

文章编号:1006-9941(2019)02-0125-06

亚甲氨基硝基胍(MANG)的合成、晶体结构及热行为

杨航¹,冯治存¹,关晓鸽¹,徐抗震¹,宋纪蓉¹,赵风起²

(1. 西北大学 化工学院, 陕西 西安 710069; 2. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以氨基硝基胍(ANQ)和甲醛为原料,合成了新的化合物亚甲氨基硝基胍(MANG),并对其反应过程进行了分析。采用X-射线单晶衍射仪分析了MANG的晶体结构,结果表明,其晶体属于正交晶系,空间群为 $P_{nn}2$,每个晶胞中包含4个MANG分子,晶体密度为 $1.63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。通过差示扫描量热法(DSC)和热重分析技术(TG-DTG)研究了MANG的热行为,其只呈现一个非常剧烈的放热分解过程。在 $5 \text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 的升温速率下,MANG的分解峰温和放热量分别为 $170.9 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $1440 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。计算得到MANG的标准摩尔燃烧热和生成焓分别为 $-1526.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $33.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。用Kamlet-Jacobs方程预估MANG的爆速($7.1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$)和爆压(20.9 GPa)均小于ANQ,但高于三硝基甲苯(TNT)。MANG的撞击感度($>7.9 \text{ J}$)低于ANQ(3 J)和黑索今(RDX)(7.4 J)。

关键词: 氨基硝基胍(ANQ);亚甲氨基硝基胍(MANG);合成;晶体结构

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018184

1 引言

近年来,为满足新型含能材料发展的需要,一系列富氮高能含能材料被合成,其中胍类物质由于其独特的结构引起了研究者的广泛兴趣^[1-5]。胍类物质含氮丰富,其氮含量高达71%^[6],并且分解产物是氮气,绿色环保。硝基胍结构简单易制备,由于其良好的爆炸性能,应用于推进剂、发射药、低损性炸药等^[7]。其衍生物也在医学、农业、炸药等方面得到广泛应用^[8-9]。氨基硝基胍(ANQ)是硝基胍的一种重要的含能衍生物,通过硝基胍与水合肼反应获得^[10],其爆轰性能与RDX相当,具有广阔的应用^[11-12]。

ANQ在一个碳原子上分别连接一个硝酰基、一个氨基和一个胍基,具有很高的反应性,因此,大量的ANQ衍生物被合成报道。金兴辉等^[13]以ANQ和4-硝胺基-1,2,4-三唑为原料合成了一种钝感的1-氨基-2-硝基胍4-硝胺基-1,2,4-三唑盐。

Eugene L等^[14]在 KNO_2/AcOH 中合成了5-硝氨基四唑,该四唑由于分子环张力以及具有含能N—N, C—N, N—N键,故其能量更高,稳定性更好。5-硝氨基四唑可以进一步反应生成一系列盐和金属含能配合物,其中一些化合物具有良好的爆轰性能^[14-17]。O'Connor等^[18]在 HCl/NaNO_2 的体系中合成了叠氮硝基胍。本课题组^[19]前期将ANQ分别与二硝基氯苯、三硝基氯苯和3,5-二硝基水杨酸反应,合成了三种新的ANQ的含能衍生物,并且发现ANQ与三硝基氯苯反应得到的含能化合物性能最好。与上述ANQ的衍生物相比,本文研究的MANG合成方法简单(一步反应)、反应时间短、产率高、放热剧烈,具有潜在的应用价值。

本研究以ANQ为原料,意外地合成了新化合物亚甲氨基硝基胍(MANG),得到了MANG的单晶,并用X-射线仪对其晶体结构进行了测定。采用差示扫描量热分析技术(DSC)和热重分析技术(TG-DTG)研究其热分解性能,计算得到其非等动力学参数和热爆炸临界温度等热力学参数。利用氧弹量热技术测定其燃烧热,并计算得到其标准生成焓。测试了其撞击感度,为MANG的研究应用提供参考。

收稿日期: 2018-07-07; 修回日期: 2018-07-31

网络出版日期: 2018-10-30

基金项目: 国家自然科学基金(21673178)

作者简介: 杨航(1994-),女,硕士研究生,从事含能材料研究。

e-mail: 136754374@qq.com

通信联系人: 徐抗震(1976-),男,教授,从事新型含能材料的研究。

e-mail: xukz@nwu.edu.cn

引用本文: 杨航,冯治存,关晓鸽,等. 亚甲氨基硝基胍(MANG)的合成、晶体结构及热行为[J]. 含能材料,2019,27(2): 125-130.

