

文章编号: 1006-9941(2020)12-1140-07

全氘代 NQ 和 FOX-7 的合成

张理¹, 白亮飞², 李昊², 黄嘉伟¹, 谌红阳¹, 夏元华², 杨海君¹

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川 绵阳 621010; 2. 中国工程物理研究院核物理与化学研究所中子物理学重点实验室, 四川 绵阳 621999)

摘要: 以非氘代硝基胍(NQ)和1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)为原料,采用氢氘(H/D)交换法,合成得到全氘代硝基胍(NQ- d_4)和全氘代1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7- d_4)。采用傅里叶变换红外光谱(FT-IR)、核磁共振氢谱(¹H NMR)、核磁共振碳谱(¹³C NMR)、高效液相色谱(HPLC)、热重-微分热重(TG-DTG)、差示扫描量热(DSC)和中子衍射等对目标产物进行了分析表征。DSC/TG数据表明,NQ- d_4 和FOX-7- d_4 的分解温度较非氘代NQ和FOX-7分别高出2.5 °C和2.6 °C。采用中子衍射法,测得所合成NQ- d_4 的氘代率为95.27%,FOX-7- d_4 的氘代率为98.87%。采用面积归一法,HPLC测定所合成NQ- d_4 的纯度为99.51%,FOX-7- d_4 的纯度为99.28%。

关键词: 氘代; 氢氘交换; 含能材料; 硝基胍(NQ); 1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7); 热分解温度

中图分类号: TJ55; TQ562; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2020126

1 引言

硝基胍(NQ)和1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯(FOX-7)是重要的军事战略物资,具有安定性良好、感度低、能量密度高等特点^[1],可用作推进剂、发射药和炸药的组分,广泛应用于火炸药领域^[2]。近年来,化学家对非氘代NQ和FOX-7的合成方法、分子动力学计算、晶体结构、热化学性能等展开了大量研究^[3-6],亦对全氘代NQ- d_4 和FOX-7- d_4 进行了量子计算、色散力以及高压稳定性等研究^[7-10]。目前,NQ- d_4 和FOX-7- d_4 的合成研究较少。2013年,Juliano等^[10]通过氘水重结晶的方法来合成NQ- d_4 ;2015年,Tao等^[8]先将FOX-7溶解于5% NaOD/D₂O溶液中,进一步加入氘代硫酸来合成FOX-7- d_4 。这两种方法均需大量的氘代试剂,成本较高。

中子技术能够以非破坏的方式测试含能材料微观结构、内部应力等重要信息,已成为含能材料研究不可或缺的工具^[11-13]。在中子衍射等测试过程中,由于氢原子的非相干散射信号太强,会严重影响中子衍射测试的信噪比,而氘和氚原子的相干散射信号显著,因此测试时需事先将待测含能化合物进行氘代^[14-16]。氘置换氢原子后,不仅有利于含能材料的相关中子技术研究,也可基于同位素效应或同位素标记对其热力学、动力学、反应机理、老化和降解等进行研究^[17-20]。1954年,Hvidt等^[21]首次发现氢氘(H/D)交换现象,即蛋白质中的氢原子会被氘水中的氘原子所替代。后续研究发现含有活泼氢质子的化合物均可与氘水等氘代溶剂发生氢氘交换^[22-24],从而用于氘代化合物的合成。

为了制备适用于中子技术研究的NQ- d_4 和FOX-7- d_4 材料,本研究以非氘代NQ和FOX-7为原料,采用干燥的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)作为助溶剂,氘水为氘源,通过低成本、简便的H/D交换法,合成得到NQ- d_4 和FOX-7- d_4 ,并对其热性能进行测试。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

三乙胺(TEA),N,N-二甲基甲酰胺(DMF)和丙

收稿日期: 2020-05-25; 修回日期: 2020-07-17

网络出版日期: 2020-10-16

基金项目: 中国工程物理研究院化工材料研究所资助(19zh0155)

作者简介: 张理(1995-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail: 1340332889@qq.com

通信联系人: 杨海君(1976-),男,教授,主要从事新型有机功能材料、新型含能材料的合成及性能研究。e-mail: 65818933@qq.com

引用本文: 张理,白亮飞,李昊,等. 全氘代NQ和FOX-7的合成[J]. 含能材料,2020,28(12):1140-1146.

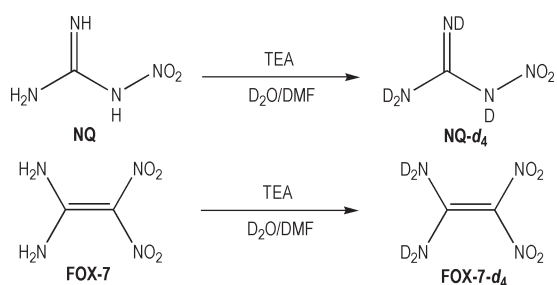
ZHANG Li, BAI Liang-fei, LI Hao, et al. Synthesis of Deuterated NQ and FOX-7[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(12):1140-1146.

