

文章编号: 1006-9941 (2013)04-0473-06

DNTF 的核磁表征及理论研究

王民昌, 毕福强, 张 皋, 栾洁玉, 徐 敏, 宁艳利, 樊学忠

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 为了完善 3,4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)氧化呋咱(DNTF)的核磁表征,采用 NMR 实验与 GIAO-NMR 理论计算相结合的方法区分并归属 ^{13}C 和 ^{15}N 的化学位移。采用二甲基亚砜($\text{DMSO}-d_6$)、丙酮($\text{Acetone}-d_6$)和氯仿(CDCl_3)为溶剂,进行了 DNTF 的一维 ^{13}C NMR 和 ^{15}N NMR 实验,并在 $\text{DMSO}-d_6$ 中获得 DNTF 的所有核磁信号。采用二维 INADEQUATE 实验完成了 ^{13}C NMR 的归属。采用高斯 09 程序,在 DFT-B3LYP/6-311 + G(2d, p) 水平上优化了 DNTF 结构,用 GIAO 方法在不同基组上计算了 ^{13}C NMR 和 ^{15}N NMR 的化学位移,计算结果与实验值一致性较好。结果表明,受氧化呋咱环上氧原子 O(22) 吸电子作用的影响, C(9) 与 C(13) 的化学位移出现较大的差别,与 C(13) 相比, C(9) 出现在高场。

关键词: 分析化学; DNTF; 核磁表征; 二维碳碳相关稀核双量子转移实验(INADEQUATE); 理论研究

中图分类号: TJ55; O65

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.014

1 引言

呋咱类含能化合物由于具有高能量密度、高标准生成焓、高氮含量等优点,是含能材料领域备受关注的研究方向之一^[1-3]。其中 3,4-双(4'-硝基呋咱-3'-基)氧化呋咱(DNTF)集呋咱、氧化呋咱及硝基于一体,在众多呋咱化合物中最为典型,综合性能优于奥克托今(HMX),特别是其熔点低,可用作熔铸炸药中的液相载体,已成为新一代高能量密度材料^[4-6],具有广阔的应用前景。在 DNTF 结构表征方面已经获得完整的红外、质谱数据,然而,核磁共振(NMR)表征研究却不够深入,由于 DNTF 结构中不含氢,仅由对 NMR 不灵敏核的 C、N、O 三种元素组成,尽管研究人员获得了其碳谱和氮谱数据^[5-7],但因缺乏相关的经验数据及理论支撑,无法直接对 NMR 信号准确归属。另外,因缺乏灵敏有效的 NMR 相关机制,常规的二维 NMR(大多为含氢化合物设计)也无能为力,为该类化合物核磁表征研究带来极大困难。作为 NMR 实验的有益补充, NMR 的理论计算也受到越来越多的关注,在指认与解释图谱方面发挥了重要的作用^[8-11]。马海霞等^[12]通过理论计算值与实验值对比,对 DNTF 的核磁信号进行归属,但是仅计算了碳谱化学位移,且因实验数据不全(获得了

6 个碳信号中的 4 个信号),归属出现错误。

本实验则详细研究了 DNTF 在不同氘代试剂溶液中的碳谱与氮谱,采用二维碳碳相关稀核双量子转移实验(Incredible Natural Abundance Double Quantum Transfer Experiment, INADEQUATE)^[13]完成了碳信号的全归属。同时,利用量子化学密度泛函理论(Density Functional Theory, DFT)^[14-16]对 DNTF 的结构和 ^{13}C 、 ^{15}N NMR 化学位移进行了理论研究,进一步从理论角度解释了 DNTF 的分子结构和 NMR 化学位移之间的关系,为呋咱类化合物 NMR 研究提供技术和理论参考。

2 实验

2.1 主要仪器与试剂

试剂: DNTF, 纯度 $\geq 99.5\%$, 西安近代化学研究所; 氘代二甲基亚砜($\text{DMSO}-d_6$, 99.8%)、氘代丙酮($\text{Acetone}-d_6$, 99.8%)、氘代氯仿(CDCl_3 , 99.8%), 美国 CIL 公司。

