

文章编号: 1006-9941 (2015)05-0507-04

## 变温红外光谱法研究 LLM-105 红外峰归属

李静猷<sup>1,2</sup>, 张浩斌<sup>2</sup>, 徐金江<sup>2</sup>, 孙杰<sup>2</sup>

(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化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

**摘要:** 为准确确定 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的红外吸收峰的归属,用变温红外光谱法研究了升温条件下 LLM-105 的红外吸收峰的变化过程。确定了不同温度下各红外吸收峰的峰位。结果表明:随温度升高,LLM-105 的分子间氢键强度减弱。参与氢键形成的一NH<sub>2</sub>和—NO<sub>2</sub>的红外吸收峰偏移至少 4 cm<sup>-1</sup>。与氢键形成无关的吡嗪环和 C—N 的红外吸收峰偏移 1 cm<sup>-1</sup>左右。

**关键词:** 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105); 变温红外光谱法; 氢键; 振动频率

**中图分类号:** TJ55; O65

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.019

### 1 引言

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(LLM-105)的能量比 TATB 高 25%,是 HMX 的 80%,感度和 TATB 相近,对摩擦、撞击、火花和冲击波十分钝感<sup>[1]</sup>。由于这些优异的性能,LLM-105 在特殊用途的武器中有很好的应用前景。目前,关于 LLM-105 的研究主要集中在重结晶技术对性能的影响<sup>[2-3]</sup>、优化合成工艺<sup>[4]</sup>以及回收合成废液<sup>[5]</sup>等方面。

对 LLM-105 进行红外光谱测定,可以了解 LLM-105 的结构以及官能团的特征。何文娣等<sup>[6]</sup>和王友兵等<sup>[7]</sup>分别用两种方法计算得到了 LLM-105 的理论红外光谱图,由于他们计算的是单分子状态下的红外光谱,未考虑分子之间相互作用力的影响,计算结果不能很好地适用于 LLM-105 晶体。

LLM-105 晶体结构复杂,且各基团和分子之间相互影响,导致 LLM-105 的红外峰归属有一定的不确定性;为了解决这一问题,本研究采用变温红外光谱法观察了升温条件下 LLM-105 红外吸收峰的变化过程,结合分子间作用力对基团的影响解析 LLM-105 的红外

外谱图。

### 2 实验部分

#### 2.1 实验样品及仪器

LLM-105,中国工程物理研究院化学材料研究所自制。

美国 Thermo Electron 公司的 Nicolet 6700 型傅里叶变换红外光谱仪;自制红外样品加热台。

#### 2.2 实验

采用 KBr 压片法制样,然后用变温 FT-IR 对 LLM-105 样品进行不同温度条件下的红外光谱采集。变温红外光谱测试参数:扫描分辨率 1 cm<sup>-1</sup>,扫描范围 4000~400 cm<sup>-1</sup>,扫描 16 次,从 50 °C 升到 190 °C,升温速率 1 °C · min<sup>-1</sup>,每 5 °C 采集一次谱图。用 OMNIC 软件<sup>[8]</sup>对每个温度下的红外谱图进行处理;图 1 为 LLM-105 红外谱图基线校准的示例。

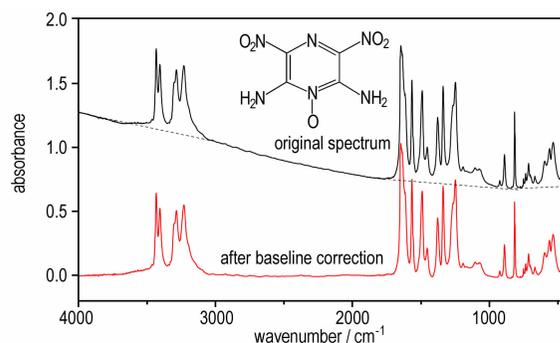


图 1 LLM-105 红外谱图的基线校准

Fig. 1 IR spectra of LLM-105 with baseline correction

收稿日期: 2014-10-22; 修回日期: 2014-11-17

基金项目: 国家自然科学基金(11372290); 化材所青年人才培养基金(QNRC201205)