YANG Hang, FENG Zhi-cun, GUAN Xiao-ge, et al. Synthesis, Crystal Structure and Thermal Behavior of Methyleneaminonitroguanidine (MANG)[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(2): 125-130.

2 实验

2.1 试剂与仪器

硝基胍,上海阿拉丁试剂有限公司,分析纯;水合肼(80%)、甲醛溶液(38%),天津市科密欧化学试剂有限公司,分析纯;ANQ为实验室根据文献[9]制备。

EQ UIINOX-550型傅里叶变换红外光谱仪,德国BRUKER公司;INOVA-400 MHz型核磁共振仪,美国Varian公司;SGW X-4B型显微熔点测定仪,上海仪电物理光学仪器有限公司;Bruker Smart APEX II CCD X-射线面探衍射仪,德国BRUKER公司;DSC200F3差示扫描量热仪,德国NETZSCH公司;SDT-Q600同步热分析仪,美国TA公司;IKA C5000氧弹量热仪,德国IKA公司;ZBL-B型撞击感度仪,北京纳辰科技发展有限公司。

2.2 MANG的合成

将0.15 g(0.0013 mol)ANQ加入10 mL蒸馏水中,常温搅拌均匀后,加入1 mL 38%的甲醛溶液,搅拌并加热至35 °C,反应物先溶解,几分钟后开始出现絮状白色物质,2 h结束反应。将反应液冷却至室温,过滤洗涤,烘干后得到MANG白色粉末产物0.142 g,产率约为86%。¹³C NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz): 158.584, 139.331; ¹H NMR(DMSO-*d*₆, 500 MHz): 6.686, 7.132, 8.377, 8.736, 11.654; IR(KBr, ν/cm^{-1}): 3388, 3283, 3209, 3082, 2930, 1648, 1606, 1411, 1271, 1132, 1060, 988, 938, 637; Anal. calcd for C₂H₅N₅O₂(%): C 18.32, H 3.82, N 53.44; found C 18.18, H 3.74, N 53.83。

2.3 晶体培养与结构测定

将MANG粉末溶于乙腈和水的混合液中(体积比1:2),室温下缓慢挥发,15 d后得到无色棒状晶体。选取尺寸为0.30 mm×0.15 mm×0.15 mm的单晶置于Bruker SMART APEX II CCD的X-射线单晶衍射仪上:用石墨单色器单色化的Mo K α 射线($\lambda=0.071073$ nm)光源,测试温度298(2) K,晶体结构通过直接法由SHELXS-97解析得到^[20],并由全矩阵最小二乘法精修用SHELXL-97程序完成^[21]。晶体参数和精修结果列于表1。(CCDC:1852040)

2.4 测试方法

DSC测试采用DSC200F3差示扫描量热仪,动态氮气气氛,流速80 mL·min⁻¹,升温速率为5, 10, 15, 20 °C·min⁻¹,温度范围为30~350 °C,样品量约

表1 MANG的晶体参数与精修数据

Table 1 Crystallographic data and structure refinement details for MANG

compound	MANG
formula	C ₂ H ₅ N ₅ O ₂
formula mass	131.11
temperature /K	298(2)
crystal system	orthorhombic
space group	<i>P</i> _{nn} 2
<i>a</i> /Å	9.070(4)
<i>b</i> /Å	16.591(6)
<i>c</i> /Å	3.5508(13)
<i>V</i> /Å ³	534.3(4)
<i>Z</i>	4
<i>D</i> _c / g·cm ⁻³	1.63
absorption coefficient / mm ⁻¹	0.142
θ / (°)	2.46-20.99
<i>F</i> (000)	272
<i>h</i> , <i>k</i> and <i>l</i>	-9< <i>h</i> <9, -16< <i>k</i> <13, -3< <i>l</i> <3
reflections collected	1696
independent reflections (<i>R</i> _{int})	561 (0.0447)
data/restraints/parameters	561 / 4 / 102
goodness-of-fit on <i>F</i> ²	1.019
final <i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ [<i>I</i> >2 σ (<i>I</i>)]	0.0517, 0.0866
<i>R</i> ₁ , <i>wR</i> ₂ (all data)	0.1047, 0.1057
largest difference peak and hole (e·Å ⁻³)	0.188, -0.211

