

文章编号: 1006-9941(2017)06-0503-05

3-氰基-4-硝基氧化呋咱合成及性能

翟连杰^{1,2}, 罗义芬^{1,2}, 李亚南^{1,2}, 霍欢^{1,2}, 毕福强^{1,2}, 樊学忠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:以丙二腈为原料,经过重氮化、加成、环化及氧化反应合成了3-氰基-4-硝基氧化呋咱,其中环化和氧化反应收率分别为55.1%和83.8%。利用红外光谱、核磁共振、元素分析对3-氰基-4-硝基氧化呋咱进行了结构表征。通过对3-氰基-4-硝基氧化呋咱和3-氰基-4-硝基呋咱¹³C NMR谱归属研究,确定了氧化呋咱环外配位氧位置。采用量子化学方法优化了3-氰基-4-硝基氧化呋咱分子构型,计算了键级,预估了理论密度(ρ)、标准生成焓($\Delta_f H(s)$)、爆速(D)和爆压(p)。结果表明,3-氰基-4-硝基氧化呋咱分子键级最小的键为N(1)—O(4)(0.84)和C(6)—N(9)(0.91),为分子中易分解点;3-氰基-4-硝基氧化呋咱的 ρ 、 $\Delta_f H(s)$ 、 D 和 p 值分别为 $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 、 $352.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 、 $8352 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ 和 30.9 GPa ,是一种能量水平较高的含能化合物。

关键词: 3-氰基-4-硝基氧化呋咱; 合成; 量子化学

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.010

1 引言

高能量密度材料(HEDM)是武器系统的毁伤威力来源和动力能源,可提高推进剂、炸药和发射药的能量,在各类武器系统中发挥着至关重要的作用^[1-4]。近年来,呋咱类含能化合物因其具有能量密度高、标准生成焓大、熔点低、氢含量少(或者无氢)、氧含量高特点,受到世界各国含能材料研究者的高度关注^[5-8]。相比于呋咱或异呋咱,氧化呋咱结构单元具有更为优异的综合性能,如更高的生成焓以及更高的氧平衡。实验研究发现,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^[9-12]。其中最具有代表性是3,3'-二硝基-4,4'-偶氮氧化呋咱,其熔点为 $128 \text{ }^\circ\text{C}$,密度为 $2.002 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,生成焓 $\Delta_f H_f$ 为 $667.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,实测爆速大于 $10000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$,是继六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)之后的又一种新型高能炸药。但由于其合成路线长、收率低、感度高等缺点,限制了其在武器装备中大规模应用^[13-14]。

收稿日期: 2016-11-20; 修回日期: 2017-02-08

基金项目: 国家自然科学基金(21243007)

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

通信联系人: 樊学忠(1962-),男,研究员,主要从事固体推进剂研究工作。e-mail: xuezhongfan@126.com

3-氰基-4-硝基氧化呋咱具有典型氧化呋咱结构单元,引入硝基使得该化合物分子能量、氧含量进一步提高,引入氰基能够大大增加化合物分子稳定性以及降低感度。Kulikov等人^[15]首次报道了其合成方法,该方法以乙酰乙酸乙酯为原料,经过六步反应得到3-氰基-4-硝基氧化呋咱,反应总收率仅为6.0%。该方法反应步骤长,后处理繁琐,且反应收率低。

基于此,本研究以丙二腈为原料,经重氮化、氰基加成、氧化四步合成了3-氰基-4-硝基氧化呋咱,采用红外、碳谱、氮谱对其结构进行了表征,确定了环外配位氧原子位置。同时在6-31+G(d,p)基组水平上优化了其几何构型,采用Kamlet-Jacobs方程预估了爆速和爆压。

2 实验部分

2.1 实验仪器与试剂

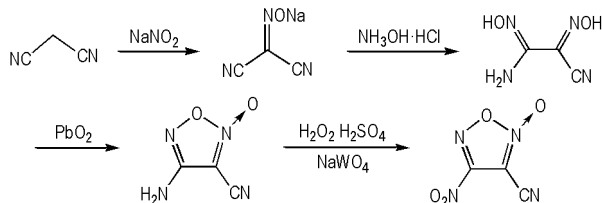
NEXUS870型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司; AV500型(500 MHz)超导核磁共振仪,瑞士BRUKER公司; Vario EL-III型元素分析仪,德国EXEMETAR公司; LC-2010A液相色谱仪,日本岛津公司; X-6型显微熔点测定仪,北京泰克仪器有限公司; Q-200型差示扫描量热仪,美国TA公司。

