

文章编号: 1006-9941(2017)07-0579-06

N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基咪唑(LLM-208)的晶体结构及热性质

马 卿, 卢欢唱, 廖龙渝, 黄靖伦, 范桂娟, 刘永刚

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘 要: 以无水甲醇为溶剂, 在 10~15 °C 下采用溶剂挥发法培养并首次获得了 LLM-208 的单晶, 运用 Hirshfeld 表面理论方法研究了晶体内分子间的相互作用, 利用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Starink 法计算 LLM-208 的热分解动力学参数。结果表明: LLM-208 在 130 K 的晶体密度为 1.895 g·cm⁻³, 298 K 下其晶体密度为 1.848 g·cm⁻³, 属于单斜晶系, C₂ 空间群, 晶胞参数为 a=19.225(5) Å, b=5.5779(15) Å, c=6.4176(17) Å, β=108.551(5)°, V=909.4(6) Å³, Z=2, μ=0.192 mm⁻¹, F(000)=376。Hirshfeld 表面分析 LLM-208 晶体内占主导的近相互作用分别为 O···H、H···O 作用 (35.0%), O···O 作用 (22.3%), 以及 F···O、C···F、F···F 作用 (12.5%)。LLM-208 在 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Starink 法下的活化能分别为 112.28, 114.49, 112.49 kJ·mol⁻¹, Kissinger 法计算得指前因子为 10^{21.30} s⁻¹。

关键词: 含能材料; N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基咪唑(LLM-208); 晶体结构; 热性质

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.008

1 引 言

开发爆炸能量高、感度水平优良^[1-3]、稳定性好、合成简单可放大且环境友好^[4-5]的新型单质炸药是未来先进武器设计的迫切需求。以原子序数更大的元素取代现有 CHNO 含能材料中的可燃元素和氧元素, 并在此基础上探索新的合成方法, 不仅有望实现密度和能量的突破, 还可以为新概念含能材料的开发提供重要的思路。2007 年, 火炸药学知名专家 Agrawal J P^[6] 曾指出, 氟偕二硝基化合物已经引起了钝感高能炸药和含能增塑剂开发者的兴趣和密切关注。南加州大学的 Haiges 等^[7-8] 与美国空军研究实验室基于联三唑和联四唑, 共同开发了替代高氯酸铵(AP) 且对环境友好的多硝基唑系硼酸盐。同时, 他认为将氟原子替代硝仿基的一个硝基, 有利于提高分子的热稳定

性。Klapötke T M 等^[9] 在异咪唑结构上引入了氟偕二硝基甲基, 获得了与 CL-20 密度相当的化合物 (2.04 g·cm⁻³), 其摩擦感度 (192N) 低于 CL-20 (94 N)。与三硝基甲基化合物相比, 氟偕二硝基化合物由于引入了重原子氟, 在密度上有所提高。Tang Y^[10] 等将他们合成的偶氮咪唑偕二硝基钾盐继续衍生, 得到了中性分子氟偕二硝基甲基偶氮咪唑^[11], 150 K 下其晶体密度为 1.92 g·cm⁻³。近期, 西安近代化学研究所的王伯周课题组^[12-13] 对双氟偕二硝基二咪唑醚 (FOF-13) 和双氟偕二硝基三咪唑醚进行了合成与性能研究。其中, FOF-13 的晶体密度高达 1.92 g·cm⁻³, 当压制密度 (1.69 g·cm⁻³) 为晶体密度的 88% 时, 其爆速接近 8.5 km·s⁻¹, 与 RDX 相当。可以看出, 氟偕二硝基甲基的引入, 可以较大幅度提高分子的密度。

相较于氟偕二硝基甲基, 氟偕二硝基乙基类化合物的报道相对较少, 尤其是基于杂环骨架。Klapötke T M 等^[14-16] 以氨基甲酸和硝胺烷烃为主要结构合成了一系列旨在替代 AP 的氟偕二硝基乙基类化合物, 但这类化合物的机械感度偏高。DeHope A 和 Pagoria P F 等^[17] 于 2013 年报道了多种基于三硝基和氟偕二硝基乙基修饰的咪唑化合物, 这其中 N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基咪唑(LLM-208) 以较低的机械感度、热稳定性及适中的爆轰性能受到关注, 其特性落高实测值为 119 cm, 摩擦感度为 1/10@32.4 kg (HMX

