

文章编号: 1006-9941(2013)05-0668-07

含能硝基胍衍生物的研究进展

张光全, 刘晓波, 黄明

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 硝基胍是一种钝感炸药, 有一定反应活性, 能与亲核试剂发生反应, 得到一系列硝基胍的衍生物, 包括 *N*-甲基-*N'*-硝基胍 (MeNQ)、3-氨基-1-硝基胍 (ANG)、双(硝基甲脒)胍 (HABNF)、1-(2,2,2-三硝基乙氨基)-2-硝基胍 (TNEANG)、3,5-二氨基-1-硝基胍-1,2,4-三唑 (DANAT)、2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪 (NNHT)、1,2-二硝基胍 (DNG)。这些衍生物属于含能材料, 部分已得到应用。本研究综述了这类含能硝基胍衍生物的合成方法。介绍了这些含能硝基胍衍生物中部分化合物的性能特征。

关键词: 有机化学; 含能衍生物; 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪 (NNHT); 1,2-二硝基胍 (DNG)

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.022

1 引言

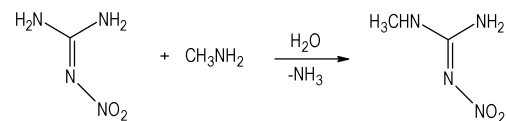
硝基胍可作为发射药、推进剂和炸药的组分, 广泛应用于火炸药制造中, 也可作为产气剂组分广泛应用于机动车辆或飞行器的气囊系统中。硝基胍 (NQ) 为白色针状结晶, 有 α 和 β 两种晶型, α 晶型的硝基胍不适合用作炸药, 而 β 晶型的硝基胍具有较高密度的堆积密度 ($1.71 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 可作为炸药使用^[1], NQ 熔点为 $231 \text{ }^\circ\text{C}$, 密度为 $1.623 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 时, 爆速为 $8193 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 28.4 GPa , 其感度 (12 型 2.5 kg 落锤 $H_{50} > 320 \text{ cm}$) 接近于 TATB, 常作为钝感炸药^[2-3]。

在硝基胍分子中, 由于硝基的吸电子作用, 使得其碳原子的电荷密度偏低, 很容易与富电子亲核试剂发生反应, 得到一系列硝基胍衍生物, 这些衍生物广泛可应用于医药、农药等领域^[4-5]。硝基胍与含能亲核试剂反应能够得到一系列新的含能硝基胍衍生物, 为寻找像硝基胍这种成本既低廉且又钝感的高能炸药。本文对这些含能硝基胍衍生物的研究状况进行了综述。

2 *N*-甲基-*N'*-硝基胍 (MeNQ)

N-甲基-*N'*-硝基胍 (MeNQ), 为白色晶体, 熔点

$161 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 是一种重要的精细化工原料。它具有生物活性, 可作为农药、医药的中间体^[6]。在工业上, *N*-甲基-*N'*-硝基胍的合成很成熟, 利用硝基胍与甲胺反应很容易制得 (Scheme 1)^[7-11]。



Scheme 1

而 MeNQ 直接用作含能材料的文献报道较少, 只在 20 世纪 90 年代, Michael 等人^[6,12] 曾报道 MeNQ 可以与硝酸铵 (AN) 形成低共熔物制备分子间熔铸炸药。MeNQ 与 AN 接触时, 会发生酸碱键合作用, 形成复合物, 降低了它们的熔点, 形成低共熔物。图 1 为 AN/MeNQ 体系的温度—组成相图^[12]。从图 1 可知, 当 AN 的摩尔分数 0.3719 和 0.5678 时, 可形成低共熔物, 其熔点分别为 $116.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $117.5 \text{ }^\circ\text{C}$ 。

AN/MeNQ 体系可以用作熔铸炸药, 并可利用传统熔铸装药设备进行装药。由于对熔铸炸药配方的熔点基本要求是低于 $110 \text{ }^\circ\text{C}$, 最好低于 $100 \text{ }^\circ\text{C}$ 。通过添加熔点消降剂如硝基胍、胍的硝酸盐、氨基胍的硝酸盐、脲、硝酸钾、硝酸钠、硝酸锂、硝酸钙、高氯酸铵可降低 AN/MeNQ 体系的熔点。消降剂的质量分数可以在 $0.1\% \sim 25\%$ 间调整^[12]。

用 40 份熔融介质 (39.2 份 AN、45 份 MeNQ、11.3 份 NQ 和 4.5 份硝酸钠) 和 60 份 β 型的 NQ 配制的熔铸炸药, 密度为 $1.63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速为 $7.6 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,

收稿日期: 2012-03-19; 修回日期: 2013-05-06

基金项目: 国家重大基础研究项目 (批准号: 00402040103-2)

作者简介: 张光全 (1970-), 男, 工程师, 主要从事含能材料及情报研究。e-mail: zgq677@126.com

通讯联系人: 黄明 (1969-), 男, 研究员, 主要从事含能材料合成及性能研究。

2.5 kg 落锤的撞击感度 112 cm (由 80% TNT/20% Al 组成的 Tritonal 炸药感度为 70 cm^[12])。这种 AN/MeNQ 为基的分子间熔铸炸药的成成本低于 B 炸药,感度与 B 炸药相当 (B 炸药的撞击感度为 117 cm^[12]), 可以通过添加少量 RDX 或 HMX 等高能炸药调整配方,以提高其能量^[6,12]。

