

文章编号:1006-9941(2021)08-0694-06

3,4-二(3-氰基氧化呋咱基)氧化呋咱合成、晶体结构与性能

翟连杰^{1,2},常佩¹,许诚¹,张义迎¹,王彬¹,李普瑞¹,王伯周^{1,2}

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 氟氮化工资源高效开发与利用国家重点实验室, 陕西 西安 710065)

摘要: 以3,4-二氰基氧化呋咱为原料,利用氰基的多步官能团转化合成了联三氧化呋咱含能化合物3,4-二(3-氰基氧化呋咱基)氧化呋咱(BCTFO)。利用红外光谱、核磁共振、元素分析对产物结构进行了表征,结合 GIAO 法理论模拟,完成了¹³C NMR 和¹⁵N NMR 谱的归属研究。首次培养了适合单晶 X-射线衍射分析的 BCTFO 单晶,测试结果表明 BCTFO 属于单斜晶系,空间群为 C2/c, $a=19.742(4) \text{ \AA}$, $b=8.851(2) \text{ \AA}$, $c=29.275(7) \text{ \AA}$, $V=4951.3(19) \text{ \AA}^3$, $Z=8$, $\rho=1.75 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=2600$, $S=1.043$, $R_1=0.0491$, $wR_2=0.1375$ 。基于实测密度($\rho=1.76 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)和预估生成焓($\Delta_f H(s)=806.7 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$),利用 Explo5(V6.04)软件预估 BCTFO 的爆速(D)和爆压(P)分别为 $8086 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和 27.3 GPa 。采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)研究了 BCTFO 的热分解过程,其热分解峰温为 $235.4 \text{ }^\circ\text{C}$ 。按 BAM 标准方法测试 BCTFO 的感度,其撞击感度为 16 J ,摩擦感度为 330 N 。

关键词: 联三氧化呋咱;含能材料;消除-分子间环化反应;晶体结构;爆轰性能

中图分类号: Tj55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/CJEM2021048

1 引言

近年来,氧化呋咱类含能化合物因其具有能量密度高、标准生成焓大、无氢、氧平衡好等特点,受到世界各国含能材料研究者的高度关注^[1-6]。与吡唑、咪唑、三唑、四唑、三嗪等由碳氮氢元素组成的氮杂环相比,氧化呋咱环结构内含有三个 N—O 键,不仅能有效提高分子密度,更重要的是其有硝基作用,为分子提供“活性氧”,在爆轰反应中将 C、H 等氧化而大量释放能量,可以有效改善氮杂环化合物氧平衡差的问题。此外,研究发现,将一个氧化呋咱基代替一个硝基,可使化合物的密度提高 $0.06\sim 0.08 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,相应的爆速可提高 $300 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 以上^[7-9]。因此,氧化呋咱是构筑高能量密度化合物的理想结构单元。

3,4-二氰基氧化呋咱^[10-11]、3,4-二硝基氧化呋

咱^[12]和 3,4-二(氟二硝甲基)氧化呋咱^[13-14]是含单个氧化呋咱环的含能化合物典型代表,也是较早报道的一类氧化呋咱含能化合物。2013 年,德国 Klapötke 课题组^[15]以二氨基丁四肼为原料,合成了 C—C 单键相连的双氧化呋咱化合物 3,3'-二氨基-4,4'-双氧化呋咱和 4,4'-二氨基-3,3'-双氧化呋咱;随后,Shreeve 课题组^[16]以此为原料,对其硝化获得二硝胺基双氧化呋咱。C—C 单键相连的三氧化呋咱化合物由于单个分子中引入了更多的氧化呋咱环,其能量密度有望进一步提高。2018 年,Shreeve 课题组^[17]率先报道了首个二硝基取代的联三氧化呋咱化合物 3,4-二(4-硝基氧化呋咱基)氧化呋咱;同一时间,本课题组^[18]也完成了能量密度更高的异构体 3,4-二(3-硝基氧化呋咱基)氧化呋咱的合成与性能研究,其晶体密度达 $1.98 \text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,预估爆速接近 $9900 \text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压达 45 GPa ,实现了氧化呋咱基含能化合物能量新突破。

3,4-二(3-氰基氧化呋咱基)氧化呋咱(BCTFO)是一种 C—C 键相连的新型三氧化呋咱含能化合物,同时亦是扩展性很好的含能中间体,利用氰基基团的反应活性,可获得四唑基、羟基四唑基、二硝甲基、氟二硝甲基等取代的联三氧化呋咱高能化合物。本课题组^[19]以 3-氰基-4-偕氯肼基氧化呋咱为原料,在弱碱条

收稿日期: 2021-03-07; 修回日期: 2021-05-11

网络出版日期: 2021-06-09

基金项目: 国家自然科学基金资助(21805224)

作者简介: 翟连杰(1988-),男,博士,主要从事含能材料合成研究。e-mail: trihever0210@126.com

通信联系人: 王伯周(1967-),男,研究员,主要从事含能材料合成及应用研究。e-mail: wzb600@163.com

引用本文: 翟连杰,常佩,许诚,等. 3,4-二(3-氰基氧化呋咱基)氧化呋咱合成、晶体结构与性能[J]. 含能材料, 2021, 29(8):694-699.