收稿日期: 2017-01-26; 修回日期: 2017-03-30

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: 马卿 (1983-), 男, 助理研究员, 主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: maq@caep.cn

通信联系人: 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

刘永刚 (1976-), 男, 研究员, 主要从事新型含能材料及其应用研究。e-mail: liuyg2481795@caep.cn

为 1/10@16.0 kg)。采用劳伦斯利弗莫尔国家实验室研发的 Cheetah 软件预测其爆速为 $8.32 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压为 32.94 GPa, 比冲 269 s (HMX 为 265 s)。在 $10 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$ 升温速率下, 其熔点在 $150 \text{ }^\circ\text{C}$ 左右, 分解温度为 $196 \sim 197 \text{ }^\circ\text{C}$, 真空热安定性良好, 但他们未获得其晶体结构。本研究参考文献[17]以 3,4-二氨基咪唑和氟偕二硝基乙醇为原料合成了 LLM-208, 并通过筛选溶剂在无水甲醇中采用溶剂挥发法培养得到了 LLM-208 的单晶, 用 X-射线单晶衍射分析测定了其晶体结构, 进一步采用差示扫描量热-热重分析联用仪研究了其在不同升温速率下的热分解特性, 为含氟单质炸药的研制提供数据参考。

2 实验部分

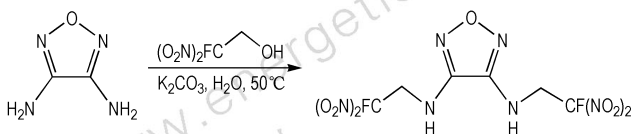
2.1 试剂与仪器

试剂: 碳酸钾为分析纯, 购自于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、乙腈为分析纯, 购自于成都科龙试剂有限公司。3,4-二氨基咪唑 (HPLC 分析纯度为 98.6%)^[18] 和氟偕二硝基乙醇 (HPLC 分析纯度大于 99.5%)^[19] 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; 德国 NETZSCH 公司差示扫描量热-热重联用仪 (STA 449 C), Al_2O_3 坩埚, Ar 气氛, 流速 $50 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

2.2 实验方法

以 3,4-二氨基咪唑和氟偕二硝基乙醇为原料, 根据文献 [17], 在碳酸钾水溶液中制备出 LLM-208, 合成路线见 Scheme 1。收集到产物后, 取样品 $50 \sim 100 \text{ mg}$, 分别溶于乙酸乙酯、无水乙醇、丙酮、无水甲醇、乙腈溶剂中, 于 $10 \sim 25 \text{ }^\circ\text{C}$, 通过快速结晶法和溶剂挥发法, 尝试培养 LLM-208 的单晶。最后采用溶剂挥发法在 $10 \sim 15 \text{ }^\circ\text{C}$ 条件下, 于无水甲醇溶液中缓慢挥发 7 d, 成功获得纯 LLM-208 单晶, 为无色板状晶体。



Scheme 1 Synthesis route of *N,N'*-bis(2-fluoro-2',2'-dinitroethyl)-3,4-diaminofurazan (LLM-208)^[17]

选取尺寸为 $0.12 \text{ mm} \times 0.10 \text{ mm} \times 0.01 \text{ mm}$ 的单晶, 将其置于 Bruker SMART APEX II CCD 面探 X 射线单晶衍射仪上, 以 φ 和 ω 的扫描方式在 130 K 的温