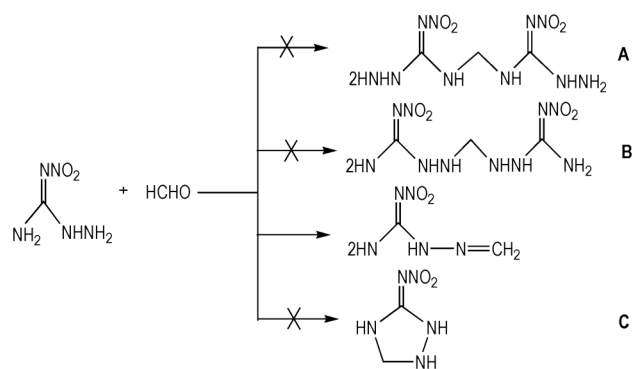
0.5 mg。TG/DTG测试采用SDT-Q600同步热分析仪,动态氮气气氛,流速100 mL·min⁻¹,升温速率为10 °C·min⁻¹,样品量0.3~0.5 mg。测定燃烧热时仪器经苯甲酸标准样校准,样品量200 mg左右,平行测定六次。撞击感度测试时落锤质量为0.8 kg,样品量为30 mg,测定六次。

3 结果与讨论

3.1 合成过程

ANQ的特殊结构使其易发生加成反应、成环反应、成盐反应、酰基化反应、还原反应等^[19]。在前期研究^[22-23]中,本课题组将硝基胍和甲醛反应生成了亚甲基二硝基胍,基于此本研究设计用亚甲基将两分子ANQ连接的路线,以合成具有对称结构的新型含能化合物A或B,但尝试了多种方法都没有得到目标产物。然而,却意外以较高收率(86%)合成了亚氨基硝基胍(MANG)(Scheme 1)。分析原因应该是胍基上的

氨基亲核性更强,首先进攻羰基基团上带正电荷的碳原子,发生亲核加成反应,生成的中间物进一步脱水生成了MANG,此过程即经典的醛氨缩合反应。此外,希望通过成环反应得到更加稳定的五元氮杂环化合物C的努力也失败了。在此体系中,醛氨缩合更具有优势,链反应与成环反应难以发生。



Scheme 1 Synthesis route of MANG

3.2 晶体结构

MANG的分子结构如图1所示,由图1可以看出,MANG分子比较简单,包括一个氨基、一个硝酰基和一个亚甲基,比ANQ只多了一个亚甲基。晶体结构的主要键长、键角和二面角见表2,由表2可知,N(5)—C(2)双键键长为1.250 Å,比常见的碳氮双键键长(1.34~1.38 Å)还略为短些,但显著长于碳氮叁键键长(1.14~1.16 Å)。N(2)—C(1)、N(3)—C(1)和N(4)—C(1)键长分别为1.359、1.303 Å和1.340 Å,因共轭效应均表现为典型的共轭双键。原来胍基上的N(4)—N(5)键(1.376 Å)也因两边的共轭效应,使其更接近氮氮共轭双键(1.22~1.30 Å)。整个分子中原子分布比较规律,键角都接近于120°,结构规整。分子中最大的二面角O(1)—N(1)—N(2)—C(1)为6.8(7)°,其他二面角均约为1°,即整个化合物分子中所有非氢原子几乎都处在同一个平面上。