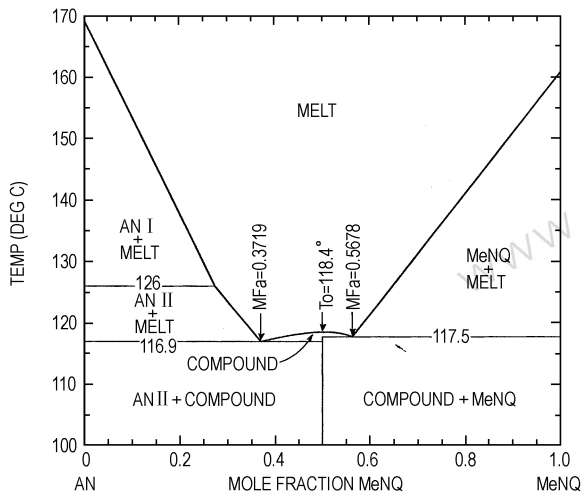


图 1 AN/MeNQ 的相图

Fig.1 Phase diagram of AN/MeNQ

3 3-氨基-1-硝基胍 (ANG)

硝基胍与胍的水合物在水中于 55 °C 反应 15 min 左右容易制得 3-氨基-1-硝基胍 (ANG) (Scheme 2)^[13-16]。ANG 密度 1.767 g · cm⁻³, 为单斜晶体的白色粉末, 分解温度 187 °C (爆炸)^[14,17]。ANG 早在 20 世纪 20 年代就已经合成出来^[14], 当时人们并没有把它当作含能材料来应用, 在近几年德国慕尼黑大学才详细地研究其作为炸药的可能, 其爆轰性能列于表 1, 可见 ANG 爆轰性能与 RDX 相当, 但是比 RDX 钝感, 且成本低廉, 其相容性还有待进一步研究^[17-18]。

ANG 不溶于大多数有机溶剂, 微溶于水, 在 20 °C 溶解度为 0.34% (质量比), 70 °C 溶解度为 3% (质量

比)^[15]。ANG 具有酸碱性, 既能与碱反应, 又能与酸反应^[18-19]。与硝酸反应, 生成 3-氨基-1-硝基胍硝酸盐 (ANGN)。ANGN 密度 1.905 g · cm⁻³, 用 EXPLO5 软件计算的爆速达到 9755 m · s⁻¹, 明显高于 RDX (8906 m · s⁻¹), 且比 RDX 略为钝感, 缺点是微溶于水, 影响其环境相容性 (主要是空气中水份的影响)。

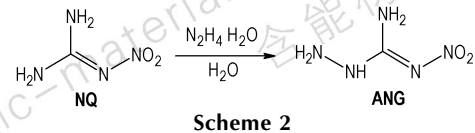


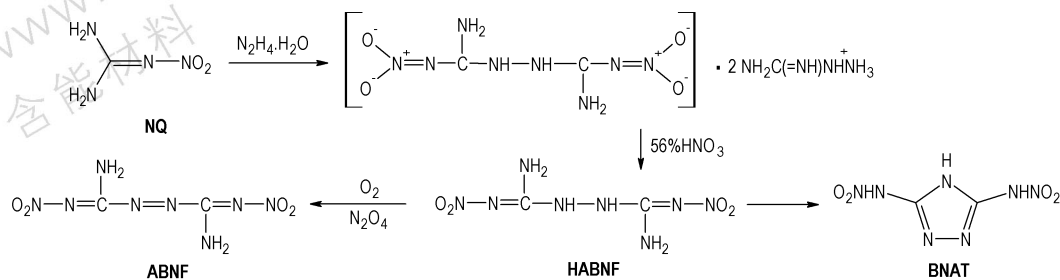
表 1 ANG 和 ANGN 与 RDX 的性能对比^[17-18]

Table 1 properties of ANG and ANGN comparing with RDX

compound	ANG	ANGN	RDX
impact sensitivity / J	20	10	7
friction sensitivity / N	144	120	120
electrical spark sensitivity / J	0.15	0.5	0.1 - 0.2
$T_{dec.} / ^\circ\text{C}$	184	130	210
$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.767	1.905	1.80
$\Delta_f H_m^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	77	22	70
P_{CJ} (EXPLO5) / GPa	32.3	41.9	34.1
$D_{det.}$ (EXPLO5) / $\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	8977	9755	8906

4 双(硝基甲脒)胍 (HABNF)