仪器: 瑞士 Bruker 公司 AV500 型(500MHz)超导核磁共振仪。

2.2 仪器条件

一维实验: 采用正向检测探头(BBO 多核宽带探头), $\Phi 5$ mm 样品管, ^1H NMR 观测频率为 500.13 MHz, ^{13}C NMR 的观测频率为 125.77 MHz, ^{15}N NMR 的观测频率为 50.69 MHz。 ^1H 、 ^{13}C NMR 以 TMS 为内标

收稿日期: 2012-09-13; 修回日期: 2012-12-12

作者简介: 王民昌(1980-),男,工程师,主要从事火炸药波谱学研究。
e-mail: wmc204@163.com

(δ_0), ^{15}N NMR 以硝基甲烷 (CH_3NO_2) 为外标 ($\delta_{\text{N}0}$); 二维 INADEQUATE 实验: 采样点阵 $t_2 \times t_1 = 8192 \times 128$, FT 变换数据点阵 $F_2 \times F_1 = 8192 \times 1024$, 累加次数 $ns = 256$, 脉冲延迟时间 $d_1 = 5$ s, 混合时间 $d_2 = 7.6$ ms。

2.3 计算方法

运用 Gaussian 09 程序, 以密度泛函理论的 B3LYP^[17] 方法在 6-311 + G(2d,p) 基组水平下对 DNTF 分子进行几何全优化。对优化后的构型进行振动分析, 无虚频, 表明其对应自势能面上的极小点。用 GIAO 方法分别在 B3LYP/6-311G、B3LYP/6-311G(d)、B3LYP/6-311G(2d,p)、B3LYP/6-311 + G(2d,p) 水平上计算了 DNTF 的核磁共振碳谱与氮谱。

3 结果与讨论

3.1 不同氘代试剂溶液中 DNTF 的谱图特征

研究了 DNTF 在氘代氯仿、氘代丙酮和氘代二甲基亚砜溶液中的谱图特征, 如图 1 和图 2 所示。DNTF 在 3 种溶剂中的碳谱和氮谱化学位移值列于表 1。碳谱中, 丙酮与氯仿溶液中在 $\delta 160$ 附近信号明显呈多重峰, 这可能是由于 ^{14}N 核偶合所致, 但只能发现 5 条谱线, 与结构中的 6 个碳原子数目不相符。而在 DMSO 溶液中可明显观察到 6 条谱线, 与分子结构一致, 且碳谱位移在 $\delta 160.43$ 、 $\delta 160.24$ 出现明显可区分信号, 因此, 推测在丙酮、氯仿溶液中, $\delta 160$ 附近的信号应为 2 条谱线叠加而难以区分, 且由于弛豫时间长而信号较弱。文献[12] NMR 观测到的实验结果见表 1, 结果与本实验丙酮溶液中的较强信号基本一致, 本实验还观测到 $\delta 160$ 附近较弱的 2 个信号。另外, DNTF 在氯仿溶液中溶解度较差, 所以其碳谱信噪比较差, 氮谱则难以检出。丙酮与二甲基亚砜中可观测到 8 条尖锐的氮谱谱峰, 与结构中的 8 个氮原子一致。由于溶剂效应, 样品在 3 种溶剂中的化学位移略有差别, 但基本一致。但因化学环境接近而不易归属各个碳与氮原子, 需要进一步从实验与理论研究中获得准确归属。

表 1 DNTF 在不同氘代试剂中的 ^{13}C 、 ^{15}N NMR 数据

Table 1 ^{13}C and ^{15}N NMR of DNTF in different solvent

solvent	^{13}C NMR (δ)						^{15}N NMR (δ)							
	160.43	160.24	143.25	139.77	137.31	103.80	53.77	51.97	36.25	36.11	-0.57	-19.04	-34.93	-35.16
DMSO- d_6	160.43	160.24	143.25	139.77	137.31	103.80	53.77	51.97	36.25	36.11	-0.57	-19.04	-34.93	-35.16
acetone- d_6	160.68	160.68	143.71	140.42	138.08	104.36	55.68	53.98	41.22	40.06	-1.73	-18.86	-36.99	-37.06
CDCl_3	158.26	158.26	141.05	138.07	136.18	102.07	-	-	-	-	-	-	-	-
ref. [12]	- ²⁾	- ²⁾	143.748 ¹⁾	140.430 ¹⁾	138.073 ¹⁾	104.411 ¹⁾	-	-	-	-	-	-	-	-

Note: 1) ^{13}C NMR data from reference [12], 2) undetected signal.