度下以石墨单色化 $\text{Mo K}\alpha$ 射线 ($\lambda = 0.71073 \text{ \AA}$) 为衍射源, 在 $2.235^\circ \leq \theta \leq 25.081^\circ$, $-22 \leq h \leq 20$, $-6 \leq k \leq 6$, $-7 \leq l \leq 7$ 的范围内共收集到 2013 个衍射点, 其中有独立衍射点 1066 个 ($R_{\text{int}} = 0.0269$) 用于结构测定和修正。所有参数经过 L_p 因子和经验吸收校正, 晶体结构解析和结构修正分别采用 SHELXT-2014^[20] 和 SHELXL-2014 程序^[21] 完成。主要原子坐标由直接法求得, 其余原子坐标由差值 Fourier 合成法获得。利用全矩阵最小二乘法对非氢原子进行结构优化, 采用全矩阵最小二乘法和几何参数法对氢原子坐标进行结构优化。具体参数见表 1。

表 1 LLM-208 的晶体结构数据和结构精修参数

Table 1 Crystallography data and structure refinement details for LLM-208

item	parameters
CCDC number	1526855
empirical formula	$\text{C}_6\text{H}_6\text{F}_2\text{N}_8\text{O}_9$
temperature/K	130
crystal dimensions/ mm^3	$0.12 \times 0.10 \times 0.01$
crystal system	monoclinic
space group	$C2$
$a/\text{\AA}$	19.225(5)
$b/\text{\AA}$	5.5779(15)
$c/\text{\AA}$	6.4176(17)
$\alpha/^\circ$	90
$\beta/^\circ$	108.551(5)
$\gamma/^\circ$	90
$V/\text{\AA}^3$	652.4(3)
Z	2
$D_c/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.895
μ/mm^{-1}	0.192
$F(000)$	376
index ranges	$-22 \leq h \leq 20, -6 \leq k \leq 6, -7 \leq l \leq 7$
goodness-of-fit on F^2	1.044
final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	$R_1 = 0.0927, wR_2 = 0.2329$
final R indexes [all data]	$R_1 = 0.1178, wR_2 = 0.2622$

3 结果与讨论

3.1 LLM-208 的单晶结构表征与分析

图 1 为 LLM-208 的单分子晶体结构示意图, 晶胞堆积图如图 2 所示。部分键长和键角数据分别列于表 2 和表 3。 130 K 下 LLM-208 的晶体密度为 $1.895 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 晶体密度在不同温度下转换的理论公式为^[22]:

$$\rho_{298 \text{ K}} = \rho_T / [1 + \alpha_v (298 - T_0)] \quad (1)$$

式中, 系数 α_v 的值为 $1.5 \times 10^{-4} \text{ K}^{-1}$, ρ_T 和 T_0 分别为测

试得到的晶体密度和数据收集时的温度。根据公式转换成 298 K 下的晶体密度为 $1.848 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

由表 2 可看出,氟偕二硝基上的 C—NO₂ 键的键长为 1.492(11) ~ 1.628(19) Å,比 C—F 键(1.191(12) Å)长,这说明氟偕二硝基能量单元中 C—N 键在热或力等外界作用下比 C—F 键更容易断裂。另外,LLM-208 的 C—F 键比文献报道较为敏感的氟偕二硝基化合物(1.318 ~ 1.335 Å)^[8,16]要短,表明此体系下的 C—F 键更加稳定。从表 3 中可以看出,3,4-二氨基呋喃上的氨基与氟偕二硝基乙基上的亚甲基形成的键角 N(2)—C(1)—C(1A)和 C(1)—N(2)—C(2)分别为 130.3(6)°和 125.4(11)°,表明亚甲基上的碳原子与氨基上的氮原子和呋喃环基本接近于共平面上。另外,氟偕二硝基上的键角 F(1)—C(3)—N(3)和 N(4)—C(3)—N(3)分别为 95.1(11)°和 95.2(8)°,说明氟原子和两个硝基之间的角度基本一致,并且都趋近于垂直。

由图 2 可看出,LLM-208 的分子堆积主要依靠分子间氢键和分子间卤键作用,从而可以形成较为对称的叠层堆积。其中,分子间氢键作用类型主要分为三类:(1)亚甲基上的氢原子与偕二硝基上的氧原子形成的 C—H...O 氢键,平均距离为 2.5248 Å;(2)亚氨基上的氢原子与呋喃环上的氮原子形成 N—H...N 氢键,平均距离约为 2.5234 Å;(3)亚氨基上的氢原子与呋喃环上的氧原子形成 N—H...O 氢键,平均距离为 2.1314 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 3.3950 Å。对比氢键和卤键的键长不难发现,LLM-208 的氢键较卤键强,在氢键作用中最强的为 N—H...O,其次才是 N—H...N 和 C—H...O。

