

文章编号:1006-9941(2019)01-0041-06

N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二硝胺呋咱(LLM-209)的晶体结构及热分解性质

李杰¹,马卿²,唐水花¹,范桂娟²

(1.西南石油大学材料科学与工程学院,四川成都610500;2.中国工程物理研究院化工材料研究所,四川绵阳621999)

摘要: 0℃下,用发烟硝酸(98%)/乙酸酐(体积比10:8)体系对N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二硝胺呋咱(LLM-208)进行硝化,由LLM-208得到硝胺化合物N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二硝胺呋咱(LLM-209)。在无水甲醇中挥发培养,获得LLM-209的单晶,用X射线单晶衍射仪测试了其单晶结构。通过热重及差示扫描量热仪(TG-DSC)研究了LLM-209的热分解性能,用热重-红外联用仪测试了其气态分解产物,用EXPLO5(V6.02)程序预估了其爆速和爆压,用感度测试仪测试了其撞击感度和摩擦感度。结果表明,LLM-209属于单斜晶系,空间群 $P2_1/n$,298 K下的晶体密度为 $1.94\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$ 。LLM-209有一个熔化吸热峰(94.27℃)和两个明显的分解放热峰(179.96℃和233.86℃)。LLM-209的气态分解产物主要为 NO_2 、 CO_2 、 CO 和 N_2O 。LLM-209的理论爆速和爆压分别为 $8981\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ 和40.3 GPa。LLM-209的撞击感度和摩擦感度分别为4 J和48 N。

关键词: 含能材料;N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二硝胺呋咱(LLM-209);晶体结构;热分解;热重-红外分解产物

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2018072

1 引言

追求高能量、高密度是含能化合物合成研究领域永恒的主题,一些西方国家以致密的张力环和笼型结构为母体结构单元,引入 $-\text{NO}_2$ 等含能基团设计、合成出了八硝基立方烷(ONC)和六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)等高能量密度化合物^[1-3]。但上述含能化合物合成步骤多、合成难度大、制造成本和感度较高,严重制约其在武器装备中的应用。近年,在现有氮杂母体结构上引入新型含能基团制备含能化合物的方法,已经成为制备新型含能材料的研究热点^[4-6]。

含三硝基甲基或偕二硝基甲基为致爆基的修饰策略是近年来含能材料合成研究中最活跃的研究方向之一^[7]。然而含三硝基甲基或偕二硝基的氮杂环化合物具有较多的硝基使得含能化合物的感度较高,热稳定性较差^[8-10]。因此,为了改善多硝基含能化合物的这些缺点,有些研究者提出向含能分子中引入氟元素以合成氟二硝基取代基来改善化合物的稳定性^[11-14]。

多年来,含能材料合成工作者在这一研究领域内进行了广泛的研究,并合成了一系列含氟偕二硝基类含能材料。美国海军^[15]在20世纪60年代末研制出的二(氟偕二硝基乙基)缩甲醛(FEFO)可应用于高能炸药和高能推进剂配方,具有良好的增塑性能、热稳定性和化学安定性。2013-2014年德国慕尼黑大学Klapötke TM课题组^[12-13]以氨基甲酸和硝胺烷烃为主要结构合成了一系列氟偕二硝基及三硝基乙基酯类化合物,这类化合物具有较低的感度和热稳定性,可以替代高氯酸铵(AP),应用于含能氧化剂和火箭推进剂中。由于氟偕二硝基的优良性能,近几年相继报道了许多氟偕二硝基乙基取代的化合物,2016年Gidasov A A等^[16]与Chavez D E等^[17]合成了氟二硝基乙醚取代的三嗪和四嗪类含能化合物;本课题组马卿

收稿日期:2018-03-24;修回日期:2018-05-03

网络出版日期:2018-09-13

基金项目:中国工程物理研究院科学技术发展基金项目(2015B0302055);国家自然科学基金青年基金项目(11402237)和国家自然科学基金-中国工程物理研究院联合基金重点项目(U1530262)

作者简介:李杰(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成研究。e-mail:771018196@qq.com

通信联系人:唐水花(1969-),女,教授,主要从事新能源材料与器件/含能材料研究。e-mail:spraytang@hotmail.com

范桂娟(1983-),女,副研究员,主要从事含能材料的合成与表征研究。e-mail:fanguijuan@caep.cn

引用本文:李杰,马卿,唐水花,等.N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二硝胺呋咱(LLM-209)的晶体结构及热分解性质[J].含能材料,2019,27(1):41-46.