3.2 DNTF 碳链结构的 INADEQUATE 实验确认

在氘代 DMSO 溶液中全面检测 DNTF 的 ^{13}C NMR、 ^{15}N NMR 基础上, 通过二维 INADEQUATE 实验技术进行了碳信号的全归属。DNTF 分子中不含氢, 所有的碳原子均为季碳, 如图 3 所示, 故无法利用 ^{13}C - ^1H 相关信号对碳原子进行指配, 因此, 季碳的指配存在较大的困难, 二维 (2D) ^{13}C - ^{13}C INADEQUATE NMR 实验可用于确定分子骨架中碳原子的连接顺序, 即: 在 2D INADEQUATE 谱图中, 横轴为 ^{13}C 核的化学位移, 纵轴为双量子频率, 所有偶合的 (或相邻的) 一对 ^{13}C 核形成 AX 或 AB 自旋体系, 在同一水平线上左右对称的处于准对角线的两侧。据此可以确定相邻的碳原子, 进而连接出整个分子的碳原子骨架, 是碳与碳相连及结构确认的最有效的手段, 但通常因灵敏度太低而难以实现。DNTF 在 DMSO 溶液中的溶解度较大, 较高浓度可大幅提高 INADEQUATE 实验的灵敏度, 因此, 采用该技术可完成对 DNTF 碳骨架的确认。

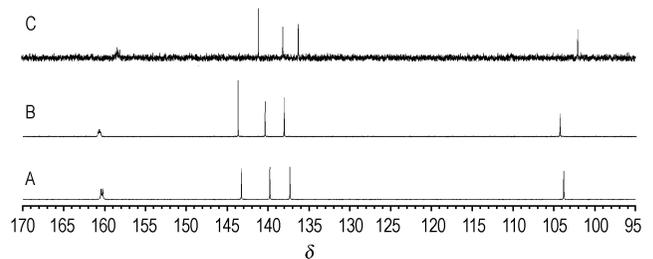


图 1 DNTF 在氘代二甲基亚砜 (A)、氘代丙酮 (B) 和氘代氯仿 (C) 中的 ^{13}C 谱

Fig. 1 ^{13}C NMR Spectra of DNTF in DMSO- d_6 (A), acetone- d_6 (B) and CDCl_3 (C)

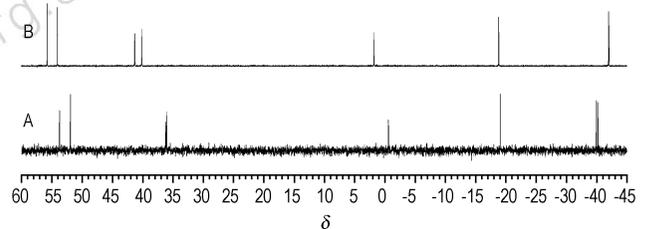


图 2 DNTF 在氘代二甲基亚砜 (A)、氘代丙酮 (B) 中的 ^{15}N 谱

Fig. 2 ^{15}N NMR Spectra of DNTF in DMSO- d_6 (A) and acetone- d_6 (B)

