

文章编号:1006-9941(2020)04-0330-06

新型内盐 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍的合成与性能

赖媛^{1,2},潘传鑫³,周婷婷¹,段晓惠¹,伍波¹

(1. 西南科技大学环境友好能源材料国家重点实验室,四川 绵阳 621010; 2. 西南科技大学材料科学与工程学院,四川 绵阳 621010; 3. 西南科技大学生命科学与工程学院,四川 绵阳 621010)

摘要: 以2,2-二硝基丙二醇为原料,经降解反应和取代两步反应合成了内盐型化合物 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍,两步总反应产率为65%,采用X-射线单晶衍射分析、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振谱(¹H NMR、¹³C NMR)和元素分析等方法进行了结构表征;通过差热示量热仪-热失重(DSC-TG)联用技术测定了其分解温度,利用等键方程和K-J方程预测了其能量参数。结果表明,内盐 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍的晶体为单斜晶系,空间群为 *P*2₁/*n*,晶胞参数为 *a*=8.8613(10) Å, *b*=6.4568(6) Å, *c*=13.4134(16) Å, $\alpha=90^\circ$, $\beta=95.093(4)^\circ$, $\gamma=90^\circ$, *V*=764.43(14) nm³, *Z*=4, *D*_c=1.670 g·cm⁻³, *F*(000)=400。其热分解温度为183.8 °C,理论爆速为8333 m·s⁻¹,理论爆压为29.4 GPa;实测的撞击感和摩擦感度较低,撞击感度为20 J,摩擦感度为120 N。

关键词: 含能化合物; *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐; 晶体结构; 热分解; 机械感度

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2019115

1 引言

兼具高能量和低感度属性的含能化合物是新型含能材料领域孜孜不倦的追求^[1-4]。传统含能化合物能量水平的提升会伴随其感度增加、安全性降低。为解决含能分子能量和安全性匹配问题,研究热点逐步转向具有共轭结构的富氮乃至全氮骨架含能化合物^[5-8],这归因于:(1)共轭富氮骨架具有芳香性,可以保证其含能衍生物稳定性;(2)其结构中存在大量的N—N和C—N键,具有高的正生成焓和能量密度;(3)富氮骨架中含有大量的N、O原子,可以提供氢键作用位点,有利于分子结构中形成氢键等分子间、分子内相互作用,能有效改善含能分子的感度、提升热稳定性。从安全性需求的角度出发,增加含能分子间的相互作用力,如氢键作用、 π - π 作用、范德华力以及静电吸引力

等,可以提升含能化合物的稳定性、降低感度,保证化合物的安全性。

基于富氮骨架如胍类、唑类、噁类等的含能衍生物在近十年来发展迅速,在骨架上通过官能团化策略接入硝基、硝胺基、配位氧以及叠氮基等能量基团,可以构建出性能各异、具有应用潜力的含能化合物^[5,9-17]。其中,离子型含能化合物因其在平衡能量和感度方面的独特优势受到格外重视,虽然离子型含能化合物结构中存在的大量氢键作用和强静电吸引作用力有益于降低感度,但是它们存在易吸湿等问题。倘若能使共价键型含能分子结构中兼具氢键作用与静电吸引力作用,对改善含能化合物的安全性大有裨益。这类具有静电吸引力作用的共价键型含能分子又称为内盐型含能分子,其结构中独特的电荷分布可大大增强分子间相互作用。胍类片段是一种具有巨大研究潜力和应用价值的富氮类骨架,在生物学、合成化学、药物化学、分析化学、含能材料等领域有着许多前沿性的研究^[5,18-19]。特别在含能材料领域,胍类骨架化合物常被作为一种常见的阳离子组份,与众多阴离子组合构建处多个高性能富氮类含能离子盐。

本研究以氨基胍片段作为富氮骨架,通过共价键

收稿日期: 2019-04-26; 修回日期: 2019-08-06

网络出版日期: 2019-09-11

基金项目: 国家自然科学基金资助(11572270)

作者简介: 赖媛(1998-),女,本科生,主要从事富氮化合物的合成研究。e-mail: 13628087908@163.com

通信联系人: 伍波(1988-),男,讲师,主要从事新型富氮含能材料研究。e-mail: wubo@swust.edu.cn

引用本文: 赖媛,潘传鑫,周婷婷,等. 新型内盐 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍的合成与性能[J]. 含能材料, 2020, 28(4): 330-335.LAI Yuan, PAN Chuan-xin, ZHOU Ting-ting, et al. Synthesis and Properties of New Zwitterionic *N*-(2,2-Dinitroethyl)-aminoguanidine[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(4): 330-335.