1-氨基-硝基胍与 1-甲基-2-硝基-1-亚硝基胍在室温下反应可制得双(硝基甲脒)胍 (HABNF), 但反应时间长, 得率低^[20]。在 Scheme 2 中, 当硝基胍与胍的摩尔比为 2: 1、在醇中反应时能够制得 HABNF, 但是得率只有 4.5%^[20-21]。考虑到硝基胍胍解反应的简单性, Metelkina^[20] 深入研究发现该反应的方向与胍水合物的初始浓度和反应温度有关, 跟溶剂无关, 因此他们采用水作溶剂控制胍水合物的浓度, 使其滴定加入, 控制温度 45 ~ 50 °C, 反应 4 h, 或者在常温下反应 12 d 得到 HABNF 的氨基胍盐, 再用 56% HNO₃ 酸化, 得到 HABNF (Scheme 3), 当反应温度 ≥ 60 °C, 则生成硝基氨基胍。



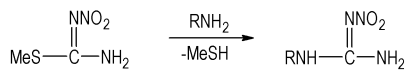
Scheme 3

纯 HABNF 的颜色为纯白色, 熔点 193 ~ 198 °C (分解), 含有杂质的 HABNF 的熔点 (分解) 会降低^[20-21]。HABNF 可看作联硝基胍, 但它的热分解温度低于硝基胍 (240 °C 左右), 其他性能未见报道。HABNF 能被氧化得到偶氮硝基甲脒 (ABNF) (Scheme 3), 其熔点和分解温度处于 154 ~ 160 °C, 作为炸药的可能性较小^[20]。

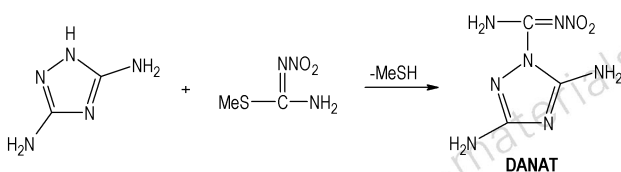
2,5-二硝基联胍还能环化, 得到 3,5-二硝氨基-1,2,4-三唑 (BNAT) (Scheme 3)^[22], 它具有酸性, 很容易形成钾盐, 进而制得其胍盐、氨基胍盐、胍盐和铵盐, 这些盐的热分解温度都低于 190 °C^[23], 作为炸药的可能性较小。

5 3,5-二氨基-1-硝脒基-1,2,4-三唑 (DANAT)

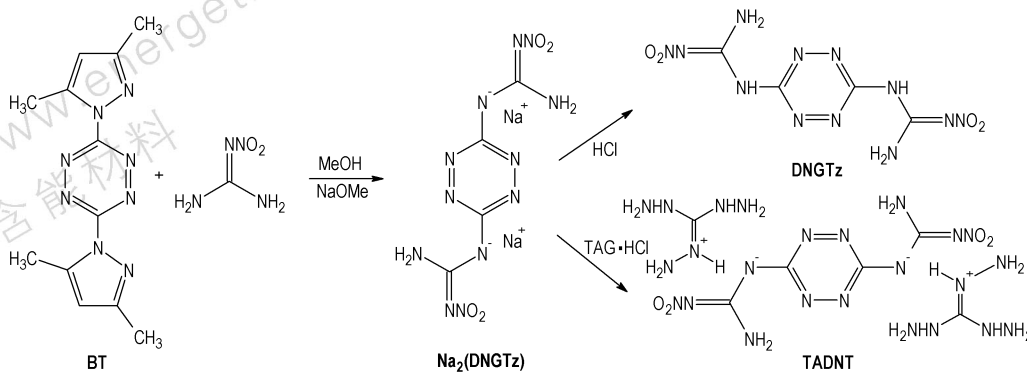
2-甲基-1-硝基-异硫脒与相应的有机胺反应^[24-26] (Scheme 4) 是制备有脂肪族和芳香族取代硝基胍衍生物的常见方法, 相应 3,5-二氨基-1,2,4-三唑与 2-甲基-1-硝基-异硫脒反应应该发生在氨基上, 但是 Astakhov 等^[27] 的试验却得到 3,5-二氨基-1-硝脒基-1,2,4-三唑 (DANAT), 取代反应发生在三唑环上的氮原子上 (Scheme 5)。作为钝感炸药 5-氨基-3-硝基-1,2,4-三唑 (ANTA) 和 4-氨基-5-硝基-1,2,3-三唑 (ANTZ) 能否发生类似于 Scheme 4 或 Scheme 5 反应, 得到能量更高的三唑类硝基胍衍生物, 尚未见有文献报道。



Scheme 4



Scheme 5



Scheme 6 Synthesis route of DNGTz and TADNT

DANAT 具有分子间氢键, 是一个十分稳定的化合物, 热分解温度达到 270 ~ 275 °C。DANAT 呈碱性, 能与硝酸和高氯酸反应, 得到 3,5-二氨基-1-硝脒基-1,2,4-三唑硝酸盐和 3,5-二氨基-1-硝脒基-1,2,4-三唑高氯酸盐^[27]; 前者在 160 °C 开始失重, 270 °C 开始剧烈分解; 后者分解温度为 240 °C。