LI Jie, MA Qing, TANG Shui-hua, et al. Crystal Structure and Thermal Decomposition Properties of N,N'-Bis(2-fluoro-2,2'-dinitroethyl)-3,4-dinitraminefuranan [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2019, 27(1):41-46.

等^[18-19]合成了二硝基吡嗪和呋咱吡嗪类的氟偕二硝基乙醚类含能材料;南京理工大学程广斌^[20-21]课题组报道了多个氟偕二硝基乙醚类和氟偕二硝基乙酯类的乙二酰酯、丙二酰酯、富马酰酯、苯甲酸酯类含能化合物,并基于三唑和四唑骨架合成了氟偕二硝基乙基胺类、硝胺类含能化合物。上述研究表明,在氮杂环骨架上引入氟偕二硝基乙基,通过进一步结构调控可以获得能量、感度和热稳定性优异的含能分子。

2013年,Alan DeHope等^[22]首次报道了多种基于三硝基和氟偕二硝基乙基修饰的呋咱化合物,其中*N, N'*-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基呋咱(LLM-208)的性能明显较优。随后马卿等^[23]成功培养出LLM-208的单晶,并对其性质做了进一步研究。LLM-208以较低的机械感度和热稳定性受到关注,但其能量和爆轰性能相对不足,因此Alan DeHope等^[22]又合成了硝胺化的LLM-209化合物。

但文献[22]中只报道了LLM-209的热安定性及特性落高,其合成路径及相关晶体数据却未见报道。为此,本研究探索了LLM-209的硝化合成方法,以期提升化合物的密度和能量水平。同时在水甲醇中培养得到了LLM-209的单晶,并对LLM209的热性质和分解产物进行了表征。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:碳酸钾,分析纯,天津科密欧试剂有限公司;乙酸乙酯、无水乙醇、丙酮、无水甲醇、乙腈,分析纯,成都科龙试剂有限公司;发烟硝酸、乙酸酐,分析纯;3,4-二氨基呋咱(HPLC分析纯度为98.6%)和氟偕二硝基乙醇(HPLC分析纯度大于99.5%),均为自制。

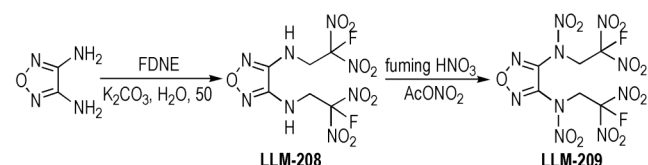
仪器:XRD单晶衍射采用Bruker SMART APEX II CCD面探X射线单晶衍射仪;瑞士METTLER TOLEO公司差示扫描量热-热重联用仪(TGA/DSC2, STAR^e),Al₂O₃坩埚,N₂气氛,流速20 mL·min⁻¹,升温速率5 K·min⁻¹。美国Therm和BFH Pex型轻量级落锤撞击感度测试仪。

2.2 实验方法

首先依据文献[22]得到LLM-208,然后把LLM-208(0.75 g, 2 mmol)在0 °C下溶于20 mL发烟硝酸(98%)中,在磁力搅拌下保持0 °C缓慢滴加10 mL乙酸酐试剂,0 °C保温搅拌5 h,用冰水淬灭析出白色固体,过滤水洗干燥得到0.718 g LLM-209,产率为

78%。合成路线见Scheme 1。

取约100 mg LLM-209白色固体,先后分别以丙酮、乙腈、无水乙醇、无水甲醇为溶剂,采用溶剂挥发法培养单晶,室温下自然挥发2 d,最终在无水甲醇中获得淡黄色块状晶体。



Scheme 1 Synthesis route of *N, N'*-bis(2-fluoro-2, 2'-dinitroethyl)-3,4-dinitraminefurazan (LLM-209)