酮,分析纯,成都科龙化工试剂厂。NQ 和 FOX-7,实验室合成。氘水(D:99.99%),阿拉丁试剂(上海)有限公司。

美国 Nicolet 5700 型傅里叶变换红外吸收光谱仪, KBr 压片, 扫描范围 4000~400 cm^{-1} ; Ultimate 3000DGLC 双三元、二维液相色谱仪, 美国 Thermo Fisher Scientific 公司, Zorbax SB-C18 柱, 美国 Agilent 公司; 瑞士 Bruker Avance 600 型核磁共振波谱仪; 美国 TA 公司 Q200 DSC 测试仪; 美国 TA 仪器公司 SDT Q600 同步热分析仪。中国工程物理研究院核物理与化学研究所的高分辨率中子衍射仪(HRND)。

2.2 合成路线

以非氘代 NQ 和 FOX-7 为原料, 通过 H/D 交换法来合成 NQ- d_4 和 FOX-7- d_4 (Scheme 1)。



Scheme 1 Synthesis of NQ- d_4 and FOX-7- d_4 from NQ and FOX-7

2.3 实验部分

2.3.1 全氘代硝基胍(NQ- d_4)的合成

将NQ(5.0 g, 48.04 mmol)、 D_2O (9.6 g, 480.4 mmol, H/D=1:5)以及1滴三乙胺置于50 mL干燥的单口圆底烧瓶中,加入干燥的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)直至硝基胍刚好溶解,装上冷凝装置,连接干燥塔。缓慢加热至95 $^{\circ}\text{C}$,搅拌反应12 h。冷却至50 $^{\circ}\text{C}$,减压蒸出10 mL左右液体,以除去体系中的氘水。补加 D_2O (9.6 g)和1滴三乙胺,按照前面的方法继续H/D交换反应。重复三次H/D交换后,减压蒸馏除去大部分溶剂,冷却,过滤收集固体,用少量干燥丙酮洗涤,真空干燥,得白色针状产品5.1 g,收率98.2%。

熔点: 243.7 $^{\circ}\text{C}$ (DSC, 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$); FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3450, 2594, 2557, 2426, 2381, 1620, 1473, 1415, 1277, 1128, 1049, 781; ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150MHz) δ : 161.1。

2.3.2 全氘代 1, 1-二氨基-2, 2-二硝基乙烯 (FOX-7- d_4)的合成

将FOX-7(5.0 g, 33.8 mmol)、 D_2O (6.8 g, 337.7 mmol,

H/D=1:5)和1滴三乙胺置于50 mL干燥的单口圆底烧瓶中,缓慢加入干燥的N,N-二甲基甲酰胺(DMF)直至FOX-7刚好溶解,装上冷凝装置,连接干燥塔。缓慢加热至100 $^{\circ}\text{C}$,连续搅拌反应12 h。冷却至50 $^{\circ}\text{C}$ 后,减压蒸出10 mL左右液体,以除去体系中的氘水。补加 D_2O (6.8 g)和1滴三乙胺,按前述方法继续H/D交换。重复三次H/D交换后,减压蒸馏出大部分溶剂,过滤收集固体,用少量干燥丙酮洗涤,真空干燥,得黄色固体5.0 g,收率97.4%。

熔点: 229.1 $^{\circ}\text{C}$ (dec.) (DSC, 10 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$); FT-IR (KBr) ν/cm^{-1} : 3425, 2567, 2409, 2370, 2341, 1581, 1495, 1412, 1263, 1089, 820, 750; ^{13}C -NMR (DMSO- d_6 , 150MHz) δ : 128.2, 158.2。

3 结果与讨论

3.1 NQ- d_4 和FOX-7- d_4 的合成

NQ 和 FOX-7 分子内的H原子皆为活泼氢,有一定酸性,可在碱催化下通过H/D交换法进行氘代。首先,将纯氘水作为溶剂和氘代试剂,以氢氧化钠为催化剂,对NQ 和 FOX-7 进行了氘代研究。实验发现两个化合物在氘水中的溶解度差,难以完全溶解,氘水消耗量大,氘代效率低,难以达到要求。

DMF是NQ 和 FOX-7 的良溶剂,且性质稳定。以干燥DMF为助溶剂,三乙胺(TEA)为催化剂,氘水为氘源,对NQ 和 FOX-7 进行了氘代研究。在 $\text{D}_2\text{O}/\text{TEA}/\text{DMF}$ 氘代体系中,批次H/D交换反应之间只需要减压蒸出氘水,然后补加适量氘水和催化量三乙胺即可,操作简单,氘水用量大大减少。