作者简介: 李静猷(1989-),男,硕士研究生,主要从事含能材料晶体研究。e-mail: lijingyou1989@163.com

通信联系人: 孙杰(1972-),男,研究员,主要从事炸药改性及性能研究。e-mail: zhuoshisun@163.com

### 3 结果与讨论

LLM-105 分子中含有一 $\text{NH}_2$ 和一 $\text{NO}_2$ , 分子在晶胞中堆积时会形成大量的氢键, 这些氢键的存在有助于提高晶体的稳定性<sup>[9]</sup>。图 1 中在  $4000 \sim 3000 \text{ cm}^{-1}$  范围内的四个吸收峰都属于 N—H 的伸缩振动峰, 在实际的 LLM-105 晶体中, 大量的一 $\text{NO}_2$ 和一 $\text{NH}_2$ 会形成很多分子间氢键和分子内氢键, 导致两个一 $\text{NH}_2$ 不再等效, 故而形成四个峰。

在  $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  范围内, 对比不同温度下的 LLM-105 红外谱图, 得到各红外吸收峰的变化情况, 结果如图 2 所示; 对不同温度下各红外吸收的峰位进行统计, 得到峰位与温度关系, 结果如图 3 所示。LLM-105 的分解温度在  $350 \text{ }^\circ\text{C}$  左右, 所以在本次实验过程中 LLM-105 的分子结构没有发生变化, 实验结果中出现的峰偏移现象是由分子间作用力发生变化导致的。N—H 的变形振动一般位于  $1640 \sim 1550 \text{ cm}^{-1}$ , 由于氢键的作用, 一 $\text{NH}_2$ 变形振动吸收峰的位置向高

频移动, 当温度升高时, 氢键强度减弱, 变形振动就会向低频方向移动<sup>[10]</sup>。图 2 中红外吸收峰  $f_1$  处于  $1647 \text{ cm}^{-1}$ , 结合图 3 可以看出,  $f_1$  随着温度的升高红移了  $5 \text{ cm}^{-1}$ , 说明氢键对其影响较大。故而判断  $f_1$  是一 $\text{NH}_2$ 的变形振动产生的吸收峰。由于 LLM-105 分子中的两个一 $\text{NH}_2$ 不等效, 所以此处有两个变形振动的吸收峰, 即  $f_2$  也是由于一 $\text{NH}_2$ 变形振动产生的吸收峰。

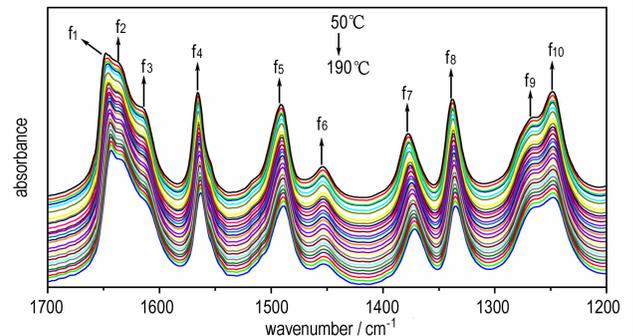


图 2 LLM-105 在  $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  范围内的红外谱图

Fig. 2 IR spectra in the  $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  region of LLM-105

