

文章编号: 1006-9941(2017)07-0585-06

4,4'-二(氯偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱的晶体结构和热稳定性

顾昊¹, 马卿², 杨红伟¹, 程广斌¹, 范桂娟²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621999)

摘要: 为了获得4,4'-二(氯偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱(BCNAF)的晶体结构,以4,4'-二氯基-3,3'-偶氮呋咱为原料,经三步合成了BCNAF。以无水甲醇为溶剂,采用溶剂挥发法获得了目标化合物的黄色块状单晶。利用X-射线单晶衍射技术对单晶结构进行了表征。结果表明,该分子在293(2) K下晶体密度为 $1.869 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,单晶结构为单斜晶系,空间群为 $P2_1/n$,晶胞参数为 $a=7.5846(14) \text{ \AA}$, $b=8.4227(15) \text{ \AA}$, $c=12.324(2) \text{ \AA}$, $\beta=90.880(4)^\circ$, $V=787.2(2) \text{ \AA}^3$, $Z=2$, $\mu=0.494 \text{ mm}^{-1}$, $F(000)=440$ 。分子结构高度对称,分子间存在的 π - π 堆积作用以及卤键作用,可以提高BCNAF的稳定性。用差热扫描量热对晶体进行热分析,结果表明其分解温度为 $142 \text{ }^\circ\text{C}$ 。基于Gaussian 09和等键反应计算得到其固相生成热为 $816.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,优于RDX。采用EXPLO5预测其理论爆速为 $8400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,爆压为 30.8 GPa ,与RDX相当。

关键词: 含能材料; 4,4'-二(氯偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱(BCNAF); 晶体结构; 热性能

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.009

1 引言

随着国防、科技及工业发展的需要,各国对高能低感含能材料的研究日益增多^[1-3]。在新型高能低感含能材料的开发与设计中,高氮化合物拥有高氮低碳含量的特性,既能提高材料密度,又易实现氧平衡^[4],成为含能材料研究者关注的焦点。其中,呋咱五元氮氧杂环对设计含C、H、O、N的高能低感化合物是一个非常有效的结构单元。以呋咱环为母体的化合物往往有较高的生成热^[5],且氮杂芳环体系能形成类苯结构的大 π 键,具有环共面性,增加结构稳定性和堆积密度^[6]。以呋咱结构单元为基础的含能材料衍生设计与构筑合成,已成为新型高能低感含能材料发展的重要方向。

在呋咱环为基础的结构设计中,将呋咱环通过偶氮($-\text{N}=\text{N}-$)、氧化偶氮($-\text{N}=\text{N}(\text{O})-$)或碳碳联环的方式构筑呋咱多环结构,可以提高化合物的生成

热,同时引入更多的修饰位点,便于对其进行能量与感度的匹配调节^[7-10]。近年来,基于多环呋咱的致爆修饰策略成为的研究热点。其中硝基致爆取代基由于结构中含有大量 $\text{N}-\text{N}$ 、 $\text{C}-\text{N}$ 、 $\text{N}-\text{O}$ 等高能化学键,成为获得高能量密度化合物的主要修饰手段。在针对多环呋咱的硝基致爆修饰中,硝胺基($-\text{NHNO}_2$)、硝仿基($-\text{C}(\text{NO}_2)_3$)、及偕二硝基甲基($-\text{CH}(\text{NO}_2)_2$)取代的新型多环呋咱化合物被相继报道。在2015年,Shreeve课题组^[11]报道合成了4,4'-二(硝胺基)-偶氮呋咱。该化合物的爆速达到了 $9517 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,密度为 $1.89 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,但是在 100°C 就会发生分解,且较为敏感。于琼^[12]等以氨基偶氮呋咱化合物为底物,合成出一系列的呋咱硝仿化合物。最优的化合物密度达到 $1.84 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,爆速达到 $9000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,但是感度都较高。在2016年,Shreeve课题组^[13]通过偕二硝基致爆修饰策略合成了4,4'-二(偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱钾盐,并在此基础上进行修饰,制备合成了一系列4,4'-二(偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱含能离子盐^[14]。在对这类化合物性能的研究中发现,具有高氮氧含量的偕二硝基作为致爆基引入偶氮呋咱母体结构中,可以有效地提高化合物的氧平衡和密度,大幅提高化合物的能量水平。由于硝基有较强的吸电子作用,使连接硝基的碳原子上电子云密度降低,与该碳原子相连的氢原子变得易于脱去,因此,偕二硝基基团还具

