

文章编号: 1006-9941(2013)05-0638-06

## 不稳定含能材料 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯的包合研究

赵冬梅<sup>1</sup>, 张国防<sup>1</sup>, 毕富强<sup>2</sup>, 樊学忠<sup>2</sup>, 赵凤起<sup>2</sup>

(1. 应用表面与胶体化学教育部重点实验室/陕西师范大学化学化工学院, 陕西 西安 710062; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 为提高不稳定化合物 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯(AHDNE)的稳定性, 进行了 AHDNE 的包合研究。通过紫外吸收光谱研究, 发现对叔丁基(对硝基)杯[*n*]芳烃( $n=4,6,8$ )及 $\beta$ -(硝化)环糊精( $\beta$ -CD 和  $\beta$ -NCD)与 AHDNE 在溶液中存在包合作用。确定了包合物的化学计量比和稳定配合常数。结果表明, 包合比为 1:1, 硝化后的主体分子与 AHDNE 的稳定配合常数比未硝化主体分子高数十倍。对硝基杯[6]芳烃和  $\beta$ -NCD 与 AHDNE 的配合常数达  $2 \times 10^4$  以上。主客体化合物、包合物和物理混合物的 X-射线衍射分析证实包合物的形成。 $\beta$ -NCD/AHDNE 包合物的感度低于 AHDNE 和  $\beta$ -NCD 的感度。

**关键词:** 物理化学; 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯; 杯芳烃;  $\beta$ -环糊精; 包合作用

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.015

### 1 引言

弹药能量的提高一直是含能材料领域研究的重点<sup>[1]</sup>。随着弹药能量的提高, 弹药感度也会随之增大, 因此不免造成经济损失和人员伤亡, 为此, 降低炸药的感度一直受到人们的广泛关注。目前, 国内外发展不敏感弹药和钝感弹药的途径主要有<sup>[2]</sup>: 研制以不敏感单质炸药为基础的混合炸药、以黑索今(RDX)、奥克多今(HMX)等为主炸药的不敏感高分子粘结炸药以及非理想爆轰的复合炸药。但是, 以上途径合成工艺复杂、成本高、不利于弹药装药。

杯芳烃和环糊精作为超分子主体化合物, 能与不同大小不同性质的客体分子进行匹配, 如与有机分子、阳离子以及阴离子形成主-客体或超分子配合物<sup>[3-6]</sup>。目前, 杯芳烃和环糊精超分子配合物的研究是超分子化学研究方面的热点之一<sup>[7-8]</sup>。1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯(AHDNE)是 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)和胍反应的产物, 其性质与 FOX-7 类似<sup>[9-10]</sup>。常春然<sup>[11]</sup>对该化合物的晶体结构进行了研

究, 基于晶体结构参数做了部分量子化学计算, 研究了它的热分解行为、比热容和绝热至爆时间。AHDNE 显示一定的酸性, 因此可以和强碱反应生成相应的盐, 徐抗震等<sup>[12-13]</sup>利用它的酸性, 制备了 AHDNE 的钾盐和胍盐, 并对它们的热化学性质进行了较细致的研究。Shreeve J M 等<sup>[14]</sup>制备了 AHDNE 的许多含能离子化合物, 研究了它们的热分解行为。高玲等<sup>[15]</sup>制备了 AHDNE 的一系列金属盐, 包括碱(土)金属、过渡金属和稀土金属的盐, 并研究了其金属盐对固体火箭推进剂主组分热分解的燃烧催化作用, 发现, AHDNE 的钾盐对 NC/NG 和 RDX 的热分解有显著的催化作用, AHDNE 铯盐对 NC/NG 的热分解也有一定的催化作用。另外, AHDNE 也是制备重要的四氮唑化合物 1,4-二氢-5*H*-(二硝基亚甲基)-四唑(DNMT)的中间体<sup>[16]</sup>。在对 AHDNE 研究的过程中发现, 它在干燥的状态下, 会出现自发分解现象。有的样品放置几十分钟就会迅速分解, 有的样品可以稳定相当长的时间, 但对其自发分解的原因尚不明确<sup>[9]</sup>。徐抗震等<sup>[10]</sup>认为, 一方面是样品中有不明的微量杂质引发的, 另一方面是由于 AHDNE 分子中同时存在硝基和胍基基团, 导致发生自我氧化还原反应, 使得该物质不稳定。AHDNE 的不稳定性, 极大地限制了对它进一步深入研究。例如: 目前, 人们只是利用 AHDNE 的酸性, 把它变为更稳定的盐来进一步研究, 而以 AHDNE 自身作为中性配体, 开展其配位化学方面的研究却很少, 所以提高 AHDNE 的稳定性, 拓展它的化学研究和应用