3 结果与讨论

3.1 LLM-209的单晶结构表征与分析

选取尺寸为0.17 mm×0.12 mm×0.07 mm的单晶,将其置于Bruker SMART APEX II CCD面探X射线单晶衍射仪上扫描得到的晶体结构数据和结构精修的结果见表1。所有参数经过Lp因子和经验吸收校正

表 1 LLM-209的晶体结构数据和结构精修参数

Table 1 Crystallography data and structure refinement details for LLM-209

parameter	LLM-209
empirical formula	C ₆ H ₄ F ₂ N ₁₀ O ₁₃
formula mass	462.19
T / K	296(2)
wave length / Å	0.71073
crystal system	monoclinic
space group	P21/c
a / Å	13.3354(4)
b / Å	11.4129(4)
c / Å	11.4005(3)
α / (°)	90
β / (°)	114.4130(10)
γ / (°)	90
V / Å ³	1579.97(8)
Z	4
D _c / g·cm ⁻³	1.943
μ / mm ⁻¹	0.201
F(000)	928
V / mm ³	0.17×0.12×0.07
θ / (°)	2.449 to 25.499
index ranges	-15≤h≤16, -12≤k≤13, -13≤l≤13
reflections collected	16974
independent reflections	2931 [R _{int} = 0.0347]
(1/θ) / %	99.5

正,该单晶数据被英国剑桥晶体学数据库收录(CCDC号:1526856)。

图1为LLM-209的单分子晶体结构示意图,晶胞堆积图如图2所示。从图2可以看出LLM-209的分子堆积主要依靠分子间氢键和分子间卤键作用。其中,分子间氢键作用为亚甲基上的氢原子与氟偕二硝基上的氟原子形成的C—H...F氢键,平均距离为2.529 Å。另外,分子间卤键作用主要是氟偕二硝基上F原子与硝基上的O原子之间的所形成的C—F...O卤键,平均距离约为2.878 Å。

LLM-209晶体的部分键长和键角数据分别列于表2和表3。由表2可看出,LLM-209中C—F键的平均键长(14.105 Å)比LLM-208的C—F键平均键长(1.191 Å)要长,说明N—NO₂的引入使得分子中C—F键的稳定性变差。硝胺中N—O键的平均键长(1.213 Å)比氟二硝基中N—O键的平均键长(1.193 Å)稍长,这可能使由于硝胺基团中N—N键与N—O键之间存在π电子密度的共轭效应^[24]。

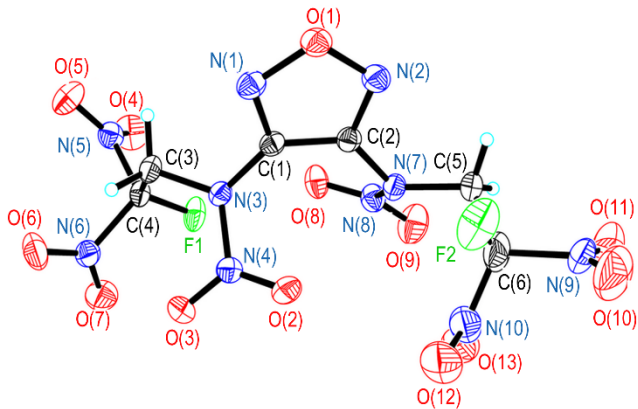


图1 LLM-209的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of LLM-209

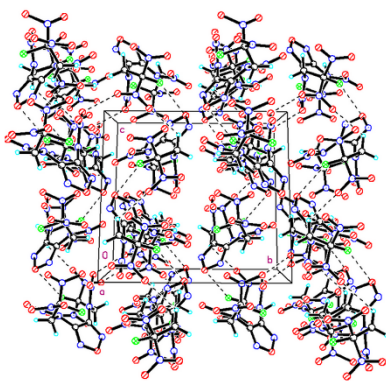


图2 LLM-209的晶胞堆积图(虚线表示分子间氢键作用)

Fig.2 Molecular packing diagram of LLM-209 (Dashed lines indicate intermolecular hydrogen-bond interaction)