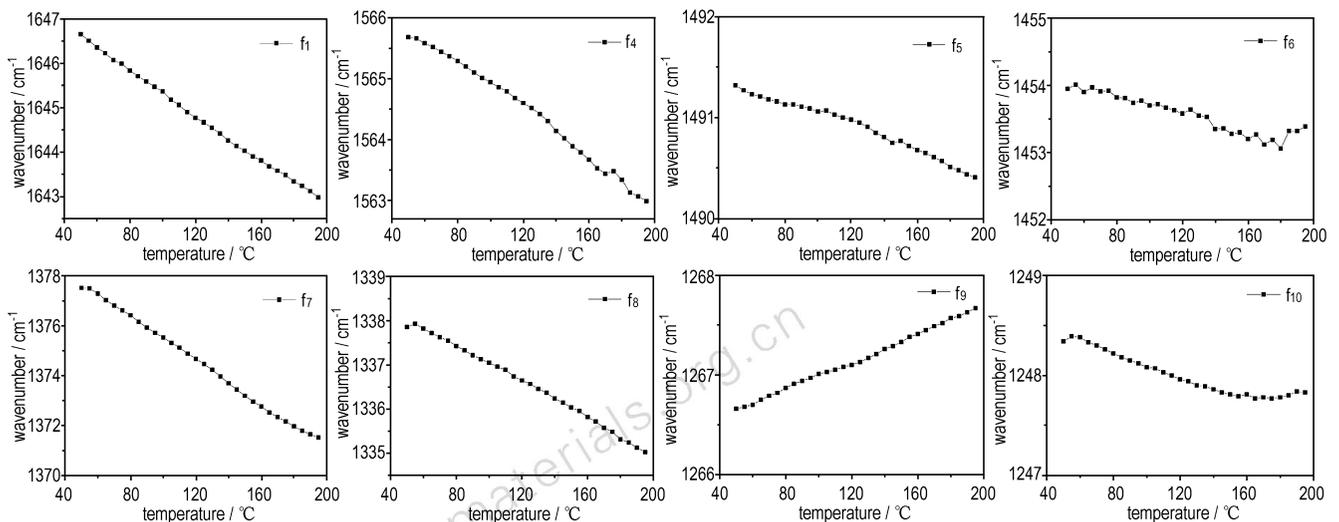


图 3  $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  范围内红外吸收峰的峰位与温度关系

Fig. 3 IR absorption peak positions in the region of  $1700 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$  as a function of temperature

杂环化合物的特征吸收与苯系化合物相似, 红外光谱在  $1610 \sim 1370 \text{ cm}^{-1}$  都出现 3~4 个尖锐的吸收谱带<sup>[11]</sup>。随着温度的升高,  $1616 \text{ cm}^{-1}$  ( $f_3$ )、 $1490 \text{ cm}^{-1}$  ( $f_5$ ) 和  $1454 \text{ cm}^{-1}$  ( $f_6$ ) 三个峰都只是向低频偏移  $1 \text{ cm}^{-1}$  左右, 这是因为吡嗪环自身比较稳定, 环的骨架伸缩振动不受氢键影响。

一 $\text{NO}_2$  反对称伸缩振动一般处于  $1600 \sim$

$1500 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[12]</sup>, 图 2 中此处只有一个峰, 故判断  $f_4$  为一 $\text{NO}_2$  的反对称伸缩振动。随着温度的升高,  $f_7$  偏移了  $6 \text{ cm}^{-1}$ ,  $f_8$  偏移了  $3 \text{ cm}^{-1}$ , 说明氢键对这两个峰的影响较大, 而一 $\text{NO}_2$  的对称伸缩振动一般出现在  $1380 \sim 1330 \text{ cm}^{-1}$ , 故而判断  $f_7$  和  $f_8$  属于一 $\text{NO}_2$  的对称伸缩振动。

芳香族的 N—O 伸缩振动范围一般在  $1300 \sim 1200 \text{ cm}^{-1}$ <sup>[12]</sup>, 在 LLM-105 分子中, N—O 参与分子内

氢键的形成,随着温度的升高,氢键强度减弱,N—O的伸缩振动应该向高频率移动,从图3可以看到, $f_9$ 随着温度升高峰位置向高频率方向移动,所以 $f_9$ 应该是由N—O伸缩振动产生的。 $f_9$ 移动范围很小,只有 $1\text{ cm}^{-1}$ ,这主要是因为随着温度升高,激发态跃迁所需能量变小,会在一定程度上阻碍吸收峰向高频率方向移动,所以N—O伸缩振动频率随温度变化不大。