MANG的氢键图和堆积图见图2和图3。由图2可知,MANG晶体中存在三种氢键,一种分子内氢键N(3)—H(3B)⋯O(1)[$d(D\cdots A)=2.568$ Å, $\angle DHA=124.2^\circ$]和两种分子间氢键[N(3)—H(3A)⋯O(1)#1($d(D\cdots A)=2.993$ Å, $\angle DHA=166^\circ$)和N(4)—H(4)⋯N(2)#2($d(D\cdots A)=3.041$ Å, $\angle DHA=169^\circ$); symmetry transformations: #1: $x-1/2, -y+1/2, z-1/2$; #2: $-x+1, -y+1, z$]。每个MANG分子与周围其他三个分子通过四个分子间氢键连接(两两对称),向外无限扩展,加以范德华力形成了有序的3D空间结构(图3)。

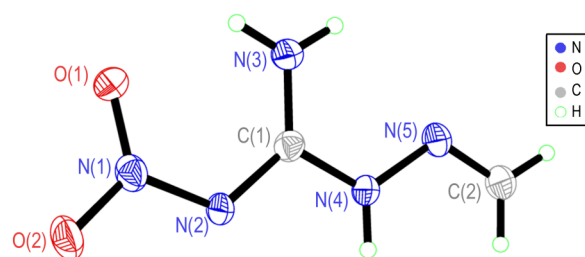


图1 MANG的分子结构图

Fig.1 Molecular structure of MANG

表2 MANG的部分键长、键角和二面角

Table 2 Selected bond lengths, bond angles and torsion angles of MANG

bond	length / Å
O(2)—N(1)	1.238(4)
O(1)—N(1)	1.239(5)
N(1)—N(2)	1.354(5)
N(3)—C(1)	1.303(5)
N(4)—C(1)	1.340(5)
N(2)—C(1)	1.359(5)
N(5)—C(2)	1.250(5)
N(4)—N(5)	1.376(5)
bond	angle / (°)
O(1)—N(1)—O(2)	122.2(4)
O(2)—N(1)—N(2)	114.6(4)
O(1)—N(1)—N(2)	123.2(4)
N(1)—N(2)—C(1)	117.9(4)
C(1)—N(4)—N(5)	118.8(4)
C(2)—N(5)—N(4)	116.6(4)
N(3)—C(1)—N(2)	129.4(4)
N(4)—C(1)—N(2)	111.1(4)
N(3)—C(1)—N(4)	119.5(4)
O(2)—N(1)—N(2)—C(1)	-174.2(4)
O(1)—N(1)—N(2)—C(1)	6.8(7)
N(3)—C(1)—N(2)—N(1)	-0.8(7)
N(4)—C(1)—N(2)—N(1)	178.9(4)
N(2)—C(1)—N(4)—N(5)	-179.0(4)
N(3)—C(1)—N(4)—N(5)	0.8(7)
C(1)—N(4)—N(5)—C(2)	-180.0(5)

3.3 热性能

MANG的热分解DSC及TG-DTG曲线见图4和图5。由图4和图5可知,MANG的热行为呈现出一个剧烈的放热分解过程,相对应的失重约为43%。5 °C·min⁻¹的升温速率下,起始分解温度、峰温和放热量分别为:170.2、170.9 °C和1440 J·g⁻¹。对比ANQ的DSC结果^[6]可知,亚甲基的引入反而使热稳定性降低,但分解过程更加剧烈,热流率可达240 mW·mg⁻¹。