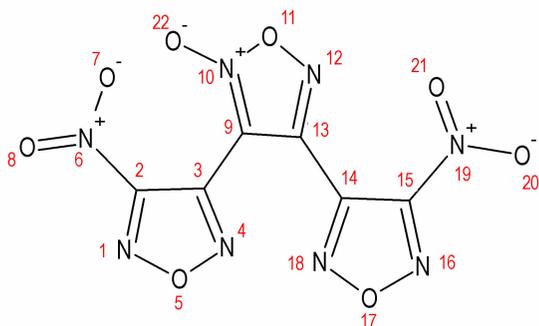


图3 DNTF 结构

Fig. 3 Structure of DNTF

二维 INADEQUATE 实验 (图 4) 结果表明, DNTF 分子中的 6 个不同化学位移的碳原子具有 $\delta 160.43 \rightarrow \delta 137.31 \rightarrow \delta 103.80 \rightarrow \delta 143.25 \rightarrow \delta 139.77 \rightarrow \delta 160.24$ 的连接顺序。从结构分析可知, O(22) 的存在使得 C(9) 与 C(13) 的化学环境出现较大的差异, 而对 C(2)、C(3)、C(14)、C(15) 的影响较小, 因此, $\delta 103.80$ 与 $\delta 143.25$ 应为 C(9) 或 C(13) 的信号峰, 由于 N(10) \rightarrow O(22) 键的拉电子作用, 使得氧化咪唑环中的电子云偏向于 N(10), 从而使得邻位碳原子 C(9) 的屏蔽增加而处在高场, 因此, $\delta 103.80$ 为 C(9), 相应的, $\delta 143.25$ 为 C(13), 根据图 4 及 DNTF 中碳链的连接顺序, 可完成 ^{13}C NMR 的全归属, 按照碳原子连接顺序其归属依次为: C(2) ($\delta 160.43$)、C(3) ($\delta 137.31$)、C(9) ($\delta 103.80$)、C(13) ($\delta 143.25$)、C(14) ($\delta 139.77$)、C(15) ($\delta 160.24$)。而对比文献 [12] 中仅有 C(9) 的信号归属正确, 由于缺失的 $\delta 160$ 附近 2 个碳信号引起其他碳信号的错误归属。

3.3 NMR 理论研究

3.3.1 DNTF 的稳定构型

传统的从头算方法与密度泛函理论已被广泛应用于表征电子作用。从头计算方法由于花费太大而只限于小分子体系中使用, 而 DFT 方法能够廉价有效描述电子相互作用及交换, 其中的 B3LYP 方法是 NMR 理论计算应用最广的一种方法。

采用密度泛函理论的 B3LYP 方法在 6-311 + G (2d, p) 基组水平上对 DNTF 的几何结构进行了全优化, 经振动频率分析, 结果表明无虚频, 说明该构型为势能面上的极小点, 为相对稳定构型, 其结构见图 5, 其键长键角的计算结果见表 2。从表 2 可知, DNTF 稳定构型键长键角数据与文献 [5] 报道的晶体结构基本一致, 说明该计算结果较为可靠。DNTF 三个环处于不同平面, 两个咪唑环与氧化咪唑环的夹角分别为

-47.27° 与 47.60° 。硝基上的氧原子与咪唑环不在同一平面, 分别偏离咪唑环平面 10.49° 与 6.81° 。

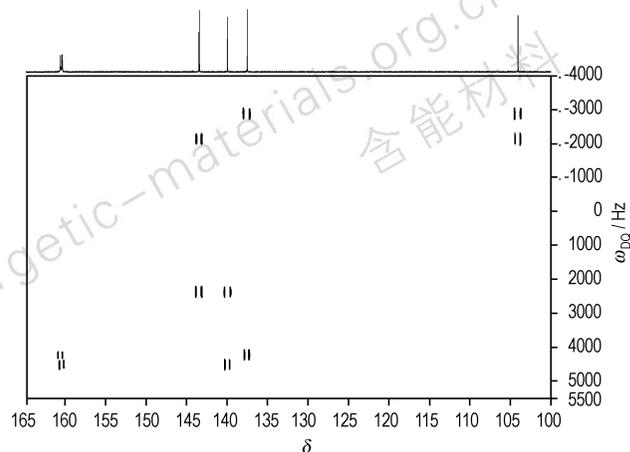
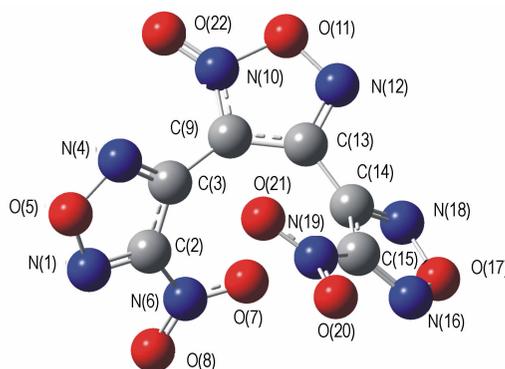
图4 DNTF 的 ^{13}C - ^{13}C INADEQUATE 图 (DMSO- d_6)Fig. 4 ^{13}C - ^{13}C INADEQUATE spectrum of DNTF (DMSO- d_6)

