

文章编号: 1006-9941(2011)01-0013-06

3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的热分解机理及量子化学研究

薛云娜¹, 杨建明¹, 王晓红¹, 余秦伟¹, 廉鹏¹, 李亚妮¹, 来蔚鹏¹, 吕剑¹, 薛永强²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 太原理工大学化工学院, 山西 太原 030024)

摘要: 采用 Gaussian 98 中的 DFT-B3LYP 方法在 6-31G(d, p) 基组水平下对 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱进行结构全优化及 Wiberg 键级计算, 并采用 TG-DSC-FITR-MS 分析方法对其热分解机理进行研究。在优化的几何构型中, 氧化呋咱环的六个原子为共平面结构, 其中 O—N 配位键与双键相似。呋咱环内靠近配位氧的 O—N 键级最弱, 为 0.8769。结合热解气相产物分析与键级计算推测 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的热解初始步骤为氧化呋咱环内 N—O 键的断裂; 推测其热分解反应历程为氧化呋咱环首先开环分解为气体小分子及硝基苯, 硝基苯再经自由基分解或异构化为亚硝基氧苯分解。

关键词: 物理化学; 氧化呋咱; 硝基苯; 量子化学; 热分解机理

中图分类号: TJ55; O64

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.004

1 引言

氧化呋咱即 1,2,5-噁二唑-2-氧化物, 是一类重要的含能化合物。研究发现, 对设计合成含有 C、H、O、N 原子的高能量密度化合物, 呋咱环和氧化呋咱环是非常有效的结构单元^[1-3]。氧化呋咱环内含有两个活性氧原子, 形成了一个潜硝基, 且具有环张力, 因而具有更高的能量密度。用一个氧化呋咱环代替一个硝基时, 可以使能量密度提高 0.06 ~ 0.08 g · cm⁻³, 爆速提高 300 m · s⁻¹ 左右^[4]。因此近年来氧化呋咱类含能化合物的研究成为本领域的研究热点^[5-10]。硝基芳基氧化呋咱类化合物将硝基芳基与氧化呋咱基结合起来, 既可以提高能量密度, 又可以增强热稳定性, 引起了研究者的重视。国外主要有俄罗斯对此类化合物进行了合成及性能研究^[11-13]。国内近年来也合成出了多种硝基芳香基取代的氧化呋咱化合物^[14-15]。作为含能化合物, 研究其热分解性能具有重要意义^[16-17]。以 TNT 为代表的硝基芳香类化合物的热分解研究工作开展较多^[18]。氧化呋咱类含能化合物的热分解研究也取得了一些进展^[19-21], 但关于硝基芳

基氧化呋咱类化合物的热分解研究工作报道较少。其中主要的进展有 Löbbecke 等^[22]采用热红联用技术对三硝基苯基氧化呋咱热分解机理的研究。本研究组最近报道合成了 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱(BNPF)^[15], 本文采用 TG-DSC-FTIR-MS 四联用方法并结合量子化学计算对其热分解机理开展进一步研究, 为硝基芳基氧化呋咱类化合物在含能材料领域的应用提供理论支持。

2 实验部分

2.1 标题化合物

3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱由本研究组合成, 浅黄色柱状晶体, 纯度 99.5%。结构式如图 1 所示。

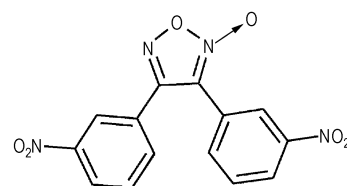


图 1 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的结构式

Fig. 1 Scheme of 3,4-bis(3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan

2.2 实验过程

TG-DSC-FTIR-MS 联用技术采用 Netzsch 公司 STA449C 型 TG-DSC, 美国 Nicolet 公司 5700 傅立叶变换红外和 Netzsch QMS 403C 质谱仪联用技术, 动态氩气气氛, 氩气流量 75 mL · min⁻¹, 加热速率

收稿日期: 2010-02-03; 修回日期: 2010-03-09

基金项目: 国防 973 项目资助(批准号: 613740203)

作者简介: 薛云娜(1975-), 女, 工程师, 主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: junesnowxue@126.com