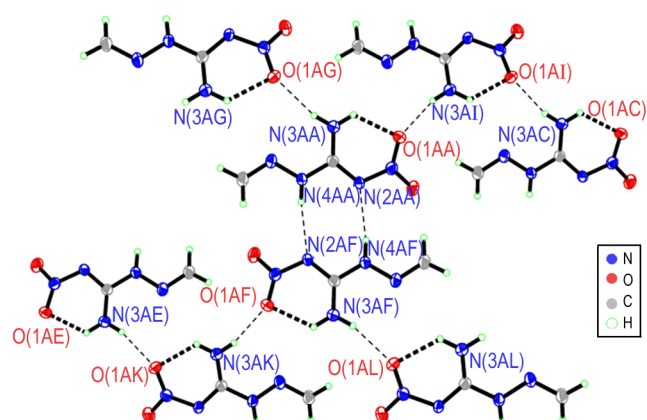


图2 MANG的氢键图

Fig.2 H-bond diagram of MANG

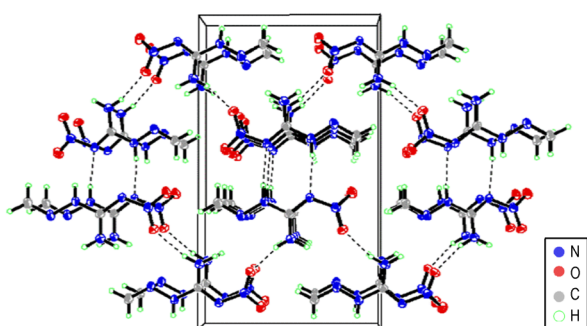


图3 MANG晶体的堆积图

Fig.3 Packing diagram of MANG in the crystal lattice

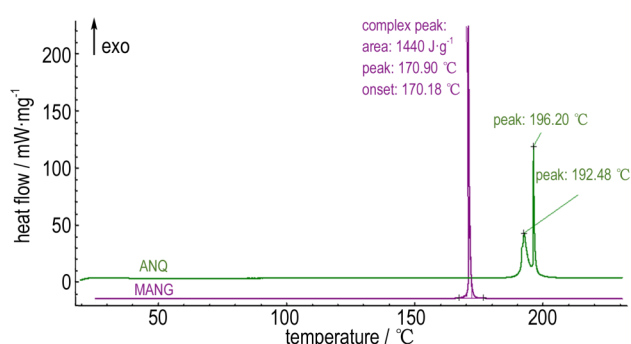
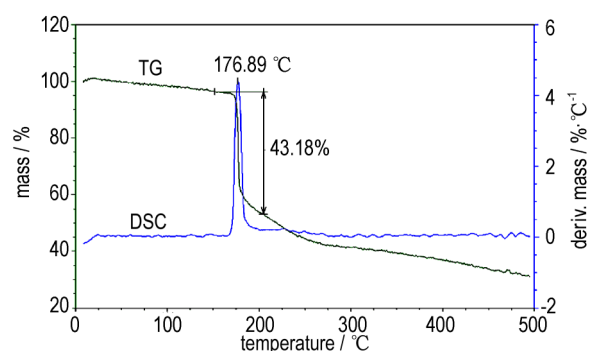
图4 MANG和ANQ的DSC曲线(5 °C·min⁻¹)Fig.4 DSC curves of MANG and ANQ at a heating rate of 5 °C·min⁻¹

表3 不同升温速率下MANG的动力学参数

Table 3 Values of the kinetic parameters for MANG at various β

$\beta / ^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	$T_e / ^\circ\text{C}$	$T_p / ^\circ\text{C}$	$E_k / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\log(A / \text{s}^{-1})$	r_k	$E_o / \text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r_o
5	170.18	170.90					
10	176.77	176.95					
15	180.41	180.61	174.84	18.52	0.9992	173.39	0.9993
20	183.42	183.80					

Note: β is the heating rate. T_e and T_p are the extrapolated onset temperature and the peak temperature, respectively. E is the apparent activation energy. A is the pre-exponential factor. r is the linear correlation coefficient. Subscript K and subscript O are data obtained by Kissinger method and Ozawa method.

图5 MANG的TG-DTG曲线(10 °C·min⁻¹)Fig.5 TG-DTG curve of MANG at a heating rate of 10 °C·min⁻¹

不同升温速率下的DSC外推起始温度、峰温及采用Kissinger法^[24]和Ozawa法^[25]计算的动力学参数列于表3。由表3可知,两种方法计算得到的表观活化能接近,且线性相关系数都接近于1,因此该测试结果可信。表观活化能较低表明容易发生分解。

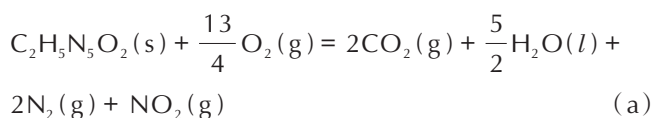
自加速分解温度(T_{SADT})和热爆炸临界温度(T_b)是评估含能材料的热稳定性的两个重要参数。 T_{SADT} 和 T_b 可以由方程(1)和(2)得到^[26-27]。计算得到的MANG的 T_{SADT} 和 T_b 分别为163.73 °C和165.04 °C,显著低于ANQ(184.5 °C和192.68 °C)^[6]。