浓硫酸,30%双氧水,分析纯,西安福晨化学仪器有限公司; 丙二腈,亚硝酸钠,盐酸羟胺,二水合钨酸钠,均为分析纯,天津化学试剂有限公司; 冰醋酸,乙

醚, 二氧化铅, 均为化学纯, 成都科龙化学试剂厂。

2.2 实验原理

合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of 3-cyano-4-nitrofurazan

2.3 实验步骤

丙二腈钠盐以及 1-氨基-2-氰基二腈依据文献 [16] 合成。

2.3.1 3-氰基-4-氨基氧化呔咱的合成

室温下, 将 5.3 g (42 mmol) 1-氨基-2-氰基二腈加入到 125 mL 乙醚和 10 mL 乙酸的混合溶液中, 搅拌均匀后分批加入 35 g (146 mmol) 二氧化铅, 升温到 35 °C 并保温反应。薄层色谱法监测反应, 直到原料消失后, 过滤除去滤饼, 滤液用冰水洗至中性。然后将乙醚蒸干最后得淡黄色固体 2.9 g, 收率 55.1%, 纯度 97.4%。m. p.: 116 ~ 117 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz), δ: 6.55 (s, 2H, NH₂); ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz), δ: 156.66 (C—NH₂), 106.93 (C≡N), 95.65 (C—CN); IR (KBr, ν/cm⁻¹): 3400, 3322, 3248, 3189, 2253, 1637, 1595, 1567, 1489, 1412, 1167, 1002, 854, 775, 676; Anal. Calcd. for C₃H₂N₄O₂ (%): C 28.58, N 44.44, H 1.60; Found C 28.32, N 44.17, H 1.96。

2.3.2 3-氰基-4-硝基氧化呔咱的合成

-5 °C 下, 将 39 g (390 mmol) 浓硫酸缓慢滴加到钨酸钠二水合物 3.3 g (10 mmol) 和 30% 双氧水 31 g (489 mmol) 中, 加入完毕后升温至 25 °C, 再分批加入 3-氰基-4-氨基氧化呔咱 1.80 g (14.2 mmol), 加完后在 30 °C 保温反应 2.5 h。然后中止反应, 降至 15 °C 后, 用二氯甲烷 (25 mL) 萃取并水洗 3 次, 随后用无水硫酸镁干燥、过滤, 滤液经减压蒸馏得 3-氰基-4-硝基氧化呔咱 1.86 g, 收率 83.8%, 纯度 99.4%。m. p.: 49 °C; ¹³C NMR (DMSO-*d*₆, 125 MHz), δ: 155.00 (C—NO₂), 102.01 (C≡N), 92.5 (C—CN); ¹⁵N NMR (DMSO-*d*₆), δ: -9.94, -15.96, -41.84, -92.01; IR (KBr, ν/cm⁻¹): 2258, 1667, 1582, 1526, 1359, 1279, 1081, 1050, 815; Anal. Calcd. for C₃N₄O₄

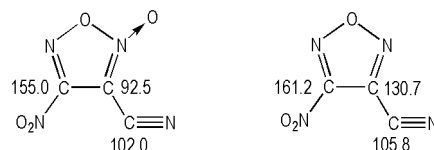
(%): C 23.09, N 35.90; Found C 23.05, N 35.68。

3 结果与讨论

3.1 ¹³C 和 ¹⁵N 核磁谱

对于不对称氧化呔咱分子, 确定环外配位氧原子的位置具有一定难度。某些氧化呔咱化合物, 如 3-氨基-4-硝基氧化呔咱, 在某些有机溶剂中会自动发生异构化反应, 生成一定量的 3-硝基-4-氨基氧化呔咱^[17]。在没有晶体结构的情况下, 核磁谱是判断环外配位氧原子位置的有效途径。通过与 3-氰基-4-硝基呔咱碳谱对比研究^[18], 化学位移在 δ 102.0 处为 3-氰基-4-硝基氧化呔咱中氰基信号峰 (Scheme 2), 氧化呔咱环对其影响较小; 与硝基相连的碳原子化学位移出现在 δ 155.0, 相比 3-氰基-4-硝基呔咱产生了一定的影响; 而变化最大是与氰基相连的碳, 其化学位移是 δ 92.5, 由此也可以判断氧化呔咱环外氧原子在氰基这一侧。