通讯联系人: 吕剑(1963-), 男, 研究员, 主要从事催化合成技术研究。e-mail: lujian204@263.com

10 °C · min⁻¹, 温度范围: 35 ~ 550 °C, 样品量约 1.5 mg, 铝坩埚。

3 结果与讨论

3.1 目标化合物的几何构型及键级

由于 B3LYP 方法充分考虑了电子相关性, 保持了从头算法的很多优点, 又较为节约机时, 已得到广泛应用, 在 6-31G(d,p) 水平下给出的分子结构与性能更接近于实验值^[23-25]。因此, 采用 Gaussian 98 第二版应用程序中 DFT-B3LYP 方法在 6-31G(d,p) 基组水平下对 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化吡啶进行结构全优化及 Wiberg 键级计算。

3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化吡啶几何优化后的构型及原子编号见图 2, 对几何优化后的构型进行振动频率计算, 计算所得频率均为正值, 表明所得构型为势能面上极小点, 即相对稳定构型。

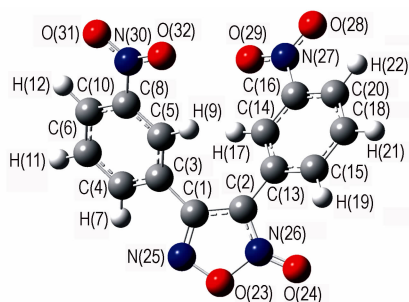


图 2 BNPF 的 B3LYP/6-31G(d,p) 优化后的结构

Fig. 2 Geometric configuration of BNPF after optimization at B3LYP/6-31G(d,p) level

计算结果显示, 分子中的氧化吡啶环与两个硝基苯环分别在三个不同的平面中。苯环由于受到氧化吡啶环及间位硝基的影响, 电子云密度有所改变, 键级差别较大, 在 1.36 ~ 1.44 范围内; 但环内 C—C 键的键长变化较小, 各个键长相近, 约为 1.40 Å。由于篇幅所限下表中仅列出氧化吡啶环及 C—NO₂ 中各个键的参数。表 1 为键长及其键级, 表 2 为键角及二面角。

从表 1 ~ 2 中可以看出, 氧化吡啶环内的 C—C 和 C—N 键长(在 1.3142 ~ 1.4502 Å 范围)比标准的双键(1.22 Å)长, 比标准的单键(1.46 Å)短, 趋于平均化。环上的 N(26)与配位氧 O(24)键长变短接近

表 1 BNPF 几何优化后的键长及键级

Table 1 Bond length and bond order of BNPF after optimization

bond	bond length/Å	bond order
C(1)—C(2)	1.4341	1.1823
C(1)—N(25)	1.3142	1.6012
C(2)—N(26)	1.3408	1.3184
O(23)—N(25)	1.3612	1.0980
O(23)—N(26)	1.4502	0.8769
O(24)—N(26)	1.2223	1.4739
C(1)—C(3)	1.4767	1.0346
C(2)—C(13)	1.4688	1.0560
N(27)—O(28)	1.2288	1.5049
N(27)—O(29)	1.2303	1.4972
C(16)—N(27)	1.4753	0.9257
C(8)—N(30)	1.4754	0.9255

