

文章编号:1003-1480(2001)01-0011-03

## 硝基胍分子结构的研究

杨利<sup>1</sup>,张同来<sup>1</sup>,张建国<sup>1</sup>,邵兵<sup>1</sup>,郝开北<sup>2</sup>

(1.北京理工大学机电工程学院,北京 100081;

2.中科院成都有机所分析测试中心,四川 成都 640041)

**摘 要:**论述了硝基胍的单晶制备及分子结构的测定。硝基胍晶体属正交晶系,Fdd2空间群,晶体参数为: $a=1.70621(3)\text{nm}$ , $b=2.4862(3)\text{nm}$ , $c=0.35940(10)\text{nm}$ , $V=1.5745(5)\text{nm}^3$ , $Z=8$ , $D_c=1.756\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ , $\mu=1.60\text{cm}^{-1}$ , $F(000)=864$ 。最终偏离因子 $R=0.0252$ , $\omega R=0.0701$ 。

**关键词:**硝基胍;分子结构;正交晶系

**中图分类号:**O 611.65 **文献标识码:**A

### Study on Molecular Structure of Nitroguanidine

YNAG Li<sup>1</sup>, ZHANG Tong-lai<sup>1</sup>, ZHANG Jian-guo<sup>1</sup>, SHAO Bing<sup>1</sup>, YU Kai-bei<sup>2</sup>

(1. Beijing Institute of Technology, Beijing 100081;

2. Chengdu Branch of the Chinese Academy of Science, Chengdu, 640041)

**Abstract:** This paper introduces the preparation method of single crystal and the molecular structure of nitroguanidine. The obtained results show that the crystal of nitroguanidine belongs to orthorhombic with space group Fdd2. The unit cell parameters are as follows:  $a=1.70621(3)\text{nm}$ ,  $b=2.4862(3)\text{nm}$ ,  $c=0.35940(10)\text{nm}$ ,  $V=1.5745(5)\text{nm}^3$ ,  $Z=8$ ,  $D_c=1.756\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$ ,  $\mu=1.60\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000)=864$ . The final  $R=0.0252$ ,  $\omega R=0.0701$ .

**Key words:** Nitroguanidine; Molecular structure; Orthorhombic

硝基胍是一种白色针状结晶,其熔点为232℃,爆发点为275℃/5s,威力为104%(TNT当量),通常被作为推进剂和炸药装药组分<sup>[1]</sup>。目前,硝基胍作为产气剂组分被广泛地应用到机动车辆或飞行器的气袋系统中<sup>[2-4]</sup>。同时,硝基胍的衍生物也被应用到各个行业,如医药<sup>[5,6]</sup>。但是对于硝基胍的微观晶体结构还只局限于一些简单的数据<sup>[7]</sup>。因此,本文作者培养了硝基胍分子的单晶,并测定了其分子结构。

## 1 实验

### 1.1 硝基胍单晶的培养

将计量的硝基胍分散于适量的蒸馏水中,加热至60℃,使硝基胍完全溶解,得到无色透明溶

液;冷却至室温、过滤,将滤液放置在培养皿中,置于25℃的培养箱中,10d后可得到用于结构测定的白色针状单晶。

### 1.2 晶体结构的测定

选取 $0.60\text{mm}\times 0.32\text{mm}\times 0.10\text{mm}$ 的单晶,在Siemens P4四圆衍射仪上,用MoK $\alpha$ 射线、石墨单色器, $\lambda=0.071073\text{nm}$ ,选取25个衍射点精确测定取向矩阵和晶胞参数。在297(2)K温度下,以 $\omega$ 扫描方式,扫描范围:6.71~14.88°, $h$ : -22~22,  $K$ : -32~32,  $l$ : 0~4。共收集衍射点2167个,其中独立衍射点524个。选取 $I>2\sigma(I)$ 的480个可观察点用于结构测定和修正。全部数据均经 $L_p$ 因子和半经验吸收校正。