连接方式,引入偕二硝基致爆基团,构建新型内盐型含能化合物。采用X-射线单晶衍射分析、傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振谱(^1H NMR、 ^{13}C NMR)、元素分析、差热示差量热仪-热失重(DSC-TG)联用等手段进行了结构表征和理化性质测试,并利用K-J方程预测了其爆轰性能。

2 实验部分

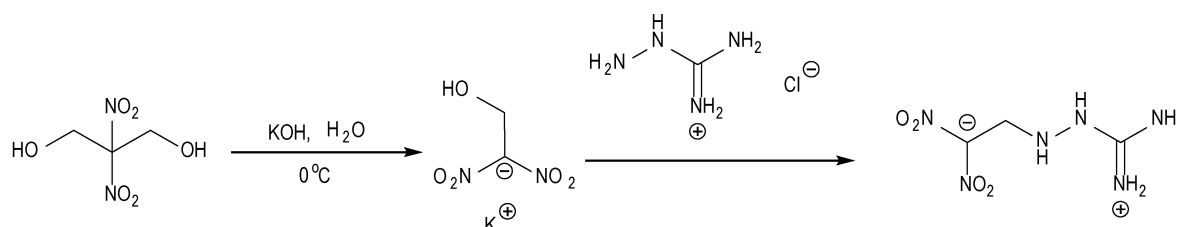
2.1 试剂与仪器

试剂:2,2-二硝基-1,3-丙二醇,实验室自制(纯度为99%);氨基胍盐酸盐,萨恩化学技术(上海)有限公司;氢氧化钾,二氯甲烷,甲醇,均为分析纯,成都科龙化工试剂厂生产。

仪器:低温恒温磁力搅拌浴,郑州长城科工有限公司;分析天平,精度 ± 0.0001 g,梅特勒-托利多仪器有限公司;真空干燥箱,DZF-20型,北京中兴伟业仪器有限公司;红外光谱仪,Tensor 27型,德国Bruker公司;超导核磁共振波谱仪,AVANCE 600型,瑞士Bruker公司;同步热分析仪,Netzsch STA449F5型,德国耐驰仪器公司;元素分析仪,Vario EL cube型;BFH PEx型轻落锤撞击感度测试仪,FSKM 10L型轻摩擦感度测试仪,联邦材料检验局(BAM)。

2.2 合成路线

以自制2,2-二硝基-1,3-丙二醇为原料^[20-21],经氢氧化钾反应^[20]和取代两步反应得到含有偕二硝基的内盐化合物 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍,合成路线见Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

2.3 合成过程

2.3.1 2,2-二硝基乙醇钾盐的合成

2,2-二硝基乙醇钾盐参考文献[20-21]制备:将1.66 g 2,2-二硝基-1,3-丙二醇(10.00 mmol)溶于5 mL水中,在冰盐浴中冷至5℃以下并搅拌。随后向其中缓慢滴加1.6 mL 35%的氢氧化钾水溶液。滴加完毕继续搅拌20 min,经过滤、5 mL 50%甲醇溶液洗涤、5 mL 甲醇洗涤得到黄色固体产物。产物在室温晾干后得到1.59 g黄色粉末状固体,收率为71%(以2,2-二硝基-1,3-丙二醇计)。

