成和红外光谱分析

元素分析结果,实验值(%): O 34.34, N 52.05, C 8.37, H 5.21; 计算值($\text{CH}_7\text{O}_3\text{N}_5$)(%): O 35.01, N 51.08, C 8.76, H 5.15。结果表明,实测值与计算值吻合较好。

红外光谱图中, $3453, 3344, 3299 \text{ cm}^{-1}$ 为 N—H 的伸缩振动吸收峰, $1764, 1385, 1313, 825, 716 \text{ cm}^{-1}$ 为 NO_3^- 的特征吸收峰。

3.2 晶体结构分析与讨论

图1为标题化合物的分子结构图,图2为化合物的晶胞堆积图。表1列出了化合物非氢原子坐标和热参数,表2列出了化合物的键长和键角,表3为氢原子坐标及其热参数。

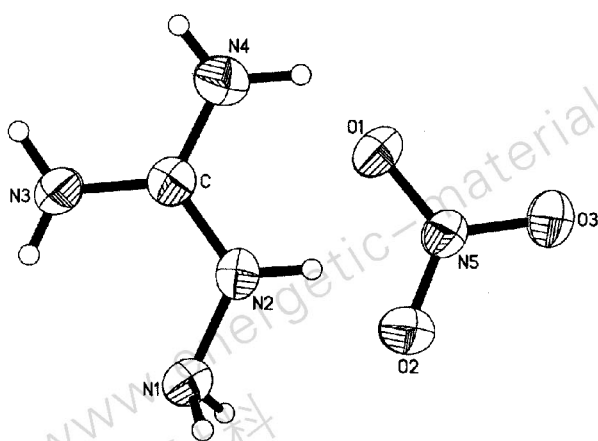


图1 $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$ 的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$

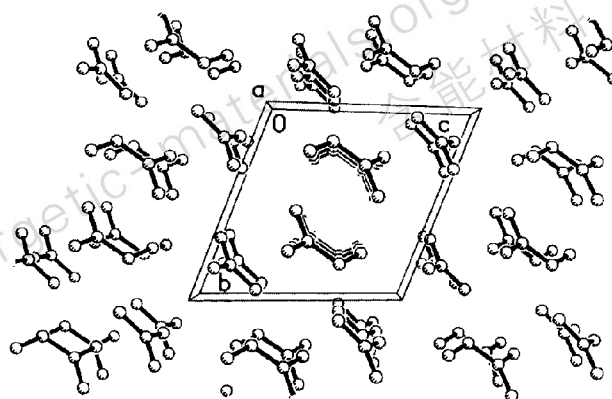


图2 $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$ 在晶胞中堆积图

Fig.2 Packing of the molecular of $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$ in the crystal lattice

表1 非氢原子的坐标和等效温度因子

Table 1 Non-hydrogenous atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic thermal parameters ($\text{nm}^2 \times 10^4$)

原子	x	y	z	$U_{\text{eq}}^{(1)}$
O(1)	155(2)	574(2)	7151(2)	6.1(1)
O(2)	-1056(2)	1714(2)	9387(2)	5.6(1)
O(3)	2679(2)	3179(2)	9750(2)	6.2(1)
N(1)	-7093(3)	-2533(2)	7045(2)	5.2(1)
N(2)	-5407(3)	-2022(2)	6233(2)	4.9(1)
N(3)	-8061(3)	-4622(2)	3300(2)	5.0(1)
N(4)	-4248(3)	-2679(3)	3703(3)	5.9(1)
N(5)	587(2)	1821(2)	8771(2)	4.3(1)
C	-5925(3)	-3124(2)	4399(2)	4.1(1)

注: 1) $U_{\text{eq}} = \frac{1}{3}(U_{11} + U_{22} + U_{33})$

表2 部分键长和键角数据

Table 2 Selected bond lengths and bond angles

化学键	键长/nm	化学键	键角/(°)
O(1) - N(5)	0.124 5(15)	C - N(2) - N(1)	119.50(13)
O(2) - N(5)	0.123 7(15)	O(2) - N(5) - O(1)	120.06(12)
O(3) - N(5)	0.124 6(16)	O(2) - N(5) - O(3)	120.57(12)
N(1) - N(2)	0.140 2(19)	O(1) - N(5) - O(3)	119.36(12)
N(2) - C	0.132 5(19)	N(3) - C - N(4)	120.94(16)
N(3) - C	0.131 3(2)	N(3) - C - N(2)	120.63(14)
N(4) - C	0.132 0(2)	N(4) - C - N(2)	118.43(15)