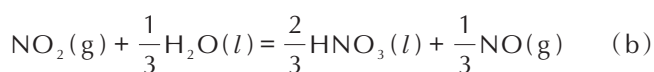
$$T_{\text{SADT}} = T_{e0} = T_{ei} - n\beta_i - m\beta_i^2 \quad i = 1 - 4 \quad (1)$$

$$T_b = \frac{E_o - \sqrt{E_o^2 - 4E_oRT_{e0}}}{2R} \quad (2)$$

3.4 爆轰性能

MANG的燃烧热平行测定六次,均值为 $-11629 \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$,标准不确定度为45.5,因此MANG的恒容燃烧热为 $(-11629 \pm 45.5) \text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过燃烧反应方程式(a)和(b)以及计算式(3)^[23]得到其标准摩尔燃烧热($\Delta_c H_m$)为 $-1526.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。





$$\Delta_c H_m^\theta = \Delta_c U_m^\theta + \Delta n_1 RT + \Delta n_2 RT \quad (\text{3})$$

其中, $\Delta n = \sum n_i(\text{products, g}) - \sum n_i(\text{reactants, g})$

标准摩尔生成焓($\Delta_f H_m^\theta$)可以用盖斯定律计算,通过方程(4)得出MANG的标准摩尔生成焓为 $33.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 。

$$\Delta_f H_m^\theta(\text{MANG, s}) = 2\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) + \frac{13}{6}\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) + \frac{1}{3}\Delta_f H_m^\theta(\text{NO}, \text{g}) + \frac{2}{3}\Delta_f H_m^\theta(\text{HNO}_3, \text{l}) - \Delta_c H_m^\theta(\text{MANG, s}) \quad (\text{4})$$

已知 $\Delta_f H_m^\theta(\text{CO}_2, \text{g}) = -(393.51 \pm 0.13) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\theta(\text{H}_2\text{O}, \text{l}) = -(285.83 \pm 0.04) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, $\Delta_f H_m^\theta(\text{HNO}_3, \text{l}) = -(174.10 \pm 0.8) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $\Delta_f H_m^\theta(\text{NO}, \text{g}) = (90.25 \pm 0.75) \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ [28-29]

采用Kamlet-Jacobs(K-J)方程^[30]计算了MANG的爆速、爆压,并测试了其撞击感度(IS),结果列于表4,并与ANQ、TNT和RDX进行了对比。从表4可以看出MANG的爆速($7.1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$)和爆压(20.9 GPa)均优于TNT($6.9 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和19.1 GPa),但显著低于ANQ和RDX。MANG的感度(>7.9 J)低于ANQ(3.0 J),接近于RDX的撞击感度(7.4 J),故MANG相对不敏感。

表4 MANG与ANQ、TNT和RDX的性能对比

Table 4 Properties of MANG compared with ANQ, TNT and RDX

compound	M / $\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\rho(\text{crystal})$ / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	D / $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$	p / GPa	IS / J
MANG	131.11	1.63	7.1	20.9	>7.9
ANQ ^[31]	119.08	1.72	8.7	30.7	3.0
TNT ^[19]	227.13	1.63	6.9	19.1	15.0
RDX ^[19]	222.12	1.82	8.7	33.7	7.4

Note: M is the molecular mass. ρ is the crystal density. D is the detonation velocity. p is the detonation pressure. IS is the impact sensitivity.