ZHAI Lian-jie, CHANG Pei, XU Cheng, et al. Synthesis, Crystal Structure and Properties of 3,4-Bis(3-cyanofuroxan-4-yl)furoxan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8):694-699.

件下氯脒基发生消除 HCl 反应,首次合成了 BCTFO。在后续衍生化合研究,课题组尝试对 3-氰基-4-二硝甲基氧化呋咱钾盐硝化以期获得 3-氰基-4-三硝甲基氧化呋咱时,却最终证实得到的产物也是 BCTFO。鉴于该反应新颖性较高,本研究探索了 BCTFO 的一种新合成方法,完成了 BCTFO ^{13}C NMR 和 ^{15}N NMR 谱的归属,首次培养了 BCTFO 单晶,获得了晶体结构数据,并利用 Explo5 程序^[20],对其爆轰性能进行了预估。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

乙醇,亚硝酸钠,乙腈,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;碘化钾,分析纯,天津化学试剂有限公司;浓硫酸,36%~38% 浓盐酸,50% 羟胺溶液,均为分析纯,西安福晨化学仪器有限公司;氟硼酸硝酰,50% 羟胺溶液,分析纯,百灵威试剂公司; N_2O_5 自制。

NEXUS870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司;AV500 型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士 BRUKER 公司;Vario EL-III 型元素分析仪,德国 EXEMETAR 公司;LC-2010A 液相色谱仪,日本岛津公司;ACCUPYC II 1345 全自动气体置换法真密度仪,美国 Micromeritics 公司;Bruker SMART APEX II CCD 面探 X 射线单晶衍射仪,德国 Bruker 公司;823e 差热差示量热仪(瑞士 Mettler Toledo 公司)。

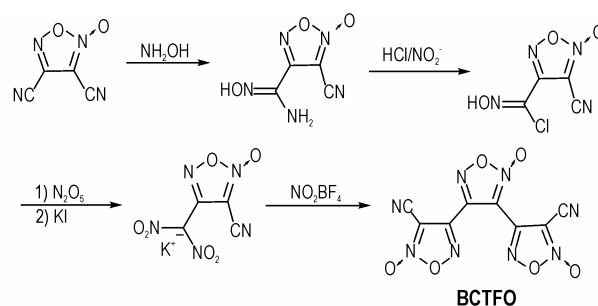
2.2 单晶培养与晶体结构测试

将纯度大于 99.0% 的 BCTFO 样品,加入到石油醚和二氯甲烷的混合溶液中,充分溶解后得到无色溶液并置于干净的培养瓶中,室温下放置一段时间后,得到无色晶体。

选取尺寸为 0.31 mm×0.25 mm×0.27 mm 的 BCTFO 单晶,室温下置于 Smart apex II CCD 衍射仪上,经过石墨单色器单色化的 Mo K_α 射线($\lambda=0.071073$ nm),以 $\omega/2\theta$ 扫描方式,在 $2.54 \leq \theta \leq 24.85$, $-23 \leq h \leq 26$, $-11 \leq k \leq 11$, $-34 \leq l \leq 36$ 范围内共收集到 6021 个衍射点,其中独立衍射点 4170 个。晶体结构由程序 SHELXS-97 和 SHELXL-97 直接法解出^[21-22],经多轮 Fourier 合成获得全部非氢原子。

2.3 实验原理

以 3,4-二氰基氧化呋咱为原料,利用氰基反应活性差异,使一个氰基发生加成、重氮化和硝化反应,得到中间体 3-氰基-4-二硝甲基氧化呋咱钾盐,在 NO_2BF_4 作用下进一步生成 BCTFO,合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic routes of BCTFO