收稿日期: 2017-03-06; 修回日期: 2017-03-29

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: 顾昊(1993-),男,硕士研究生,主要从事含能材料的合成与性能研究。e-mail: 2267368050@qq.com

通信联系人: 程广斌(1967-),男,教授,主要从事有机合成化学研究。e-mail: gcheng@mail.njust.edu.cn

范桂娟(1983-),女,副研究员,主要从事新型含能材料的合成与性能研究。e-mail: fanguijuan@caep.cn

有一定的酸性,可以进行成盐、取代等一系列反应,便于化合物的进一步修饰。偕二硝基基团的电子云与母体环的电子云可以发生共轭,有利于分子形成更加有序的排列,从而提高分子的稳定性^[15-18]。

目前国内外对多硝基致爆修饰偶氮呋咱的关注多存在于偕二硝基钾盐类、硝仿类、氟偕二硝基类呋咱化合物。而作为至关重要的中间体——氯偕二硝基取代偶氮呋咱,却很少有对其结构与性能的关注。其原因是大多数氯偕二硝基化合物难以培养单晶获得单晶结构,缺少性能预测的关键参数。作为重要的中间体,有必要对其结构与性能进行分析研究,以便为进一步的研究工作提供参考。

本研究以 4,4'-二氰基-3,3'-偶氮呋咱为原料制得 4,4'-二(氯偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱(BCNAF),经过多次尝试,以甲醇作为溶剂成功培养出了该化合物的单晶。并利用 X-射线单晶衍射仪对其单晶进行了分析,采用差示扫描量热分析研究对其热性能进行了测试。将结果与类似结构化合物进行比较,说明氯偕二硝基取代杂环化合物的具有进一步研究和应用的前景。

2 实验部分

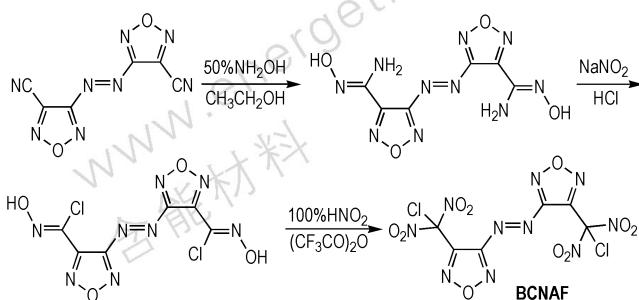
2.1 仪器与试剂

试剂:50%羟胺水溶液、亚硝酸钠、三氟乙酸酐为分析纯,购自阿拉丁试剂;浓盐酸购自成都科龙试剂有限公司;100%纯硝酸为自制,4,4'-二氰基-3,3'-偶氮呋咱为自制(纯度>99%)。

仪器:瑞士 Mettler Toledo 公司差示扫描量热-热重联用仪(TGA/DSC1);XRD 单晶衍射采用 Bruker SMART APEX II CCD 面探 X 射线单晶衍射仪。

2.2 BCNAF 单晶培养

以 4,4'-二氰基-3,3'-偶氮呋咱为原料,根据文献[13]制备得到 BCNAF。合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis route of compound BCNAF^[13]

取适量 BCNAF,先后分别以氯仿、无水乙醇、丙酮、乙腈、无水甲醇为溶剂,进行单晶培养。采用溶剂挥发法,适当降低挥发速度,室温下自然挥发三天。最后在水甲醇中获得不含溶剂的黄色块状单晶。

3 结果与讨论

3.1 BCNAF 的单晶结构表征与分析

选取尺寸为 0.180 mm×0.140 mm×0.100 mm 的单晶,采用 X 射线单晶衍射仪进行解析。收集数据如表 1 所示。该单晶数据被英国剑桥晶体学数据库收录(CCDC 号:1526856)。