2.3.2 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的合成

室温下,将2,2-二硝基乙醇钾盐(0.576 g, 4 mmol)溶解于30 mL水中,随后加入氨基胍盐酸盐(0.44 g, 4 mmol)。在室温下搅拌24 h,经过滤、水洗得到黄色固体。产物在真空干燥后得到,黄色粉末固体,收率为92%。DSC($5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$):183.8℃(dec.); IR(KBr, ν/cm^{-1}):3450, 3402, 3335, 3310, 3271, 3044, 2987, 1664, 1560, 1471, 1383, 1355, 1315, 1247, 1208, 1138, 904, 870, 835; ^1H NMR (600 MHz, DMSO- d_6 , 25℃) δ : 8.64(s, 1H, —NH—), 7.27(s,

2H, —NH₂), 6.75 (s, 2H, —NH₂), 5.25 (t, 1H, —NH—), 4.20 (d, 2H, —CH₂—); ^{13}C NMR (150 MHz, DMSO- d_6 , 25℃) δ : 158.6 (—CN₂H₄), 131.9 (—CH(NO₂)₂), 49.5 (—CH₂—); Anal. calcd for C₃H₉N₆O₄: C 18.66, H 4.70, N 43.51; found: C 18.54, H 4.63, N 43.63。

2.4 单晶培养及结构测定

将合成出的 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐溶于沸水中,趁热过滤,滤液于25℃静置12 h,溶剂降温后可得到透明的黄色晶体。

选取尺寸0.13 mm×0.11 mm×0.07 mm单晶进行X射线衍射实验;用 $\mu(\text{Mo K}\alpha)$ 射线($\lambda=0.071073$ nm),石墨单色器,在173 K时,以 ω 方式扫描,扫描范围: $3.05^\circ\leq\theta\leq 25.35^\circ$, $-10\leq h\leq 10$, $-7\leq k\leq 6$, $-15\leq l\leq 16$,共收集衍射点3861个,其中独立衍射点3433个($R_{\text{int}}=0.0750$),选取 $I>2\sigma(I)$ 的2217个点用于结构的测定和修正。晶体结构由程序SHELXS97和SHELXL97直接法解出,经多轮Fourier合成获得全部非氢原子。全部非氢原子的坐标及各向异性热参数经全矩阵最小二乘法修正及收敛。

2.5 性能测试

利用 DSC-TG 同步热分析仪实测了 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的热稳定性,升温速率为 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 、温度区间为 $50\sim 450\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。按照 BAM 测试规定,在相应测试条件:药量 $(30\pm 1)\text{ mg}$,落锤质量 2 kg ,环境温度 $10\sim 35\text{ }^{\circ}\text{C}$,相对湿度不大于 80% ,研究了其撞击感度和摩擦感度。

3 结果与讨论

3.1 晶体结构分析

N-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐晶体的分子结构和分子在晶胞中的堆积分别示于图 1a 和图 1b, X-射线衍射结构解析结果如图 2 所示,其中 Hirshfeld surface 分析(图 2a)、不同类型相互作用权重(图 2b)和二维指纹图(图 2c)。晶体分析结果表明,该晶体为单斜