收稿日期: 2012-06-20; 修回日期: 2013-01-12

基金项目: 火炸药燃烧与爆炸国防科技重点实验室基金(9140C3503031104)和国家自然科学基金(21171112)资助

作者简介: 赵冬梅(1987-), 女, 硕士, 主要从事含能材料研究。

e-mail: 693494497@qq.com

通讯联系人: 张国防(1967-), 男, 教授, 主要从事高氮化合物设计、合成及其金属盐在改性双基推进剂中的应用研究。e-mail: gfzhang@snnu.edu.cn

有显著的意义。目前,高能材料的钝感化及提高其稳定性已成为含能材料领域的研究热点之一,曹端林等<sup>[17-21]</sup>利用对叔丁基杯芳烃及其衍生物对 RDX、HMX 的包结作用已开展了很多工作,发现对叔丁基杯芳烃及其衍生物与 RDX 和 HMX 等发生了包合反应,并通过发射光谱和紫外光谱研究计算了包配合物的化学计量比和稳定常数。本文基于超分子化学的基本原理,用叔丁基杯芳烃和  $\beta$ -环糊精及其硝化衍生物对 AHDNE 进行包合研究,期望提高 AHDNE 的稳定性,为进一步拓宽 AHDNE 的应用和化学研究提供可能。

## 2 实验部分

### 2.1 实验仪器与试剂

实验仪器:德国 Vario EL III 型元素分析仪;美国 Avatar 360ESP FT-IR 型傅立叶变换红外光谱仪;美国 AVANCE 300MHZ 超导傅里叶数字化核磁共振仪;UV-3200PC 紫外可见分光光度计;日本 Rigaku 公司 D/Max-3c 全自动 X-射线衍射仪;WL-1 型撞击敏感度测定仪;WM-1 型摩擦敏感度测定仪。

试剂: $\beta$ -环糊精( $\beta$ -CD),国药集团化学试剂有限公司;对叔丁基杯[ $n$ ]芳烃( $n=4,6,8$ )按照文献<sup>[3]</sup>制备。

### 2.2 实验步骤

#### 2.2.1 对硝基杯[ $n$ ]芳烃( $n=4,6,8$ )的制备

采用 Kumar 等人的方法<sup>[22]</sup>进行合成,并做了一些改进。向盛有 500 mL 冰醋酸并配备机械搅拌器和低温温度计的 2 L 三口圆底烧瓶中慢慢滴入 215 mL 的发烟硝酸,温度保持 0 °C 以下,滴加完后,向此反应瓶中慢慢滴入含 50 g 对叔丁基杯[ $n$ ]芳烃( $n=4,6$  或 8)的 200 mL 氯仿溶液,机械搅拌的速度为 330 ~ 400  $r \cdot \text{min}^{-1}$ ,温度保持 -2 ~ 0 °C,加完后继续搅拌 8 h。反应完后,慢慢加入 4000 mL 冰水,控制温度不要超过 0 °C,抽滤析出的固体,用水洗涤至滤液中性,所得棕黄色固体加入到碳酸钠水溶液中,过滤掉不溶物,慢慢加入 1 mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup> 的盐酸溶液,析出的沉淀用水洗涤至中性,50 °C 下真空干燥,得到亮黄色产物。

对硝基杯[4]芳烃:产率 87.1%, m. p. >300 °C。FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3327, 1596, 1518, 1454, 1341, 777。<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ ): 8.18 (8H, s, ArH), 3.44 ~ 3.15 (8H, m, ArCH<sub>2</sub>Ar), 5.72 (4H, s, OH)。Anal. Calcd for C<sub>28</sub>H<sub>20</sub>O<sub>12</sub>N<sub>4</sub> · 3H<sub>2</sub>O (%): C 51.06, N 8.51, H 3.95; found C 51.72 N 8.33,

H 3.53。

对硝基杯[6]芳烃:产率 89.2%, m. p. >300 °C。FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3375, 1594, 1518, 1444, 1342, 773。<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ ): 8.02 (12H, s, ArH), 3.97 (12H, s, ArCH<sub>2</sub>Ar)。Anal. Calcd for C<sub>42</sub>H<sub>30</sub>O<sub>18</sub>N<sub>6</sub> · 4H<sub>2</sub>O (%): C 51.53, N 8.58, H 3.88; found C 50.92, N 9.33, H 4.12。