表2 LLM-209的键长

Table 2 Bond length for LLM-209

bond	length / Å	bond	length / Å
F(1)—C(4)	1.314(3)	N(8)—O(9)	1.205(3)
N(1)—C(1)	1.293(3)	N(9)—O(10)	1.182(5)
N(1)—O(1)	1.372(3)	N(9)—O(11)	1.190(5)
N(2)—C(2)	1.301(3)	N(9)—C(6)	1.523(5)
N(2)—O(1)	1.373(3)	F(2)—C(6)	1.507(8)
N(3)—N(4)	1.383(3)	N(10)—O(13)	1.106(11)
N(3)—C(1)	1.397(3)	N(10)—C(6)	1.394(10)
N(3)—C(3)	1.459(3)	N(10)—O(12)	1.396(9)
N(4)—O(2)	1.211(3)	N(10')—O(13')	1.249(12)
N(4)—O(3)	1.215(3)	N(10')—O(12')	1.316(12)
N(5)—O(5)	1.200(3)	N(10')—C(6)	1.323(9)
N(5)—O(4)	1.201(3)	F(2')—C(6)	1.728(8)
N(5)—C(4)	1.537(3)	C(1)—C(2)	1.431(4)
N(6)—O(6)	1.194(3)	C(3)—H(3A)	0.9700
N(6)—O(7)	1.209(3)	C(3)—H(3B)	0.9700
N(6)—C(4)	1.541(3)	C(5)—C(6)	1.465(5)
N(7)—C(2)	1.401(3)	C(5)—H(5A)	0.9700
N(7)—N(8)	1.432(3)	C(5)—H(5B)	0.9700
N(7)—C(5)	1.458(3)	C(3)—H(3A)	0.9700
N(8)—O(8)	1.198(3)	C(3)—H(3B)	0.9700

3.2 LLM-209的热性质

LLM-209的TG和DSC曲线如图3所示。由图3中TG曲线可知,LLM-209在115~200 °C有一个明显的快速质量损失阶段,质量损失为80%,在210~350 °C有一个缓慢的质量损失阶段,质量损失为15%;图3中DSC曲线显示,在0~400 °C相应地出现了一个熔化吸热峰(94.27 °C)和两个分解放热峰(179.96 °C和239.37 °C),其中熔化吸热峰的吸热量为73.29 J·g⁻¹,初始熔化温度为74.6 °C,。而对应于第一个快速质量损失阶段的分解放热峰的放热量为222.35 J·g⁻¹,初始分解温度为136.85 °C,对应于缓慢质量损失阶段的第二个分解放热峰的放热量为185.53 J·g⁻¹,初始分解温度为203.58 °C。

3.3 热重-红外联用分析LLM-209的热分解行为

采用FT-IR实时分析了LLM-209在高纯氮气和5 K·min⁻¹等速升温条件下的热分解行为及其热分解产物,得到谱图如图4与图5所示。图4的三维立体吸收光谱能够明显观察出各分解产物的透过率随时间变