对五种不同氘代次数的NQ- d_4 和 FOX-7- d_4 进行了红外测试,探究了氘代次数对氘代率的影响(如图1a、图1b所示)。由图1可知,随着氘代次数的增加,N—D键的红外吸收强度逐渐增强,氘代率也逐渐提高。当氘代次数达到三次后,N—D键的红外吸收强度趋于平稳,并不再提高,表明H/D交换已达到平衡。因此,本实验选择H/D交换3次的方法即可制备全氘代NQ 和 FOX-7。

3.2 NQ- d_4 和FOX-7- d_4 的表征

3.2.1 红外(FT-IR)光谱

采用KBr压片,得到NQ- d_4 和 FOX-7- d_4 的红外谱图(如图1a、图1b所示),2974, 2925, 2852 cm^{-1} 处分别为样品中残留DMF的甲基C—H伸缩振动和醛基C—H伸缩振动。在图1a中,3400, 3344, 3280,

3201 cm^{-1} 处为 NQ 的氨基 N—H 伸缩振动, 1666, 1635 cm^{-1} 处为 NQ 的氨基 N—H 弯曲振动^[25]。氘代后, NQ- d_4 的氨基 N—D 伸缩振动蓝移到 2594, 2557, 2426, 2381 cm^{-1} 处, ND₂ 氨基的弯曲振动也受影响蓝移到 1620 cm^{-1} 处。在图 1b 中, 3334, 3330 cm^{-1} 为 FOX-7 的氨基 N—H 伸缩振动, 1639 cm^{-1} 为 FOX-7 的氨基 N—H 弯曲振动, 1522 cm^{-1} 为 FOX-7 的硝基不对称振动, 1240 cm^{-1} 为 FOX-7 的硝基对称振动^[26]。氘代后, FOX-7- d_4 的氨基 N—D 伸缩振动则蓝移到 2567, 2409, 2370, 2341 cm^{-1} 处, ND₂ 氨基的弯曲振动也受影响蓝移到 1581 cm^{-1} 处。在图 1 中, N—D 的伸缩振动较 N—H 的伸缩振动有所蓝移, 这是因为化学键振动波数与成键的两个原子的质量存在一定关系^[27]。

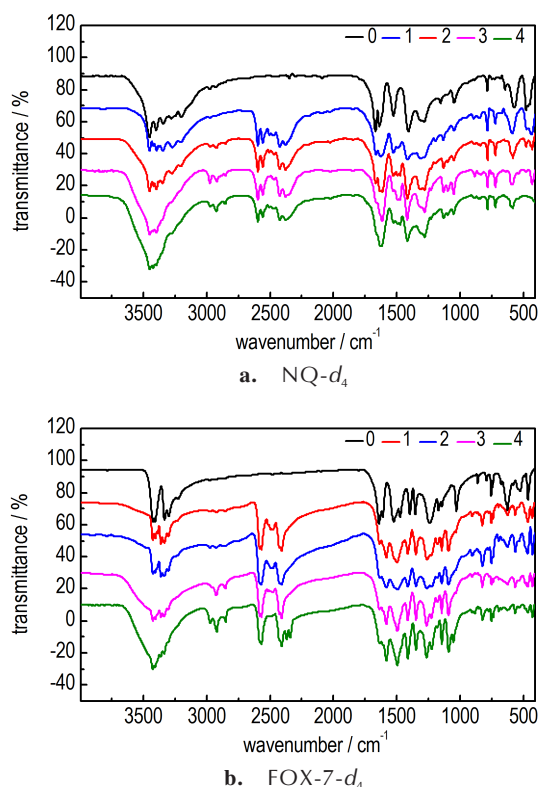


图 1 5 种氘代次数的 NQ- d_4 , FOX-7- d_4 的红外对比图(0—0 次, 1—1 次, 2—2 次, 3—3 次, 4—4 次)

Fig.1 Infrared spectra of NQ- d_4 , FOX-7- d_4 with different deuteration times (0—zero times, 1—once, 2—twice, 3—three times, 4—four times)

3.2.2 核磁共振(NMR)及氘代率测定

以 DMSO- d_6 为溶剂, 呋喃二甲酸二甲酯为内标物, 测定了 NQ- d_4 和 FOX-7- d_4 的氘代率。精确称量 NQ- d_4 (11.1 mg)/呋喃二甲酸二甲酯 (2.6 mg), 溶于 DMSO- d_6 ; FOX-7- d_4 (12.5 mg)/呋喃二甲酸二甲酯 (1.5 mg), 溶于 DMSO- d_6 , 测得 ¹H NMR 图谱(如图 2

所示)。图 2 中, 3.87, 3.86, 7.44 ppm 处为内标物呋喃二甲酸二甲酯的氢质子信号^[28], 7.55 处为 NQ- d_4 残余氢质子信号峰^[29], 8.80 处为 FOX-7 残余氢质子信号^[30]。采用核磁内标法^[31], 计算 NQ- d_4 的氘代率为 92.68%, FOX-7- d_4 的氘代率为 90.88%。