另外, 由于目标分子具有较好的溶解性, 研究了其在氙代二甲基亚砷溶液中的 ¹⁵N 谱图特征。根据文献中类似化合物分子结构对 3-氰基-4-硝基氧化呔咱氮谱进行了归属^[19-20], 如图 1 所示。从中可以清楚观察到四条谱线, 且为单峰, 这与分子结构一致。氧化呔咱环上氮原子信号峰分别在 δ -9.94, -41.84 处, 硝基和氰基分别出在 δ -15.96, -92.01 处。



Scheme 2 Comparative study on ¹³C chemical signals

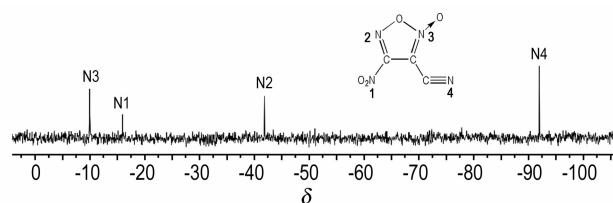


图 1 3-氰基-4-硝基氧化呔咱在氙代二甲基亚砷溶液中 ¹⁵N 谱
Fig. 1 ¹⁵N spectrum of compound 3-cyano-4-nitrofurazan in DMSO-*d*₆.

3.2 3-氰基-4-硝基氧化呔咱量子化学研究

3.2.1 3-氰基-4-硝基氧化呔咱几何构型优化

采用密度泛函理论 (DFT) 的 B3LYP 方法^[21], 在 6-31+G(d, p) 基组水平上对 3-氰基-4-硝基氧化呔咱

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。优化后的几何构型及原子编号见图2,键长、键角和二面角数据见表1。

由表1可见,目标分子中硝基以及氰基键长处于正常的N=O双键、C≡N三键范围内;硝基、氰基与氧化呋咱环均处于同一平面,说明硝基和氰基与氧化呋咱环共轭效应明显,有助于增加分子的稳定。而氧化呋咱环上的N(1)—O(4)和N(2)—O(4)键长分别为1.48 Å和1.35 Å,N(1)—O(4)键长显著长于一般N—O单键;环外N(1)—O(3)键长则处于氮氧双键键长范围内,正是由于环外N=O双键影响,致使氧化呋咱环内氮氧单键差别较大。对优化

构型进行自然键级轨道(NBO)分析,得到的C、H、N和O之间的键级(表1)。由表1可知,3-氰基-4-硝基氧化呋咱分子中键级最小键分别为N(1)—O(4)(0.84)和C(6)—N(9)(0.91),说明该键最易断裂,引发分解,这与键长数据一致。