图5 DNTF 优化结构

Fig. 5 Optimized structure of DNTF

3.3.2 NMR 谱的理论计算

规范不变原子轨道 (Gauge Independent Atomic Orbital, GIAO) [18-19] 方法是目前公认的预测核磁共振化学位移较为准确的方法, 已成功用于一些小分子及大分子的 NMR 预测。在结构优化后, 用 GIAO 方法, 在不同基组水平上对 DNTF 分子中 C、N 原子的化学位移进行理论计算, 因计算所得为绝对屏蔽值, 其相对化学位移通过参比化合物 (四甲基硅烷与硝基甲烷) 的屏蔽值进行校准, 其计算结果与实验结果见表 3 和表 4。计算结果表明, B3LYP 方法计算化学位移低估屏蔽而使计算结果偏大, 随着计算基组的增大, 与实验结果也越接近。对计算结果与实验数据进行线性回归, 获得回归方程及相关系数列入表 3 和表 4 中。

表 2 DNTF 的键长与键角计算结果

Table 2 The bond lengths and bond angles

geometrical parameters	bond length/nm		geometrical parameters	bond angles/(°)	
	calc.	exp. ^[5]		calc.	exp. ^[5]
N(1)—C(2)	0.12975	0.1289(3)	C(2)—N(1)—O(5)	104.9361	104.8(2)
N(1)—O(5)	0.13499	0.1372(3)	N(1)—C(2)—C(3)	110.2081	110.7(2)
C(2)—C(3)	0.14289	0.1421(3)	N(1)—C(2)—N(6)	120.5602	120.0(2)
C(2)—N(6)	0.14558	0.1459(4)	C(3)—C(2)—N(6)	129.2264	129.1(2)
C(3)—N(4)	0.13074	0.1303(3)	C(2)—C(3)—N(4)	106.7074	107.4(2)
C(3)—C(9)	0.14567	0.1445(3)	C(2)—C(3)—C(9)	132.8204	132.3(2)
N(4)—O(5)	0.13682	0.1375(3)	N(4)—C(3)—C(9)	120.3835	120.3(2)
N(6)—O(7)	0.12288	0.1217(3)	C(3)—N(4)—O(5)	106.1568	106.1(2)
N(6)—O(8)	0.12116	0.1207(3)	N(1)—O(5)—N(4)	111.9889	111.05(18)
C(9)—N(10)	0.13404	0.1336(3)	C(2)—N(6)—O(7)	114.9342	115.4(2)
C(9)—C(13)	0.14267	0.1405(3)	C(2)—N(6)—O(8)	118.3041	117.1(3)
N(10)—O(11)	0.14529	0.1440(3)	O(7)—N(6)—O(8)	126.7615	127.4(3)
N(10)—O(22)	0.12050	0.1212(3)	C(3)—C(9)—N(10)	118.8290	122.1(2)
O(11)—N(12)	0.13510	0.1372(3)	C(3)—C(9)—C(13)	134.7369	131.5(2)
N(12)—C(13)	0.13056	0.1302(3)	N(10)—C(9)—C(13)	106.3946	106.4(2)
C(13)—C(14)	0.14681	0.1472(3)	C(9)—N(10)—O(11)	106.2086	106.69(19)
C(14)—C(15)	0.14264	0.1415(3)	C(9)—N(10)—O(22)	135.243	135.5(2)
C(14)—N(18)	0.13055	0.1304(3)	O(11)—N(10)—O(22)	118.5374	117.8(2)
C(15)—N(16)	0.12979	0.1296(3)	N(10)—O(11)—N(12)	108.3915	107.98(17)
C(15)—N(19)	0.14566	0.1442(3)	O(11)—N(12)—C(13)	107.9607	106.7(2)
N(16)—O(17)	0.13491	0.1366(3)	C(9)—C(13)—N(12)	111.0423	112.2(2)
O(17)—N(18)	0.13712	0.1379(3)	N(12)—C(13)—C(14)	117.0709	119.8(2)
N(19)—O(20)	0.12116	0.1227(3)	C(13)—C(14)—C(15)	133.4514	131.5(2)
N(19)—O(21)	0.12287	0.1255(3)	C(13)—C(14)—N(18)	119.4969	120.9(2)
			C(15)—C(14)—N(18)	106.9179	107.7(2)
			C(14)—C(15)—N(16)	110.2047	111.0(3)
			C(14)—C(15)—N(19)	129.1468	128.5(2)
			N(16)—C(15)—N(19)	120.6399	120.4(3)
			C(15)—N(16)—O(17)	104.9164	104.1(2)
			N(16)—O(17)—N(18)	111.9596	111.98(18)
			C(14)—N(18)—O(17)	105.9998	105.4(2)
			C(15)—N(19)—O(20)	118.3124	117.3(2)
			C(15)—N(19)—O(21)	114.9257	116.8(2)
			O(20)—N(19)—O(21)	126.762	125.8(3)