对硝基杯[8]芳烃:产率 88.3%, m. p. >300 °C。FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3229, 1603, 1517, 1429, 1344, 775。<sup>1</sup>H NMR (DMSO- $d_6$ ): 10.19 (8H, s, OH), 7.18 (16H, s, ArH), 4.24 ~ 3.54 (16H, m, ArCH<sub>2</sub>Ar)。Anal. Calcd for C<sub>56</sub>H<sub>40</sub>O<sub>24</sub>N<sub>8</sub> · 6H<sub>2</sub>O (%): C 51.07, N 8.51, H 3.98; found C 50.92, N 8.91, H 3.84。

#### 2.2.2 $\beta$ -硝化环糊精( $\beta$ -NCD)的制备

$\beta$ -NCD 按照曹端林描述的硝化方法<sup>[21]</sup>中的反应条件制备。量取 250 mL (5.10 mol) 的发烟硝酸,加入到 250 mL 的三口烧瓶中,将温度降到 0 °C 以下,在搅拌下,慢慢加入 22.7 g (0.02 mol) 重结晶过的  $\beta$ -环糊精。加料过程中,反应体系温度控制在 0 °C 左右,加完  $\beta$ -环糊精后,继续反应 5 h,将反应液倒入大量冰水中,洗出的固体用水煮三次,洗涤至中性,得到的粗产品烘干后,用丙酮-水重结晶,得到 20.1 g 产品  $\beta$ -环糊精硝酸酯。用丙酮-石油醚 (V/V = 1 : 2) 淋洗液对粗产品进行过柱分离,得到 16.2 g 羟基取代个数为 18 的  $\beta$ -环糊精硝酸酯。FT-IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 3400, 2886, 1653, 1264, 865。Anal. Calcd for C<sub>42</sub>H<sub>52</sub>O<sub>71</sub>N<sub>18</sub> · H<sub>2</sub>O (%): C 25.70, N 12.84, H 2.77; found C 25.60, N 12.93, H 2.92。

#### 2.2.3 主体对叔丁基(对硝基)杯芳烃, $\beta$ -CD, $\beta$ -NCD 分别与客体 AHDNE 形成配合物的紫外光谱检测

分别配制主体与客体的二甲基甲酰胺 (DMF) (乙醇/丙酮) 溶液,然后等体积混合,保持主体的浓度均为 4  $\times$  10<sup>-5</sup> mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>,然后依次改变客体 AHDNE 的浓度为 0, 4.0  $\times$  10<sup>-5</sup>, 8.0  $\times$  10<sup>-5</sup>, 1.2  $\times$  10<sup>-4</sup>, 1.6  $\times$  10<sup>-4</sup>, 2.0  $\times$  10<sup>-4</sup> mol  $\cdot$  L<sup>-1</sup>。静置 24 h,对配合物溶液进行紫外检测,观察主体吸光度随客体浓度的变化趋势。

#### 2.2.4 主体对叔丁基(对硝基)杯芳烃, $\beta$ -CD, $\beta$ -NCD 分别与客体 AHDNE 形成配合物的化学计量比测定(采用 Job's 法)

在 DMF (乙醇/丙酮) 溶液中,保持 [M] + [AHDNE]

$=1.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$  (M 为对叔丁基杯[*n*]芳烃,  $\beta$ -CD 或  $\beta$ -NCD), 配制主体和客体的混合溶液, 静置 24 h, 进行紫外可见光谱的测定。

### 2.2.5 固体包合物的制备与 XRD 分析

在实验中以主客体摩尔比为 1 : 1 的比例进行包合, 配制 40 °C 下的各主体分子的饱和溶液(对叔丁基杯芳烃、对硝基杯芳烃、 $\beta$ -CD 和  $\beta$ -NCD 分别用乙醇、DMF、蒸馏水和丙酮作溶剂)和客体分子 AHDNE 的乙醇饱和溶液。在搅拌的状态下, 将 AHDNE 的乙醇饱和溶液缓慢滴入 40 °C 下的各主体分子的饱和溶液中, 滴加完毕在 40 °C 下保温 2 h, 蒸掉溶剂, 将固体产物在 40 °C 下真空烘干, 得到固体包合产物。

在 10° ~ 70° 的范围内, 以  $4^\circ \cdot \text{min}^{-1}$  的扫描速度测定各主体分子、AHDNE、固体包合物和主客体分子的物理混合物的 XRD 图谱。