分析结果表明,该晶体属正交晶系,Fdd2空间群。晶体学参数如下: $a=1.70621(3)\text{nm}$ , $b=$

收稿日期:2000-10-23

作者简介:杨利(1972-),女,在读博士研究生,从事含能材料研究工作。

2.4862(3) nm,  $c = 0.35940(10)$  nm,  $V = 1.5745(5)$  nm<sup>3</sup>,  $Z = 8$ ,  $D_c = 1.756\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $\mu = 1.60\text{cm}^{-1}$ ,  $F(000) = 864$ 。

该晶体中的非氢原子坐标由直接法求得, 氢原子坐标由差值 Fourier 合成法得到。结构由块对角矩阵最小二乘法优化, 氢原子采用各向同性热参数法, 其它原子均采用各向异性热参数修正, 最终偏离因子  $R = 0.0252$ ,  $\omega R = 0.0701$ ,  $\omega = [\sigma^2(F_0^2) + (0.0548P)^2]^{-1}$ ,  $P = (F_0^2 + 2F_c^2)/3$ ,  $(\Delta/\sigma)_{\max} = 0.001$ , 差图上的最小高度(电子数密度)为  $-137\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ , 最大高度为  $149\text{e} \cdot \text{nm}^{-3}$ 。晶体结构的解析和结构优化分别使用 SHELXS-97 和 SHELXL-97 程序完成。所得原子坐标和等效温度因子列于表 1, 部分键长和键角数据列于表 2, 氢原子坐标及其温度因子列于表 3。硝基胍的分子结构和分子堆积分别如图 1 和图 2 所示。

表 1 非氢原子坐标 ( $\times 10^4$ ) 和等效温度因子 ( $\text{nm}^2 \times 10^5$ )

原子	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
O(1)	1772(1)	4892(1)	4760(5)	39(1)
O(2)	742(1)	4744(1)	1718(5)	44(1)
N(1)	1306(1)	4574(1)	3365(5)	27(1)
N(2)	1362(1)	4037(1)	3565(5)	27(1)
N(3)	1953(1)	3285(1)	5375(6)	41(1)
N(4)	2569(1)	4064(1)	6753(5)	32(1)
C	1979(1)	3816(1)	5291(5)	26(1)

表 2 部分化学键键长和键角

原子	键长/nm	原子	键角/(°)
O(1)—N(1)	0.12470(18)	O(2)—N(1)—O(1)	120.38(13)
O(2)—N(1)	0.12325(19)	O(2)—N(1)—N(2)	115.35(13)
N(1)—N(2)	0.13386(17)	O(1)—N(1)—N(2)	124.25(13)
N(2)—C	0.1368(2)	N(1)—N(2)—C	118.97(12)
N(3)—C	0.1321(2)	N(4)—C—N(3)	119.13(15)
N(4)—C	0.1319(2)	N(4)—C—N(2)	128.18(14)
		N(3)—C—N(2)	112.69(14)

## 2 结果与讨论

从表 1~2 和图 1 中可以看出, C—N(2) 的键长为 0.1368 nm; C—N(3) 的键长为 0.1321 nm; C—N(4) 的键长为 0.1319 nm。这些 C—N 的键长并不是单纯的单键 (0.147 nm) 或双键

(0.12 nm), 而是介于单键和双键之间, 并且它们之间的键长基本相等, 键角也相近。

表 3 氢原子坐标 ( $\times 10^4$ ) 和等效温度因子 ( $\text{nm}^2 \times 10^5$ )

原子	$x$	$y$	$z$	$U_{\text{eq}}$
H(3A)	2312(13)	3112(8)	6400(80)	34(5)
H(3B)	1610(12)	3131(8)	4290(90)	37(6)
H(4A)	2569(11)	4435(8)	6690(90)	44(6)
H(4B)	2917(14)	3896(9)	7700(90)	45(6)