表 1 BCNAF 的晶体学数据

Table 1 Crystallography data and refinement parameters of BCNAF

empirical formula	C ₆ C ₁₂ N ₁₀ O ₁₀
formula mass	443.06
temperature/K	293(2)
wavelength/Å	0.71073
crystal system	Monoclinic
space group	P 2 ₁ /n
a/Å	7.5846(14)
b/Å	8.4227(15)
c/Å	12.324(2)
α/(°)	90
β/(°)	90.880(4)
γ/(°)	90
V/Å ³	787.2(2)
Z	2
D _c /g·cm ⁻³	1.869
F(000)	440
index ranges	-8 ≤ h ≤ 9, -8 ≤ k ≤ 10, -9 ≤ l ≤ 14
reflections collected	4334
data/restraints/parameters	1457/0/127
goodness-of-fit on F ²	1.072
final R indices [I>2σ(I)]	R ₁ =0.0558, wR ₂ =0.1356
R indices (all data)	R ₁ =0.0697, wR ₂ =0.1458
largest diff. peak and hole	0.449 and -0.301 e. Å ⁻³

结晶后的 BCNAF 为黄色的块状晶体。其分子结构如图 1 所示,晶胞堆积如图 2 所示。部分键长、键角、扭转角数据列于表 2 至表 4 中。

表 2 中,氯偕二硝基的基团中的 Cl(1)—C(3) 键、N(4)—C(3) 键和 N(5)—C(3) 键键长分别为 1.716(3) Å,1.563(4) Å,1.533(4) Å。其中,C—Cl 的键长最长。另外,4,4'-二(氟偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱中的 C—F 键长 1.383 Å^[14],比 BCNAF 中的 C—Cl 的键长要短。这说明,氯偕二硝基中的 C—Cl

易于断裂离去,这有利于偕二硝基化合物进行成盐、取代等一系列反应,进一步修饰含能分子,从而获得其他新型多硝基致爆含能材料。同时,由晶胞堆积图可知(见图2),分子间存在卤键作用,主要是Cl...N键(3.223 Å)与Cl...O键(3.108 Å)的作用。卤键的存在可以提高化合物的稳定性,在一定程度上可以缓解偕二硝基的引入对于化合物整体感度的影响^[19-20]。

从表3可以看出,BCNAF中的呋咱环的键长都在1.32 Å左右,这说明键长趋于平均化,这与呋咱的芳香性一致;由表4的键角数据可以看出,

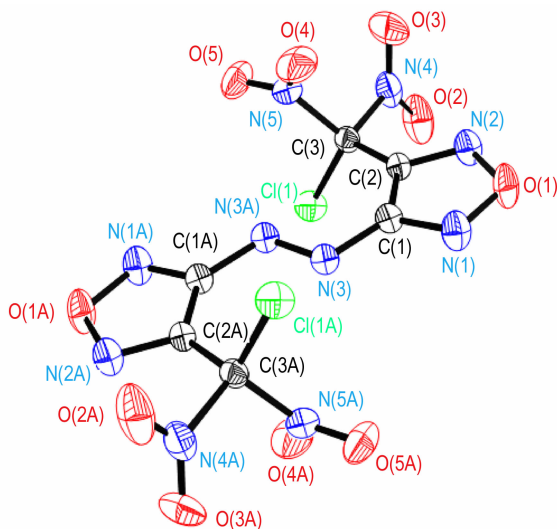


图1 BCNAF的晶体结构图

Fig.1 Crystal structure of BCNAF

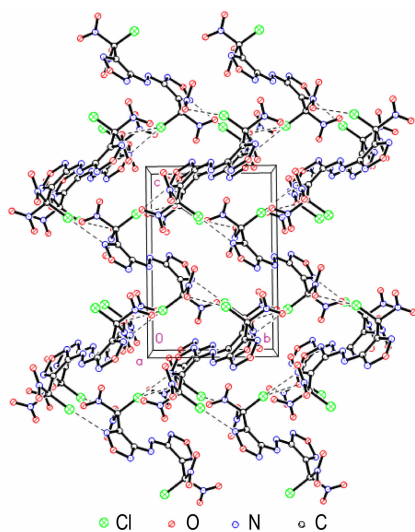


图2 BCNAF的晶胞堆积图(虚线表示分子间卤键作用)

Fig.2 Crystal packing map of BCNAF (Dashed line indicates the intermolecular halogen-bonding interaction)