以 DMSO- d_6 为溶剂, NQ- d_4 的 ¹³C NMR 信号峰位于 161.14 ppm 处, FOX-7- d_4 的 ¹³C NMR 信号峰位于 128.23 和 158.19 ppm 处, 与非氘代 NQ 和 FOX-7 的碳信号一致^[32]。

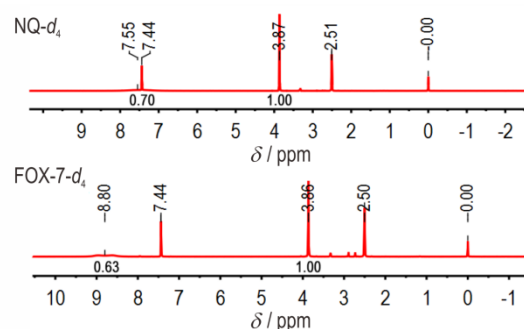


图 2 NQ- d_4 , FOX-7- d_4 的 ¹H NMR 图谱

Fig.2 ¹H NMR spectra of NQ- d_4 and FOX-7- d_4

3.2.3 中子衍射的测定

对合成的 NQ- d_4 和 FOX-7- d_4 进行了中子衍射测试, 中子波长为 0.1885 nm, 衍射谱的探测步距为 0.06°, 最小分辨率为 0.16%, 探测器阵列由 64 个 He³ 计数管组成, 最大角度范围为 3.8°~173.2°, 样品处的通量为 1.75×10⁵ n·cm⁻²·s⁻¹。Rietveld 精修^[33]是在建设的晶体结构模型与结构参数的基础上, 结合峰形函数来计算多晶衍射谱, 调整这些结构参数与峰形参数使计算的多晶衍射谱与实验衍射谱相符合, 从而获得结构参数和峰形参数的方法。利用 Rietveld 法粉末衍射分析程序 FULLPROF 对 NQ- d_4 和 FOX-7- d_4 的中子衍射图谱进行拟合(如图 3a、3b 所示), 拟合所用的晶体结构信息标准卡片号分别为 CCDC 1223553 和 CCDC 130779^[34-35]。结果表明, NQ- d_4 属于正交晶系的 α 相, FOX-7- d_4 属于单斜晶系的 α 相, 氘代前后晶相未发生变化; NQ- d_4 中原氢原子所在位置被氘原子占位率(氘代率)达 95.27%, FOX-7- d_4 中原氢原子所在位置被氘原子占位率(氘代率)达 98.87%。

中子衍射法测得 NQ- d_4 和 FOX-7- d_4 氘代率分别为 95.27%, 98.87%, 而核磁内标法测得氘代率分别为 92.68%, 90.88%。原因可能在于核磁内标法所用溶剂 DMSO- d_6 中存在少量水分, 核磁内标法测定时样品会发生逆的 H/D 交换^[36], 导致测试结果偏低。因此,

在制备、测试和存放氘代材料的过程中应严格控制水分,避免逆的H/D交换反应,导致氘代率下降。

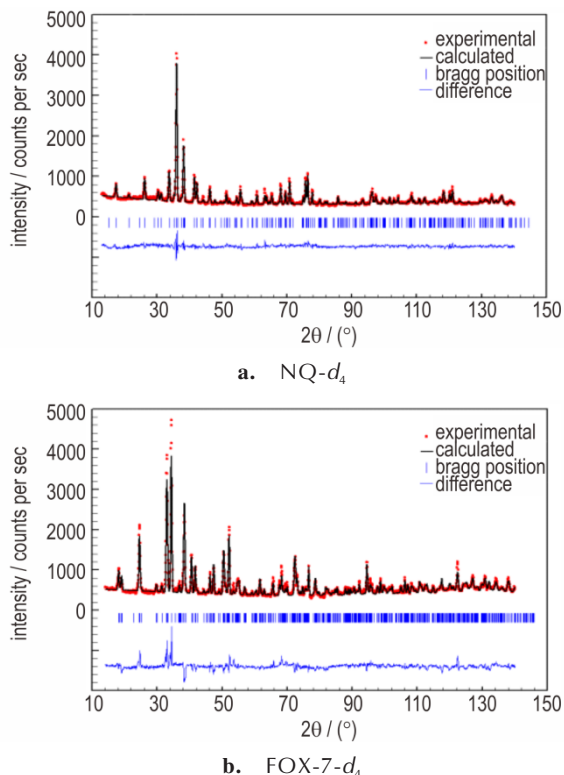


图3 NQ- d_4 , FOX-7- d_4 中子衍射谱

Fig.3 Neutron diffraction spectrum of NQ- d_4 and FOX-7- d_4

3.2.4 纯度检测

参考文献[37-38]方法,测得NQ、NQ- d_4 、FOX-7和FOX-7- d_4 的HPLC图谱(如图4所示)。NQ- d_4 的HPLC测试条件为:Zorbax-SB-C18(4.6 mm×250 mm, 5 μ L), CH₃OH:H₂O(0.1% HCOOH)=10:90, 0.8 mL·min⁻¹, 检测波长275 nm, 进样量10 μ L。FOX-7- d_4 的HPLC测试条件为:Zorbax-SB-C18(4.6 mm×250 mm, 5 μ L), CH₃OH:H₂O(0.1% HCOOH)=10:90, 0.8 mL·min⁻¹, 检测波长280 nm, 进样量10 μ L。从图4来看, NQ- d_4 和FOX-7- d_4 与非氘代的NQ和FOX-7的保留时间略有差别,可能原因在于H/D交换后化合物与固定相之间的相互作用强度略有改变。面积归一法计算得到NQ- d_4 的纯度为99.51%,而FOX-7- d_4 的纯度为99.28%。