2.4 实验步骤

2.4.1 3-氰基-4-二硝甲基氧化呋咱钾盐的合成

3-氰基-4-二硝甲基氧化呋咱钾盐依据文献^[19]合成。

2.4.2 BCTFO 的合成

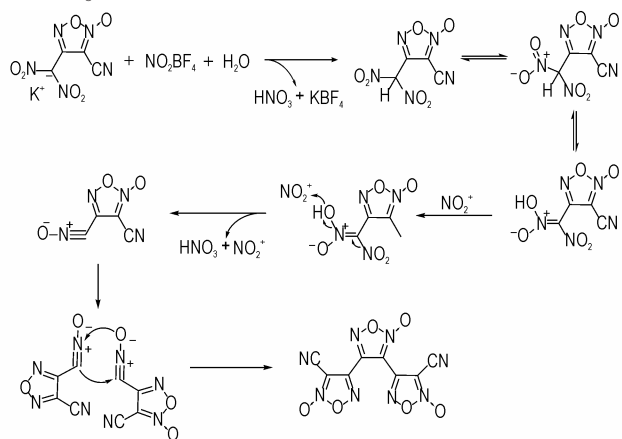
在温度 5 °C 下,将 2.5 g(10 mmol) 3-氰基-4-二硝甲基氧化呋咱钾盐溶于 50 mL 乙腈中,随后加入 4.0 g(30 mmol) NO_2BF_4 ,升温至室温,保温反应 6 h。反应结束后减压蒸馏除去乙腈,剩余物溶于 CH_2Cl_2 ,并经过水洗、 MgSO_4 干燥后,减压蒸馏除去二氯甲烷,剩余物经重结晶得 0.64 g 无色固体,收率 42.2%,纯度 98.9%。 dec. : 228.0 °C; ^{13}C NMR ($\text{DMSO}-d_6$, 125 MHz) δ : 145.40, 144.73, 142.57, 105.81, 105.64, 105.10, 97.60, 96.78; ^{15}N NMR ($\text{DMSO}-d_6$) δ : -0.09, -2.10, -2.30, -13.14, -13.68, -19.21, -87.00, -87.79; IR (KBr, ν/cm^{-1}), 2250, 1729, 1618, 1560, 1491, 1468, 1445, 1384, 1275, 1251, 1076, 1037, 991, 941, 838, 805, 570, 484; Anal. calcd For $\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_6$: C 31.59, N 36.84; found C 31.77, N 35.98。

3 结果与讨论

3.1 环化机理

含脒基的化合物在弱碱条件下脱除氯化氢转变成氧化脒结构,进而二聚环化生成氧化呋咱化合物,该方法是合成氧化呋咱化合物的经典方法。在本研究中,课题组意外发现二硝甲基钾盐在硝化试剂氟硼酸硝酰作用下,可环化生成氧化呋咱环,该方法较为新颖,可作为合成氧化呋咱化合物的潜在新方法。推测了可能的反应机理如 Scheme 2 所示。首先,3-氰基-4-二硝甲基氧化呋咱钾盐在氟硼酸硝酰作用,生成 3-氰基-4-二硝甲基氧化呋咱、硝酸和氟硼酸钾,3-氰基-4-二硝甲基氧化呋咱中二硝甲基的氢异构化到硝基氧上,在二硝酰阳离子的诱导下,脱去一份子硝酸和

二硝酰阳离子,形成氧化氧中间体,该中间体不稳定进而发生双分子二聚环化生成氧化咪唑环,生成目标物 BCTFO。



Scheme 2 Proposed mechanism for the formation of BCTFO

3.2 ^{13}C 和 ^{15}N 核磁谱

BCTFO 分子由三个氧化咪唑和两个氰基组成,故分子内化学环境相似的原子化学位移非常接近。图 1 为 BCTFO 在氘代二甲亚砜溶液中的 ^{13}C 和 ^{15}N 谱图,从图 1 中可看出, ^{13}C 和 ^{15}N 谱呈现三组信号峰,分别是氰基信号峰和氧化咪唑两组信号峰。首先,氧化咪唑环外配位氧对氧化咪唑上两个碳的化学位移具有显著影响,与环外配位氧接近的碳原子化学位移通常在 δ 100 附近,另外一个碳化学位移通常在 δ 145 左右。基于此,在 BCTFO 的碳谱中很容易将化学位移 δ 146~142 的三个信号峰归属为 C(3)、C(4)和 C(6),将 δ 106~96 的三个信号峰归属为氧化咪唑环的 C(2)、C(5)和 C(7)。另外,两个氰基的信号峰的强度明显强于氧化咪唑碳的峰强度,故能很好将氰基 C(1)和 C(8)的信号峰与氧化咪唑 C(2)、C(5)和 C(7)信号峰区分。但是,由于每组化学位移值较为接近,仅仅根据电子效应或文献进行推导,很难对 BCTFO 每个信号峰进行准确归属。