N(3A)—N(3)—C(1)—N(1)与N(3A)—N(3)—C(1)—C(2)的扭转角分别174.1(3)°和-8.0(5)°,这说明偶氮键和呋咱环近似处于一个平面。再结合O(1)—N(2)—C(2)—C(3)的扭转角-176.6(3)°可知偕二硝基的C也与呋咱环和偶氮键近似共平面。由图1可以看出,化合物BCNAF的分子结构高度对称,两个具有芳香性的呋咱母体环和偶氮键构成的平面结构,有利于分子的紧密堆积。图2中BCNAF的晶胞堆积图可以看出分子间的呋咱环相互有序堆积,结合分子排布的有序性可知,BCNAF分子的母体环之间存在 π - π 堆积作用,同时与呋咱环直接相连的偕二硝基能够降低呋咱环的电子云密度,有利于保持这种堆积的稳定性。

表2 BCNAF的部分键长

Table 2 Select bond length of BCNAF

bond	length/ Å
Cl(1)—C(3)	1.716(3)
N(1)—C(1)	1.291(4)
N(1)—O(1)	1.357(4)
N(2)—C(2)	1.291(4)
N(2)—O(1)	1.377(4)
N(3)—N(3A) ^a	1.246(5)
N(3)—C(1)	1.401(4)
N(4)—O(3)	1.171(5)
N(4)—O(2)	1.210(5)
N(4)—C(3)	1.563(4)
N(5)—O(4)	1.190(4)
N(5)—O(5)	1.200(4)
N(5)—C(3)	1.533(4)
C(1)—C(2)	1.429(4)
C(2)—C(3)	1.486(4)

Note: a: -x+2, -y+1, -z+2.

表3 BCNAF的部分键角

Table 3 Select bond angle of BCNAF

bond	angle/(°)	bond	angle/(°)
C(1)—N(1)—O(1)	105.6(3)	N(1)—C(1)—C(2)	109.2(3)
C(2)—N(2)—O(1)	105.6(3)	N(3)—C(1)—C(2)	133.2(3)
N(3A) ^a —N(3)—C(1)	112.1(3)	N(2)—C(2)—C(1)	108.3(3)
O(3)—N(4)—O(2)	128.8(4)	N(2)—C(2)—C(3)	119.8(3)
O(3)—N(4)—C(3)	116.0(4)	C(1)—C(2)—C(3)	131.9(3)
O(2)—N(4)—C(3)	115.0(4)	C(2)—C(3)—N(5)	110.8(3)
O(4)—N(5)—O(5)	127.4(4)	C(2)—C(3)—N(4)	108.4(2)
O(4)—N(5)—C(3)	116.3(3)	N(5)—C(3)—N(4)	104.3(3)
O(5)—N(5)—C(3)	116.3(3)	C(2)—C(3)—Cl(1)	113.3(2)
N(1)—O(1)—N(2)	111.3(2)	N(5)—C(3)—Cl(1)	110.6(2)
N(1)—C(1)—N(3)	117.6(3)	N(4)—C(3)—Cl(1)	108.9(2)

Note: a: -x+2, -y+1, -z+2.