### 2.2.6 含能化合物的感度测试条件

根据 GJB772A - 1997 方法 601.1 测定  $\beta$ -NCD 和  $\beta$ -NCD/AHDNE 包合物的撞击爆炸概率, 测试条件为: 药量 50 mg, 落锤 10 kg, 落高 25 cm; 根据 GJB772A - 1997 方法 601.2 测定特性落高  $H_{50}$ , 测试条件为: 落锤 5 kg, 药量 50 mg; 根据 GJB772A - 1997 方法 602.1 测定摩擦感度, 测试条件: 表压为 3.92 MPa, 摆角 90°, 药量为 20 mg。

## 3 结果与讨论

所选的八个主体与客体 AHDNE 的包合过程相似, 所以主要以对叔丁基杯[6]芳烃主体为例, 讨论这些主体与客体 AHDNE 的包合作用和有关参数的测定过程及结果。

### 3.1 对叔丁基杯[6]芳烃与 AHDNE 形成的包合物的紫外吸收光谱

在 DMF 溶液中保持主体对叔丁基杯[6]芳烃浓度为  $4 \times 10^{-5} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ , 然后依次改变客体 AHDNE 的浓度为 0,  $4.0 \times 10^{-5}$ ,  $8.0 \times 10^{-5}$ ,  $1.2 \times 10^{-4}$ ,  $1.6 \times 10^{-4}$ ,  $2.0 \times 10^{-4} \text{ mol} \cdot \text{L}^{-1}$ 。测定其紫外吸收光谱如图 1 所示。从图 1 可以看出: 随着客体 AHDNE 浓度的增加, 主体对叔丁基杯[6]芳烃的吸光度也随之增大, 说明主体对叔丁基杯[6]芳烃与客体 AHDNE 发生了明显的作用。同样的, 其它主体与客体 AHDNE 之间均发生了明显的包合作用。

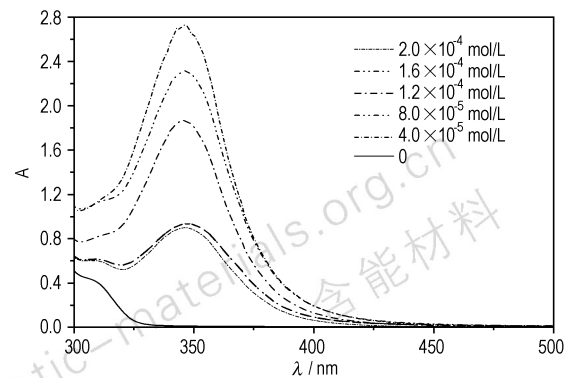


图 1 对叔丁基杯[6]芳烃与 AHDNE 形成的包合物的紫外光谱图

Fig. 1 Ultraviolet spectra of inclusion complex of p-tertbutylcalix[6]arene and AHDNE

### 3.2 对叔丁基杯[6]芳烃与 AHDNE 形成的包合物的最佳化学计量比确定

采用连续变化法求取每个主体与客体 AHDNE 的最佳化学计量比。以吸光度  $\Delta A$  为纵坐标,  $[M]/[M] + [AHDNE]$  为横坐标做图, 如图 2 所示。可知包合物的等摩尔连续变化曲线在  $[M]/[M] + [AHDNE] = 0.5$  附近有最高点, 所以对叔丁基杯[6]芳烃与 AHDNE 形成配合物的化学计量为 1 : 1。用同样的方法测定了其它主体与客体 AHDNE 之间的最佳化学计量比, 发现均为 1 : 1。

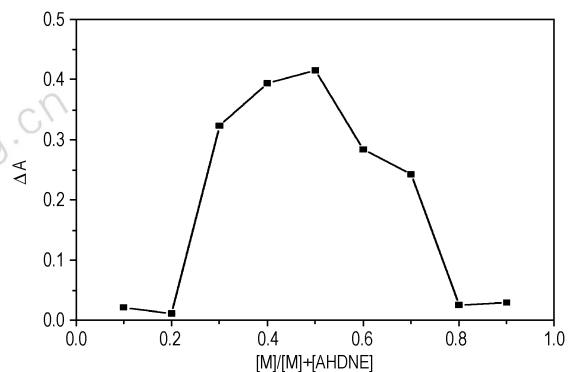


图 2 对叔丁基杯[6]芳烃与 AHDNE 形成的包合物的等摩尔连续变化曲线 ( $[M]$  表示主体对叔丁基杯[6]芳烃摩尔浓度;  $[M] + [AHDNE]$  表示主体对叔丁基杯[6]芳烃和客体 AHDNE 的摩尔浓度之和)