$f_{10}$ 的频率随温度变化十分微弱,所以可以判断 $f_{10}$ 的形成和氢键没有关系。C—N伸缩振动频率一般出现在 $1600\sim 1100\text{ cm}^{-1}$ ,当含N原子基团与吡嗪环直接相连时,吡嗪环上的 $\pi$ 电子与N原子上的p电子形成 $p-\pi$ 共轭,使得C—N键带有双键的性质,伸缩振动频率向高频方向移动,一般位于 $1350\sim 1230\text{ cm}^{-1}$ 。LLM-105分子中含有C—NH<sub>2</sub>和C—NO<sub>2</sub>,O原子电负性比H原子强,C—NH<sub>2</sub>中的C—N伸缩振动频率要比C—NO<sub>2</sub>中的C—N伸缩振动频率高。根据上述分析,判断 $f_{10}$ 应该是由C—NO<sub>2</sub>伸缩振动产生,而 $f_8$ 的形成则与C—NH<sub>2</sub>的伸缩振动有关。

表1 LLM-105在 $3450\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内的红外吸收峰的归属

Table 1 Assignments of IR absorption peak of LLM-105 in the region of  $3450\sim 1200\text{ cm}^{-1}$

band/ $\text{cm}^{-1}$	assignments	band/ $\text{cm}^{-1}$	assignments
3432	—NH <sub>2</sub> ( $\nu_{\text{as}}$ )	1565	—NO <sub>2</sub> ( $\nu_{\text{as}}$ )
3406	—NH <sub>2</sub> ( $\nu_{\text{as}}$ )	1491	ring
3285	—NH <sub>2</sub> ( $\nu_{\text{s}}$ )	1454	ring
3231	—NH <sub>2</sub> ( $\nu_{\text{s}}$ )	1378	—NO <sub>2</sub> ( $\nu_{\text{s}}$ )
1648	—NH <sub>2</sub> ( $\delta$ )	1338	—NO <sub>2</sub> ( $\nu_{\text{s}}$ )+C—NH <sub>2</sub> ( $\nu$ )
1638	—NH <sub>2</sub> ( $\delta$ )	1267	N—O( $\nu$ )
1614	ring	1248	C—NO <sub>2</sub> ( $\nu$ )

Note:  $\nu_{\text{as}}$  = anti-symmetric stretching,  $\nu_{\text{s}}$  = symmetric stretching,  $\delta$  = angle deformation,  $\nu$  = stretching.

表1归纳了 $3450\sim 1200\text{ cm}^{-1}$ 范围内各吸收峰的归属。 $1200\sim 400\text{ cm}^{-1}$ (指纹区)范围内的吸收光谱比较复杂,重原子单键的伸缩振动和各种变形振动都出现在这个区域;由于它们的振动频率相近,不同振动形式之间易于发生振动耦合,吸收带位置与官能团之间没有固定的对应的关系,所以本研究未对指纹区的吸收峰进行归属。

## 4 结论

对不同温度下LLM-105红外谱图进行分析,发现各吸收峰偏移的方向和大小存在较大差异。随着温度的升高,LLM-105分子间氢键强度逐渐减弱,参与氢

键形成的基团的伸缩振动向高频率方向移动,变形振动向低频率方向移动;而未参与形成氢键的基团随温度变化比较小,由此可利用这一特点来对LLM-105红外吸收峰进行归属。