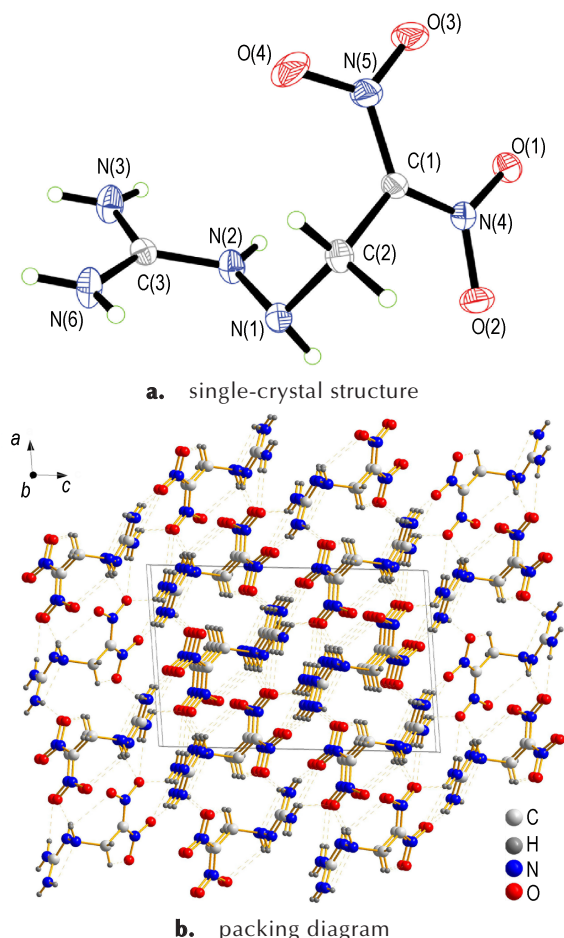


图 1 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的单晶分子结构图和晶胞堆积图

Fig.1 Single-crystal structure and packing diagram of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

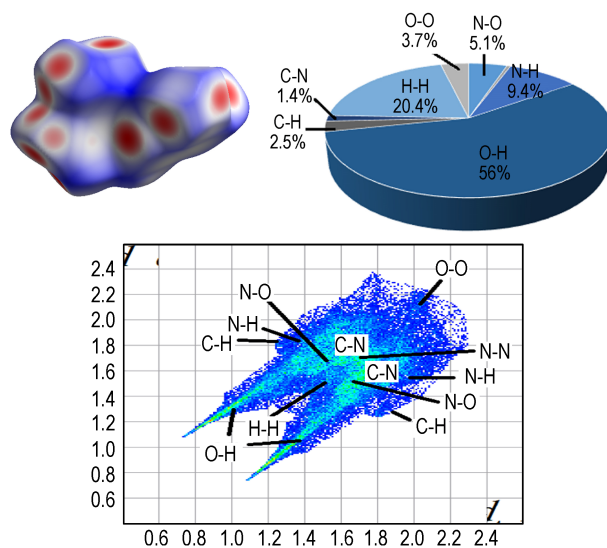


图 2 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的 Hirshfeld 面计算分析
Fig.2 Hirshfeld surfaces calculation of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

晶系,空间群为 $P2_1/n$ 。晶胞参数: $a=8.8613(10)\text{ }^{\circ}\text{A}$, $b=6.4568(6)\text{ }^{\circ}\text{A}$, $c=13.4134(16)\text{ }^{\circ}\text{A}$, $\alpha=90^{\circ}$, $\beta=95.093(4)^{\circ}$, $\gamma=90^{\circ}$, $V=764.43(14)\text{ nm}^3$, $Z=4$, $D_c=1.670\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=400$ 。该晶体结构由 Patterson 直接法解出,原子位置均由差值 Fourier 合成法得到。对于 $I>2\sigma(I)$ 数据的最终偏差因子 $R_1=0.0493$, $wR_2=0.0841$ 。该内盐分子中存在大量的 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$, $\text{N}-\text{H}\cdots\text{N}$ 氢键作用以及非典型的 $\text{C}(2)-\text{H}(2\text{B})\cdots\text{O}(4)$ 氢键作用(表 3),呈现出三维网状结构。其中不同分子的质子化胍片段与偕二硝基甲基间的 $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$ 氢键作用占的比重最大,高达 56% 。偕二硝基致爆基团全部参与氢键网络,有利于改善化合物的机械感度。部分键长、二面角及氢键作用列于表 1~表 3。从表 1 可以看出, $\text{C}(3)-\text{N}(2)$ 、 $\text{C}(3)-\text{N}(3)$ 、

表 1 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的部分键长

Table 1 Selected bond lengths of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

bond	length/ A	bond	length/ A
$\text{C}(1)-\text{N}(4)$	1.368(3)	$\text{C}(1)-\text{N}(5)$	1.394(3)
$\text{C}(1)-\text{C}(2)$	1.491(4)	$\text{C}(2)-\text{N}(1)$	1.476(4)
$\text{C}(3)-\text{N}(3)$	1.321(4)	$\text{C}(3)-\text{N}(6)$	1.322(3)
$\text{C}(3)-\text{N}(2)$	1.329(3)	$\text{N}(1)-\text{N}(2)$	1.403(3)
$\text{N}(4)-\text{O}(1)$	1.255(3)	$\text{N}(4)-\text{O}(2)$	1.265(3)
$\text{N}(5)-\text{O}(3)$	1.248(3)	$\text{N}(5)-\text{O}(4)$	1.251(3)