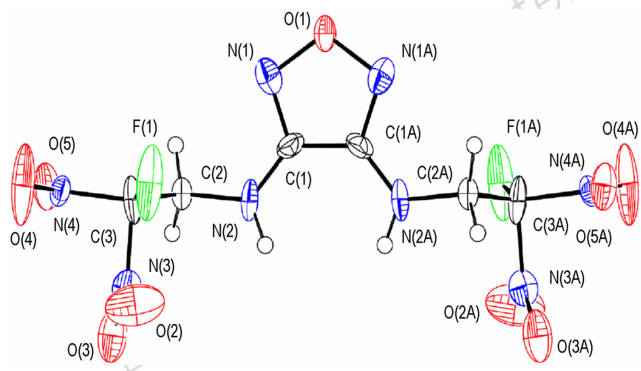


图 1 LLM-208 的晶体结构

Fig.1 Crystal structure of LLM-208

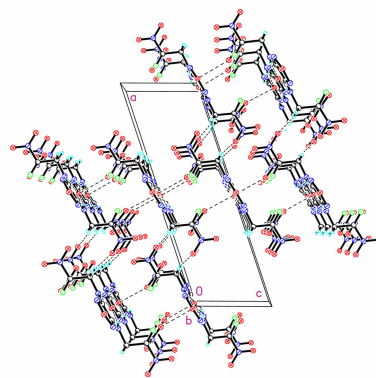


图 2 LLM-208 的晶胞堆积图(虚线表示分子间氢键作用)

Fig.2 Molecular packing diagram of LLM-208 (Dashed lines indicate intermolecular hydrogen-bond interaction)

表 2 LLM-208 的键长

Table 2 Bond length for LLM-208

bond	length/Å	bond	length/Å
F(1)—C(3)	1.191(12)	N(1)—C(1)	1.333(16)
O(1)—N(1)	1.382(12)	N(2)—C(1)	1.289(16)
O(1)—N(1A)	1.382(12)	N(2)—C(2)	1.434(11)
O(2)—N(3)	1.182(13)	N(3)—C(3)	1.628(19)
O(3)—N(3)	1.302(14)	N(4)—C(3)	1.492(11)
O(4)—N(4)	1.193(11)	C(1)—C(1A)	1.42(2)
O(5)—N(4)	1.221(10)	C(2)—C(3)	1.540(12)

表 3 LLM-208 的键角

Table 3 Bond angles for LLM-208

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
N(1)—O(1)—N(1A)	112.4(13)	N(2)—C(1)—C(1A)	130.3(6)
C(1)—N(1)—O(1)	104.7(9)	N(2)—C(2)—H(2A)	109.7
C(1)—N(2)—H(2)	117.3	N(2)—C(2)—H(2B)	109.7
C(1)—N(2)—C(2)	125.4(11)	N(2)—C(2)—C(3)	109.9(7)
C(2)—N(2)—H(2)	117.3	H(2A)—C(2)—H(2B)	108.2
O(2)—N(3)—O(3)	122.2(12)	C(3)—C(2)—H(2A)	109.7
O(2)—N(3)—C(3)	116.2(10)	C(3)—C(2)—H(2B)	109.7
O(3)—N(3)—C(3)	121.5(8)	F(1)—C(3)—N(3)	95.1(11)
O(4)—N(4)—O(5)	127.3(8)	F(1)—C(3)—N(4)	118.1(8)
O(4)—N(4)—C(3)	114.4(7)	F(1)—C(3)—C(2)	120.7(8)
O(5)—N(4)—C(3)	118.2(7)	N(4)—C(3)—N(3)	95.2(8)
N(1)—C(1)—C(1A)	109.1(6)	N(4)—C(3)—C(2)	114.2(7)
N(2)—C(1)—N(1)	120.6(10)	C(2)—C(3)—N(3)	106.2(10)