Fig. 2 Equivalent molarity curve of the inclusion complex p-tertbutylcalix[6]arene/AHDNE ( $[M]$  is the molar concentration of p-tertbutylcalix[6]arene;  $[M] + [AHDNE]$  is the total molar concentration of both p-tertbutylcalix[6]arene and AHDNE)

### 3.3 对叔丁基杯[6]芳烃与 AHDNE 稳定配合常数的确定

根据 Benesi-Hildebrand 方程<sup>[23]</sup>以及包合物的紫外数据,以  $1/\Delta A$  为纵坐标,  $1/[G]$  为横坐标作图,如图 3 所示。并进行线性拟合,计算得到对叔丁基杯[6]芳烃与 AHDNE 形成配合物的稳定常数为 173。

用同样的方法进行线性拟合和计算得到其它包合物的稳定配合常数,结果见表 1。

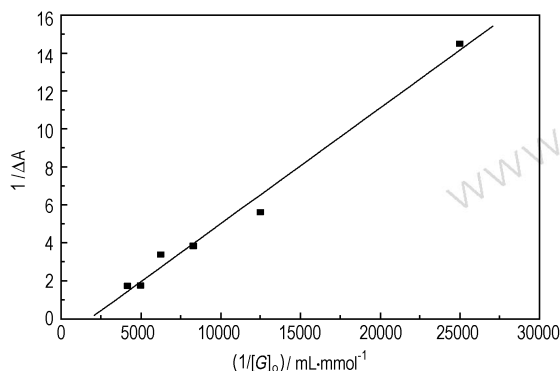


图 3 Benesi-Hildebrand 线性拟合 ( $\Delta A$  为客体加入前、后溶液的吸光度差;  $[G]_0$  为客体 AHDNE 的总浓度)

Fig. 3 Benesi-Hildebrand linear fit ( $\Delta A$  is the molar concentration difference of AHDNE before and after addition;  $[G]_0$  is the initial molar concentration of AHDNE)

表 1 对叔丁基(对硝基)杯[ $n$ ]芳烃( $n = 4, 6, 8$ )及  $\beta$ -(硝化)环糊精( $\beta$ -CD 和  $\beta$ -NCD)与 AHDNE 包合物的稳定配合常数和包合比

Table 1 Stability constants and inclusion ratios of the inclusion complexes of *p*-tertbutyl (*p*-nitro) calix [ $n$ ] arenes ( $n = 4, 6, 8$ ),  $\beta$ -NCD or  $\beta$ -NCD with AHDNE

samples	stability constant	inclusion ratio
<i>p</i> -tertbutylcalix[4]arene	686	1 : 1
<i>p</i> -tertbutylcalix[6]arene	173	1 : 1
<i>p</i> -tertbutylcalix[8]arene	577	1 : 1
<i>p</i> -nitrocalix[4]arene	17597	1 : 1
<i>p</i> -nitrocalix[6]arene	20761	1 : 1
<i>p</i> -nitrocalix[8]arene	5236	1 : 1
$\beta$ -CD	435	1 : 1
$\beta$ -NCD	20586	1 : 1

从表 1 可以得出:对硝基杯芳烃及  $\beta$ -NCD 与 AHDNE 的稳定配合常数至少比相应的未硝化主体与 AHDNE 的稳定配合常数高一个数量级,说明对硝基杯芳烃及  $\beta$ -NCD 与 AHDNE 之间的相互作用更强。原因可能是 AHDNE 上的  $NH_2$  和  $NHNH_2$  和  $NO_2$  基

团与硝基衍生物的  $NO_2$  和  $OH$  之间的多重氢键作用,以及 AHDNE 的 C=C 双键与对叔丁基(硝基)杯芳烃的苯环及  $\beta$ -NCD 的吡喃环发生 pi-pi 堆积作用,使得 AHDNE 在硝化的主体空腔中被更紧密地结合。

### 3.4 固体包合物 XRD 分析

为了证实所研究的主体分子与客体分子在溶液中发生了包合作用,而不是主客体分子之间的简单物理混合物,制备了固体包合物并分析了它们的 X-射线衍射光谱,同时测定了各主体化合物、客体 AHDNE 以及主客体物理混合物(主客体化合物粉末按照摩尔比 1 : 1 混合后研磨 10 min)的 X-射线衍射光谱,以便做对比,如图 4 和图 5 所示。