规范不变原子轨道 (Gauge Independent Atomic Orbital, GIAO)^[23] 方法是目前预测核磁共振化学位移较为准确的方法,王民昌等^[24] 已成功用于一些咪唑含能分子的 NMR 归属。在结构优化基础上 (B3LYP 方法 6-311+G(2d,p) 基组水平),用 GIAO 方法,对 BCTFO 分子中 C、N 原子的化学位移进行理论计算,理论计算结果为 C(1) δ 109.19、C(2) δ 98.62、C(3) δ 152.39、C(4) δ 151.76、C(5) δ 108.10、C(6) δ 150.24、C(7) δ 101.02、C(8) δ 108.97,与实验值和出峰顺序吻合度较好,验证了理论方法的准确性和可靠性,进而实现了 BCTFO 分子 ^{13}C 谱(图 1a)和 ^{15}N 谱(图 1b)的全部归属。

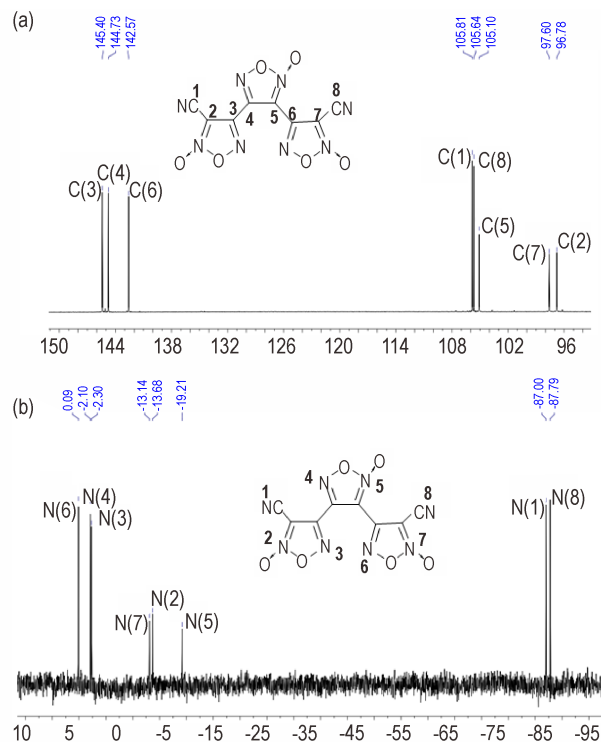


图 1 BCTFO 在氘代二甲亚砜溶液中 ^{13}C 和 ^{15}N 谱

Fig.1 ^{13}C and ^{15}N spectra of BCTFO in $\text{DMSO-}d_6$

3.3 晶体结构

BCTFO 的晶体结构数据和精修结果见表 1,所有参数经过 L_p 因子和经验吸收校正。该单晶数据收录于英国剑桥晶体学数据库,CCDC 号为 2005282。

表 1 BCTFO 的晶体结构数据和精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement details for BCTFO

formula	$2(\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_6) \cdot \text{CH}_2\text{Cl}_2$
formula mass / $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$	650.78
T / K	296(2)
crystal system	Monoclinic
space group	$C2/c$
$a / \text{\AA}$	19.742(4)
$b / \text{\AA}$	8.851(2)
$c / \text{\AA}$	29.275(7)
$B / (^\circ)$	104.547(4)
Volume / \AA^3	4951.3(19)
Z	8
$D_c / \text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	1.75
$F(000)$	2600
$\lambda / \text{\AA}$	0.71073
reflections collected/unique	6021/4170
parameters	411
GOF on F^2	1.043
Final R indexes ($I > 2\sigma(I)$)	$R_1=0.0491$, $wR_2=0.1375$
Final R indexes (all data)	$R_1=0.0728$, $wR_2=0.1529$

图2和图3为BCTFO的分子结构图和堆积图。从图2可以看出,BCTFO最简晶胞结构含两个不同构象的BCTFO分子和一个溶剂分子 CH_2Cl_2 。构象I和构象II通过两个范德华作用 $\text{O}(4)\cdots\text{O}(9)$ ($d=2.93\text{ \AA}$)和 $\text{O}(6)\cdots\text{N}(15)$ ($d=3.01\text{ \AA}$)连接,形成类似二聚体结构(图3a)。构象I和构象II形成的二聚结构之间通过弱作用 $\text{O}(3)\cdots\text{O}(9)^i$ (Symmetry codes: $i=1-x, 2-y, 1-z$; $d=2.95\text{ \AA}$)和 $\text{N}(13)\cdots\text{N}(8)^{ii}$ (Symmetry codes: $ii=1-x, 1-y, 1-z$; $d=3.01\text{ \AA}$),进一步驱使BCTFO形成链状分子柱,如图3b所示。最后,分子柱之间通过 $\text{O}(1)\cdots\text{N}(4)^{iii}$ (Symmetry codes: $iii=0.5-x, -0.5+y, 0.5-z$; $d=2.99\text{ \AA}$)、 $\text{N}(5)\cdots\text{O}(11)^{iv}$ (Symmetry codes: $iv=0.5-x, 1.5-y, 1-z$; $d=2.96\text{ \AA}$)和 $\text{N}(1)\cdots\text{N}(15)^v$ (Symmetry codes: $v=x, 1-y, -0.5+z$; $d=2.98\text{ \AA}$)三种范德华弱作用,驱使形成三维堆积结构(Fig. 3c)。由此可见,范德华作