为进一步确定晶体内相互作用的类型,采用 Hirshfeld 表面^[23-24]对晶体中各种作用的相对贡献进行了分析,如图 3 所示。从类似于 LLM-105^[25]的“小提琴”型指纹图谱区域可以看出,LLM-208 晶体中主要分子间相互作用类型和比例分别为: O...H 和 H...O 作用最强,占 35.0%,其次是 O...O 作用为 22.3%,

O...N和N...O作用为16.4%, F...O和O...F作用为5.6%, C...F作用为4%, N...H和N...H作用为3.8%, C...C作用为3.7%, F...F作用为2.9%等。而占主导地位分子间相互作用及其分布为(R 为比例缩写): $R_{O...H/H...O} = 35.0\%$, $R_{O...O} = 22.3\%$, $R_{F...O/C...F/F...F} = 12.5\%$, 说明分子间强氢键作用以及卤键的存在可能是LLM-208机械感度较低的原因之一。

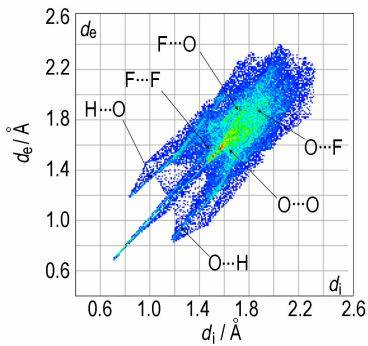


图3 LLM-208的分子指纹图

Fig. 3 Fingerprint plot of LLM-208 molecule

3.2 LLM-208的热性质

采用DSC对LLM-208的热行为及动力学性质进行了分析,其在不同升温速率下的DSC曲线及TG曲线如图4和图5所示。从图4可以看出, $5\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, LLM-208的熔融峰为 $148.7\text{ }^\circ\text{C}$, 热分解峰为 $188.0\text{ }^\circ\text{C}$; $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 其熔融峰提高至 $151.0\text{ }^\circ\text{C}$, 热分解峰为 $195.6\text{ }^\circ\text{C}$ (文献[17]为 $197\text{ }^\circ\text{C}$); 当升温速率为 $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时, 熔融峰和热分解峰分别提高至 $152.3\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $208.9\text{ }^\circ\text{C}$, 且随着升温速率的提高, 熔融峰和热分解峰总体向着高温方向偏移。从图5可以看出, 升温速率为 $5, 10, 20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 时TG曲线均显示的是一个急剧失重过程。当温度达到 $200\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 其失重显著增加, 当温度达到 $350\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 质量损失率达77%。

根据图4, 通过Kissinger法、Flynn-Wall-Ozawa法和Starink法^[26-28]式(1)计算了LLM-208热分解

动力学参数, 获得其表观活化能(E_a)、指前因子(A)和线性相关系数(r), 结果见表4。

$$\ln \frac{\beta}{T_p^m} = -\frac{C_1 E_a}{RT_p} + C_2 \quad (1)$$

式中, β 为升温速率, $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$; T_p 为DSC曲线的峰值温度, K; R 为理想气体常数, $8.314\text{ J}\cdot\text{mol}^{-1}\cdot\text{K}^{-1}$, A 为指前因子, s^{-1} ; E_a 为表观活化能, $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$; m , C_1 和 C_2 为不同方法的系数, 取自于文献[26-28]。采用Kissinger法、Flynn-Wall-Ozawa法和Starink法计算得到的活化能 E_a 分别为 $112.28, 114.49, 112.49\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, 与另一种咪唑含能化合物——4-氨基-4'-硝基-[3,3',4',3'']-三咪唑(ANTF)的活化能($112.6\sim 115.9\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$)^[29-30]相当。