C(3)—N(6)的键长分别为 1.329(3) Å, 1.321(4) Å 和 1.322(3) Å, 介于正常 C—N 双键(键长为 1.27 Å) 和 C—N 单键(键长为 1.47 Å)之间, 表明质子化胍片段为离域共轭结构。从表 2 可以看出, 二面角 N(3)—C(3)—N(2)—N(1) 和 N(6)—C(3)—N(2)—N(1) 分别为 176.5(3)° 和 -3.7(4)°, 意味着质子化胍片段几乎为平面构型。而偕二硝基甲基片段中的 C(1)—N(4) 和 C(1)—N(5) 的键长分别为 1.368(3) Å 和 1.394(3) Å, 要比正常 C—N 单键(1.47 Å)短, 也呈现出一定的电子离域现象。二面角 C(2)—C(1)—N(4)—O(1), C(2)—C(1)—N(4)—O(2), C(2)—C(1)—N(5)—O(3) 和 C(2)—C(1)—N(5)—O(4) 分别为 -179.6(2)°, 0.7(4)°, 175.9(2)° 和 -3.1(4)°, 也证明了偕二硝基甲基具有一定的平面性。

表 3 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的氢键

Table 3 Hydrogen bonds of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

Type	D—H...A	<i>d</i> (D—H)/Å	<i>d</i> (H...A)/Å	<i>d</i> (D...A)/Å	angle (DHA)/(°)
Intra	N(1)—H(1)...O(2)	0.86(3)	2.57(3)	2.994(3)	111(2)
Inter	N(1)—H(1)...O(1) ⁱ	0.86(3)	2.42(3)	3.231(3)	157(2)'
Inter	N(2)—H(2)...O(2) ⁱⁱ	0.86(2)	2.00(2)	2.846(3)	170(3)
Inter	N(3)—H(3A)...O(1) ⁱⁱⁱ	0.85(2)	2.123(19)	2.958(3)	166(2)
Inter	N(3)—H(3B)...O(1) ⁱⁱⁱ	0.85(3)	2.19(3)	2.855(3)	135(2)
Inter	N(3)—H(3B)...O(3) ⁱⁱⁱ	0.85(3)	2.22(3)	2.965(3)	146(2)'
Inter	N(6)—H(6A)...O(3) ⁱⁱⁱ	0.84(3)	2.18(3)	2.957(3)	154(2)
Intra	N(6)—H(6B)...N(1)	0.85(2)	2.37(3)	2.711(4)	104(2)
Inter	N(6)—H(6B)...O(4) ^{iv}	0.85(2)	2.09(2)	2.906(4)	159(2)'
Intra	C(2)—H(2B)...O(4)	0.99	2.28	2.699(4)	104

Note: i: 1/2-x, -1/2+y, 1/2-z; ii: 1/2-x, 1/2+y, 1/2-z; iii: 1/2+x, 5/2-y, 1/2+z; iv: 3/2-x, -1/2+y, 1/2-z

3.2 热分解性能、感度测定及爆轰性能计算

采用 DSC-TG 联用测试, 开展了 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的热行为研究(升温速率 5 °C·min⁻¹), 实验结果如图 3 所示。图 3 显示, *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍在热分解过程中没有经历吸热熔化的相变过程, 而是固相直接分解, 且只有一个放热分解峰 183.8 °C。此放热峰峰型尖锐, 温度跨度小, 表明样品分解速度快, 放热量大, 失重率达到 84.63%。按照 BAM 测试规定: 药量 (30±1) mg, 落锤质量 2 kg, 环境温度 10~35 °C, 相对湿度不大于 80%, 实测了 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的撞击感度和摩擦感度。其撞击感度为 20 J, 优于 2,4,6-三硝基甲苯