表 2 BNPF 几何优化后的键角及二面角

Table 2 Bond angle and dihedral angle of BNPF after optimization

bond	bond angle/(°)	bond	dihedral angle/(°)
C(2)—C(1)—C(3)	129.7807	C(3)—C(1)—C(2)—N(26)	177.0043
C(2)—C(1)—N(25)	111.0572	N(25)—C(1)—C(2)—C(13)	175.7163
C(3)—C(1)—N(25)	119.1331	N(25)—C(1)—C(2)—N(26)	-0.9849
C(1)—C(2)—C(13)	132.6632	C(2)—C(1)—C(3)—C(4)	143.9337
C(1)—C(2)—N(26)	106.0220	C(2)—C(1)—N(25)—O(23)	0.2474
C(13)—C(2)—N(26)	121.2363	C(1)—C(2)—C(13)—C(15)	149.4134
C(14)—C(16)—N(27)	118.3826	C(1)—C(2)—N(26)—O(23)	1.2455
C(5)—C(8)—N(30)	118.4725	C(1)—C(2)—N(26)—O(24)	-179.3870
C(10)—C(8)—N(30)	118.9949	N(30)—C(8)—C(10)—C(6)	-179.4810
N(25)—O(23)—N(26)	108.1558	C(5)—C(8)—N(30)—O(31)	-178.9930
C(1)—N(25)—O(23)	107.7422	C(5)—C(8)—N(30)—O(32)	0.9301
C(2)—N(26)—O(23)	107.0071	C(13)—C(14)—C(16)—N(27)	179.9633
C(2)—N(26)—O(24)	134.9514	C(14)—C(16)—N(27)—O(28)	-178.9010
O(23)—N(26)—O(24)	118.0388	C(14)—C(16)—N(27)—O(29)	1.0603
C(16)—N(27)—O(28)	117.4952	N(26)—O(23)—N(25)—C(1)	0.5356
O(28)—N(27)—O(29)	124.9355	N(25)—O(23)—N(26)—C(2)	-1.1565
C(8)—N(30)—O(31)	117.4998	N(25)—O(23)—N(26)—O(24)	179.3508

双键(1.22 Å),键级增强为1.4739,且与呋咱环几乎同平面(179.3508°角),这是由于该氧原子与呋咱环形成共轭体系所致。氧化呋咱环上的O(23)—N(26)由于受配位氧的影响,较呋咱环中的O—N键长增加,键级减弱,分别为1.4502,0.8769。该N—O键未能有效参与共轭,使其成为所有分子热安定性的“薄弱环节”^[26]。硝基与苯环相连的键C(16)—N(27)与C(8)—N(30)键长分别为1.4753和1.4754,接近于单键,但其键级分别为0.9255与0.9257,均大于HMX中硝基的C—N键级,因此BNPF分子结构中的硝基与苯环存在一定的共轭作用。

3.2 化合物的热分解

采用TG-DSC-FITR-MS对样品的热分解进行研究。这种方法是在恒定的升温速率下,惰性气体流中对化合物进行加热,使其分解,在测定DSC及TG曲线时,对分解产生的气体产物进行质谱及红外的实时在线检测。图3为DSC和TG-DTG曲线。

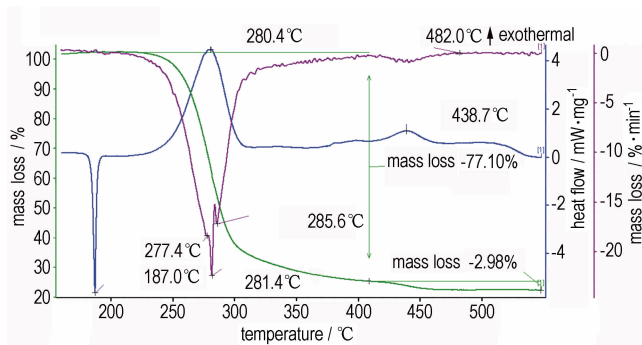


图3 BNPF的DSC-TG-DTG曲线

Fig.3 TG-DTG-DSC curves of BNPF

在DSC曲线中峰值187.0°C的尖锐吸热峰为BNPF的熔化峰,熔点为184.5°C。熔化之后在280.4°C和438.7°C分别出现一个较大的放热峰和较小的放热峰,对应于TG与DTG曲线在228.4~409.5°C与409.5~482.0°C出现两个失重阶段,因此可判断这两个放热峰是由于BNPF分解放热所致。TG曲线中第一阶段的失重质量为77%,对应DTG曲线有三个峰,说明该段分解放热主要分为三步,可能是氧化呋咱环与硝基芳基均在此阶段发生分解所致。第二阶段失重质量2.98%,为第一阶段的反应残渣(炸药焦)的分解失重^[18]。

在升温过程中,利用红外光谱仪快速扫描功能实时检测气体产物的红外光谱图,从而可利用特征吸收峰来判断产物种类,浓度及其随时间(温度)的变化情况。图4为BNPF在升温过程中不同温度下分解产物的红外光谱图,其中略去了吸收峰无显著变化的图谱。