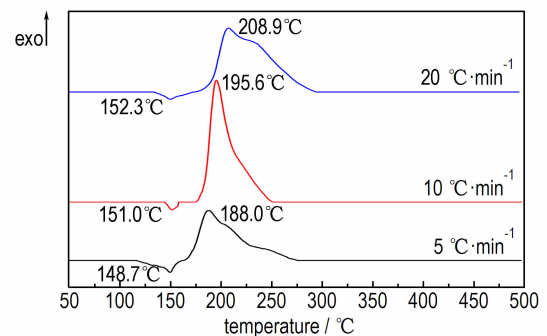


图4 不同升温速率下LLM-208的DSC曲线

Fig. 4 DSC curves of LLM-208 at different heating rates

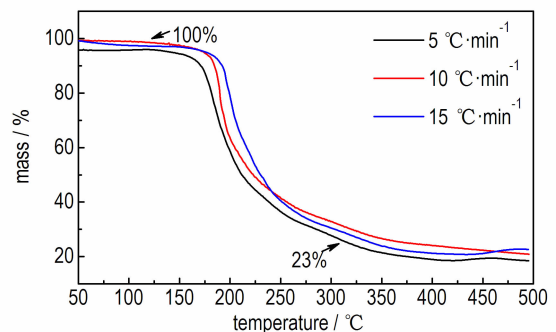


图5 LLM-208在不同升温速率下的TG曲线

Fig. 5 TG curves of LLM-208 at different heating rates

表4 不同升温速率下LLM-208放热峰温获得的热动力学参数

Table 4 Thermal kinetic parameters of LLM-208 obtained from exothermic peaks at different heating rates

β / $^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$	T_p / $^\circ\text{C}$	Kissinger			Flynn-Wall-Ozawa		Starink	
		E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	$\ln(A/\text{s}^{-1})$	r	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r	E_a / $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$	r
5	188.0							
10	195.6	112.28	21.30	-0.95137	114.49	-0.95983	112.49	-0.95221
20	208.9							

Note: β is heating rate, T_p is decomposition peak temperature, E_a is apparent activation energy, A is pre-exponential factor, r is linearly dependent coefficient.

4 结 论

(1) 在无水甲醇中培养并首次获得了 N,N'-二(氟偕二硝基乙基)-3,4-二氨基呋咱(LLM-208)的单晶。采用 X-射线单晶衍射仪测得其单晶结构,其晶体结构表明 LLM-208 属于单斜晶系,空间群 $C2$, 130 K 下的晶体密度为 $1.895 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 常温(298 K)下的晶体密度为 $1.848 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。

(2) 基于 Hirshfeld 表面分析了 LLM-208 晶体中主要相互作用类型和比例,结果表明:占主导地位的分子间相互作用分别为 $\text{O} \cdots \text{H}$ 、 $\text{H} \cdots \text{O}$ 作用(35.0%), $\text{O} \cdots \text{O}$ 作用(22.3%), 以及 $\text{F} \cdots \text{O}$ 、 $\text{C} \cdots \text{F}$ 、 $\text{F} \cdots \text{F}$ 作用(12.5%), 较强的氢键作用和卤键作用可能是 LLM-208 机械感度较低的原因之一。

(3) 采用 Kissinger 法、Flynn-Wall-Ozawa 法和 Starink 法获得 LLM-208 热分解反应的活化能分别为 112.28, 114.49, 112.49 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 基于 Kissinger 法获得指前因子为 $10^{21.30} \text{ s}^{-1}$ 。

参考文献:

[1] 周发歧. 炸药合成化学[M]. 北京: 国防工业出版社, 1984: 11-12.

[2] 董海山, 周芬芬. 炸药及相关物性质[M]. 北京: 科学出版社, 1988: 1-2.

[3] 黄辉, 王泽山, 黄亨建, 等. 新型含能材料的研究进展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 9-13.

HUANG Hui, WANG Ze-shan, HUANG Heng-jian, et al. Researches and progresses of novel energetic materials[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.

[4] He P, Zhang J G, Yin X, et al. Energetic salts based on tetrazole N-oxide[J]. *Chemistry A European Journal*, 2016, 22(1): 1-17.

[5] Chen L Y, Zhang J G, Zhou Z N, et al. A biography of potassium complexes as versatile, green energetic materials[J]. *RSC Advances*, 2016, 100(6): 98381-98405.