表 3 LLM-209 的键角

Table 3 Bond angles for LLM-209

bond	angle/ (°)	bond	angle/ (°)
C(1)—N(1)—O(1)	105.6(2)	N(3)—C(1)—C(2)	131.6(2)
C(2)—N(2)—O(1)	105.6(2)	N(2)—C(2)—N(7)	119.7(2)
N(4)—N(3)—C(1)	116.96(19)	N(2)—C(2)—C(1)	108.4(2)
N(4)—N(3)—C(3)	117.6(2)	N(7)—C(2)—C(1)	131.7(2)
C(1)—N(3)—C(3)	122.7(2)	N(3)—C(3)—C(4)	111.3(2)
O(2)—N(4)—O(3)	127.5(2)	N(3)—C(3)—H(3A)	109.4
O(2)—N(4)—N(3)	116.8(2)	C(4)—C(3)—H(3A)	109.4
O(3)—N(4)—N(3)	115.6(2)	N(3)—C(3)—H(3B)	109.4
O(5)—N(5)—O(4)	127.0(3)	C(4)—C(3)—H(3B)	109.4
O(5)—N(5)—C(4)	115.8(2)	H(3A)—C(3)—H(3B)	108.0
O(4)—N(5)—C(4)	117.2(2)	F(1)—C(4)—N(5)	106.7(2)
O(6)—N(6)—O(7)	127.1(3)	F(1)—C(4)—C(3)	114.7(2)
O(6)—N(6)—C(4)	116.2(2)	N(5)—C(4)—C(3)	111.4(2)
O(7)—N(6)—C(4)	116.6(2)	F(1)—C(4)—N(6)	106.9(2)
C(2)—N(7)—N(8)	114.71(19)	N(5)—C(4)—N(6)	103.48(19)
C(2)—N(7)—C(5)	120.4(2)	C(3)—C(4)—N(6)	113.0(2)
N(8)—N(7)—C(5)	115.3(2)	N(7)—C(5)—C(6)	110.8(3)
O(8)—N(8)—O(9)	127.8(3)	N(7)—C(5)—H(5A)	109.5
O(8)—N(8)—N(7)	115.7(2)	C(6)—C(5)—H(5A)	109.5
C(1)—N(1)—O(1)	105.6(2)	N(7)—C(5)—H(5B)	109.5
O(9)—N(8)—O(9)	127.8(3)	C(6)—C(5)—H(5B)	109.5
O(9)—N(8)—N(7)	115.5(2)	C(6)—C(5)—H(5B)	109.5
O(10)—N(9)—O(11)	129.3(4)	H(5A)—C(5)—H(5B)	108.1
O(10)—N(9)—C(6)	116.9(5)	N(10')—C(6)—C(5)	129.6(5)
O(11)—N(9)—C(6)	113.5(4)	N(10)—C(6)—C(5)	124.1(4)
N(1)—O(1)—N(2)	111.28(18)	N(10)—C(6)—F(2)	104.9(6)
O(13)—N(10)—C(6)	116.9(8)	C(5)—C(6)—F(2)	99.2(4)
O(13)—N(10)—O(12)	127.4(10)	N(10')—C(6)—N(9)	114.9(4)
C(6)—N(10)—O(12)	115.7(9)	N(10)—C(6)—N(9)	111.9(4)
O(13')—N(10')—O(12')	149.9(11)	C(5)—C(6)—N(9)	112.2(3)
O(13')—N(10')—C(6)	98.7(8)	F(2)—C(6)—N(9)	100.3(5)
O(12')—N(10')—C(6)	110.9(10)	N(10')—C(6)—F(2')	93.8(6)
N(1)—C(1)—N(3)	119.3(2)	C(5)—C(6)—F(2')	98.2(4)
N(1)—C(1)—C(2)	109.1(2)	N(9)—C(6)—F(2')	96.0(4)

化的情况,然后通过比较图 4 三维分解吸收光谱与图 5 的二维图像发现:在 2911 cm^{-1} 波段出现了较强的波峰,再将图 5 与气体分解产物红外标准谱图对照发现,LLM-209 的分解产物主要为 NO_2 (2911, 1627 cm^{-1})、 CO_2 (2352 cm^{-1})、 CO (1905 cm^{-1})、 N_2O (1292 cm^{-1})。

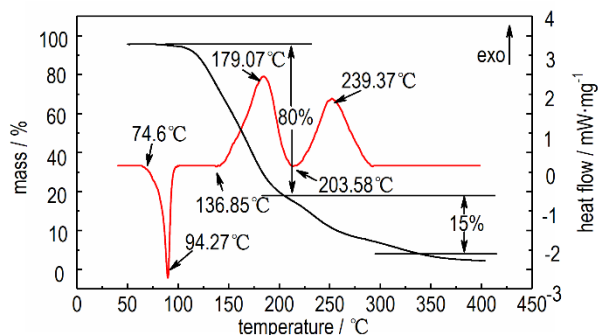


图 3 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$ 下 LLM-209 的 TG-DSC 曲线
Fig. 3 TG-DSC curve of LLM-209 at 5 $\text{K}\cdot\text{min}^{-1}$