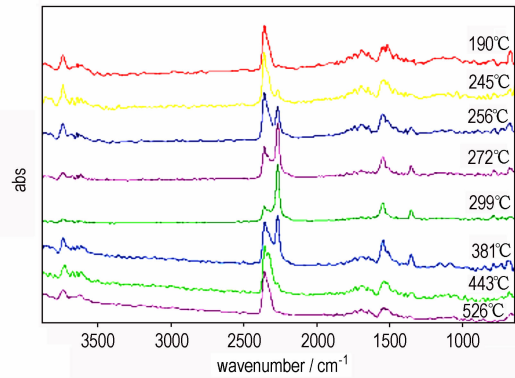


图4 BNPF在不同温度下的气相分解产物红外光谱图

Fig.4 IR spectra of the typical gaseous products of BNPF in various temperatures

在图4中,190°C时的图谱与初始的背景气氛相同,存在峰值为2361 cm⁻¹,1505 cm⁻¹的吸收,这是CO₂的特征吸收峰。在245°C的图谱中开始出现峰值波长为2224 cm⁻¹,1346 cm⁻¹的吸收峰,这是N₂O的特征吸收。在256°C的图谱中有HCN的微弱特征吸收791 cm⁻¹。之后,N₂O与HCN的吸收峰逐渐增高,在299°C达到最高,随后逐渐下降,至443°C降至最低。526°C的图谱与190°C时的图谱相同,此时已检测不出N₂O与HCN。红外扫描图谱显示,N₂O为BNPF热分解的主要气体产物。在第一阶段时N₂O峰值较高,说明其生成量较大,第二失重阶段虽仍有相应气相产物生成,但量很少。由于在联用分析中IR的检测条件限制,有些含量低的产物未出现吸收。

质谱检测器的灵敏度相对较高,在实验中捕捉到了较多分解产物。图5是各分子离子峰的强度随温度的变化曲线。图5中右上角的小图为大图虚线框内曲线的放大图。

由图5可知,在228.4~409.5°C时,对应于TG曲线第一阶段的失重过程,气相产物的MS离子m/z主要包括12,16,28,30,42,43,44,46,78等。对应的气相产物主要有N₂O,CO₂,CO,NO,NO₂,HCNO,HCN及苯环等组分。其中m/z=44为N₂O和CO₂,由于m/z为12,16,28的强度很低,因此主要为N₂O的分子离子峰。这个现象与红外图谱相对应,说明N₂O为主要分解气体产物。NO的MS离子强度曲线主峰前有一个鼓包,显示其存在多种产生方式。除了热分解产生的NO分子,也可能为N₂O或NO₂的离子峰。在409.5~482.0°C,即第二段失重2.98%过程中,MS检测出N₂O和NO及少量的CO,表明残存的炸药焦仍

在进行缓慢分解。

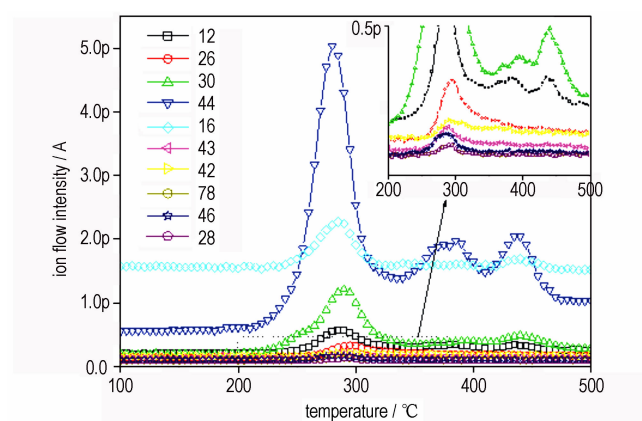


图5 BNPF在不同温度下的气相分解产物MS离子流强度
Fig. 5 The MS ion flow intensity of gas products of BNPF