6 3,6-二硝基胍-1,2,4,5-四嗪 (DNGTz) 及其三氨基胍盐

3,6-双(二甲基吡啶-1-基)-1,2,4,5-四嗪 (BT) 与硝基胍的钠盐在甲醇中反应得到 3,6-二硝基胍-1,2,4,5-四嗪的钠盐 Na_2 (DNGTz), 然后用盐酸转换就制得 3,6-二硝基胍-1,2,4,5-四嗪 (DNGTz) (Scheme 6)。 Na_2 (DNGTz) 如果用三氨基胍盐酸 (TAG·HCl) 处理得到 3,6-二硝基胍-1,2,4,5-四嗪的三氨基胍盐 (TADNT) (Scheme 6)^[28-29]。

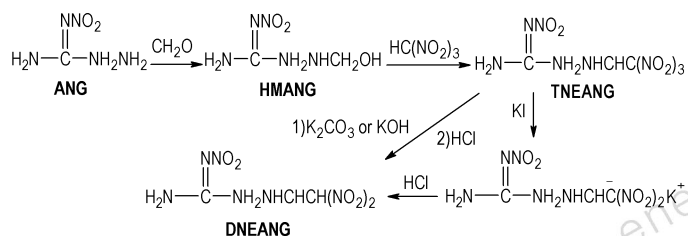
DNGTz 为橙粉红色固体, 密度为 $1.76 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, DSC 起始分解温度 228 °C, 269 °C 开始快速分解, 生成热为 $+389 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 撞击感度 H_{50} 为 65 cm (2.5 kg); 用 5% (质量分数) Vition A 粘结 DNGTz 得到的药柱其 H_{50} 为 254 cm (2.5 kg), 对摩擦 (>36 kg) 和静电火花 (>0.36 J) 钝感^[28-29]。测试该药柱 ($\rho = 1.70 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 爆速为 $7.84 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 26.0 GPa ^[28-29]。

TADNT 为棕红色固体, 密度为 $1.61 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, DSC 起始分解温度 166 °C, 在 175 °C 开始快速分解, 生成热为 $+1255 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 撞击感度 H_{50} 为 114 cm (2.5 kg), 对摩擦 (>36 kg) 和静电火花 (>0.36 J) 钝感^[28-29]。测试无粘结剂 TADNT 药柱 ($\rho = 1.51 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) 爆速为 $7.62 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 21.9 GPa。

DNGTz 和 TADNT 都具有低的燃速压力指数 (分别为 0.163 和 0.366), 特别是 DNGTz 的燃速压力指数较低, 很适合应用于气体发生剂和推进剂^[29]。

7 1-(2,2,2-三硝基乙氨基)-2-硝基胍(TNEANG)

TNEANG 和 DNEANG 爆轰性能未见文献报道,熔点分别为 95 ~ 96 °C 和 93 ~ 94 °C^[31],可作为熔铸炸药的熔融相应用。

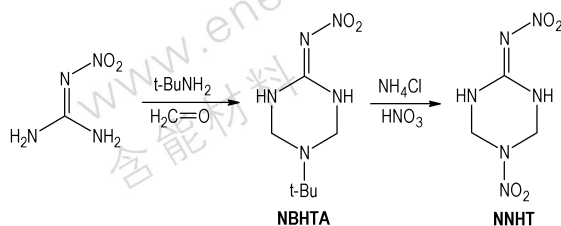


Scheme 7 Synthesis route of TNEANG and DNEANG

8 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT)

2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1,3,5-三嗪(NNHT),白色晶体,熔点 207 °C;分子结构中既含有硝基,又含有氨基,分子间和分子内皆可形成氢键,具有较低感度,是近年来引起人们重视的一种新型不敏感炸药^[32-35]。NNHT 的密度为 1.88 g · cm⁻³,计算的爆速 8380 m · s⁻¹,爆压为 29.9 GPa,撞击感度为 89 cm(2.5 kg)^[36-37]。目前,美国将其应用于枪炮发射药中,使武器性能得到提高^[38]。在 M30A1 配方中应用 NNHT 可使发射药的火药力提高 8%;同时,还可降低焰温^[38-39]。

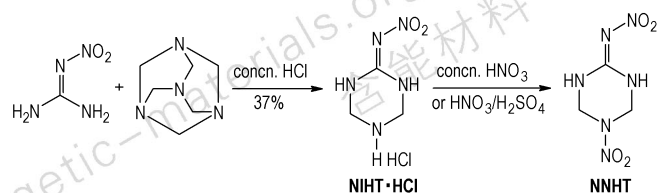
NNHT 的合成有两种方法。采用最多的是以硝基胍、甲醛和特丁胺为原料,经过 Mannich 缩合反应得到 2-硝亚胺基-5-特丁基-六氢化-1,3,5-三嗪(NBHTA),然后经过氯离子催化硝解反应得到目标化合物 NNHT(Scheme 8)^[35,40]。Mannich 缩合反应温度一般在 80 °C 左右,得率低于 90%;为了降低能耗,Miller 添加了十二烷基硫酸铵等相催化剂,在室温下反应 48 h,使 NBHTA 的得率提高到了 97.5%^[41]。