表 2 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的部分二面角

Table 2 Selected dihedral angles of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

bond	angle/(°)
C(2)—N(1)—N(2)—C(3)	-104.4(3)
N(4)—C(1)—N(5)—O(4)	170.7(3)
N(5)—C(1)—N(4)—O(1)	6.5(4)
N(4)—C(1)—C(2)—N(1)	-70.1(3)
C(2)—C(1)—N(5)—O(3)	175.9(2)
N(5)—C(1)—N(4)—O(2)	-173.2(2)
C(2)—C(1)—N(5)—O(4)	-3.1(4)
C(2)—C(1)—N(4)—O(1)	-179.6(2)
N(3)—C(3)—N(2)—N(1)	176.5(3)
C(2)—C(1)—N(4)—O(2)	0.7(4)
N(5)—C(1)—C(2)—N(1)	103.7(3)
N(6)—C(3)—N(2)—N(1)	-3.7(4)
N(4)—C(1)—N(5)—O(3)	-10.3(4)
C(1)—C(2)—N(1)—N(2)	-46.8(3)

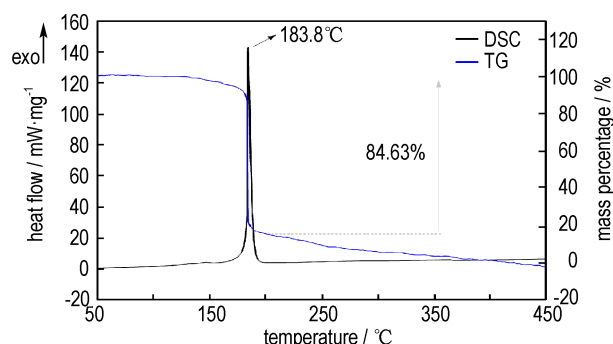
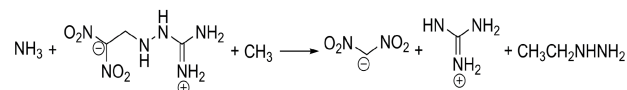


图 3 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的 DSC 和 TG 曲线
Fig. 3 DSC and TG curve of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

(TNT)和黑索金(RDX);其摩擦感度为120 N,与RDX相当。为了研究其爆轰性能,利用 Gaussian09 程序,以密度泛函理论的 B3LYP 方法在 6-311+G** 基组水平上对 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的结构进行了全优化,经振动分析发现无虚频,表明优化结构为势能面上的极小点。利用等键方程(Scheme 2 所示),计算了所合成的内盐 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍的生成焓,为 205.59 kJ·mol⁻¹。基于其生成焓和单晶密

度,利用 K-J 方程计算出 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的爆轰参数。该化合物的爆速达到 8333 m·s⁻¹,爆压达到 29.4 GPa,远高于 TNT。以上测试和计算结果见表 4。



Scheme 2 Isodemic reaction for computing the HOF of *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

表 4 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍内盐的理化性质和爆轰参数

Table 4 Physiochemical properties and detonation parameters of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine

Entry	$T_d^{1)}/^{\circ}\text{C}$	density/ $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H_m^{2)}/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	IS ^{3)/J}	FS ^{4)/N}	$Q^5)/\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$	$D^6)/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$	$p^7)/\text{GPa}$
	183.8	1.67	205.59	20	120	6073	8333	29.4
TNT ^[22]	290	1.65	-31.7	15	353	4326	6881	19.5
RDX ^[22]	210	1.82	86.3	7.4	120	6020	8750	34.0

Note: 1) thermal decomposition temperature (DSC, 5 °C·min⁻¹, peak); 2) enthalpy of formation (calculated value); 3) impact sensitivity; 4) friction sensitivity; 5) detonation heats; 6) calculated detonation velocity; 7) calculated detonation pressure.