表 3 氢原子坐标及等效温度因子

Table 3 Hydrogenous atomic coordinates ($\times 10^4$) and equivalent isotropic thermal parameters ($\text{nm}^2 \times 10$)

氢原子	<i>x</i>	<i>y</i>	<i>z</i>	<i>U</i> _{eq}
H(1A)	-6220(40)	-2660(30)	8210(30)	83(7)
H(1B)	-7580(40)	-1490(30)	7380(30)	82(7)
H(2)	-4000(40)	-1040(30)	6980(30)	70(6)
H(3A)	-8330(40)	-5370(30)	2150(30)	73(6)
H(3B)	-9070(30)	-4910(30)	3770(30)	52(5)
H(4A)	-2760(40)	-1600(30)	4480(30)	74(6)
H(4B)	-4680(40)	-3300(30)	2550(30)	61(6)

由晶体结构测定结果分析可知,标题化合物的分子式应该表示为 $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$,即硝酸氨基胍。然而,人们以前一直认为该化合物的结构为

$$\begin{array}{c} \text{NH}_2 \\ | \\ \text{H}_2\text{N}-\text{NH}-\text{C}=\text{NH} \cdot \text{HNO}_3 \end{array}$$

,即氨基胍硝酸的分子复合物^[5-6]。我们的研究结果证明这种观点是不正确的。由表 2 可以看出,N(2)—C(0.132 35(19) nm)、N(3)—C(0.131 3(2) nm)、N(4)—C(0.132 0(2) nm)的键长全都介于 C—N 单键(0.147 nm)和 C=N(0.128 nm)双键之间。这表明该化合物中氨基胍正离子中的 C—N 键都不是单纯的单键或双键,而是由

N(2)、N(3)、N(4)上的孤对电子与 C 上的未成键电子通过共轭效应形成了七电子四中心离域大 π 键,同时碳原子上的正电荷分散到 C 和 N(2)、N(3)、N(4)上,形成较为稳定的碳正离子。研究表明,硝酸氨基胍中发生了质子转移及电子离域,是典型的离子化合物。这一结论为进一步研究以硝酸氨基胍为原料制备四氮烯的反应机理和与之有关的反应提供了理论依据。

参考文献:

- [1] 劳允亮. 起爆药化学与工艺学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 1997. 330-339.
- [2] Scott H A. Military-grade priming compositions based on potassium dinitrobenzofuroxan and tetrazene[P]. GB P97-19430, 1997.
- [3] Mei G C, Pickett J W. Molecular modeling of tetrazene decomposition[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1998, 23(4): 172-178.
- [4] Lopata F G. Composition of lead-free primer mix. US 95-536614[P], 1996.
- [5] Perez D M. Electrochemical study on AGN: A differential pulse polarography determination[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1993, 8(2): 93.
- [6] Holland G F, Wilson M A. Fire-extinguishing composition [P]. JP 1998-373932, 1998.

Molecular Structure and Crystal Structure of $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$ ZHANG Zhi-gang¹, ZHANG Tong-lai¹, ZHANG Jian-guo¹, YU Kai-bei²

(1. Department of Mechano-electric Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

2. Analysis and Measurement Center, Chengdu Branch of China Science Academy, Chengdu 610041, China)

Abstract: The compound of $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$ was prepared through the reaction of aminoguanidine bicarbonate and nitric acid solution. The crystal structure of $[\text{NH}_2\text{NHC}(\text{NH}_2)_2]\text{NO}_3$ was determined by the single crystal diffraction. The result shows that there is not any double-bond in the compound, and it's a typical nitrate. The crystal is triclinic with space group $P\bar{1}$, $a = 0.6028(1)$ nm, $b = 0.7344(1)$ nm, $c = 0.7723(1)$ nm; $\alpha = 104.850(10)^\circ$, $\beta = 110.450(10)^\circ$, $\gamma = 102.660(10)^\circ$; $V = 0.2911(7)$ nm³, $Z = 2$, $D_c = 1.564$ g · cm⁻³, $F(000) = 144$. The final $R = 0.0327$.

Key words: aminoguanidine nitrate; preparation; crystal structure