[6] Agrawal J P, Hodgson R D. Organic Chemistry of Explosives [M]. New York: John Wiley & Sons Press, 2007: 5-8.

[7] Haiges R, Jones C B, Christie K O. Energetic bis(3,5-dinitro-1H-1,2,4-triazolyl) dihydro- and dichloroborates and bis(5-nitro-2H-tetrazolyl)-, bis(5-trinitromethyl)-2H-tetrazolyl)-, and bis(5-fluorodinitromethyl)-2H-tetrazolyl) dihydroborate [J]. *Inorganic Chemistry*, 2013, 52(9): 5551-5558.

[8] Haiges R, Christie K O. 5-(fluorodinitromethyl)-2H-tetrazole and its tetrazolates-preparation and characterization of new high energy compounds[J]. *Dalton Transactions*, 2015, 44(22): 10166-10176.

[9] Kettner M A, Karaghiosoff K, Klapötke T M, et al. 3,3'-bi(1,2,4-oxadiazoles) featuring the fluorodinitromethyl and trinitromethyl groups[J]. *Chemistry A European Journal*, 2014, 20(1): 1-11.

[10] Tang Y, He C, Mitchell L A, et al. Potassium 4,4'-bis(dinitromethyl)-3,3'-azofurazanate: a highly energetic 3D metal-organic framework as a promising primary explosive [J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(1): 1-4.

[11] Tang Y, Gao H, Imler G H, et al. Energetic dinitromethyl group functionalized azofurazan and its azofurazanates[J]. *RSC Advances*, 2016, 94(6): 91477-91482.

[12] 王伯周, 翟连杰, 廉鹏, 等. 3,3'-二(氟偕二硝基)-二呋咱基醚(FOF-13)新法合成[J]. 含能材料, 2014, 22(6): 884-886.

WANG Bo-zhou, ZHAI Lian-jie, LIAN Peng, et al. A novel synthesis of 3,3'-bis(fluorodinitromethyl) difurazanyl ether (FOF-13)[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2014, 22(6): 884-886.

[13] 翟连杰, 樊学忠, 王伯周, 等. 3,4-二(3-氟偕二硝基-4-氧)呋咱: 一种新型热稳定高能量密度增塑剂[J]. 含能材料, 2016, 24(9): 922-924.

ZHAI Lian-jie, FAN Xue-zhong, WANG Bo-zhou, et al. 3,4-bis(3-fluorodinitromethylfurazan-4-oxy) furazan: a new thermally stable plasticizer with high energy density[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(9): 922-924.

[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] Klapötke T M, Krumm B, Rest S F, et al. (2-fluoro-2,2-dinitroethyl)-2,2,2-trinitroethyl nitramine: a possible high-energy dense oxidizer[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 2013(34): 5871-5878.

[16] 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.

[17] DeHope A, Pagoria P F, Parrish D. New polynitro alkylamino furazans[C] // 16th New Trends in Research of Energetic Materials, Czech Republic, 2013.

[18] 李战雄, 唐松青, 刘金涛, 等. 3,4-二氨基呋咱 500 克级合成[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 72-73.

LI Zhan-xiong, TANG Song-qing, LIU Jin-tao, et al. 500 gram-grade synthesis of 3,4-diaminofurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 72-73.

[19] Klapötke T M, Krumm B, Moll R. Polynitroethyl- and fluorodinitroethyl substituted boron esters[J]. *Chemistry A European Journal*, 2013, 19(36): 12113-12123.

[20] Sheldrick G. SHELXT-2014, program for X-ray crystal structure determination[CP]. Göttingen Univeristy, Germany, 2014.

[21] Sheldrick G. SHELXL-2014, program for X-ray crystal structure refinement[CP]. Göttingen Univeristy, Germany, 2014.

[22] Fischer D, Klapötke T M, Reymann M, et al. Energetic alliance of tetrazole-1-oxides and 1,2,5-oxadiazoles[J]. *New Journal of Chemistry*, 2015, 39(3): 1619-1627.