3.2.5 热分析(DSC-TG)

在N₂气氛下,升温速率10 K·min⁻¹,对NQ、NQ- d_4 、FOX-7和FOX-7- d_4 进行了DSC和TG测试(如图5、6所示)。

从DSC图(图5)可知:氘代后,NQ- d_4 的熔融温度较NQ高5 $^{\circ}$ C,分解温度较NQ高2.5 $^{\circ}$ C;FOX-7- d_4 的转晶温度较FOX-7高2.7 $^{\circ}$ C,分解温度较FOX-7高2.6 $^{\circ}$ C。

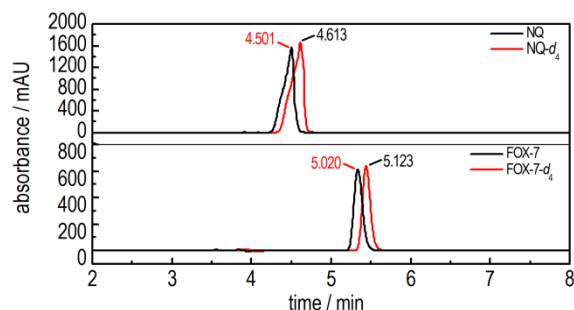


图4 NQ, NQ- d_4 , FOX-7和FOX-7- d_4 的高效液相色谱图

Fig.4 HPLC spectra of NQ, NQ- d_4 , FOX-7 and FOX-7- d_4

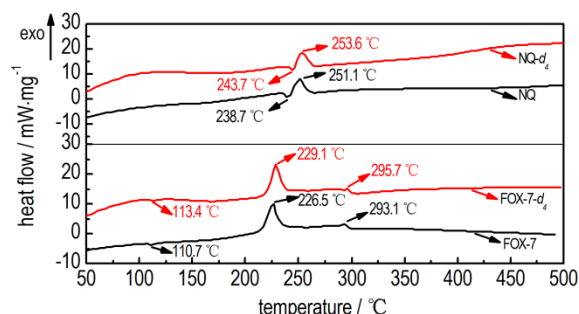
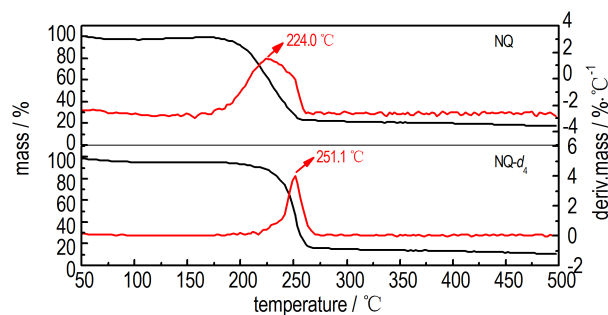
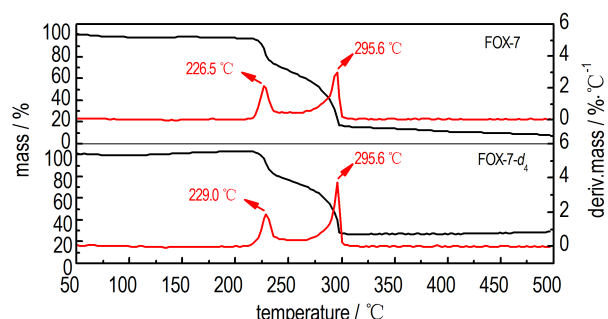


图5 NQ, NQ- d_4 , FOX-7和FOX-7- d_4 的DSC曲线(10 K·min⁻¹, N₂气氛)

Fig.5 DSC curves of NQ, NQ- d_4 , FOX-7 and FOX-7- d_4 at 10 K·min⁻¹ under N₂



a. NQ and NQ- d_4



b. FOX-7 and FOX-7- d_4

图6 NQ, NQ- d_4 , FOX-7和FOX-7- d_4 的TG-DTG曲线(10 K·min⁻¹, N₂气氛)