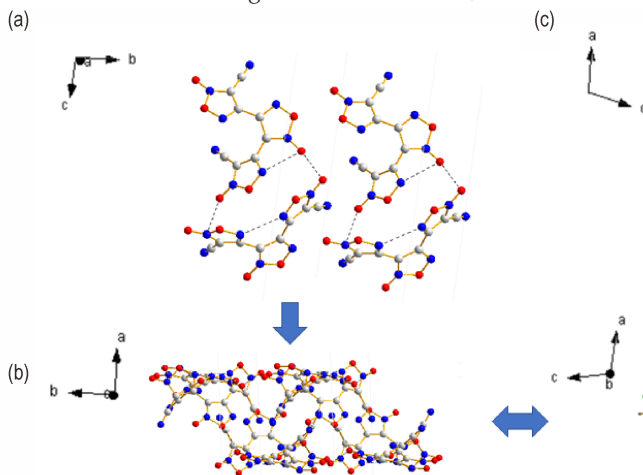


图3 a) 构象I和构象II形成的二聚结构图; b) 二聚结构形成的链状分子柱; c) 三维分子堆积图

Fig.3 a) Dimer structures formed by conformer I and conformer II; b) 1D molecular column formed dimer structures; c) 3D molecular packing

3.4 热性能

采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG), $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ 升温速率条件下,研究了BCTFO在 $35\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 下的热稳定,结果如图4所示。由图4可见,BCTFO在 $69.8\text{ }^\circ\text{C}$ 开始质量损失,吸热峰温为 $79.2\text{ }^\circ\text{C}$,该过程为BCTFO中溶剂分子二氯甲烷逸出过程。随后,从 $190.4\text{ }^\circ\text{C}$ 开始,出现一个缓慢的热分解过程,表明BCTFO直接分解,峰温为 $235.4\text{ }^\circ\text{C}$,放热量为 $1378.5\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。通过热分解曲线可以看出它在 $190\sim 400\text{ }^\circ\text{C}$ 之间持续失重,质量损失达到80%。

3.5 爆轰性能和感度

基于BCTFO晶体结构,采用密度泛函理论(DFT)