[23] Spackman M A, McKinnon J J. Fingerprinting intermolecular interactions in molecular crystals[J]. *Cryst Eng Comm*, 2002, 66(4): 378-392.

[24] Spackman M A, Jayatilaka D. Hirshfeld surface analysis[J]. *Cryst Eng Comm*, 2009, 11(1): 19-32.

[25] Ma Y, Zhang A, Zhang C, Jiang D, Zhu Y, Zhang C. Crystal packing of low-sensitivity and high-energy explosives[J]. *Crystal Growth & Design*, 2014, 14(9): 4703-4713.

[26] Kissinger H E. Reaction kinetics in differential thermal analysis

- [J]. *Analytical Chemistry*, 1957, 29(12): 1702–1706.
- [27] Ozawa T. A new method of analyzing thermogravimetric data [J]. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, 1965, 38(11): 1881–1886.
- [28] Boswell P G. Calculation of activation energies using a modified Kissinger method[J]. *Journal of Thermal Analysis Calorimetry*, 1980, 18(2): 353–356.
- [29] 梁德辉, 崔柏桦, 易潜洪, 等. 4-氨基-4'-硝基-[3,3',4',3'']-三呋喃(ANTF)的合成及工艺研究[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(4): 13–17.
- LIANG De-hui, CUI Bai-hua, YI Qian-hong, et al. Synthesis and technology of 4-amino-4'-nitro-[3,3',4',3'']-trifurazans (ANTF)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2015, 38(4): 13–17.
- [30] Yi Q, Liang D, Ma Q, et al. Synthesis, crystal structure, and thermal behavior of 3-(4-aminofurazan-3-yl)-4-(4-nitrofurazan-3-yl) furazan (ANTF) [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2016, 41(5): 905–911.

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

MA Qing, LU Huan-chang, LIAO Long-yu, HUANG Jing-lun, FAN Gui-juan, LIU Yong-gang

(Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

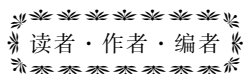
Abstract: The single crystal of *N,N'*-bis(2-fluoro-2,2'-dinitroethyl)-3,4-diaminofurazan (LLM-208) was cultivated by solvent evaporation using anhydrous methanol as solvent at the temperature of 10–15 °C. Its crystal structure was determined by a X-ray single-crystal diffractometer. Results show that the crystal density of LLM-208 is 1.895 g · cm⁻³ at 130 K and 1.848 g · cm⁻³ at 298 K, which belongs to monoclinic system, space group *C*2, *a*=19.225(5) Å, *b*=5.5779(15) Å, *c*=6.4176(17) Å, β =108.551(5)°, *V*=909.4(6) Å³, *Z*=2, μ =0.192 mm⁻¹, *F*(000)=376. Hirshfeld-surface analysis suggests that the dominant contacts and distributions of LLM-208 crystal are shown as follows (*R* represents ratio): $R_{O\dots H/H\dots O}$ = 35.0%, $R_{O\dots O}$ = 22.3%, $R_{F\dots O/C\dots F/F\dots F}$ = 12.5%. The activation energies calculated by using Kissinger, Flynn-Wall-Ozawa and Starink methods are 112.28, 114.49, 112.49 kJ · mol⁻¹, respectively. The pre-exponential factor by Kissinger method is 10^{21.30} s⁻¹.

Key words: energetic materials; *N,N'*-bis(2-fluoro-2,2'-dinitroethyl)-3,4-diaminofurazan (LLM-208); crystal structure; thermal properties

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.008



《含能材料》“含能共晶”征稿

含能共晶是不同含能分子通过氢键等相互作用力形成的具有稳定结构和性能分子晶体。含能共晶充分组合了单质含能分子的优点,呈现出感度低,综合性能优良的特点,具有潜在的应用前景,共晶研究已经引起国内外含能材料学界的高度关注。为推动含能共晶的研究和交流,本刊特推出“含能共晶”专栏,主要征稿范围包括含能共晶晶体设计与性能预测、含能共晶的制备、结构解析、性能等。来稿请注明“含能共晶”专栏。

《含能材料》编辑部