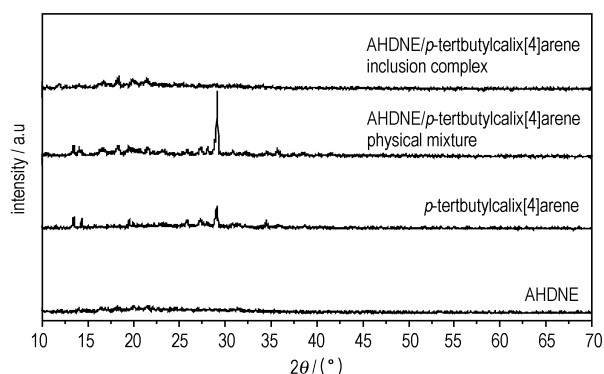


图 4 AHDNE、对叔丁基杯[4]芳烃、AHDNE/对叔丁基杯[4]芳烃物理混合物和 AHDNE/对叔丁基杯[4]芳烃包合物的 XRD 图

Fig. 4 XRD patterns of AHDNE, *p*-tertbutylcalix [4] arene, AHDNE/*p*-tertbutylcalix [4] arene physical mixture and AHDNE/*p*-tertbutylcalix[4]arene inclusion complex

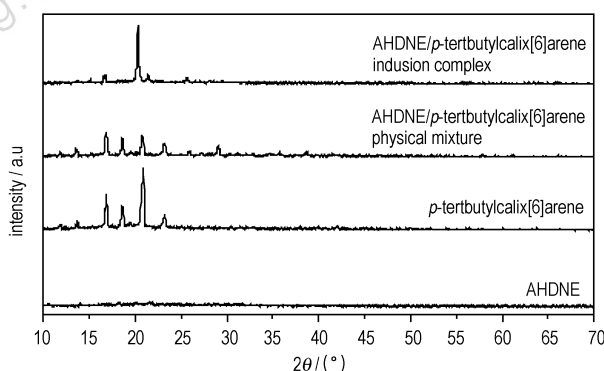


图 5 AHDNE、对叔丁基杯[6]芳烃、AHDNE/对叔丁基杯[6]芳烃物理混合物和 AHDNE/对叔丁基杯[6]芳烃包合物的 XRD 图

Fig. 5 XRD patterns of AHDNE, *p*-tertbutylcalix [6] arene, AHDNE/*p*-tertbutylcalix [6] arene physical mixture and AHDNE/*p*-tertbutylcalix[6]arene inclusion complex

由图 4 和图 5 可知, 对叔丁基杯[4]芳烃/AHDNE 包合物和对叔丁基杯[6]芳烃/AHDNE 包合物与对叔丁基杯[4]芳烃、对叔丁基杯[6]芳烃和 AHDNE 的  $2\theta$  值差别极大; 而且包合物与各自的物理混合物强峰的强度和强峰的  $2\theta$  值也有很大差别。例如: AHDNE 的强峰主要出现在  $10.58^\circ$ ,  $14.08^\circ$ ,  $16.44^\circ$ ,  $18.28^\circ$ ,  $20.06^\circ$  和  $21.66^\circ$  处, 对叔丁基杯[4]芳烃的强峰主要出现在  $13.48^\circ$ ,  $14.32^\circ$ ,  $19.58^\circ$ ,  $25.80^\circ$ ,  $27.28^\circ$ ,  $29.20^\circ$  和  $34.30^\circ$  处, 而对叔丁基杯[4]芳烃/AHDNE 包合物的强峰主要出现在  $10.62^\circ$ ,  $11.82^\circ$ ,  $14.02^\circ$ ,  $16.72^\circ$ ,  $18.44^\circ$ ,  $19.94^\circ$  和  $21.52^\circ$  处。其中, 包合物主要在  $11.82^\circ$  处出现新峰, 而对叔丁基杯[4]芳烃  $29.20^\circ$  处很强的衍射峰消失了, 说明对叔丁基杯[4]芳烃分子和 AHDNE 分子之间发生了包合作用, 生成了包合物; 同样, 在对叔丁基杯[6]芳烃/AHDNE 包合物的 XRD 图谱上,  $21.38^\circ$  处出现了新的衍射峰, 而对叔丁基杯[6]芳烃  $18.52^\circ$  和  $23.24^\circ$  处的两个强衍射峰都消失了, 说明对叔丁基杯[6]芳烃分子和 AHDNE 分子之间同样发生了包合作用, 生成了包合物。对于其它包合物等的 XRD 图谱比较, 也表明会出现新的衍射峰, 并伴随有旧衍射峰的消失, 进一步证实形成了新的包合物, 主客体间并不是简单的物理混合物。