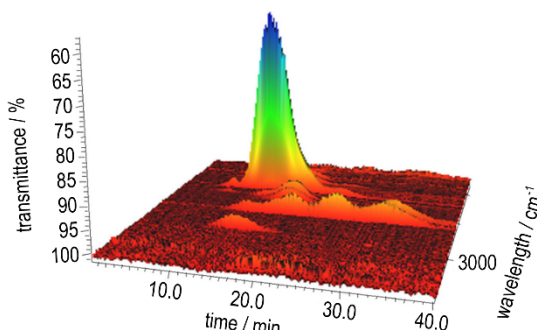


图 4 LLM-209 的热重红外三维分解吸收光谱
Fig. 4 Three-dimensional absorption spectra for the decomposition of LLM-209 by TG-IR

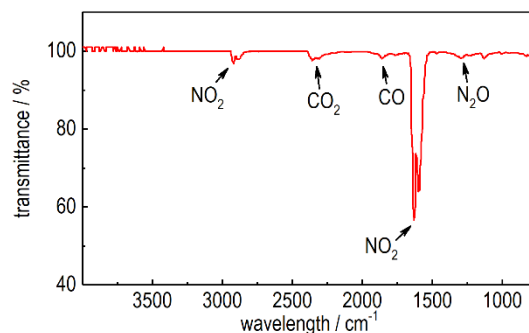


图 5 LLM-209 的热重红外气体分解产物
Fig. 5 Gaseous products of the thermal decomposition of LLM-209 by TG-IR

3.4 LLM-209 的爆炸与感度性能

参照联合国危险品运输标准^[25]中的 BAM 落锤测试方法(13.4.2)和 BAM 摩擦感度测试方法(13.5.1)测试 LLM-209 的撞击感度为 4 J, 摩擦感度为 48 N。采用 EXPLO 5 (V6.02) 程序预估 LLM-209 的爆压为 40.3 GPa, 爆速为 8981 $\text{km}\cdot\text{s}^{-1}$ (1.94 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$), 结果见表 3。为了比较, 同时将 CL-20、RDX、HMX 的文献结果列于表 3。由表 3 可见, LLM-209 的爆压接近 CL-20^[26], 爆速接近 RDX^[27], 可以作为优异的高能量密度炸药。

表3 LLM-209的爆炸与感度性能

Table 3 The detonation and sensitivity properties of LLM-209

compound	$\rho / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$T_{\text{melt}} / ^\circ\text{C}$	$T_{\text{dec}} / ^\circ\text{C}$	IS / J	FS / N	$D / \text{km} \cdot \text{s}^{-1}$	p / GPa	$\Delta H / \text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$
LLM-209	1.94	94.27	179.96	4	48	8981	40.3	-290.7
RDX ^[26]	1.81	205	210	7.5	120	8872	34.7	80.0
HMX ^[26]	1.90	275	279	7	120	9254	39.2	104.8
CL-20 ^[25]	2.035	-	210	15-20	100	9500	43	-

Note: ρ is the density of crystals; T_{melt} is the initial melting temperature; T_{dec} is the initial decomposition temperature; IS is the impact sensitivity; FS is the friction sensitivity; D is the detonation velocity; p is the detonation pressure; ΔH is the enthalpy of formation.

4 结论

(1) 实验得到了N, N'-二(氟偕二硝基)-3,4-二硝胺呋咱(LLM-209)的硝化合成方法,在无水甲醇中培养得到其单晶,采用X射线单晶衍射仪测得其单晶结构,表明LLM-209属于单斜晶系,空间群 $P2_1/n$, 298 K下的晶体密度为 $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(2) TG-DSC结果表明,LLM-209有一个熔化吸热峰和两个明显的分解放热峰,其熔化峰值温度为 $94.27 \text{ }^\circ\text{C}$,分解峰温分别为 $179.96 \text{ }^\circ\text{C}$ 和 $233.86 \text{ }^\circ\text{C}$;热重红外热分解吸收光谱表明,LLM-209的分解产物主要为 NO_2 、 CO_2 、 CO 、 N_2O 。

(3) EXPLO 5(V6.02)程序预估LLM-209的爆压为 40.3 GPa ,爆速为 $8981 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$,撞击感度为 4 J ,摩擦感度为 48 N ,说明LLM-209是具有优异爆轰性能的高能量密度炸药。