3.3 BNPF的热分解机理分析

根据化合物BNPF热分解的TG-DSC-FITR-MS数据,结合量子计算中键级强弱,可推测其热分解的机理。在BNPF分子中键级最弱的为氧化呋咱环上

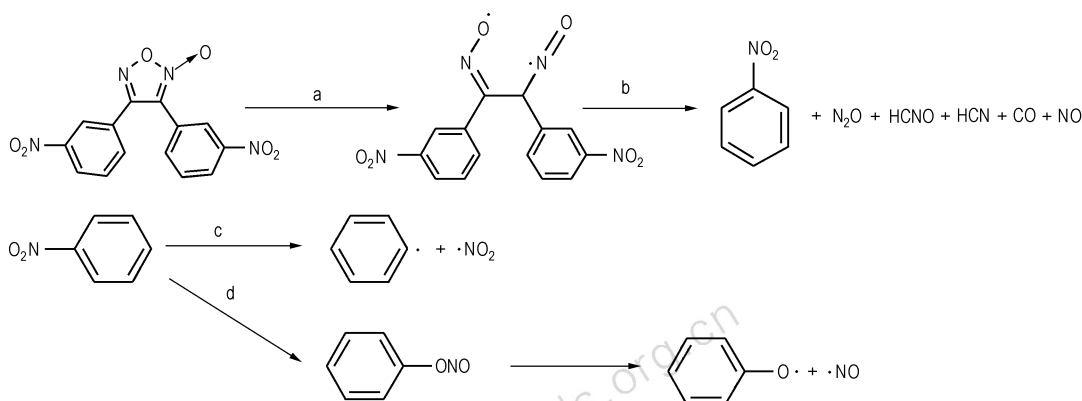


图6 BNPF第一失重阶段的热分解历程

Fig. 6 Thermal decomposition mechanism of BNPF in first lost weight region

4 结论

(1) 利用 Gaussian 98 第二版应用程序中 DFT-B3LYP/6-31G(d,p) 的计算方法对 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱进行量子化学计算,得到几何优化构型及 Wiberg 键级。

(2) 利用 TG-DSC-FITR-MS 四联用方法得到 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱热分解特征量及气相产物组分。

(3) 结合 TG-DSC-FITR-MS 数据与量子化学计算结果,推测 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱热解

O(23)—N(26)。由于热解时键级最弱的键先断裂,因此可推测出该键的断裂为其热解初始步骤,这与文献中对氧化呋咱热解的研究结果相同^[22,26]。

根据 MS 图, N_2O , NO , CO 等组分逸出较早; 苯、 NO_2 等出现较晚,可推测氧化呋咱首先开环分解,之后硝基苯基团开始分解。硝基苯的分解存在两种方式,一种是 C— NO_2 键断裂生成 NO_2 自由基和芳香自由基;另一种是硝基苯异构化成亚硝基氧苯,再失去一个 NO 生成酚式产物^[18,27]。这三种热解反应可能与 DTG 曲线中第一阶段存在的三个峰相对应,即第一阶段失重主要由这三种分解反应所致。从宏观分解现象看,硝基苯的热分解并不是在样品中的氧化呋咱环全部分解失重后才开始,而是受到其分解放热及活泼产物 N_2O , NO , CO 等组分的影响快速发生分解反应,因此导致这三种反应的 DTG 曲线峰形重叠。

综合以上分析,本研究对目标化合物的第一失重阶段的热分解机理推测如图 6。

其中 a 步骤为起始步, b、c、d 分别为第一阶段的三个主要失重分解反应。

初始步骤为氧化呋咱环内 N—O 键的断裂;第一失重阶段的三个主要分解反应历程为:氧化呋咱环开环分解;硝基苯 C—N 键自由基断裂生成 NO_2 和芳香自由基;硝基苯异构化成亚硝基氧苯,再失去一个 NO 生成酚式产物。

参考文献:

- [1] Aleksei B Sheremetev. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. *Heterocyclic Chem*, 1995, 32: 371-384.
- [2] Makhova N N, Godovikova T I, Pepekin I, et al. Synthesis, physical-chemical and detonation characteristics of nitrofurazans as promising building blocks for energetic materials design [C] //