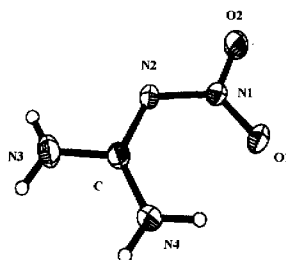


图 1 硝基胍的分子结构图

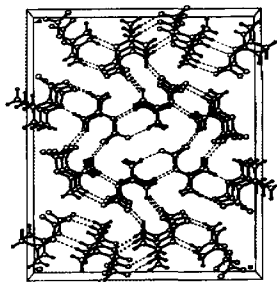


图 2 硝基胍的分子堆积图

也就是说在硝基胍分子结构中, 碳原子与周围的 3 个氮原子产生了共轭效应, 形成以碳原子为中心的稳定分子结构。从而表现为这类化合物具有良好的稳定性和安定性。其安定性表现为, 100℃ 加热 24h 失重 0.08%, 48 小时失重 0.11%; 150℃ 分解 1% 需 55min<sup>[7]</sup>。同时, 分子中

所存在的氨基和硝基伸展在分子内部,对机械作用起到缓冲作用,宏观表现为这类化合物的机械感度低,如摩擦感度,90°摆角、3.92MPa表压、样品重为(20±2)mg,爆炸百分数为0;撞击感度,10kg锤、落高25cm、样品重为40~50mg,爆炸百分数为0<sup>[8]</sup>。

从图2的晶胞堆积图中,可以看出在该分子中还存在着大量的氢键。N(3)—H(3A)…O(2)的键长为0.085(2)nm,0.212(3)nm,0.2966(2)nm,174(2)°;N(4)—H(4A)…O(1)的键长为0.0922(19)nm,0.232(2)nm,0.30410(19)nm,键角为135(2)°;N(4)—H(4A)…O(1)的键长为0.0922(19)nm,0.194(2)nm,0.2592(2)nm,键角为126.5(18)°;N(4)—H(4B)…N(2)的键长为0.082(3)nm,0.232(3)nm,0.3135(2)nm,键角为173(3)°。由于这些氢键的大量存在,使整个晶体具有更稳定的结构。

另外,在分子结构分析中得知,硝基胍分子具有很好的共面性。硝基胍分子中的C与其氨基氮N(1)~N(3)、硝基氮N(4)、硝基氧O(1)~O(2)共平面,其平面方程为

$$-8.609X + 0.347Y + 3.3152Z = 0.0901$$

(偏差为0.00215nm)

通过这些数据的测定,使人们更好地了解硝基胍的结构与性能的关系,为这种药剂的进一步研究及应用提供了基础理论依据。

#### 参考文献:

- [1] Engineering Design Handbook. Principles of explosive behavior[M]. AMCP706-180.
- [2] Gary K Lund, Ogden, Utah. Non-azide gas gellant formulation, method, and apparatus[P]. US5197758, 1993.
- [3] P·S·坎达迪尔, S·P·布尔恩斯. 热稳定非叠氮化物自驱动气囊推进[P]. CN1228752A, 1999.
- [4] 大和洋. 气体发生剂组合物[P]. CN1201445, 1998.
- [5] 谭新国, 董忠珍. 富含多种微量元素的灵芝菌丝体[P]. CN1170758, 1998.
- [6] 费思·B·兹维克, 克蒂文·F·麦卡恩, 威利·D·科尔迈. 杀节肢动物的硝基乙烯和硝基胍[P]. CN1057833, 1991.
- [7] 赵宝昌, 邢裕仁, 邓庆才. 硝基胍发射药[M]. 兵器工业出版社, 1989.
- [8] 单质炸药和混合炸药[M]. 第五机械工业部第二〇四研究所, 1981.

#### (上接第6页)

某敏感型电爆管加强帽(相当于密封片)底厚为0.16mm,材料为T2紫铜带。根据表6结果可知,该敏感型电爆管在2DE3507-00B电爆活门中使用时间同样存在殉爆的可能。

#### 7 结论

951批FSJ2-13B电爆管技术性能满足任务书、产品图样、产品技术条件要求。在电爆活门可

靠性增长试验中,0213189号2DE3507-00B电爆活门试验故障非FSJ2-13B电爆管能量输出不正常所致。

故障分析小组的分析结果证实,试验故障与FSJ2-13B电爆管无关。

#### 参考文献:

- [1] 蔡瑞娟. 火工品原理与设计[M]. 北京理工大学出版社, 1999.