4 结论

以 2,2-二硝基-1,3-丙二醇为原料,合成了新型内盐型含能化合物 *N*-(2,2-二硝基乙基)氨基胍,两步反应总收率为 65%;培养了该化合物的单晶,其晶体属于单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,晶体密度 1.67 g·cm⁻³,得到结论如下:

(1) 采用 DSC-TG 联用分析研究了该化合物的热稳定性,放热峰温为 183.8 °C,能够满足含能材料的实际使用需求;

(2) 基于计算生成焓和单晶密度,利用 K-J 方程预测了该化合物的爆轰性能,理论爆速为 8333 m·s⁻¹、爆压为 29.4 GPa,远高于 TNT;

(3) 按照 BAM 测试规定,实测其撞击感度为 20 J,摩擦感度为 120 N,感度性能优于 TNT 和 RDX。

参考文献:

- [1] Zhang W, Zhang J, Deng M, et al. A promising high-energy-density material [J]. *Nature commu.* 2017, 8(1): 181-187.
- [2] Wang Y, Liu Y, Song S, et al. Accelerating the discovery of insensitive high energy-density materials by a materials genome approach [J]. *Nature commu.* 2018, 9(1): 2444-2454.
- [3] Yang C, Zhang C, Zheng Z, et al. Synthesis and Characterization of cyclo-Pentazolate Salts of NH₄⁺, NH₃OH⁺, N₂H₅⁺, C(NH₂)₃⁺, and N(CH₃)₄⁺ [J]. *J Am Chem. Soc.* 2018, 140(48): 16488-16494.

- [4] Hu, L, Yin, P, Zhao G, et al. Conjugated Energetic Salts Based on Fused Rings: Insensitive and Highly Dense Materials [J]. *J Am Chem Soc.* 2018, 140(44): 150001-150007.
- [5] Gao H, Shreeve J. M. Azole-Based Energetic Salts [J]. *Chem Rev.* 2011, 111(11): 7377-7436.
- [6] Yin P, Zhang Q, Shreeve J, Dancing with Energetic Nitrogen Atoms: Versatile N-Functionalization Strategies for N-Heterocyclic Frameworks in High Energy Density Materials [J]. *Acc Chem Res.* 2016, 49(1): 4-16.
- [7] 田均均, 张庆华, 李金山, 含能分子合成最新进展[J]. 含能材料, 2016, 24(1): 1-9.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qin-hua, LI Jin-shan. Progress in synthesis of energetic molecules [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1): 1-9.
- [8] Wang P, Xu Y, Lin Q, et al. Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazolate anion *cyclo-N₅⁻* and its derivatives [J]. *Chem Soc Rev.* 2018, 47(20): 7522-7538.
- [9] Fischer N, Fischer D, Klapötke T, et al. Pushing the Limits of Energetic Materials—the Synthesis and Characterization of Dihydroxyl- ammonium 5,5'-Bistetrazole-1,1'-diolate [J]. *J Mater Chem.* 2012, 22(38): 20418-20422.
- [10] Chavez D E, Bottaro J C, Petrie M, et al. Synthesis and thermal behavior of a fused, tricyclic 1,2,3,4-tetrazine ring system [J]. *Angew Chem Int Ed.* 2015, 127, 54(44): 12973-12975.
- [11] Tang Y, Zhang J, Mitchell L, et al. Taming of 3,4-Di(nitramino) furazan [J]. *J Am Chem Soc.* 2015, 137(51): 15984-15987.
- [12] Tang Y, Gao H, Mitchell L, et al. Enhancing Energetic Properties and Sensitivity by Incorporating Amino and Nitramino Groups into a 1,2,4-Oxadiazole Building Block [J]. *Angew Chem Int Ed.* 2016, 55(3): 1147-1150.