参考文献:

- [1] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis [J]. *Thermochimica Acta*, 2002, 384 (1-2): 187-204.
- [2] Fried L E, Manaa M R, Pagoria P F, et al. Design and synthesis of energetic materials [J]. *Annual Review of Materials Research*, 2001, 31(1): 291-321.
- [3] Badgujar D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: an overview [J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151 (2-3): 289-305.
- [4] Klapötke T M. Chemistry of high-energy materials [M]. Walter de Gruyter GmbH & Co KG, 2017: 228-257.
- [5] Licht H H, Ritter H. New energetic materials from triazoles and tetrazines [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1994, 12 (4): 223-235.
- [6] Chavez D E, Hiskey M A. 1, 2, 4, 5-tetrazine based energetic materials [J]. *Journal of Energetic Materials*, 1999, 17 (4): 357-377.
- [7] Sikder A K, Sikder N. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications [J]. *Journal of*

Hazardous Materials, 2004, 112(1): 1-15.

- [8] 施明达, 洪关林. 含能材料合成研究进展 [J]. *爆炸与冲击*, 1992, 12(2): 185-192.
SHI Ming-da, HONG Guan-lin. Research and development on synthesis for energetic materials [J]. *Explosion and Shock Waves*, 1992, 12(2): 185-192.
- [9] Axthammer Q J. Investigation on oxygen-rich materials based on nitrocarbamates and FOX-7 [D]. Ludwig Maximilians University of Munich, 2016.
- [10] Zohari N, Abrishami F, Zeynali V. Using the QSPR approach for estimating the density of azole-based energetic compounds [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2017, 643(24): 2124-2137.
- [11] Axthammer Q J, Kettner M A, Klapötke T M, et al. Progress in the development of high energy dense oxidizers based on CH-NO (F) Materials [C]//16th New Trends in Research of Energetic Materials Seminar, Pardubice, Czech Republic. 2013: 29-39.
- [12] Klapötke T M, Krumm B, Moll R, et al. Asymmetric fluorodinitromethyl derivatives of 2, 2, 2-trinitroethyl-N-(2, 2, 2-trinitroethyl) carbamate [J]. *Journal of Fluorine Chemistry*, 2013, 156(6): 253-261.
- [13] Klapötke T M, Krumm B, Rest S F, et al. (2-Fluoro-2, 2-dinitroethyl)-2, 2, 2 trinitroethyl-nitroamine: a possible high-energy dense oxidizer [J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(34): 5871-5878.
- [14] Klapötke T M, Krumm B, Rest S F, et al. Polynitro containing energetic materials based on carbonyldiisocyanate and 2, 2-dinitropropane-1, 3-diol [J]. *Zeitschrift Für Anorganische Und Allgemeine Chemie*, 2014, 640(1): 84-92.
- [15] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials. XV. evidence that decomposition initiates deflagration: high-rate thermolysis of FEFO, TEFO, and DITEFO [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1986, 11(2): 35-39.
- [16] Gidasov A A, Bakharev V V, Suponitsky K Y, et al. High-density insensitive energetic materials: 2, 4, 6-tris(2-fluoro-2, 2-dinitroethoxy)-1, 3, 5-triazine [J]. *RSC Advances*, 2016, 6(106): 104325-104329.
- [17] Chavez D E, Parrish D A, Mitchell L, et al. Energetic trinitro and dinitro-fluoroethyl ethers of 1, 2, 4, 5-tetrazines [J]. *Angewandte Chemie, International Edition*, 2016, 55(30): 8666-8669.
- [18] Ma Q, Lu Z, Liao L, et al. 5, 6-Di(2-fluoro-2, 2-dinitroethoxy) furazano [3, 4-b] pyrazine: a high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties [J]. *RSC Advances*, 2017, 7(62): 38844-38852.