表 3 DNTF 的¹³C NMR 实验结果与理论计算结果Table 3 Experimental and calculated chemical shifts of ¹³C NMR for DNTF

No.	6-311G	6-311G(d)	6-311G(2d,p)	6-311 + G(2d,p)	exp. ¹⁾	ref. [12]
C(2)	165.25	166.07	165.73	165.69	160.43	—
C(15)	164.77	165.61	165.26	165.10	160.24	143.748
C(13)	149.13	150.34	150.05	150.39	143.25	138.073
C(14)	145.75	147.36	147.22	147.14	139.77	—
C(3)	143.44	144.80	144.48	144.25	137.31	140.430
C(9)	110.21	109.22	108.30	108.87	103.80	104.411
regression equation	$y=1.0314x-10.24$	$y=0.9976x-6.09$	$y=0.9871x-4.16$	$y=0.9982x-5.86$	—	—
R ²	0.9996	0.9974	0.9966	0.9969	—	—

Note: 1) experimental results of ¹³C NMR for DNTF in DMSO-d₆.

表 4 DNTF 的 ^{15}N NMR 实验结果与理论计算结果Table 4 Experimental and calculated chemical shifts of ^{15}N NMR for DNTF

No.	6-311G	6-311G(d)	6-311G(2d,p)	6-311 + G(2d,p)	exp. ¹⁾
N(4)	104.35	88.50	83.90	80.03	53.77
N(18)	103.70	86.79	82.03	76.95	51.97
N(16)	86.62	72.12	68.79	64.59	36.25
N(1)	85.88	71.49	68.32	63.87	36.11
N(12)	33.12	17.59	13.21	7.25	-0.57
N(10)	-14.65	-7.12	-7.06	-10.48	-19.04
N(19)	-32.44	-27.11	-26.20	-29.15	-34.93
N(6)	-32.84	-27.39	-26.40	-29.24	-35.16
regression equation	$y=0.6183x-14.75$	$y=0.7447x-14.54$	$y=0.7778x-13.90$	$y=0.7859x-10.94$	-
R^2	0.9904	0.9974	0.9959	0.9944	-

Note: 1) experimental results of ^{15}N NMR for DNTF in $\text{DMSO}-d_6$.

从相关系数上看,计算结果与实验值吻合较好。碳谱计算尤为准确,小基组就可以获得较好的计算结果,最大误差小于 10,经回归后,与实验结果相符程度非常高,可应用于核磁的谱线解释与归属。与之相比,氮谱计算更为复杂,误差也更大,但回归方程显示结果仍然较为理想,相关系数均高于 0.99,对氮谱信号的归属具有参考价值。另外,氮谱计算结果显示在低频区计算结果与实验值符合较好,而对于呋喃环上的氮则相对较差,推测其原因为理论计算仅考虑单个分子上的电子屏蔽效应,事实上,由于氮灵敏度低,需要在高浓度下完成 NMR 测试,故需要考虑分子间的相互作用,从 DNTF 结构看,计算偏差大的几组氮原子均与氧原子距离接近,在浓度较大时,可能会发生相互作用,引起该几组氮的位移变化。

综上所述,DFT 结合 GIAO 方法计算呋喃类含能化合物的核磁化学位移较为可靠,与实验结果一致,可应用于该类化合物的结构解析。

4 结论

(1) DNTF 的碳谱与氮谱在二甲基亚砷、丙酮、氯仿中的 NMR 实验结果基本一致,在二甲基亚砷中碳谱的分辨率最高,可获得完整的碳谱信息。

(2) 采用二维 INADEQUATE 实验获得了 DNTF 分子中碳原子之间的连接顺序,通过分析氧化呋喃环上配位氧原子的吸电子作用,确定了 C(9)与 C(13)的化学位移,完成了 DNTF 分子中碳信号的全归属。

(3) 在 DNTF 优化构型的基础上,以密度泛函理论的 B3LYP 方法结合 GIAO 方法计算获得了 DNTF 的碳谱和氮谱化学位移,与实验结果吻合较好,相关系数均大于 0.99。

参考文献:

- [1] 张叶高,王伯周,刘愆,等. 5-[4-硝基呋喃基]-5H-[1,2,3]三唑并[4,5-c][1,2,5]呋喃内盐(NOTO)合成与表征[J]. 含能材料, 2010,18(4): 383-386.
ZHANG Ye-gao, WANG Bo-zhou, LIU Qian, et al. Synthesis of 5-(4-nitro-1,2,5-oxadiazol-3-yl)-5H-[1,2,3] triazolo[4,5-c][1,2,5] oxadiazolium inner salt[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010,18(4): 383-386.
- [2] 李亚南,张志忠,周彦水,等. 3,4-二(吡嗪-2'-基)氧化呋喃的合成与表征[J]. 火炸药学报, 2009, 32(6): 40-43.
LI Ya-nan, ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Yan-shui, et al. Synthesis and characterization of 3,4-bis(pyrazine-2'-yl) furoxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(6): 40-43.
- [3] 薛云娜,杨建明,李春迎,等. 3,4-二苯基氧化呋喃的高效合成[J]. 火炸药学报, 2010, 33(1): 34-36.
XUE Yun-na, YANG Jian-ming, LI Chun-ying, et al. Synthesis of 3,4-diphenylfuroxan with high efficiency[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(1): 34-36.
- [4] 胡焕性,覃光明,张志忠. 3,4-二硝基呋喃基氧化呋喃炸药: CN02101092.7[P], 2002.
HU Huan-xing, QIN Guang-ming, ZHANG Zhi-zhong. 3,4-Dinitrofurazanofuroxan explosive; CN 02101092.7[P], 2002.
- [5] 周彦水,张志忠,李建康,等. 3,4-二硝基呋喃氧化呋喃的晶体结构[J]. 火炸药学报, 2005, 28(2): 43-46.
ZHOU Yan-shui, ZHANG Zhi-zhong, LI Jian-kang, et al. Crystal structure of 3,4-dinitrofurazanofuroxan[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(2): 43-46.
- [6] 王军,董海山,黄奕刚,等. 3,4-二(硝基呋喃基)氧化呋喃的晶体结构研究[J]. 含能材料, 2006, 14(5): 374-376.
WANG Jun, DONG Hai-shan, HUANG Yi-gang, et al. Crystal structure of 3,4-bis(nitrofurazano) furoxan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(5): 374-376.
- [7] 周彦水,王伯周,李建康,等. 3,4-双(4'-硝基呋喃-3'-基)氧化呋喃合成、表征与性能研究[J]. 化学学报, 2012, 69(14): 1673-1680.
ZHOU Yan-shui, WANG Bo-zhou, LI Jian-kang, et al. Study on synthesis, characterization and properties of 3,4-bis(4'-nitrofurazano-3'-yl) furoxan[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2012, 69(14): 1673-1680.