- [13] He C, Tang Y, Mitchell L, et al. *N*-oxides Light Up Energetic Performances; Synthesis and Characterization of Dinitraminobisfuroxans and Their Salts [J]. *J Mater Chem A*, 2016, 4(23): 8969–8973.
- [14] Xu Z, Cheng G, Yang H, et al. A Facile and Versatile Synthesis of Energetic Furazan-Functionalized 5-Nitroimino-1,2,4-Triazoles [J]. *Angew Chem Int Ed*. 2017, 56(21): 5877–5881.
- [15] Xu Y, Wang Q, Shen C, et al. A series of energetic metal pentazolate hydrates [J]. *Nature*, 2017, 549(7670): 78–81.
- [16] 罗义芬, 毕福强, 翟连杰, 等. 1-羟基-1,2,3-三唑并[4,5-*e*]-5,7-二氧化-1,2,3,4-四嗪合成、晶体结构及性能[J]. 含能材料, 2018, 26(11): 919–924.
LUO Yi-fen, BI Fu-qiang, ZHAI Lian-jie, et al. Synthesis, crystal structure and performance of 1-hydroxy-1*H*-[1,2,3]triazolo[4,5-*e*][1,2,3,4]tetrazine 5,7-dioxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(11): 919–924.
- [17] 雷建磊, 宁弘历, 胡刚, 等. 双阳离子型咪唑含能盐的合成及性能[J]. 含能材料, 2018, 26(9): 753–759.
LEI Jian-lei, NING Hong-li, HU Gang, et al. Synthesis and properties of bis-cationic imidazolium energetic salts [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2018, 26(9): 753–759.
- [18] Andreani A, Burnelli S, Granaiola M, et al. Synthesis and Antitumor Activity of Guanylhydrazones from 6-(2,4-Dichloro-5-nitrophenyl)imidazo[2,1-*b*]thiazoles and 6-Pyridylimidazo[2,1-*b*]thiazoles [J]. *J Med Chem*, 2006, 49(26): 7897–7901.
- [19] Andreani A, Burnelli S, Granaiola M, et al. New Antitumor Imidazo[2,1-*b*]thiazole Guanylhydrazones and Analogues, [J]. *J Med Chem*, 2008, 51(4): 809–816.
- [20] Song J, Zhao Z, Dong D, et al. Super-high-energy materials based on bis(2,2-dinitroethyl)nitramine [J]. *J Mater. Chem.*, 2012, 22(7): 3201–3209.
- [21] 李祥志, 周诚, 李辉, 等. 2,2-二硝基乙醇钾和2,2-二硝基-1,3-丙二醇新法合成与表征[J], 化学试剂, 2014, 36(9): 851–853.
LI Xiang-zhi, ZHOU Cheng, LI Hui, et al. New synthesis and characterization of potassium 2,2-dinitroethanol and 2,2-dinitro-1,3-propanediol [J], *Chemical Reagent*, 2014, 36(9): 851–853.
- [22] Akhavan, J. *The Chemistry of Explosive* [M]. UK: The Royal Society of Chemistry, 1998.

Synthesis and Properties of New Zwitterionic *N*-(2,2-Dinitroethyl)-aminoguanidine

LAI Yuan^{1,2}, PAN Chuan-xin³, ZHOU Ting-ting¹, DUAN Xiao-hui¹, WU Bo¹

(1. State Key Laboratory of Environment-friendly Energy Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 3. School of Life Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China)

Abstract: A new zwitterionic energetic compound *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine can be obtained through two-step reactions (degradation reaction and substitution reaction) using 2,2-dinitro-1,3-propanediol as raw material in a total yield of 65%. Its structure was characterized by single-crystal X-ray diffraction, FT-IR, NMR (¹H NMR and ¹³C NMR) and elemental analyses. Its thermal decomposition temperature was confirmed by differential scanning calorimetry and thermogravimetry (DSC-TG), and energetic parameters were calculated using the method of isodesmic reactions and K-J formula. The results show that the crystal of zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine belongs to monoclinic system and *P*2₁/*n* space group with cell parameters of *a*=8.8613 (10) Å, *b*=6.4568 (6) Å, *c*=13.4134 (16) Å, $\alpha = 90^\circ$, $\beta = 95.093 (4)^\circ$, $\gamma = 90^\circ$, *V*=764.43 (14) nm³, *Z*=4, *D_c*=1.670 g·cm⁻³, *F*(000)=400. The decomposition temperature locates at 183.8 °C, and calculated detonation velocities and pressures are 8333 m·s⁻¹, 29.4 GPa, respectively. The measured impact and friction sensitivities are low (IS=20 J, FS=120 N).

Key words: energetic compound; zwitterionic *N*-(2,2-dinitroethyl)-aminoguanidine; crystal structure; thermal decomposition; mechanical sensitivity

CLC number: TJ55;O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019115

(责编:高毅)