Fig.6 TG-DTG curves of NQ, NQ- d_4 , FOX-7 and FOX-7- d_4 at 10 K·min⁻¹ under N₂

从TG-DTG来看(图6), NQ- d_4 只有一个质量损失阶段, 最大分解速率温度为251.1 °C, 较NQ高27.1 °C。FOX-7- d_4 有两个质量损失阶段, 最大分解速率温度分别为229.0 °C和295.6 °C。氘代后, FOX-7第一质量损失阶段的最大分解速率温度有所提高, 而第二质量损失阶段的最大分解速率温度未发生变化, 表明其第一质量损失阶段主要源于氨基的分解, 而第二质量损失阶段主要源于硝基及骨架的分解。

热分析结果表明, 氘代后含能材料的热稳定性略有提高。原因在于, N—D键较N—H键的键能更大^[39-40], 使分子更稳定。

4 结论

(1) 采用DMF助溶法, 可以大大减少氘水用量, 简便、低成本地实现NQ和FOX-7的H/D交换反应, 分别以98.2%、97.4%的高产率, 合成得到NQ- d_4 和FOX-7- d_4 。

(2) 核磁内标法测定NQ- d_4 的氘代率为92.68%, FOX-7- d_4 的氘代率为90.88%; 中子衍射法测定NQ- d_4 的氘代率为95.27%, FOX-7- d_4 的氘代率为98.87%。

(3) 氘代后NQ和FOX-7的热分解温度略有提高, 说明氘代含能材料具有更好的热稳定性。

参考文献:

- [1] 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. Research progress of energetic nitroguanidine derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(5): 668-674.
- [2] 付小龙, 樊学忠, 李吉祯, 等. FOX-7研究新进展[J]. 科学技术与工程, 2014, 14(14): 112-119.
FU Xiao-long, FAN Xue-zhong, LI Ji-zhen, et al. New progress in FOX-7 research [J]. *Science Technology and Engineering*, 2014, 14(14): 112-119.
- [3] 康超, 罗志龙, 杨毅, 等. 硝酸法合成硝基胍反应动力学研究[J]. 化学工程, 2015, 43(11): 56-59.
KANG Chao, LUO Zhi-long, YANG Yi, et al. Kinetics of nitroguanidine synthesis by nitric acid method [J]. *Chemical Engineering*, 2015, 43(11): 56-59.
- [4] 邵闪, 蒯向阳, 潘仁明. 提高工艺安全性的FOX-7合成方法[J]. 爆破器材, 2016, 45(6): 21-25.
SHAO Shan, LIAN Xiang-yang, PAN Ren-ming. Synthesis of FOX-7 to improve process safety [J]. *Explosive Materials*, 2016, 45(6): 21-25.
- [5] 周诚, 李祥志, 王伯周, 等. FOX-7高安全性合成研究[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2015, 13(5): 56-58.
ZHOU Cheng, LI Xiang-zhi, WANG Bo-zhou, et al. Study on high-safety synthesis of FOX-7 [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2015, 13(5): 56-58.
- [6] 周诚, 朱勇, 王伯周, 等. FOX-7合成过程中硝化反应的热危险性[J]. 含能材料, 2014, 22(1): 53-56.
ZHOU Cheng, ZHU Yong, WANG Bo-zhou, et al. The thermal danger of nitration reaction during the synthesis of FOX-7 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(1): 53-56.
- [7] Khaikin L S, Grikina O E, Vishnevskii Y V. A quantum-chemical study of nitroguanidine and tetramethyl nitroguanidine: stable structures, force fields, and the interpretation of the vibrational spectrum [J]. *Russian Journal of Physical Chemistry A*, 2007, 81(1): 143-145.
- [8] Tao Y, Dreger Z A, Gupta Y M. High-pressure stability of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7): H/D isotope effect [J]. *Chemical Physics Letters*, 2015, 624: 59-63.
- [9] Žabka J, Šimková L, Jalový Z, et al. The unimolecular chemistry of protonated and deprotonated 2, 2-dinitroethene-1, 1-diamine (FOX-7) studied by tandem mass spectrometry and computational chemistry [J]. *European Journal of Mass Spectrometry*, 2014, 20(3): 233-247.
- [10] Juliano T R, King M D, Korter T M. Evaluating london dispersion force corrections in crystalline nitroguanidine by terahertz spectroscopy [J]. *IEEE Transactions on Terahertz Science and Technology*, 2013, 3(3): 281-287.
- [11] 徐尧, 王虹, 李建, 等. 中子衍射法测量TATB基PBX单轴压缩的内应力研究[J]. 含能材料, 2017, 25(10): 860-865.
XU Yao, WANG Hong, LI Jian, et al. Study on internal stress measurement of TATB-based PBX under uniaxial compression by neutron diffraction [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(10): 860-865.
- [12] 曾贵玉, 李长智. 小角散射(SAS)技术在含能材料结构表征中的应用[J]. 含能材料, 2005, (2): 128-131.
ZENG Gui-yu, LI Chang-zhi. Application of Small Angle Scattering (SAS) technology in structural characterization of energetic materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, (2): 128-131.
- [13] 陈东风, 刘蕴韬, 韩松柏. 中国先进研究堆中子散射谱仪建设现状和展望[J]. 中国材料进展, 2009, 28(12): 1-5.
CHEN Dong-feng, LIU Yun-tao, HAN Song-bai. Status and prospect of the construction of china advanced research reactor neutron scattering spectrometer [J]. *Materials China*, 2009, 28(12): 1-5.
- [14] 郭立平, 吴尔冬, 孙凯, 等. Ti-Mo储氢合金氘化物的中子衍射研究[J]. 中国原子能科学研究院年报, 2002, (0): 59-60.
GUO Li-ping, WU Er-dong, SUN Kai, et al. Neutron diffraction study of deuterides of Ti-Mo hydrogen storage alloys [J]. *Annual Report of China Institute of Atomic Energy*, 2002, (0): 59-60.
- [15] Luscher D J, Yeager J D, Clausen B, et al. Using neutron diffraction to investigate texture evolution during consolidation of deuterated triaminotrinitrobenzene (d-TATB) explosive powder [J]. *Crystals*, 2017, 7(5): 138-155.
- [16] Li H, Li Y, Bai L, et al. Acceleration of δ - to β -HMX- d_8 phase retransformation with D₂O and intergranular strain evolution in a HMX-based polymer-bonded explosive [J]. *The Journal of Physical Chemistry C*, 2019, 123(12): 6958-6964.