- [8] 刘兴艳, 廖显威, 陈国力, 等. 几种磺酰脲类除草剂的 ^1H NMR 谱的理论研究[J]. 波谱学杂志, 2008, 25(2): 211–215.
LIU Xing-yan, LIAO Xian-wei, CHEN Guo-li, et al. Theoretical calculation of ^1H NMR spectra of sulfonylurea herbicides[J]. *Chinese Journal of Magnetic Resonance*, 2008, 25(2): 211–215.
- [9] 徐志广, 古国榜, 吴松平, 等. 2-丁基-四氢噻吩砒 ^{13}C -NMR 的理论研究[J]. 结构化学, 2004, 23(10): 1183–1188.
XU Zhi-guang, GU Guo-bang, WU Song-ping, et al. A theoretical study on ^{13}C -NMR of 2-butyl-tetrahydrothiophene-1-oxide[J]. *Chinese J Struct Chem*, 2004, 23(10): 1183–1188.
- [10] 陈海燕, 林翠梧, 陈光英, 等. Mycoepoxydiene 核磁共振谱的理论研究[J]. 化学研究, 2006, 17(4): 6–9.
CHEN Hai-yan, LIN Cui-wu, CHEN Guang-ying, et al. Theoretical study on the NMR of Mycoepoxydiene[J]. *Chemical Research*, 2006, 17(4): 6–9.
- [11] 任洁, 朱华结. 计算化学在手性化合物结构分析中的应用[J]. 高等学校化学学报, 2009, 30(10): 1907–1918.
REN Jie, ZHU Hua-jie. Application of computational chemistry in identification for chiral compounds[J]. *Chemical Journal of Chinese Universities*, 2009, 30(10): 1907–1918.
- [12] 马海霞, 宋纪蓉, 肖鹤鸣, 等. 3, 4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)的密度泛函理论研究[J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 43–46.
MA Hai-xia, SONG Ji-rong, XIAO He-ming, et al. Density functional theoretical investigation on 3, 4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2006, 29(3): 43–46.
- [13] Lee S G. Carbon-13 two-dimensional INADEQUATE experiment of coprostane[J]. *Bull Korean Chem Soc*, 2001, 22(4): 429–431.
- [14] 李玉芳, 廖昕, 居学海, 等. 多叠氮基噁唑异构化反应的密度泛函理论研究[J]. 含能材料, 2010, 18(3): 241–246.
LI Yu-fang, LIAO Xin, JU Xue-hai, et al. Density functional theory study on tautomerization of polyazido-azine[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(3): 241–246.
- [15] 林秋汉, 李玉川, 祁才, 等. 6,6'-二氨基氧化偶氮-1,2,4,5-四噁唑-1,1',5,5'-四氧化物(DAATO5)的密度泛函理论[J]. 火炸药学报, 2010, 33(3): 21–24.
LIN Qiu-han, LI Yu-chuan, QI Cai, et al. Density functional theory of 6,6'-diamino-oxidation of azo-1,2,4,5-tetrazine-1,1',5,5'-4-oxide compound[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2010, 33(3): 21–24.
- [16] 胡银, 马海霞, 李军锋, 等. ATO 的 DFT 研究、热力学性质及绝热至爆时间[J]. 火炸药学报, 2009, 32(4): 18–21.
HU Yin, MA Hai-xia, LI Jun-feng, et al. A density-functional theoretical investigation, thermodynamic properties and adiabatic time-to-explosion of ATO[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(4): 18–21.
- [17] 史秀锋, 孟瑞娟, 庞先勇, 等. C(24)团簇异构体的量子化学计算[J]. 现代化工, 2009, 29(增刊): 347–350.
SHI Xiu-feng, MENG Rui-juan, PANG Xian-yong, et al. Quantum chemical investigation of C(24) clusters isomers[J]. *Modern Chemical Industry*, 2009, 29(supple): 347–350.
- [18] Knijn P J, van Bentum P J M, van Eck E R H, et al. A solid-state NMR and DFT study of compositional modulations in $\text{Al}_x\text{Ga}_{1-x}\text{As}$ [J]. *Phys Chem Chem Phys*, 2010, 12:11517–11535.
- [19] Li Y, Gao H, Zhang J, et al. Comparison of GIAO and CSGT for calculating ^{13}C and ^{15}N nuclear magnetic resonance chemical shifts of substituent neutral 5-aminotetrazole and 5-nitrotetrazole compounds[J]. *Magn Reson Chem*, 2012, 50: 16–21.

NMR Characterization and Theoretical Investigation of DNTF

WANG Min-chang, BI Fu-qiang, ZHANG Gao, LUAN Jie-yu, Xu Min, NING Yan-li, FAN Xue-zhong

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: In order to optimize the NMR assignment of 3,4-dinitrofurazanfuroxan (DNTF), a combination of experimental NMR and computational GIAO-NMR techniques was utilized to distinguish the chemical shifts of ^{13}C and ^{15}N . One dimensional (1D) ^{13}C and ^{15}N NMR analyses were performed using $\text{DMSO}-d_6$, acetone- d_6 and CDCl_3 as solvent. All signals of DNTF were found in $\text{DMSO}-d_6$. In the ^{13}C NMR, the chemical shifts were assigned by 2D INADEQUATE NMR experiment. Based on the geometry of DNTF optimized at the DFT-B3LYP/6-311+G(2d, p) level by using Gaussian 09 program, the ^{13}C and ^{15}N NMR chemical shifts were calculated by GIAO method at different level, which agree with experimental data. Results show that the electro-withdrawing effect of the O(22) in furoxan cycle leads to large ^{13}C chemical shift changes of C(9) and C(13), and makes C(9) appear in higher field than C(13).

Key words: analytical chemistry; NMR characterization; incredible natural abundance double quantum transfer experiment (INADEQUATE); theoretical investigation

CLC number: TJ55; O65

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.014