表 4 BCNAF 的扭转角

Table 1 Torsion angles of BCNAF

bond	angle/(°)
C(1)—N(1)—O(1)—N(2)	-0.3(4)
C(1)—C(2)—C(3)—N(4)	-179.3(3)
C(2)—N(2)—O(1)—N(1)	0.0(4)
N(2)—C(2)—C(3)—Cl(1)	117.9(3)
O(1)—N(1)—C(1)—N(3)	178.9(3)
C(1)—C(2)—C(3)—Cl(1)	-58.2(4)
O(1)—N(1)—C(1)—C(2)	0.5(4)
O(4)—N(5)—C(3)—C(2)	16.5(4)
N(3A) ^a —N(3)—C(1)—N(1)	174.1(3)
O(5)—N(5)—C(3)—C(2)	-164.5(3)
N(3A) ^a —N(3)—C(1)—C(2)	-8.0(5)
O(4)—N(5)—C(3)—N(4)	-100.1(4)
O(1)—N(2)—C(2)—C(1)	0.3(4)
O(5)—N(5)—C(3)—N(4)	79.0(4)
O(1)—N(2)—C(2)—C(3)	-176.6(3)
O(4)—N(5)—C(3)—Cl(1)	143.0(3)
N(1)—C(1)—C(2)—N(2)	-0.6(4)
O(5)—N(5)—C(3)—Cl(1)	-38.0(4)
N(3)—C(1)—C(2)—N(2)	-178.6(3)
O(3)—N(4)—C(3)—C(2)	-90.9(4)
N(1)—C(1)—C(2)—C(3)	175.9(3)
O(2)—N(4)—C(3)—C(2)	86.1(4)
N(3)—C(1)—C(2)—C(3)	-2.1(6)
O(3)—N(4)—C(3)—N(5)	27.3(4)
N(2)—C(2)—C(3)—N(5)	-117.1(3)
O(2)—N(4)—C(3)—N(5)	-155.8(3)
C(1)—C(2)—C(3)—N(5)	66.8(4)
O(3)—N(4)—C(3)—Cl(1)	145.4(3)
N(2)—C(2)—C(3)—N(4)	-3.1(4)
O(2)—N(4)—C(3)—Cl(1)	-37.6(4)

Note: a: -x+2, -y+1, -z+2.

3.2 BCNAF 的热稳定性

4,4'-二(氯偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱 (BCNAF) DSC 曲线及 TG-DTG 曲线如图 3、图 4 所示。由图 3 可知,在 5 °C · min⁻¹ 的升温条件下,在 142 °C 时有一个明显的放热峰,且峰型窄而尖,表明该化合物在 142 °C 下发生了剧烈的放热分解反应。由图 4 的 TG 曲线可知,BCNAF 经历了两个失重阶段。第一阶段为 100 ~ 150 °C,样品失重 63%。该阶段 TG 曲线较为陡峭,DTG 曲线变化明显,对应图 3 DSC 曲线中 142 °C 尖而窄的放热峰,说明化合物在这一阶段经历了剧烈的放热分解反应。第二阶段为 150 ~ 450 °C,DSC 曲线在 190 °C 附近出现了一个小的放热峰,样品失重 22%,说明化合物分解残留物发生了进一步分解。

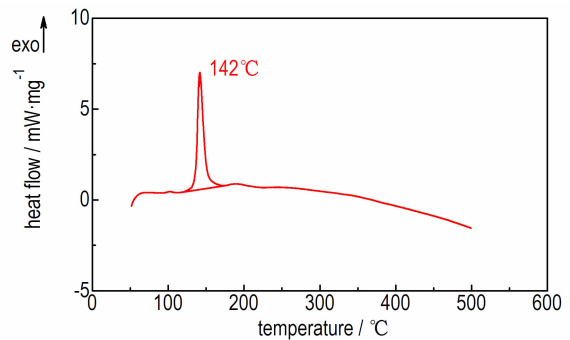


图 3 BCNAF 的 DSC 曲线

Fig. 3 DSC curve of BCNAF

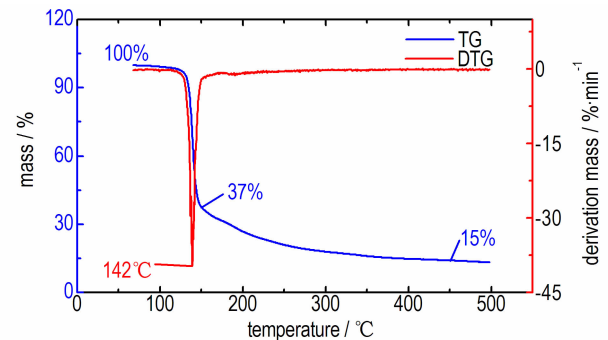
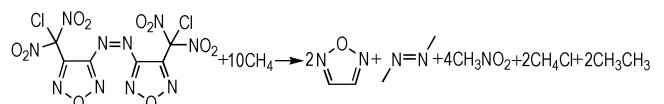