- [17] 王伟伟, 龙兴贵, 黄刚. Ti-Mo 合金氢化物放氢动力学同位素效应研究[J]. 同位素, 2008, 21(4): 193-197.
WANG Wei-wei, LONG Xing-gui, HUANG Gang. Study on the isotope effect of hydrogen release kinetics of Ti-Mo alloy hydride[J]. *Journal of Isotopes*, 2008, 21(4): 193-197.
- [18] 徐序. Ti-Mo 合金氢(氘)化物的相变及晶格动力学研究[D]. 沈阳: 中国科学院金属研究所, 2009.
XU Xu. Phase transition and lattice dynamics of hydrogen (deuterium) compound in Ti-Mo alloy [D]. Shenyang: Institute of Metal Research, Chinese Academy of Sciences, 2009.
- [19] 黄刚, 曹小华, 龙兴贵, 等. 钛吸气、氘和氚的热力学同位素效应[J]. 同位素, 2004, (4): 218-221.
HUANG Gang, CAO Xiao-hua, LONG Xing-gui, et al. Thermodynamic isotope effect of titanium absorbing protium, deuterium and tritium [J]. *Journal of Isotopes*, 2004, (4): 218-221.
- [20] 李清霞, 王鹏, 孟子晖, 等. 同位素示踪法在 HMX 合成机理及降解产物鉴定中应用的进展[J]. 含能材料, 2009, 17(3): 369-373.
LI Qing-xia, WANG Peng, MENG Zi-hui, et al. Application progress of isotope tracer in the synthesis mechanism of HMX and identification of degradation products[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(3): 369-373.
- [21] Hvidt A, Linderstromlang K. Exchange of hydrogen atoms in insulin with deuterium atoms in aqueous solutions[J]. *Biochimica et Biophysica Acta*, 1954, 14(4): 574-575.
- [22] Klotz I M, Frank B H. Deuterium-hydrogen exchange in amide N-H groups [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1965, 87(12): 2721-2728.
- [23] Englander S W, Kallenbach N R. Hydrogen exchange and structural dynamics of proteins and nucleic acids[J]. *Quarterly Reviews of Biophysics*, 1984, 16(4): 521-655.
- [24] Englander S W, Mayne L, Bai Y, et al. Hydrogen exchange: the modern legacy of Linderstrom-Lang [J]. *Protein Science*, 1997, 6(5): 1101-1109.
- [25] Gao H, Wang Q, Ke X, et al. Preparation and characterization of an ultrafine HMX/NQ co-crystal by vacuum freeze drying method[J]. *Royal Society of Chemistry Advances*, 2017, 7(73): 46229-46235.
- [26] Ludmila S, Michal S, Karol L, et al. Spectroscopic characterization of different structural forms of the new promising energetic material FOX-7 in different solvents[J]. *Journal of Molecular Structure*, 2015, 1083: 10-16.
- [27] 张林, 高文德, 肖淑兴, 等. 新法氘代溴苯- d_5 的合成与表征[J]. 化学世界, 2000, (2): 75-78.
ZHANG Lin, GAO Wen-de, XIAO Shu-xing, et al. Synthesis and characterization of a new method of deuterated bromobenzene- d_5 [J]. *Chemical World*, 2000, (2): 75-78.
- [28] Liu K, Zeng T, Zeng J, et al. Solvent-dependent selective oxidation of 5-hydroxymethylfurfural to 2,5-furandicarboxylic acid under neat conditions[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2019, 30(12): 2304-2308.
- [29] Gregoire H, Guy J, Nikolaj L. The reactivity of 1, 1-diamino-2, 2-dinitroethene (FOX-7) [J]. *Tetrahedron*, 2005, 61(28): 6743-6748.
- [30] Astratev A A, Dashko D V, Mershin A Y, et al. Some specific features of acid nitration of 2-substituted 4,6-dihydropyrimidines nucleophilic cleavage of the nitration products [J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2001, 37: 729-733.
- [31] 胡睿, 熊晓玲, 阚文涛. 氘代有机物的表征技术[J]. 化学试剂, 2013, 35(4): 329-332.
HU Rui, XIONG Xiao-ling, KAN Wen-tao. Characterization of deuterated organics [J]. *Chemical Reagents*, 2013, 35(4): 329-332.
- [32] Cai H, Shu Y, Huang H, et al. Study on reactions of 2-(dinitromethylene)-4, 5-imidazolidinedione [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 2004, 69(13): 4369-4374.
- [33] 包立夫. 浅谈晶体结构分析技术-中子衍射与 Rietveld 结构精修方法[J]. 甘肃科技, 2016, 32(6): 11-13.
BAO Li-fu. Discussion on crystal structure analysis technology neutron diffraction and Rietveld structure refinement method [J]. *Gansu Science and Technology*, 2016, 32(6): 11-13.
- [34] Bryden J H, Burkardt L A, Hughes E W, et al. The crystal structure of nitroguanidine [J]. *Acta Crystallographica*, 1956, 9(7): 573-578.
- [35] Bemm U, Östmark H. 1, 1-Diamino-2, 2-dinitroethylene: A novel energetic material with infinite layers in two dimensions [J]. *Acta Crystallographica*, 1998, 54(12): 1997-1999.
- [36] Emmett M R, Kazazic S, Marshall A G, et al. Supercritical fluid chromatography reduction of hydrogen/deuterium back exchange in solution-phase hydrogen/deuterium exchange with mass spectrometric analysis [J]. *Analytical Chemistry*, 2006, 78(19): 7058-7060.
- [37] 罗志龙, 康超, 徐其鹏, 等. 硝酸法控制结晶制备硝基胍[J]. 精细化工, 2016, 33(9): 1010-1013.
LUO Zhi-long, KANG Chao, XU Qi-peng, et al. Preparation of nitroguanidine by controlled crystallization with nitric acid method [J]. *Fine Chemicals*, 2016, 33(9): 1010-1013.
- [38] 胡玲, 张敏, 周诚, 等. 反相高效液相色谱法测定 FOX-7 的纯度[J]. 火炸药学报, 2005, (3): 87-88.
HU Ling, ZHANG Min, ZHOU Cheng, et al. Determination of purity of FOX-7 by reversed-phase high performance liquid chromatography [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, (3): 87-88.
- [39] 王茗馨, 王美山, 杨传路, 等. 同位素效应对 $H+NH \rightarrow N+H_2$ 反应的立体动力学性质的影响[J]. 物理学报, 2015, 64(4): 103-109.
WANG Ming-xin, WANG Mei-shan, YANG Chuan-lu, et al. The effect of isotopic effect on the three-dimensional kinetic properties of the $H+NH \rightarrow N+H_2$ reaction [J]. *Acta Physica Sinica*, 2015, 64(4): 103-109.
- [40] 黄绍华. 次级同位素效应[J]. 化学教育, 1985, 6(6): 21-24.
HUANG Shao-hua. Secondary isotope effects [J]. *Chinese Journal of Chemical Education*, 1985, 6(6): 21-24.