Scheme 8

为了降低成本,研究者们^[36,42,43]用乌洛托品替代

特丁胺,虽然 NNHT 的总得率(64.3%)降低了近 20%,但是该工艺的原料易得(乌洛托品成本只有特丁胺的三分之一左右),粗品的纯度达到了 96%(高于 Scheme 8 反应的 82%),更为经济,利于规模化生产(Scheme 9)。

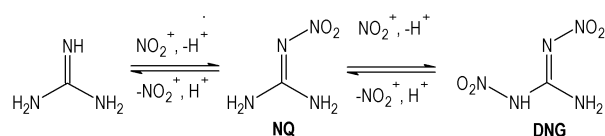


Scheme 9

9 1,2-二硝基胍(DNG)

9.1 DNG 的制备

用硝酸或硝硫混酸硝化胍盐能得到得率超过 95% 的 NQ^[44-46],而 NQ 能被进一步硝化成 DNG,Astrat'yev 等^[22]的研究发现硝化成 DNG 的反应速度大致随介质的硝化活性和酸性增强而增快(98% HNO₃ < 100% HNO₃ < 含有 2% N₂O₅ 的 HNO₃ 溶液),含有发烟硫酸的硝化介质由于酸性更强反应活性更高,更有利于硝化;Astrat'yev 等^[22]的研究还显示硝基胍硝化成 DNG 的反应是一个可逆的慢反应过程(Scheme 10),需要的反应时间较长(12 h 左右)。Latypov 等^[47]优化了 Astrat'yev 等的实验,采用硝酸:发烟硫酸体积比为 1.0:1.5 的硝化试剂,从硝基胍出发经过 3.5 h 左右的反应,稀释后,用乙酸乙酯萃取分离,得到得率不超过 80%、含 2% ~ 5% 硝基胍杂质的 DNG。

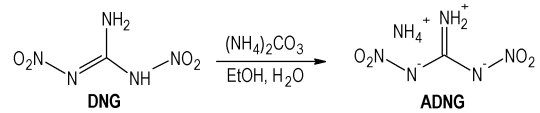


Scheme 10

9.2 DNG 的性能

DNG 熔点为 169 °C,DSC 分解温度超过了 180 °C,对热较稳定^[22,47]。它在水和有机溶剂如乙酸乙酯、乙醇、丙酮、乙腈中有中等程度的溶解性,并且随着温度的升高而增大,例如 20 °C,DNG 在水中的饱和溶解度为 53 g · L⁻¹,45 °C 达到 125 g · L⁻¹;20 °C,DNG 在乙酸乙酯中溶解度为 86 g · L⁻¹,65 °C 达到 166 g · L⁻¹;DNG 在芳香烃和氯化烷烃几乎不溶^[22]。

DNG 密度为 $1.884 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 酸性较强, $\text{p}K_{\text{a}}$ 值为 $0.95^{[22,47]}$ 。在醇溶液中与碱反应很容易制得其铵盐、钾盐和钠盐, 其中其铵盐 1, 2-二硝基胍铵 (ADNG, Scheme 11) 是一种熔点为 $205 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、DSC 分解温度为 $197 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、综合性能超过了 RDX 的炸药 (表 2), 但 $20 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 在水中的溶解度高达 $6.0 \text{ g} \cdot \text{L}^{-1}[22]$, 说明其环境相容性太差。



Scheme 11

表 2 DNG 和 ADNG 与 RDX 的性能对比^[22,47-50]Table 2 Properties of DNG and ADNG comparing with RDX^[22,47-50]

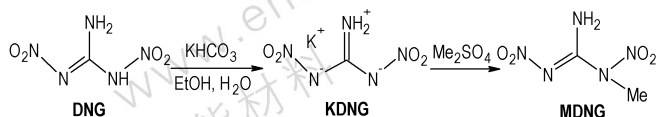
compound	density/ $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H^\circ / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	friction sensitivity/N	impact sensitivity/cm	$D / \text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	$p_{\text{CJ}} / \text{GPa}$
DNG	1.884	0.0	90	22(4.5)	9200	36.0
ADNG	1.86	+533.7	250	78(14.2)	9066	33.1
APX	1.911	+1643.4	80	-(3)	9540	40.3
RDX	1.802	+61.5	195	32(6.4)	8770	36.1

Note: The unit of data in the bracket are J.

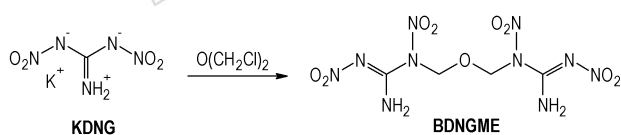
9.3 DNG 的衍生物

DNG 阴离子能与亲电试剂反应得到在硝胺基氮原子上取代的衍生物。例如, DNG 的钾盐与二甲基硫酸酯在冠醚存在下在丙酮溶剂中反应得到得率为 85% 的 1-甲基-1, 2-二硝基胍 (MDNG) (Scheme 12), MDNG 熔点为 $82 \text{ }^{\circ}\text{C}$ 、可用于熔铸炸药^[22]。1, 2-二硝基胍的钾盐与二氯二甲醚在冠醚和 NaI 存在下在丙酮溶剂中反应得到得率为 75% 双(1, 2-二硝基胍基)甲醚 (BDNGME) (Scheme 13), 它的熔点为 $145 \text{ }^{\circ}\text{C}$ ^[22], 从分子结构看, 也可能用作含能材料, 但是也未见文献对其性能表征。