## 参考文献:

- [1] Tarver C M, Urtiew P A, Tran T D. Sensitivity of 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide[J]. *Journal of Energetic Materials*, 2005, 23(3): 183-203.
- [2] 李海波,程碧波,刘世俊,等. LLM-105重结晶与性能研究[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 686-688.  
LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LIU Shi-jun, et al. Recrystallization and properties of LLM-105[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 686-688.
- [3] 王友兵,葛忠学,王伯周,等. 细颗粒LLM-105的制备及其热性能[J]. 含能材料, 2011, 19(5): 523-526.  
WANG You-bing, GE Zhong-xue, WANG Bo-zhou, et al. Preparation and thermal properties of fine LLM-105 with different crystal form[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(5): 523-526.
- [4] 邓明哲,周杰文,王伯周,等. LLM-105炸药制备工艺改进[J]. 含能材料, 2013, 21(3): 294-296.  
DENG Ming-zhe, ZHOU Jie-wen, WANG Bo-zhou, et al. Preparation improvement of LLM-105 explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2013, 1(3): 294-296.
- [5] Zhou X, Cheng B, Huang J, et al. A new recycling technique of trifluoroacetic acid in synthesis of LLM-105 explosive[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(4): 501.
- [6] HE Wen-di, ZHOU Ge, HU Hai-rong, et al. Study on an energetic material 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide by B3LYP[J]. *Acta Chimica Sinica-chinese Edition*, 2001, 59(8): 1210-1215.
- [7] 王友兵,邓明哲,廉鹏,等. 耐热炸药LLM-105的合成及量子化学研究[J]. 火炸药学报, 2013(1): 38-42.  
WANG You-bing, DENG Ming-zhe, LIAN Peng, et al. Study on the synthesis and quantum chemistry of heat resistant explosive LLM-105[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2013(1): 38-42.
- [8] Griffiths P R, De Haseth J A. Fourier transform infrared spectrometry[M]. New York: John Wiley & Sons, 2007: 75-76.
- [9] Wu Q, Yang C, Pan Y, et al. First-principles study of the structural transformation, electronic structure, and optical properties of crystalline 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide under high pressure[J]. *Journal Of Molecular Modeling*, 2013, 19(12): 5159-5170.
- [10] Sui H, Zhong F, Cheng K, et al. IR vibrational assignments for 1, 3, 5-triamine-2, 4, 6-trinitrobenzene (TATB) based on the temperature-dependent frequency shifts[J]. *Spectrochimica Acta Part A: Molecular and Biomolecular Spectroscopy*, 2013, 114: 137-143.
- [11] 翁诗甫. 傅里叶变换红外光谱分析[M]. 北京: 化学工业出版社, 2010: 292-293.  
WENG Shi-fu. Fourier Translation Infrared spectroscopy[M]. Beijing: Chemical Industry Press, 2010: 292-293.
- [12] Reichenbacher M, Popp J. Challenges in molecular structure determination[M]. Berlin: Springer-Verlag, 2012: 96-97.

## IR Absorption Peaks Assignments of LLM-105 by Temperature-Dependent FT-IR Spectroscopy

LI Jing-you<sup>1,2</sup>, ZHANG Hao-bin<sup>2</sup>, XU Jin-jiang<sup>2</sup>, SUN Jie<sup>2</sup>

(1. School of Materials Science and Engineering, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621999, China)

**Abstract:** To accurately determine the assignments of IR absorption peaks for 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105), the process of change in IR absorption peaks of LLM-105 under the heating conditions was investigated by temperature-dependent FT-IR spectroscopy. The positions of various IR absorption peaks at different temperatures were determined. Results show that with increasing the temperature, the strength of intermolecular hydrogen bond for LLM-105 is significantly weakened. IR absorption peak positions of amino group ( $-\text{NH}_2$ ) and nitro group ( $-\text{NO}_2$ ) participated in forming hydrogen bonds shift at least  $4 \text{ cm}^{-1}$ . The pyrazine ring and C—N bond do not participate in the formation of hydrogen bonds, their peak positions shift about  $1 \text{ cm}^{-1}$ .

**Key words:** 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide (LLM-105); temperature-dependent IR spectroscopy; hydrogen bond; vibration frequency

**CLC number:** TJ55; O65

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.05.019



### 《含能材料》“观点”征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了“观点”栏目。“观点”栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

### 《含能材料》高效毁伤弹药专栏征稿

高效毁伤弹药以“利用最小化成本获得最大化效果”为目标,对含能材料的性能和能量提出了更高的要求。为进一步促进高效毁伤弹药及其技术的研究,本刊将于2015年增设高效毁伤弹药专栏,内容涉及(1)传统含能材料的优化和改进以及先进含能材料的开发和应用,包括:传统含能材料合成、制造、处理和应用的新技术与新技术,新的CHON含能材料的开发和应用,金属化炸药,非传统概念炸药(如燃料空气炸药、温压炸药),高能量密度材料;(2)含能材料能量的控制输出研究,包括:能量输出增强(如组合装药),能量输出聚焦/定向,能量输出模式可控(如多模装药),能量输出范围可控(如低附带毁伤炸药)。欢迎广大学者投稿,来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部