是无氢结构BCTFO分子间的主要作用力,分子内和分子间的范德华弱作用有利于增加化合物密度和降低感度,这与BCTFO较高晶体密度以及较低的实测感度结果一致。

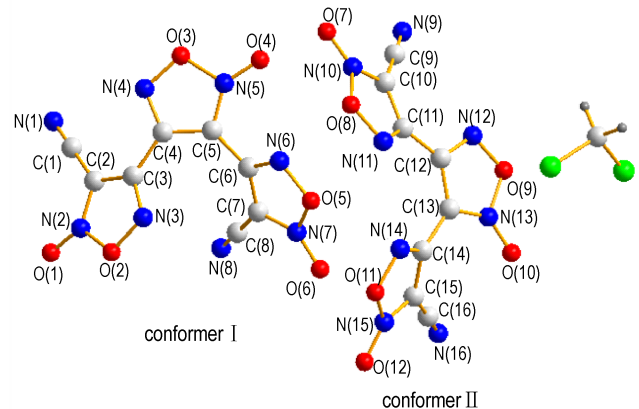


图2 BCTFO的分子结构图

Fig.2 Crystal structure of BCTFO

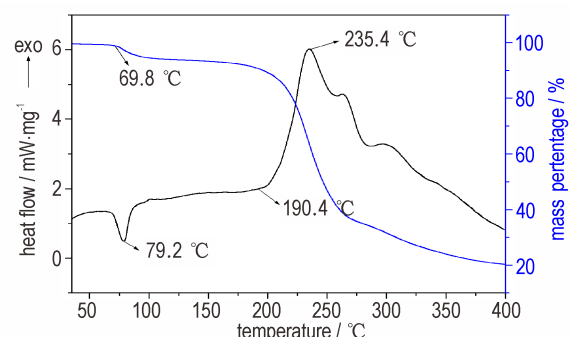
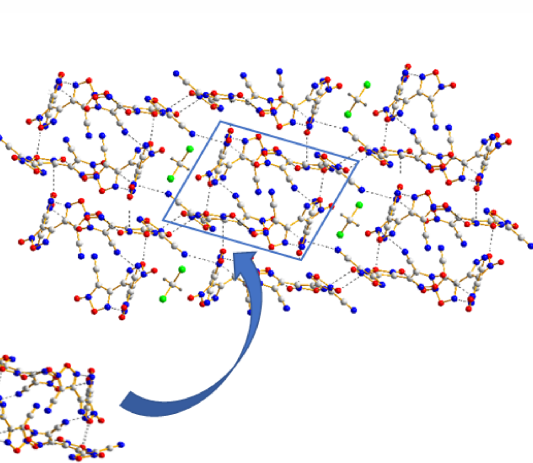


图4 BCTFO的TG-DSC曲线

Fig.4 DSC and TG curves of BCTFO

的B3LYP方法^[25],在6-31+G(d,p)基组水平上对BCTFO的结构进行了全优化,经振动频率分析发现无

虚频,表明优化结构为势能面上的极小点,为稳定构型。使用原子化方案^[26],利用完全基组方法(CBS-4M)^[27]计算了298 K时BCTFO的焓 H^θ (Molecule, 298 K),进而求得算得其气相生成焓($\Delta_f H(g)$)为901.3 kJ·mol⁻¹。利用Trouton等^[28]提出的公式计算了BCTFO的升华焓 ΔH_{sub} (94.6 kJ·mol⁻¹),进而求得固相生成焓 $\Delta_f H(s, M, 298 K)$ 为806.7 kJ·mol⁻¹。

采用排惰性气体法,测试BCTFO密度为1.76 g·cm⁻³。采用Explo 5(V6.04)程序预估BCTFO的爆轰爆速为

8086 m·s⁻¹,爆压为27.3 GPa,结果见表2。与环三亚甲基三硝胺(RDX)^[29]相比,BCTFO的密度低于RDX,热分解温度与RDX相当。BCTFO分子含有三个氧化呋喃环,故其生成焓显著高于RDX。尽管BCTFO分子中每个氧化呋喃环隐含有硝基结构,但其氧平衡仍低于RDX,爆速和爆压也低于RDX。

采用BAM标准方法对BCTFO进行感度测定,测得撞击感度为16 J,摩擦感度为330 N,其撞击感度和摩擦感度显著低于RDX。

表2 BCTFO的理化及爆轰性能

Table 2 Physiochemical properties and detonation properties of BCTFO

Compound	formula	N ¹⁾ / %	Ω_{CO} ²⁾ / %	ρ ³⁾ / g·cm ⁻³	$\Delta_f H(s)$ ⁴⁾ / kJ·mol ⁻¹	T_{dec} ⁵⁾ / °C	P ⁶⁾ / GPa	D ⁷⁾ / m·s ⁻¹	IS ⁸⁾ / J	FS ⁹⁾ / N
BCTFO	C ₈ N ₈ O ₆	42.1	-10.5	1.76	806.7	228	27.3	8086	16	330
RDX ^[29]	C ₃ H ₆ N ₆ O ₆	37.8	0	1.81	80	210	30.9	8872	7.5	120

Note: 1) Nitrogen content. 2) Oxygen balance (based on CO) for C_aH_bO_cN_d, 16(c-(a+0.5b))/M_w, M_w=molecular weight. 3) Density. 4) Heats of formation. 5) Decomposition temperature (exothermic peak). 6) Calculated detonation pressure. 7) Calculated detonation velocity. 8) Impact sensitivity. 9) Friction sensitivity.

4 结论

(1)利用氟硼酸硝酰对3-氰基-4-二硝甲基氧化呋喃钾盐的硝化作用,发现了二硝甲基钾盐环化生成氧化呋喃的合成新思路,并对其反应机理进行了分析,获得了3,4-二(3-氰基氧化呋喃基)氧化呋喃(BCTFO)的一种新合成方法。

(2)探讨了BCTFO¹³C和¹⁵N谱,基于实验结果和理论模拟,完成目标分子¹³C和¹⁵N谱归属。

(3)培养了BCTFO单晶,发现晶胞中含有两种不同构象的BCTFO分子,且BCTFO分子中三个氧化呋喃环存在一定夹角;探讨了BCTFO分子间范德华作用力,分析了范德华作用对密度、感度的影响。

(4)BCTFO的实测密度为1.76 g·cm⁻³,计算生成焓为806.7 kJ·mol⁻¹,分解峰温为235.4°C,预估爆速和爆压分别为8086 m·s⁻¹和27.3 GPa,测得撞击感度为16 J,摩擦感度为330 N。BCTFO结构中尽管不含硝基,但仍表现出了优异的爆轰性能,可为后续联三氧化呋喃含能衍生物的设计合成提供参考。

参考文献:

- [1] Gao H X, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chemical Reviews*, 2011, 111(11): 7377-7436.
- [2] 朱莹芝,杨峰,许元刚,等. 3,4-双((4-氯-3,5-二硝基-1H-吡唑-1-基)甲基)-氧化呋喃的合成、表征与晶体结构[J]. *含能材料*, 2021, 29(4):278-284.