### 3.5 固体包合物的感度

由于 AHDNE 是一种极其不稳定的化合物, 而且在完全干燥状态下, AHDNE 常温下会发生自燃甚至爆炸, 只能现做现用或以溶液形式放置, 所以对干燥的 AHDNE 没有进行撞击感度和摩擦感度测定(实际上也很难测定), 只是对  $\beta$ -NCD 和  $\beta$ -NCD/AHDNE 做了感度测定。测定结果为:  $\beta$ -NCD 的撞击感度、特性落高、摩擦感度分别为 100%, 13.5 cm 和 52%;  $\beta$ -NCD/AHDNE 的撞击感度、特性落高、摩擦感度分别为 96%, 50.1 cm 和 28%。实验结果表明, 包合物的撞击感度、特性落高和摩擦感度均小于  $\beta$ -NCD 的相应感度。另外, 把  $\beta$ -NCD/AHDNE 包合物样品在干燥器中放置一个多月后观察, 发现样品外观没有任何变化, 进一步的 XRD 表征结果也发现, 它的主要衍射峰和新制备的包合物主要衍射峰没有明显区别, 说明包合物样品非常稳定, 没有发生明显的分解, 证明包合效果明显, 这为 AHDNE 的进一步应用提供了可能。

## 4 结 论

通过紫外光谱分析, 发现所研究的主体分子和

AHDNE 在溶液中发生了包合作用, 主客体之间均形成 1:1 的包合物, 硝化主体分子比未硝化主体分子与 AHDNE 形成的包合物的稳定常数高 1~2 个数量级, 其中对硝基杯[6]芳烃和  $\beta$ -NCD 与 AHDNE 的配合常数达  $2.0 \times 10^4$  以上。XRD 分析也证实了包合物的形成。包合前后的感度测定结果说明包合效果明显, 因此对硝基杯[6]芳烃和  $\beta$ -NCD 有可能成为 AHDNE 稳定化的较理想材料。

### 参考文献:

- [1] Jalov Y Z. 1,1,3,3-Trinitroazetidine[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2001, 19(3): 219-239.
- [2] Hofmann H, Rudolf K. Process for the production of a pressed insensitive explosive mixture;US 0216822A1[P]. 2004.
- [3] 武芸. 杯[6]芳烃硝基衍生物的合成及其与 RDX、TNT 的配合研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.
- [4] Bauer L J Gutsche C D. The conformational properties of the ethers and esters of the calix[6]arenes and the calix[8]arenes[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1985, 107(21): 6059-6063.
- [5] Gutsche C D, Iqbal M, Alam I. Calixarenes 20. The interaction of calixarenes and amines[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1987, 109(14): 4314-4320.
- [6] Seneque Q, Rager M N, Giorgi M. Calix[6]arenes and zinc: biomimetic receptors for neutral molecules[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2000, 122(26): 6183-6189.
- [7] LIU Fang, LU Guo-yuan, HE Wei-jiang, et al. Supramolecular interaction of diamino-calix[4]arene derivatives with nucleotides at the air-water interface[J]. *Thin Solid Films*, 2002, 414(1): 72-77.
- [8] Rozhenko A B, Schoeller W W, Letzel M C, et al. Conformational features of calix[4]arenes with alkali metal cations: a quantum chemical investigation with density functional theory[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2005, 7321(1): 7-20.
- [9] Bellamy A J, Contini A E, Latypov N V. 1-Amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethylene-a hazard warning[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33(2): 87-88.
- [10] XU Kang-zhen, ZHAO Feng-qi, SONG Ji-rong, et al. Non-isothermal decomposition kinetics specific heat capacity and adiabatic time-to-explosion of 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethylene(AHDNE)[J]. *Chinese Journal of Chemistry*, 2009, 27(4): 665-671.
- [11] 常春然, 徐抗震, 宋纪蓉, 等. 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯(AHDNE)的合成、晶体结构和理论计算[J]. *化学学报*, 2009, 66(12): 1399-1404.
- [12] CHANG Chun-ran, XU Kang-zhen, SONG Ji-rong, et al. Synthesis, crystal structure and theoretical studies of 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethylene(AHDNE)[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 66(12): 1399-1404.
- [13] XU Kang-zhen, ZUO Xian-gang, ZHANG Hang, et al. Synthesis and thermal behavior of a new high-energy organic potassium salt[J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2012, 110(2): 585-591.
- [14] LU Lei, XU Kang-zhen, ZHANG Hang, et al. Structural and thermal characteristics of a high-nitrogen energetic material: G