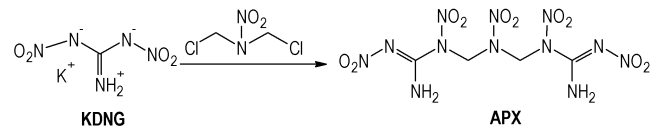
DNG 的钾盐与 2-硝基-1, 3-二氯-2-氮杂丙烷反应得到 1, 7-二氨基-1, 7-二硝胺基-2, 4, 6-三硝基-2, 4, 6-三氮杂庚烷 (APX) (Scheme 14), 正如与二氯二甲醚反应一样, 该反应在冠醚和 NaI 存在下在丙酮溶剂中进行, APX 的 DSC 分解温度为 $174 \text{ }^{\circ}\text{C}$, 计算的爆速和爆压分别为 $9540 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 40.3 GPa , 是一种敏感的高能炸药, 可能用作起爆药 (表 2)^[22,50]。



Scheme 12



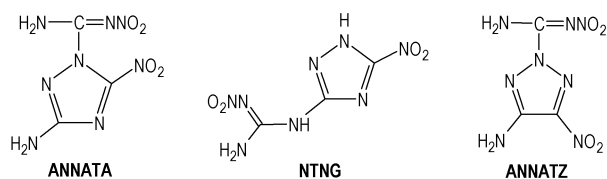
Scheme 13



Scheme 14

10 结论

在硝基胍衍生物中, MeNQ 和 NNHT 已分别应用于分子间熔铸炸药和发射药中。从能量方面来看, DNG、APX 和 ANGN 的爆速都超过了 $9000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 具有很高的能量。从低感含能材料的角度来看, ANG、ANGN、TADNT 感度低, 能量高, 但是 ANG 和 ANGN 环境相容性差, TADNT 合成成本高。在其他没有表征的炸药中, 从分子结构上看, TNEANG、DNEANG 和 BDNGME 具有较高的能量, DANAT 有作为钝感炸药的可能性, 值得对它们进行进一步研究和表征。了解这些含能硝基胍衍生物结构和性能, 有助于设计和合成出新型的含能材料, 比如由 DANAT 的合成成功, 可推测出硝基胍和 5-氨基-3-硝基-1, 2, 4-三唑 (ANTA) 结合而成的两种可能结构 3-氨基-5-硝基-1-硝基基-1, 2, 4-三唑 (ANNATA) 和 1-(5-硝基-1, 2, 4-三唑-3-基)-2-硝基胍 (NTNG), 以及硝基胍和 4-氨基-5-硝基-1, 2, 3-三唑 (ANTZ) 结合而成的 4-氨基-5-硝基-2-硝基基-1, 2, 3-三唑 (ANNATZ) (Scheme 15); 它们都是两种钝感炸药分子结合而成的新炸药分子, 仍然可能钝感。



Scheme 15 Molecular structures of ANNATA, NTNG and ANNATZ

参考文献:

- [1] 杜文霞, 刘亚杰, 吴琼, 等. 硝基胍的毒性研究[J]. 工业卫生与职业病, 2003, 29(3): 171-173.
DU Wen-xia, LIU Ya-jie, WU Qiong, et al. Toxicity study of nitroguanidine[J]. *Ind Hlth & Occup Dis*, 2003, 29(3): 171-173.
- [2] 段卫东, 黄凤雷. 低易损性硝基胍炸药的爆炸安全性能研究[J]. 火箭与制导学报, 2002, 23(4): 167-171.
DUAN Wei-dong, HUANG Feng-lei. Investigation on the exploding security performance of low vulnerability explosive nitroguanidine[J]. *Journal of Projectiles, Rockets, Missiles and Guidance*, 2002, 23(4): 167-171.
- [3] 段卫东, 吕早生. 硝基胍炸药的机械感度和爆炸性能研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 209-212.
DUAN We-dong, Lü Zao-sheng. Mechanical sensitivity and explosive performance of nitroguanidine (NQ)-based composite explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 209-212.
- [4] 丁建刚, 张振江. 硝基胍的量子化学研究[J]. 苏州大学学报(自然科学版), 2003, 19(1): 80-82.
DING Jian-gang, ZHANG Zhen-jiang. Quantum chemical study on nitroguanidine[J]. *Journal of Suzhou University (Natural Science Edition)*, 2003, 19(1): 80-82.
- [5] Bracuti A J. Structural features of 2-nitroguanidine. ADA415256 [R], 2003.
- [6] 张光全, 董海山. MeNQ 的合成进展及其在熔铸炸药中的应用[J]. 含能材料, 2008, 16(3): 353-355.
ZHANG Guang-quan, DONG Hai-shan. Synthesis progress and application of N-methyl-N'-nitroguanidine in melt/cast explosives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(3): 353-355.
- [7] 查志明. 一种甲基硝基胍及其制备方法: CN, 101565392 [P], 2008.
- [8] Bernd Gallenkamp, Lothar Rohe. Process for preparing N-methyl-N'-nitroguanidine: USP, 5783734 [P], 1998.
- [9] Bernd Gallenkamp, Lothar Rohe. Verfahren zur herstellung von N-methyl-N'-nitroguanidin: EPP, 0798293 [P], 1997.
- [10] Winfried Pabst, Rainer Schirra. Method of producing N-methyl-N'-nitroguanidine: USP, 6384277 [P], 2002.
- [11] Norbert Kern, Gary M. Nath. Method for producing N-methyl-N'-nitroguanidine: USP, 20020173675A1 [P], 2002.
- [12] Michael A. Patrick, Stephen A. Aubert. Intermolecular complex explosives: USP, 4948438 [P], 1990.
- [13] Castillo-Meléndez J A, Golding B T. Optimisation of the synthesis of Guanidines from amines via nitroguanidines using 3,5-dimethyl-N-nitro-1H-pyrazole-1-carboxamide [J]. *Synthesis*, 2004, 10: 1655-1663.
- [14] Phillips R, Williams J F. Nitro-aminoguanidine [J]. *J Am Chem Soc*, 1928, 50: 2465-2470.
- [15] Whitmore W F, Revukas A J. Nitroguanilydrazones of some common aldehydes and ketone [J]. *J Am Chem Soc*, 1935, 57: 706-708.
- [16] Henry R A, Makosky R C, Smith G B I. Preparation of nitroaminoguanidine [J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73: 474-474.
- [17] Thomas M. Klapötke, Joerg Stierstorfer. Current advances in RDX replacements [C] // Proceedings of the 27th Army Science Conference, Orlando, FL, USA, November 29-December 2, 2010.
- [18] Thomas M. Klapötke, Jörg Stierstorfer. Potential replacements of RDX with low sensitivities [C] // Insensitive Munitions & Energetic Materials Technology Symposium, 11-14 October, 2010, München Marriott Hotel Munich, Germany.
- [19] Kumler W D, SAH P T. The structure of nitroguanidine and nitroaminoguanidine [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1953, 18(6): 669-675.
- [20] Metelkina E L. 2-Nitroguanidine derivatives: VI. synthesis and chemical properties of hydrazo- and azobis (nitroformamide) [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2004, 40(7): 928-935.
- [21] Henry R A, Skolnik S, Smith G B I. The hydrazinolysis of nitroguanidine in alcoholic system; preparation and reactions of 1,6-dinitrobiguanidine [J]. *J Am Chem Soc*, 1953, 75: 955-962.
- [22] Astrat'ev A A, Dashko D V, Kuznetsov L L. Synthesis and some properties of 1,2-dinitroguanidine [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, 39(4): 501-512.
- [23] Metelkina E L. 2-Nitroguanidine Derivatives: V. Synthesis and structure of 3,5-bis(nitroamino)-1,2,4-triazole salts. Acid-base properties of 3,5-bis(nitroamino)-1,2,4-triazole [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2004, 40(4): 543-550.
- [24] Fishbein L, Gallagher J A. The Preparation and reactions of 2-alkyl-1-(or 3)-nitro-2-thiopsedourea. part I. reaction with amines [J]. *J Am Chem Soc*, 1954, 76(7): 1877-1879.
- [25] Hafner L, Evans R. Preparation of 2-imino-and 2-nitrimine-1,3-diazacycloalkanes [J]. *J Org Chem*, 1959, 24(8): 1157-1159.
- [26] Kando Yasuyuki, Ishizuka Hitoshi, Uneme Hideki, et al. Preparation and reaction of mono- and di-acyl nitroisothiourea derivatives [J]. *Nippon Kagakkai Koen Yokoshu*, 1999, 77: 425-429.
- [27] Astakhov A M, Vasil'ev A D, Gelemurzina V I, et al. N-Nitroimines: I. synthesis, structure, and properties of 3,5-diamino-1-nitroimidino-1,2,4-triazole [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2003, 39(1): 120-124.
- [28] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. Novel high-nitrogen materials based on nitroguanily-substituted tetrazines [J]. *Org Lett*, 2004, 6: 2889.
- [29] Chavez D E, Tappan B C, Hiskey M A, et al. New high-nitrogen materials based on nitroguanily-tetrazines: explosives properties, thermal decomposition and combustion studies [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2005, 30(6): 412-417.
- [30] Metelkina E L, Novikova T A, Telenyuk S E. 2-Nitroguanidine derivatives; III. study of reaction between 1-amino-2-nitroguanidine and formaldehyde [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 1999, 35(11): 1587-1589.
- [31] Metelkina E L, Novikova T A. 2-Nitroguanidine derivatives. Synthesis and structure of 1-(2,2,2-trinitroethylamino)- and 1-(2,2-dinitroethylamino)-2-nitroguanidines [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2002, 38(9): 1378-1379.