- ZHU Ying-zhi, YANG Feng, XU Yuan-gang, et al. Synthesis, Characterization and Crystal structure of 3,4-bis((4-chloro-3,5-dinitro-1H-pyrazol-1-yl) methyl)-furoxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(4):278-284.
- [3] Zhang J L, Zhou J, Bi F Q, et al. Energetic materials based on poly furazan and furoxan structures[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2020, 31(9): 2375-2394.
- [4] Liang L X, Wang K, Bian C M, et al. 4-Nitro-3-(5-tetrazole)furoxan and its salts: synthesis, characterization, and energetic properties[J]. *Chemistry-A European Journal*, 2013, 19(44): 14902-14910.
- [5] 何金选,卢艳华,雷晴,等. 3,3'-二硝基-4,4'-偶氮氧化呋喃的合成及性能[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(5): 9-12. HE Jin-xuan, LU Yan-hua, LEI Qing, et al. Synthesis and properties of high energetic compound 3,3'-dinitro-4,4'-azofuroxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2011, 34(5): 9-12.
- [6] Zhai L J, Qu X N, Wang B Z, et al. High energy density materials incorporating 4,5-bis(dinitromethyl) furoxanate and 4,5-bis(dinitromethyl)-3-Oxy-furoxanate [J]. *Chem Plus Chem*, 2016, 81(11): 1156-1159.
- [7] 翟连杰,王伯周,樊学忠,等. 3,3'-二(四唑-5-基)-4,4'-偶氮氧化呋喃的合成及性能预估[J]. *火炸药学报*, 2018, 41(1): 21-25. ZHAI Lian-jie, WANG Bo-zhou, FAN Xue-zhong, et al. Synthesis and performance prediction of 3,3'-bis(5-tetrazole)-4,4'-azofuroxan [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2018, 41(1): 21-25.
- [8] 罗义芬,马玲,王伯周,等. 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋喃合成与表征[J]. *含能材料*, 2010, 18(5): 538-540. LUO Yi-fen, MA Ling, WANG Bo-zhou, et al. Synthesis and characterization of 3,3'-dicyano-4,4'-azofuroxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(5): 538-540.
- [9] He C L, Shreeve J M. Potassium 4,5-bis(dinitromethyl) furoxanate: a green primary explosive with a positive oxygen