- (AHDNE)[J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33(7): 2352–2358.
- [14] Gao H X, Joo Y H, Parrish D A, et al. 1-Amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethylene and corresponding salts; synthesis, characterization and thermolysis studies [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2011, 17(15): 4613–4618.
- [15] 高玲, 张国防, 赵凤起, 等. 两种 1-氨基-1-胍基-2,2-二硝基乙烯碱金属盐的制备及其对改性双基推进剂主组分热分解的催化作用[J]. *工业催化*, 2012, 20(4): 26–29.
- GAO Ling, ZHANG Guo-fang, ZHAO Feng-qi, et al. Preparation of two alkaline salts of 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethylene and its catalytic properties for main exponents of solid state propellants[J]. *Industrial Catalysis*, 2012, 20(4): 26–29.
- [16] 余剑楠. 1,4-二氢-5H-(二硝基亚甲基)-四唑(DNMT)及其盐的合成、结构与性质研究[D]. 西安: 西北大学, 2010.
- [17] 曹端林, 冯亚青. 对叔丁基杯[6]芳烃与黑索金的配合[J]. *化学世界*, 2008(4): 201–203.
- CAO Duan-lin, FENG Ya-qing. Inclusion of RDX with *p*-tertbutylcalix[6]arene[J]. *Chemistry World*, 2008(4): 201–203.
- [18] 曹端林, 冯亚青. 对硝基杯[8]芳烃的合成及其与奥克托今的配合[J]. *应用化学*, 2008, 25(12): 1468–1473.
- CAO Duan-lin, FENG Ya-qing. Inclusion of HMX with *p*-nitrocalix[8]arene[J]. *Applied Chemistry*, 2008, 25(12): 1468–1473.
- [19] 陈鑫. 杯[4]芳烃硝基衍生物的合成及其与 TNT、RDX 配合研究[D]. 太原: 中北大学, 2007.
- [20] 曹端林. 超分子含能化合物的制备及其钝感性研究[D]. 天津: 天津大学, 2008.
- [21] 史永文, 曹端林, 胡志勇, 等.  $\beta$ -环糊精硝酸酯的制备与分离[J]. *化工中间体*, 2009(2): 58–61.
- SHI Yong-wen, CAO Duan-lin, HU Zhi-yong. Preparation and separation of  $\beta$ -nitrocyclodextrins [J]. *Chemical Intermediates*, 2009(2): 58–61.
- [22] Satish Kumar, Kumar N D, Chawla H M, et al. A convenient one pot one step synthesis of *p*-nitrocalixarene via ipsonitration [J]. *Journal of Synthetic Communication*, 2001, 31(5): 775–779.
- [23] 童林荟, 申宝剑. 超分子化学研究中的物理方法[M]. 第一版. 北京: 科学出版社. 2004: 15–41.

## Study on Inclusion of Unstable Energetic Material 1-Amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethylene

ZHAO Dong-mei<sup>1</sup>, ZHANG Guo-fang<sup>1</sup>, BI Fu-qiang<sup>2</sup>, FAN Xue-zhong<sup>2</sup>, ZHAO Feng-qi<sup>2</sup>

(1. Key Laboratory of Applied Surface and Colloid Chemistry, School of Chemistry and Chemical Engineering, Shaanxi Normal University, Xi'an 710062, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** In order to improve the stability of unstable compound 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethylene (AHDNE), the inclusion of AHDNE was studied. The presence of inclusion interactions of host compounds *p*-tertbutyl(*p*-nitro) calix[*n*]arenes ( $n = 4, 6, 8$ ),  $\beta$ -cyclodextrin ( $\beta$ -CD) and  $\beta$ -cyclodextrin nitrate ( $\beta$ -NCD) with AHDNE was demonstrated by UV-vis absorption spectra. The stoichiometric ratio and stability constants of the inclusion complexes were determined. The results show that the inclusion ratio is 1 : 1 and the stability constants of the inclusion compounds derived from the *p*-nitrocalix[*n*]arenes and  $\beta$ -NCD are ten times higher than those of their unnitrated precursors. The stability constants of the inclusion complexes coming from both *p*-nitrocalix[6]arene and  $\beta$ -NCD reach above  $2 \times 10^4$ . XRD analyses of host-guest compound, inclusion complex and physical mixture confirmed the formation of inclusion complexes. The sensitivities of  $\beta$ -NCD/AHDNE inclusion complex are lower than those of AHDNE and  $\beta$ -NCD.

**Key words:** physical chemistry; 1-amino-1-hydrazino-2,2-dinitroethene; calixarene;  $\beta$ -cyclodextrin; inclusion interaction

**CLC number:** Tj55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.05.015