- [32] Luis G L, Paz D, Ciller J. On the use of AM1 and PM3 methods on energetic compounds [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1993, 18: 33–40.
- [33] Kony M, Dagley I J, Leslie D R. ^{14}N NMR Studies on cyclic nitramines correlations of chemical shifts with nitrogen partial atomic charge and π -orbital overlap [J]. *J Org Chem*, 1994, 59: 5623–5626.
- [34] Cichra D A, Adolph H G. Nitrolysis of dialkyl tertbutylamines [J]. *J Org Chem*, 1982, 47: 2474–2476.
- [35] 张海昊, 王伯周, 刘愆, 等. 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1, 3, 5-三嗪 (NNHT) 的合成 [J]. *火炸药学报*, 2007, 30(6): 48–50. ZHANG Hai-hao, WANG Bo-zhou, LIU Qian, et al. Synthesis of 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1, 3, 5-triazine (NNHT) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(6): 48–50.
- [36] Huang D S, Rindone R R. High energetic insensitivity cyclic nitramines; US,4937340 [P], 1990.
- [37] Dagley I J, Kony M. Properties and impact sensitiveness of cyclic nitroamine explosives containing nitroguanidine groups [J]. *J Energ Mater*, 1995, 13: 35–56.
- [38] Strauss B, Moy S M. Insensitive gun propellant; US,5325782 [P], 1994.
- [39] Bracuti A J. Crystal structure of 2-nitrimino-5-nitro-hexahydro-1, 3,5-triazine [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2004, 34(2): 135–140.
- [40] Cliff M D, Dagley I J, Parker R P. Synthesis of 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1, 3, 5-triazine [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1998, 23(3): 179–181.
- [41] Miller C G. Synthesis of 2-Nitroimino-5-nitrohexahydro-1, 3, 5-triazine; US,20100326575 [P], 2010.
- [42] Metelkina E L. 2-Nitroguanidine derivatives: X. synthesis and nitration of 4-nitriminotetrahydro-1, 3, 5-oxadiazine and 2-nitriminohexahydro-1, 3, 5-triazine and their substituted derivatives [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, 43(10): 1437–1440.
- [43] 李永祥, 王建龙, 王艳红, 等. 一种合成 2-硝亚胺基-5-硝基-六氢化-1, 3, 5-三嗪 (NNHT) 的新方法 [J]. *有机化学*, 2010, 31(2): 256–259. LI Yong-xiang, WANG Jian-long, WANG Yan-hong, et al. A novel synthetic method of 2-nitroimino-5-nitro-hexahydro-1, 3, 5-triazine (NNHT) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2010, 31(2): 256–259.
- [44] Gersumsky W D, Sutherland H. Nitroguanidine preparation; US, 2878290 [P], 1959.
- [45] Hagn Hermann. Verfahren zur Herstellung von nitroguanidin mit hohem reinheits-grad und hoher spezifischer oberflaeche; DE1142860 [P], 1963.
- [46] Thoma Matthias. Production of nitroguanidine from guanidine nitrate and nitric acid; DE2745774 [P], 1979.
- [47] Latypov N V, Johansson M, Yudina-Wahlström L N, et al. Synthesis and characterization of 1,2-dinitroguanidine (DNG) and its derivatives [C] // *New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of Seminar, 9th, Pardubice, 2006, (Pt. 1): 160–168.*
- [48] Pepekin V I, Afanas'ev G T. Explosive properties of 1,2-dinitroguanidine and its compositions with graphite [J]. *Khim Fizika (Chem Phys Report)*, 2005, 24(4): 66–68 (In Russian).
- [49] Astachov A M, Revenko V A, Vasiliev A D, et al. 1,2-Dinitroguanidine; structure and properties [C] // *International Annual Conference of ICT, 2006; 173/1–173/12.*
- [50] Altenburg T, Klapötke T M, Penger A, et al. Two outstanding explosives based on 1, 2-dinitroguanidine: ammoniumdinitroguanidine and 1,7-diamino-1, 7-dinitrimino-2, 4, 6-trinitro-2, 4,6-triazaheptane [J]. *Z Anorg Allg Chem* 2010, 636: 463–471.

Review on Energetic Nitroguanidine Derivatives

ZHANG Guang-quan, LIU Xiao-bo, HUANG Ming

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: Nitroguanidine (NQ) is an insensitivity explosive with certain reaction activity, which can react with some nucleophiles to give many NQ derivatives, including *N*-methyl-*N'*-nitroguanidine (MeNQ), 3-amino-1-nitroguanidine (ANG), hydrazobis (nitroformamide) (HABNF) 1-(2,2,2-trinitroethylamino)-2-nitroguanidine (TNEANG), 3,5-diamino-1-nitroimidino-1,2,4-triazole (DANAT), 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine (NNHT), 1,2-dinitroguanidine (DNG). These derivatives belong to energetic materials, part of which has been applied. Synthesis methods of this kind of energetic NQ derivatives were reviewed. The performance characteristics of some compounds in these energetic NQ derivatives were introduced with 50 references

Key words: organic chemistry; energetic derivatives; 2-nitroimino-5-nitrohexahydro-1,3,5-triazine (NNHT); 1,2-dinitroguanidine (DNG)

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.022