4 结论

(1)以ANQ和甲醛为原料意外合成了MANG,产率86%。MANG属于正交晶系,空间群为 $P_{mn}2$,密度为 $1.63 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。MANG分子间通过4个两两对称的氢键与周围3个分子连接,形成了高度有序的3D空间结构。

(2)MANG的热行为只有一个剧烈的放热分解过程。MANG的 T_{SADT} 和 T_b 分别为 $163.73 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $165.04 \text{ }^\circ\text{C}$,亚甲基的引入使其热稳定性相较于ANQ有所下降。MANG

的标准摩尔燃烧热和生成焓分别为 $-1526.09 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ 和 $33.81 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,爆速和爆压分别为 $7.1 \text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 20.9 GPa ,撞击感度 >7.9 J,具有作为含能材料的潜力。

参考文献:

- [1] Hermann T S, Klapötke T M, Krumm B, et al. Synthesis, characterization and properties of ureido-furazan derivatives [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2018, 55(3): 852-862.
- [2] Yin P, Zhang Q H, Shreeve J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials [J]. *Accounts of Chemical Research*, 2015, 49(1): 4-16.
- [3] 赵国政, 陆明. 两种氮杂环硝胺母体的合成及热力学性质 [J]. 含能材料, 2018, 2(26): 138-143. ZHAO Guo-zheng, LU Ming. Synthesis and thermodynamic properties of two N-heterocyclic nitramine precursors [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 2(26): 138-143.
- [4] Berlin R G S, Burtoloso A C B, Kossuga M H. The chemistry and biology of organic guanidine derivatives [J]. *Natural Product Reports*, 2012, 29(3): 1382-1406.
- [5] 王义惠, 杜志明, 何春林, 等. 偶氮四唑二胍的合成优化与性能表征 [J]. 含能材料, 2008, 16(5): 581-584. WANG Yi-hui, DU Zhi-ming, HE Chun-lin, et al. Synthesis and characterization of GZT [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(5): 581-584.
- [6] Li Y F, Wang M J, Xu K Z, et al. Thermal behaviors of 1-Amino-2-Nitroguanidine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(9): 848-852.
- [7] 张光全, 刘晓波, 黄明. 含能硝基胍衍生物的研究进展 [J]. 含能材料, 2013, 21(5): 668-674. ZHANG Guang-quan, LIU Xiao-bo, HUANG Ming. Review on energetic derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 668-674.
- [8] 陈超, 杨毅, 金建平, 等. 硝基胍结晶热力学 [J]. 化工进展, 2012, 增刊(1): 486-489. CHEN Chao, YANG Yi, JIN Jian-ping, et al. Study on the thermodynamics of crystallization of nitroguanidine [J]. *Chemistry Industry and Engineering Progress*, 2012, suppl: 486-489.
- [9] Kamekawa H, Miyashita T, Katsuta H, et al. Process for producing nitroguanidine derivatives: US: 7977496[P]. 2009.
- [10] Phillips R, Williams J F. Nitro-aminoguanidine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1928, 50(9): 2465-2470.
- [11] Klapötke T M, Stierstorfer J. Current advances in RDX replacements [C]//Proceedings of the 27th Army Science conference, Orlando, FL, USA, 2010.
- [12] Fischer N, Klapötke T M, Stierstorfer J. 1-Amino-3-nitroguanidine (ANQ) in high-performance ionic energetic materials [J]. *Zeitschrift für Naturforschung B*, 2012, 67(6): 573-588.
- [13] 金兴辉, 胡炳成, 刘祖亮, 等. 1-氨基-2-硝基胍 4-硝胺基-1,2,4-三唑盐的合成及性能 [J]. 含能材料, 2015, 23(3): 213-217. JIN Xing-hui, HU Bing-cheng, LIU Zu-liang, et al. Synthesis and properties of 1-amino-2-nitroguanidinium 4-nitroamino-1,2,4-triazole salt [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(3): 213-217.
- [14] Lieber E, Sherman E, Henry R A, et al. The reaction of nitrous