Synthesis of Deuterated NQ and FOX-7

ZHANG Li¹, BAI Liang-fei², LI Hao², HUANG Jia-wei¹, SHEN Hong-yang¹, XIA Yuan-hua², YANG Hai-jun¹

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Key Laboratory of Neutron Physics, Institute of Nuclear Physics and Chemistry, CAEP, Mianyang 621999, China)

Abstract: Deuterated nitroguanidine (NQ- d_4) and deuterated 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7- d_4) were synthesized via H/D exchange starting from nitroguanidine (NQ) and 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7). The target products were characterized by IR, NMR (^1H and ^{13}C), HPLC, TG-DTG, DSC and neutron diffraction. DSC/TG data show that the decomposition temperatures of NQ- d_4 and FOX-7- d_4 were 2.5 °C and 2.6 °C higher than those of NQ and FOX-7, respectively. The deuteration rates of NQ- d_4 and FOX-7- d_4 are respectively 95.27% and 98.87% as measured by neutron diffraction. The purities of NQ- d_4 and FOX-7- d_4 are respectively 99.51% and 99.28% obtained by HPLC via area normalization method.

Key words: deuteration; H/D exchange; energetic material; nitroguanidine (NQ); 1,1-diamino-2,2-dinitroethylene (FOX-7); thermal decomposition temperature

CLC number: TJ55; TQ562; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2020126

(责编: 姜梅)