图 4 BCNAF 的 TG-DTG 曲线

Fig. 4 TG-DTG curve of BCNAF

3.3 BCNAF 的能量性质

为了研究 BCNAF 的爆轰性能,基于等键反应(图 5)采用 Gaussian 09 程序^[21]在 B3LYP/6-31+G**//MP2/6-311++G** 水平下对其标准摩尔生成热进行了计算,进一步采用 EXPLO5 程序^[22]对其爆轰性能进行了预测,结果见表 5 所示。由表 5 可见,BCNAF 的标准摩尔生成热高于 RDX 和 4,4'-二(氟偕二硝基甲基)-3,3'-偶氮呋咱 (BFNAF); BCNAF 的理论爆速和理论爆压与 RDX、BFNAF 相当^[14,23]。



Scheme 2 Isodesmic reaction of BCNAF

表 5 BCNAF 和其它炸药的能量特性

Table 5 Energetic properties of BCNAF and other explosives

compd.	ρ /g · cm ⁻³	$\Delta H_{f, \text{solid}}$ /kJ · mol ⁻¹	D /m · s ⁻¹	p /GPa
BCNAF	1.869	816.5	8400	30.8
BFNAF ^[14]	1.865	175.8	8492	30.5
RDX ^[23]	1.82	70	8640	33.8

4 结 论

(1) 以无水甲醇为溶剂, 培养出 BCNAF 不含溶剂分子的黄色块状单晶。用 X 射线衍射仪检测分析其单晶结构可知, 293(2) K 下晶体密度为 $1.869 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 单晶结构为单斜晶系, 空间群为 $P2_1/n$ 。分子结构对称, 母体结构接近共平面, 分子间存在卤键作用和 π - π 堆积作用, 有利于分子稳定性和晶体密度的提高。同时, 氯偕二硝基基团中较长的 C—Cl 键中的 Cl 更容易离去, 为 BCNAF 提供进一步修饰的位点。

(2) BCNAF 热分解温度为 142°C 。共经历了两段分解过程, 在第二段 $100 \sim 150^\circ\text{C}$ 的分解过程中失重 63%, 第二段 $150 \sim 450^\circ\text{C}$ 失重 22%, 共失重 85%。

(3) BCNAF 标准摩尔生成热为 $816.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$, 高于 BFNAF, 理论爆速为 $8400 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 理论爆压 30.8 GPa, 与 RDX 相当。

参考文献:

- [1] 阳世清, 徐松林, 黄亨健, 等. 高氮化合物及其含能材料[J]. 化学进展, 2008, 20(4): 526–537.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, HUANG Heng-jian, et al. High nitrogen compound and their energetic materials[J]. *Progress in Chemistry*, 2008, 20(4): 526–537.
- [2] Yin P, Zhang Q, Shreeve J M. Dancing with energetic nitrogen atoms: Versatile N-functionalization strategies for N-heterocyclic frameworks in high energy density materials[J]. *Accounts of Chemical Research*, 2016, 49(1): 4–16.
- [3] 欧育湘, 刘进全. 高能量密度化合物[M]. 北京: 国防工业出版社, 2005: 5–16.
OU Yu-xiang, LIU Jin-quan. High energy density compound [M]. Beijing: National Defense Industry Press, 2005: 5–16.
- [4] Chavez D E, Hiskey M A, Gilardi R D. 3,3'-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A novel high-nitrogen energetic material[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2000, 39(10): 1791–1793.
- [5] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014: 329–330.
OU Yu-xiang. Explosive methodology[M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2014: 329–330.
- [6] 高莉. 呋咱类含能化合物的合成研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2013.
GAO Li. Study on the synthesis of furazan compounds[D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2013.
- [7] 张德雄, 张衍, 王琦, 等. 呋咱系列高能量密度材料的发展[J]. 固体火箭技术, 2004, 27(1): 32–36.
ZHANG De-xiong, ZHANG Yan, WANG Qi. Advances in high energy density matter of furazan series[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2004, 27(1): 32–36.
- [8] 范艳洁, 王伯周, 周彦水, 等. 3-3'-二氰基-4-4'-偶氮呋咱(DCAF)合成及晶体结构[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 385–388.
FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and crystal structure of 3,3'-dicyano-4,4'-azofurazan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 385–388.
- [9] Hiskey M A, Chavez D E, Bishop R L, et al. Use of 3-3'-diamino-4,4'-azoxyfurazan and 3,3'-diamino-4,4'-azofurazan as insensitive high explosive materials: US134476 A1 [P], 2002.
- [10] Zhang J, Shreeve J M. 3,3'-Dinitroamino-4,4'-azoxyfurazan and its derivatives: An assembly of diverse N—O building blocks for high-performance energetic materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2014, 136(11): 4437–4445.
- [11] Zhang J, Shreeve J M. Nitroaminofurazans with azo and azoxy linkages: A comparative study of structural, electronic, physico-chemical, and energetic properties [J]. *Journal of Physical Chemistry C*, 2015, 119(23): 12887–12895.
- [12] Yu Q, Wang Z, Yang H, et al. N-trinitroethyl-substituted azoxyfurazan: High detonation performance energetic materials[J]. *RSC Advances*, 2015, 5(35): 27305–27312.
- [13] Tang Y, He C, Shreeve J M, 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(18): 5565–5567.
- [14] Tang Y, Gao H, Shreeve J M, et al. Energetic dinitromethyl group functionalized azofurazan and its azofurazanates[J]. *RSC Advances*, 2016, 6(94): 91477–91482.
- [15] Shastin A V, Korsunskii B L, Godovikova T I, et al. Synthesis of 5-dinitromethyltetrazole[J]. *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2009, 82(10): 1802–1804.
- [16] Zhang J, Dharavath S, Shreeve J M, et al. Energetic salts based on 3,5-bis(dinitromethyl)-1,2,4-triazole monoanion and dianion: Controllable preparation, characterization and high performance[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2016, 138(24): 7500–7503.
- [17] 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(25): 7622–7631.
- [18] Li H, Gao H X, Zhao F Q, et al. Three energetic salts based on oxy-bridged bis(gem-dinitro) furazan: Syntheses, structures and thermal behaviors[J]. *Inorganica Chimica Acta*, 2014, 423 (Part A): 256–262.
- [19] Landenberger K B, Bolton O, Matzger A J. Energetic-energetic cocrystals of diacetone diperoxide (DADP): Dramatic and divergent sensitivity modifications via cocrystallization[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(15): 5074–5079.
- [20] Goud N R, Matzger A J. Impact of hydrogen and halogen bonding interactions on the packing and ionicity of charge-transfer cocrystals[J]. *Crystal Growth & Design*, 2017, 17(1): 328–336.
- [21] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09, Revision D. 01, Gaussian [CP/DK]. Gaussian Inc., Wallingford CT, Connecticut, 2009.
- [22] Sućeska M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280–285.
- [23] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2014: 226–227.
OU Yu-xiang. Explosive methodology [M]. Beijing: Beijing University of Technology Press, 2014: 226–227.

Crystal Structure and Thermal Stability of 4,4'-Bis(chlorodinitromethyl)-3,3'-azofurazan

GU Hao¹, MA Qing², YANG Hong-wei¹, CHENG Guang-bin¹, FAN Gui-juan²

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621999, China)

Abstract: 4,4'-Bis(chlorodinitromethyl)-3,3'-azofurazan (BCNAF) was synthesized by using 4,4'-dicyano-3,3'-azofurazan as the starting material. The single crystal of target compound was cultivated by slow evaporation from methanol and its crystal structure was determined by X-ray single-crystal diffraction. Results show that it belongs to monoclinic system, space group $P2_1/n$, with cell parameters of $a=7.5846(14)$ Å, $b=8.4227(15)$ Å, $c=12.324(2)$ Å, $\beta=90.880(4)^\circ$, $V=787.2(2)$ Å³, $Z=2$, $\mu=0.494$ mm⁻¹, $F(000)=440$. Crystal packing suggests that BCNAF is stabilized by highly symmetric structure, intermolecular π - π interaction as well as intramolecular halogen bonds. The thermal behavior of 4,4'-bis(chlorodinitromethyl)-3,3'-azofurazan was studied by using DSC-TG instrument, which showed that its decomposition peak was 142 °C. Its calculated heats of formation is 816.5 kJ · mol⁻¹ by using Gaussian09 and isodesmic reactions, which is higher than that of RDX. Its calculated detonation velocity (D) and detonation pressure (p) by EXPLO5 code are 8400 m · s⁻¹ and 30.8 GPa, respectively, which are close to those of RDX.

Key words: energetic materials; 4,4'-bis(chlorodinitromethyl)-3,3'-azofurazan (BCNAF); crystal structure; thermal properties

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.009