- balance[J]. *Angewandte Chemie International Edition*, 2016, 55(2): 772-775.
- [10] Parker C O, Emmons W D, Rolewicz H A, et al. Chemistry of dinitroacetonitrile—I reparation and properties of dinitroacetonitrile and its salts[J]. *Tetrahedron*, 1962, 17(1): 79-87.
- [11] Johnson E C, Bukowski E J, Ssusa R C, et al. Safer and convenient synthesis of 3,4-dicyanofuroxan[J]. *Organic Process Research & Development*, 2019, 23(6): 1275-1279.
- [12] Godovikova T I, Rakitin O A, Golova S P, et al. 3,4-Dinitro-furoxan—the first example of a pernitro heterocycle [J]. *Mendeleev Communications*, 1993, 3(5): 209-210.
- [13] Adolph H G. Oxidation reactions of 2,2,2-fluorodinitroethylamine and some N-alkyl-2,2,2-fluorodinitroethylamines [J]. *Journal of Organic Chemistry*, 1975, 40(18): 2625-2630.
- [14] 李婧, 罗义芬, 张家荣, 等. 3,4-二(氰二硝甲基)氧化呋喃: 一种高密度氧化剂[J]. *火工品*, 2019, 3: 35-38.
LI Jing, LUO Yi-fen, ZHANG Jia-rong, et al. 3,4-Bis(fluorodinitromethyl) furoxan: A high density oxidizer [J]. *Initiators & Pyrotechnics*, 2019, 3: 35-38
- [15] Fischer D, Klapotke T M and Stierstorfer J. Synthesis and characterization of diaminobisfuroxane[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014, 2014(34): 5808-5811.
- [16] He C L, Tang Y X, Mitchell L A, et al. N-Oxides light up energetic performances: synthesis and characterization of dinitraminobisfuroxans and their salts [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2016, 4(23): 8969-8973.
- [17] He C L, Gao H X, Imler G H, et al. Boosting energetic performance by trimerizing furoxan [J]. *Journal of Materials Chemistry A*, 2018, 6(20): 9391-9396.
- [18] Zhai L J, Bi F Q, Luo Y F, et al. New strategy for enhancing energetic properties by regulating trifuroxan configuration: 3,4-bis(3-nitrofuroxan-4-yl) furoxan [J]. *Scientific Reports*, 2019, 9: 4321.
- [19] Zhai L J, Bi F Q, Luo Y F, et al. Exploring the highly dense energetic materials via regiochemical modulation: a comparative study of two fluorodinitromethyl-functionalized herringbone trifuroxans[J]. *Chemical Engineering Journal*, 2020, 391: 123573.
- [20] Sućeska, M. EXPLO5, Version 6.04, Brodarski Institute, Zagreb, Croatia, 2017.
- [21] SHELDRICK G M. SHELXS-97, Program for crystal structure solution [CP], University of Göttingen, Germany 1997.
- [22] SHELDRICK G M. SHELXL-97, Program for crystal structure refinement [CP], University of Göttingen, Germany 1997.
- [23] Li Y B, Gao H X, Zhang J H, et al. Comparison of GIAO and CSGT for calculation ^{13}C and ^{15}N nuclear magnetic resonance chemical shifts of substituent neutral 5-aminotetrazole and 5-nitrotetrazole compounds [J]. *Magnetic Resonance in Chemistry*, 2012, 50(1): 16-21.
- [24] 王民昌, 毕福强, 张皋, 等. DNTF的核磁表征及理论研究[J]. *含能材料*, 2013, 21(4): 473-478.
WANG Min-chang, BI Fu-qiang, ZHANG Gao, et al. NMR characterization and theoretical investigation of DNTF [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(4): 473-478.
- [25] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648-5652.
- [26] Curtiss L A, Raghavachari K, Redfern P C, et al. Assessment of Gaussian-2 and density functional theories for the computation of enthalpies of formation [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1997, 106(3): 1063-1079.
- [27] Ochterski J W, Petersson G A, Montgomery J A. A complete basis set model chemistry V. Extension to six or more heavy atoms [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1996, 104(7): 2598-2619.
- [28] Westwell M S, Searle M S, Wales D J, et al. Empirical correlations between thermodynamic properties and intermolecular forces [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 1995, 117(18): 5013-5015.
- [29] 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 Explosive & Propellants*, 2005, 28(4): 9-13.

Synthesis, Crystal Structure and Properties of 3,4-Bis(3-cyanofuroxan-4-yl) furoxan

ZHAI Lian-jie^{1,2}, CHANG Pei¹, XU Cheng¹, ZHANG Yi-ying¹, WANG Bin¹, LI Pu-rui¹, WANG Bo-zhou^{1,2}

(1. Modern Chemistry Research Institution, Xi'an 710065, China; 2. State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3,4-bis(3-cyanofurazan) furazan oxide (BCTFO) was synthesized from 3,4-dicyanofurazan as raw material by multi-step functional group transformation of cyanide. The structure of BCTFO was characterized by IR, ^{13}C and ^{15}N NMR and elemental analysis. Combined with the theoretical simulation of GIAO method, the attribution of ^{13}C NMR and ^{15}N NMR spectra was completed. The single crystal of BCTFO was cultivated for the first time, which belongs to monoclinic, $C2/c$ space group. The unit cell parameters are $a=19.742(4)\text{ \AA}$, $b=8.851(2)\text{ \AA}$, $c=29.275(7)\text{ \AA}$, $V=4951.3(19)\text{ \AA}^3$, $Z=8$, $\rho=1.75\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$, $F(000)=2600$, $S=1.043$, $R_1=0.0491$, $wR_2=0.1375$. Based on the determined density ($\rho=1.76\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$) and calculated enthalpy of formation ($\Delta_f H(s)=806.7\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-3}$), the detonation velocity (D) and detonation pressure (P) of the BCTFO are estimated to be $8086\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ and 27.3 GPa by using Explo5 (V6.04). Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetric analyzer (TG) were used to study the thermal decomposition process of BCTFO. The peak temperature of thermal decomposition was $T_{\text{dec}}=235.4\text{ }^\circ\text{C}$. The sensitivity of BCTFO was measured according to BAM standard method, the impact sensitivity is 16 J and the friction sensitivity is 330 N .

Key words: energetic materials; trifuroxan; elimination-intermolecular cyclization; crystal structure; detonation properties

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021048

(责编: 高毅)