- 28th ICT Int. Annu. Conf., 1997: 69.
- [3] 李战雄. 几种呋咱含能衍生物的性能研究[J]. 含能材料, 2005, 13(2): 90-93.
LI Zhan-xiong. Properties of some furazan energetic compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 90-93.
- [4] Aleksei B sheremetev, Tatyana S Pivina. Nitrofurazanyl moiety as an alternative to picryl one for high energetic material 1 construction [C] // 27th ICT Int. Annu. Conf., Karlsruhe. 1996, 30/1-13.
- [5] 周红萍, 董海山, 郝莹. 苯并氧化呋咱类化合物研究进展[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 59-63.
ZHOU Hong-ping, DONG Hai-shan, HAO Ying. Progress in studies on benzofuroxan compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 59-63.
- [6] Manelis G B, Nazin G M, Yu I R, et al. Thermal Decomposition and Combustion of Explosives and Propellant [M]. London and New York: Taylor and Francis, 2003: 113-115.
- [7] Löbbecke S, Schuppler H, Schweikert W. Thermal properties of different substituted energetic furoxans [C] // 33rd International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 115/1-115/12.
- [8] 胡焕性, 张志忠. 3,4-二硝基呋咱基氧化呋咱炸药: CN02101092.7 [P]. 2002.
- [9] 周彦水, 李建康, 张志忠, 等. 3,4-双(4'-氨基呋咱基-3'-基)氧化呋咱的合成及性能[J]. 火炸药学报, 2007, 30(1): 54-56.
ZHOU Yan-shui, LI Jian-kang, ZHANG Zhi-zhong, et al. Synthesis and properties of 3,4-bis(4'-aminofurazano-3') furoxan [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(1): 54-56.
- [10] Makhova N N, Kulikov A S, Blinnikov A N, et al. 4-Amino-3-azido-carbonyl-furoxan as a universal synthon for the synthesis of energetic compounds of the furoxan series [C] // 30th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 1999: 58/1-58/10.
- [11] Makhova N N, Ovchinnikov I V. Polynitroarylfuroxans - new thermostable, high dense explosives [C] // Proceedings of the Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1995: 233-236.
- [12] Makhova N N, Epishina M A. 3,4,5-Trinitrophenyl furoxans: Synthesis and kinetics of hydrolysis [C] // 27th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 134/1-134/7.
- [13] Krishnamurthy V N, Talawar M B, Vyas S M, et al. Synthesis and characterization of diarylfuroxans [J]. *Defence Science Journal*, 2006, 56(4): 551-557.
- [14] 霍欢, 王伯周, 罗义芬, 等. 3,4-双(3',5'-二硝基苯-1'-基)氧化呋咱的合成[J]. 合成化学, 2009, 17(2): 208-210.
HUO Huan, WANG Bo-zhou, LUO Yi-fen, et al. Synthesis of 3,4-bis(3',5'-dinitrophenyl-1'-yl) furoxan [J]. *Chinese Journal of Synthetic Chemistry*, 2009, 17(2): 208-210.
- [15] 杨建明, 薛云娜, 吕剑, 等. 3,4-双(3'-硝基苯-1'-基)氧化呋咱的两种合成方法[J]. 含能材料, 2009, 17(5): 527-530.
YANG Jian-ming, XUE Yun-na, LÜ Jian, et al. Two synthetic methods of 3,4-bis(3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(5): 527-530.
- [16] Chen Z X, Xiao J M, Xiao H M, et al. Studies on heats of formation of tetrazole derivatives with density functional theory B3LYP method [J]. *J Phys Chem A*, 1999, 103: 8062-8066.
- [17] Chen Z X, Xiao H M, Yang S L. Theoretical investigations on the impact sensitivity of tetrazole derivatives and their metal salts [J]. *Chem Phys*, 1999, 250: 243-248.
- [18] 刘子如. 含能材料热分析 [M]. 北京: 国防工业出版社, 2008: 132-164.
- [19] 范艳洁, 王伯周, 来蔚鹏, 等. 3,3'-二氧基二呋咱基醚 (FOF-2) 的合成、表征及量子化学研究 [J]. 有机化学, 2009, 29(4): 614-620.
FAN Yan-jie, WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3,3'-dicyano-difurazanyl ether (FOF-2) [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2009, 29(4): 614-620.
- [20] 王鹏, 温玉全, 金韶华, 等. 苯并氧化呋咱化合物的热分解 [J]. 含能材料, 2000, 8(1): 27-30.
WANG Peng, WEN Yu-quan, JIN Shao-hua, et al. Thermal decomposition of benzofuroxan compounds [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2000, 8(1): 27-30.
- [21] Oyumi Y, Brill T B. Thermal decomposition of energetic materials high-rate thermal sis of benzofurazans and 3,4-dimethylfuroxan [J]. *Combustion and Flame*, 1986, 65: 313-318.
- [22] Löbbecke S, Pfeil A, Krause H. Thermal analysis of different nitro-furoxans [C] // 30th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe. 116/1-116/12.
- [23] 葛忠学, 来蔚鹏, 廉鹏, 等. 氧桥多呋咱类化合物爆轰性能预估 [J]. 含能材料, 2008, 15(3): 280-284.
GE Zhong-xue, LAI Wei-peng, LIAN Peng, et al. Predicting on the detonation performances of poly-furazans with oxy bridges [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 15(3): 280-284.
- [24] 王伯周, 来蔚鹏, 刘恂, 等. 3,6-双(1H-1,2,3,4-四唑-5-氨基)-1,2,4,5-四嗪的合成、表征及量子化学研究 [J]. 有机化学, 2008, 28(3): 422-427.
WANG Bo-zhou, LAI Wei-peng, LIU Qian, et al. Synthesis, characterization and quantum chemistry study on 3,6-bis(1H-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazine [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(3): 422-427.
- [25] 廉鹏, 来蔚鹏, 王伯周, 等. 新型高密度化合物 3,6-双(3,5-二硝基-1,2,4-三唑-1)-1,2,4,5-四嗪-1,4-二氧化物的性能预估及合成路线设计 [J]. 化学学报, 2009, 67(20): 2343-2348.
LIAN Peng, LAI Wei-peng, WANG Bo-zhou, et al. Design of synthetic route and prediction of properties for a novel high energetic density compound 3,6-bis(3,5-dinitro-1,2,4-triazol-1-yl)-1,2,4,5-tetrazine-1,4-dioxide [J]. *Acta Chimica Sinica*, 2009, 67(20): 2343-2348.
- [26] 张朝阳, 舒远杰, 董海山, 等. 呋咱及其自由基结构和性质的理论研究 [J]. 含能材料, 2004, 12(4): 222-226.
ZHANG Chao-yang, SHU Yuan-jie, DONG Hai-shan, et al. Theoretical study on structures and properties of furazan and its radicals [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(4): 222-226.
- [27] Brill T B, James K J. Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives [J]. *Chemical Reviews*, 1993, 93(8): 2667.