- acid with nitroaminoguanidine [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1951, 73(5): 2327–2329.
- [15] Gao H X, Huang Y G, Ye C F, et al. The synthesis of di (aminoguanidine) 5-nitroiminotetrazolate; some diprotic or monoprotic acids as precursors of energetic salts [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2010, 14(18): 5596–5603.
- [16] Semenov S N, Rogachev A Y, Eliseeva S V, et al. 5-Nitroaminotetrazole as a building block for extended network structures: syntheses and crystal structures of a number of heavy metal derivatives[J]. *Polyhedron*, 2007, 26(17): 4899–4907.
- [17] Klapötke T M, Stierstorfer J, Weber B. New energetic materials: synthesis and characterization of copper 5-nitriminotetrazolates [J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362(7): 2311–2320.
- [18] O'Connor T E, Fleming G, Reilly J. Diazotization of nitroaminoguanidine [J]. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 1949, 68(11): 309–310.
- [19] Feng Z C, Guan X G, Xu K Z, et al. Three new energetic compounds based on 1-amino-2-nitroguanidine (ANQ): synthesis, crystal structure and properties [J]. *Journal of Molecular Structure*, 2018, 1166: 369–376.
- [20] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for solution of crystal structures [CP]. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [21] Sheldrick G M. SHELXL-97, Program for refinement of crystal structures [CP]. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [22] Li Y F, Zhai L J, Xu K Z, et al. Thermal behaviors of a novel nitrogen-rich energetic compound hydrazinium 3, 5-dinitroamino-1, 2, 4-triazole [J]. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2016, 126(3): 1167–1173.
- [23] Guan X G, Li J, Li Y F, Xu K Z, et al. Thermal behaviors of bis (nitroguanidine)methane (BNGM) [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(8): 653–658.
- [24] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29: 1702–1706.
- [25] Ozawa T. A method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38: 1881–1886.
- [26] Hu R Z, Gao S L, Zhao F Q, et al. Thermal analysis kinetics (2th) [M]. Beijing: Science Press, 2008.
- [27] Zhang T L, Hu R Z, Xie Y, et al. The estimation of critical temperatures of thermal explosion for energetic materials using non-isothermal DSC [J]. *Thermochemica Acta*, 1994, 244 (244): 171–176.
- [28] David L R. Handbook of chemistry and physics [M]. CRC Press, Boca Raton, FL, 2003.
- [29] Cox J D, Drowart J, Helper L G, et al. CODATA recommended key values for thermodynamics, 1977, report of the CODATA task group on key values for thermodynamics [J]. *Journal of Chemical Thermodynamics*, 1978, 10(10): 903–906.
- [30] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonations. I. a simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *Journal of Chemical Physics*. 1968, 48 (1) : 23–25.
- [31] Tian D Y, Zhao F Q, Liu J H. Handbook of energetic materials and the related compounds [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2011.

Synthesis, Crystal Structure and Thermal Behavior of Methyleneaminonitroguanidine (MANG)

YANG Hang¹, FENG Zhi-cun¹, GUAN Xiao-ge¹, XU Kang-zhen¹, SONG Ji-rong¹, ZHAO Feng-qi²

(1. School of Chemical Engineering, Northwest University, Xi'an 710069, China; 2. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: A new compound methyleneaminonitroguanidine (MANG) was synthesized using aminoguanidine (ANQ) and formaldehyde as raw materials, and the reaction process was analyzed. The crystal structure of MANG was analyzed by an X-ray single diffractometer. Results show that the crystal belongs to an orthorhombic crystal system. Its space group is $P_{nn}2$. Each unit cell contains four MANG molecules, and the crystal density is $1.63 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Thermal behaviors of MANG were studied by differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry-derivative thermogravimetry (TG-DTG). MANG presents only one intense exothermic decomposition process. At a heating rate of $5 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, the decomposition peak temperature and exothermic quantity of MANG are $170.9 \text{ }^\circ\text{C}$ and $1440 \text{ J} \cdot \text{g}^{-1}$, respectively. The standard molar enthalpy of combustion and the standard molar enthalpy of formation of MANG obtained by calculation are $-1526.09 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ and $33.81 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, respectively. The detonation velocity $7.1 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ and detonation pressure 20.9 GPa of MANG predicted by Kamlet-Jacobs (K-J) equation are less than those of ANQ, but higher than those of TNT. The impact sensitivity ($>7.9 \text{ J}$) of MANG is lower than that of ANQ (3 J) and RDX (7.4 J).

Key words: energetic materials; amino-nitroguanidine (ANQ); methyleneaminonitroguanidine (MANG); synthesis; crystal structure

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018184