- [19] Ma Q, Gu H, Lu H, et al. Synthesis of 5, 6-di(2-fluoro-2, 2-dinitro ethoxy)-2,3-dicyanopyrazine by one-step nucleophilic substitution and its energetic properties [J]. *Chemistry Select*, 2017, 2(16): 4567–4571.
- [20] Ma J, Yang H, Cheng G. Study on the synthesis of 2-fluoro-2, 2-dinitroethyl esters as a potential melt cast matrix in explosive charges [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41(21): 12700–12706.
- [21] Wang W, Cheng G, Xiong H, et al. Fluorodinitroethylamino functionalization derivatives based on azole: anew family of insensitive energetic materials [J]. *New Journal of Chemistry*, 2018, 42(4): 2994–3000
- [22] DeHope A, Pagoria P F, Parrish D. New polynitro alkylamino furazans [R]. Lawrence Livermore National Laboratory (LLNL), Livermore, CA, 2013.
- [23] 马卿, 卢欢唱, 廖龙渝, 等. *N, N'*-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基呋咱(LLM-208)的晶体结构及热性质 [J]. *含能材料*, 2017, 25(7): 579–584.
MA Qing, LU Huan-chang, LIAO Long-yu, et al. *N, N'*-bis(2-fluoro-2, 2'-dinitroethyl)-3, 4-diaminofurazan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2017, 25(7): 579–584.
- [24] Oyumi Y, Brill T B, Rheingold A L. Thermal decomposition of energetic materials. 7. High-rate FTIR studies and the structure of 1, 1, 1, 3, 6, 8, 8, 8-octanitro-3, 6-diazaoctane [J]. *The Journal of Physical Chemistry*, 1985, 89(22): 4824–4828.
- [25] United Nations. Committee of Experts on the Transport of Dangerous Goods. Recommendations on the transport of dangerous goods: model regulations [M]. United Nations Publications, 2009.13.4.2 Test 3(ii): BAM Fall hammer, pp. 75–82; 13.5.1 Test 3 (i): BAM friction apparatus, pp. 104–107.
- [26] 欧育湘. 炸药学 [M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014: 290–291.
OU Yu-xiang. Explosives [M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2014: 290–291.
- [27] Ma Q, Liao L, Lu H, et al. Energetic π -conjugated vinyl bridged triazoles: a thermally stable and insensitive heterocyclic cation [J]. *Dalton Transactions*, 2017, 46(23): 7467–7479.

Crystal Structure and Thermal Decomposition Properties of *N, N'*-Bis(2-fluoro-2, 2'-dinitroethyl)-3, 4-dinitraminefurazan

LI Jie¹, MA Qing², TANG Shui-hua¹, FAN Gui-juan²

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest Petroleum University, Chengdu 610500, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: *N, N'*-Bis(fluorodinitroethyl)-3, 4-diamino furazan (LLM-208) was nitrated using the nitration system of 98% fuming nitric acid/acetic anhydride (10:8 in volume) at 0 °C. *N, N'*-bis(2-fluoro-2, 2'-dinitroethyl)-3, 4-dinitraminefurazan (LLM-209) was prepared from LLM-208. The single crystal of LLM-209 was obtained by volatilization culture in anhydrous methanol. The single crystal structure was measured by X-ray single crystal diffractometer. The thermal decomposition of LLM-209 was studied by thermogravimetry and differential scanning calorimeter (TG-DSC). The gaseous products of thermal decomposition of LLM-209 were measured by TG-IR. The detonation velocity and detonation pressure of LLM-209 were predicted by EXPLO5 (V6.02) program. Its impact and friction sensitivities were measured by sensitivity test. Results show that the crystal of LLM-209 belongs to the monoclinic system, space group $P2_1/n$, and its density at 298 K is $1.94 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. LLM-209 has a melting endothermic peak at 94.27 °C and two distinct decomposition exothermic peaks at 179.96 °C and 233.86 °C. The gaseous products of thermal decomposition of LLM-209 are mainly NO_2 , CO_2 , CO and N_2O . The theoretical detonation velocity and detonation pressure of LLM-209 are $8981 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ and 40.3 GPa, respectively, and the impact and friction sensitivities are 4 J and 48 N, respectively.

Key words: energetic materials; *N, N'*-bis(2-fluoro-2, 2'-dinitroethyl)-3, 4-dinitraminefurazan (LLM-209); crystal structure; thermal decomposition; TG-IR decomposition product

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2018072