Thermal Decomposition Mechanism and Quantum Chemistry Study on 3,4-Bis (3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan

XUE Yun-na¹, YANG Jian-ming¹, WANG Xiao-hong¹, YU Qin-wei¹, LIAN Peng¹, LI Ya-ni¹, LAI Wei-peng¹, Lü Jian¹, XUE Yong-qiang²

(1. Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China; 2. College of Chemical Engineering, Taiyuan University of Technology, Taiyuan 030024, China)

Abstract: The structure of 3,4-bis (3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan was estimated by a B3LYP method based on 6-31G(d,p) basis set and the stable geometric configuration and Wiberg bond order were obtained. Thermal decomposition mechanism of 3,4-bis (3'-nitrophenyl-1'-yl) furoxan was studied by means of simultaneous TG-DSC-FITR-MS. In the geometric configuration after optimization, the atoms of furoxan are in one plane and N—O coordination bond is similar to double bond because of conjugate. The bond order of the N—O single bond near N—O coordination bond is 0.8769. The initiation step of thermal decomposition is the cleavage of incited N—O single bond. Thermal decomposition mechanism of the title compound was supposed, namely at first, furoxan ring fission occurred and produced some small molecular gas and nitrobenzol, then nitrobenzol decomposed by two routes that either free radical cleavage or isomerization to nitrosophenol.

Key words: physical chemistry; furoxan; nitrobenzol; quantum chemistry; thermal decomposition mechanism

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.01.004