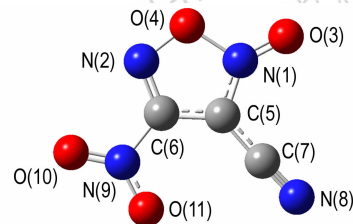


图2 3-氰基-4-硝基氧化呋咱优化几何构型

Fig. 2 The optimized geometry of 3-cyano-4-nitrofurazan

表1 3-氰基-4-硝基氧化呋咱的几何构型及键级

Table 1 The optimized geometries and bond order of 3-cyano-4-nitrofurazan

bond	length/Å	bond order	bond	angle/(°)
N(1)—O(3)	1.20499	1.5580	O(3)—N(1)—C(5)	135.72207
N(1)—O(4)	1.47979	0.8422	O(3)—N(1)—O(4)	105.41208
N(1)—C(5)	1.34817	1.2813	N(1)—O(4)—N(2)	108.87699
N(2)—O(4)	1.35041	1.1263	N(2)—C(6)—C(5)	113.18254
N(2)—C(6)	1.29973	1.6202	O(9)—C(6)—C(5)	126.27560
C(5)—C(6)	1.42445	1.1736	C(5)—C(7)—N(8)	177.57722
C(5)—C(7)	1.41179	1.1018	C(6)—N(9)—O(10)	117.55969
N(8)—C(7)	1.16263	2.8481	C(5)—N(1)—O(4)—N(2)	0.00079
C(6)—N(9)	1.46409	0.9130	C(5)—C(6)—O(9)—O(11)	-0.00688
N(9)—O(10)	1.22044	1.5326	O(3)—N(1)—C(5)—C(7)	0.00259
N(9)—O(11)	1.22925	1.4977	N(9)—C(6)—C(5)—C(7)	-0.00195

3.2.2 爆轰性能预估

在B3LYP/6-31+G(d,p)水平优化构型基础上,用Monte-Carlo法^[22]计算分子体积,为了减小误差,取100次计算值的平均值为3-氰基-4-硝基氧化呋咱的摩尔体积(V_m),得 $V_m = 89.47 \text{ cm}^3$,进而求得理论密度为 $1.74 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。使用原子化方案^[23],利用完全基组方法(CBS-4M)^[24]计算了298 K时3-氰基-4-硝基氧化呋咱的焓 H° (Molecule, 298 K),

进而求得算得气相生成焓为 $439.1 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。利用静电势参数和Politzer等^[25]提出的公式计算了3-氰基-4-硝基氧化呋咱的升华焓 ΔH_{sub} ($86.5 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$),进而求得固相生成焓 $\Delta_f H(s, M, 298 \text{ K})$ 为 $352.6 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

采用Kamlet-Jacobos^[26]公式预估了3-氰基-4-硝基氧化呋咱的爆速与爆压,并与增塑剂三羟甲基乙烷三硝酸酯(TMETN)做了对比,结果见表2。由表2可知,目标化合物(TM)密度、爆速和爆压均优于TMETN。

表2 3-氰基-4-硝基氧化呋咱的物化性能

Table 2 Physical properties of 3-cyano-4-nitrofurazan

compound	formula	N/%	$\Omega_{\text{CO}}/\%$	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H(s)/\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$	p/GPa	$D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$
TM ¹⁾	$\text{C}_3\text{N}_4\text{O}_4$	35.9	10.2	1.74	352.6	30.9	8352.0
TMETN	$\text{C}_5\text{H}_9\text{N}_3\text{O}_9$	16.5	-6.3	1.47	-443.6	21.8	7410

Note: 1) TM is 3-cyano-4-nitrofurazan; N is nitrogen content; Ω_{CO} is oxygen balance assuming the formation of CO; ρ is density; $\Delta_f H(s)$ is enthalpy of formation; p is detonation pressure; D is detonation velocity.

4 结 论

(1) 以丙二腈为原料, 经重氮化、氰基加成、环化、氧化合成了 3-氰基-4-硝基氧化呋咱, 其中环化和氧化两步收率分别为 55.1% 和 83.8%, 并通过红外、核磁、元素等分析方法进行了表征。

(2) 探讨了 3-氰基-4-硝基氧化呋咱¹³C 和¹⁵N 谱, 通过与 3-氰基-4-硝基呋咱对比研究确定了配位氧原子在氰基一侧; 分析了目标分子¹⁵N 谱, 完成了分子中 N 信号的全归属。

(3) 通过量子化学手段研究计算其固相生成焓为 352.6 kJ·mol⁻¹, 密度 1.74 g·cm⁻³, 爆速 8352.0 m·s⁻¹, 爆压 30.9 GPa, 是一种具有较高能量水平的化合物, 有望作为增塑剂使用。

参考文献:

- [1] 董海山. 高能量密度材料的发展及对策[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 1-12.
DONG Hai-shan. The development and countermeasure of high energy density materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(Suppl.), 1-12.
- [2] 张德雄, 张衍, 王伟平, 等. 高能量密度材料(HEDM)研究开发现状及展望[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(4): 284-288.
ZHANG De-xiong, ZHANG Yan, WANG Wei-ping, et al. Present status and prospects of high energy density materials[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(4): 284-288.
- [3] 张志忠, 王伯周, 姬月萍, 等. 部分新型高能量密度材料的国内研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 93-98.
ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping, et al. Study progress of several high energy density materials(HEDM)[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2008, 31(2): 93-98.
- [4] Badgular D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials; an overview[J]. *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 151(2): 289-305.
- [5] 李战雄, 唐松青, 欧育湘, 等. 呋咱含能衍生物合成研究进展[J]. 含能材料, 2002, 10(2): 59-65.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qin, OU Yu-xiang, et al. Synthesis status of furazano energetic derivatives[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(2): 59-65.
- [6] 张德雄, 张衍, 王琦. 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.
- [7] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20(1): 5-10.
- [8] 王锡杰, 廉鹏, 葛忠学, 等. 3,3'-二硝基双呋咱醚(FOF-1)合成、晶体结构及理论研究[J]. 化学学报, 2010, 68(6): 557-563.
WANG Xi-jie, LIAN Peng, GE Zhong-xue, et al. Synthesis, crystal structure and theoretical research of 3,3'-dinitrodifurazanyl ether(FOF-1)[J]. *Acta Chim Sinica*, 2010, 68(6): 557-563.
- [9] ZHAI Lian-jie, FAN Xue-zhong, WANG Bo-zhou, et al. Facial synthesis and crystal structure of 3,4-bis(1H-tetrazolyl) furoxan[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2015, 23(12): 1172-1175.
- [10] LIANG Li-xuan, WANG Kai, BIAN Cheng-ming, 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.
- [11] Fischer D, Klapötke T M, Stierstorfer J. Synthesis and characterization of diamino-bisfuroxane[J]. *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2014(34): 5808-5811.
- [12] HE Chun-lin, 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.
- [13] 何金选, 卢艳华, 雷晴, 等. 3,3'-二硝基-4,4'-偶氮氧化呋咱的合成及性能[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.
- [14] 洪伟良, 田德余, 刘剑洪, 等. 含二硝基偶氮氧化呋咱推进剂的能量特性研究[J]. 固体火箭技术, 2001, 24(2): 41-44.
HONG Wei-liang, TIAN De-yu, LIU Jian-hong, et al. Study on the energy characteristic of propellant containing dinitroazofuroxan[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2001, 24(2): 41-44.
- [15] Kulikov A S, Ovchinnikov I V, Molotov S I, et al. Synthesis of furoxan derivatives based on 4-aminofuroxan-3-carboxylic acid azide[J]. *Russian Chemical Bulletin, International Edition*, 2003, 52(8): 1822-1828.
- [16] 罗义芬, 马玲, 王伯周, 等. 3,3'-二氰基-4,4'-偶氮氧化呋咱合成与表征[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.
- [17] 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.
- [18] 范艳杰, 王伯周, 来蔚鹏, 等. 3,3'-二氰基二呋咱基醚(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.
- [19] Fischer D, Klapötke T M, Reymann M. Energetic alliance of tetrazole-1-oxides and 1,2,5-oxadiazoles[J]. *New Journal Chemistry*, 2015, 8(3): 1619-1627.
- [20] Dippold A A, Izsak D, Klapötke T M, et al. Combining the advantages of tetrazoles and 1,2,3-Triazoles: 4,5-bis(tetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, 4,5-bis(1-hydroxytetrazol-5-yl)-1,2,3-triazole, and their energetic derivatives[J]. *Chemistry-A European*

- Journal, 2016, 22(5): 1768–1778.
- [21] Becke A D. Density-functional thermochemistry. III. The role of exact exchange[J]. *Journal of Chemical Physics*, 1993, 98(7): 5648–5652.
- [22] Rice B M, Hare J J, Byrd E F E. Accurate predictions of crystal densities using quantum mechanical molecular volumes [J]. *Journal of Chemical Physics A*, 2007, 111(42): 10874–10879.
- [23] 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.
- [24] 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.
- [25] Politzer P, Murray J S, Grice M E, et al. Calculation of heats of sublimation and solid phase heats of formation [J]. *Molecular Physics*, 1997, 91(5): 923–928.
- [26] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of detonation I. a simple method for calculating detonation properties of CHNO explosives [J]. *Journal of Chemical Physics*, 1968, 48(1): 23–35.

Synthesis and Properties of 3-Cyano-4-nitrofurazan

ZHAI Lian-jie^{1,2}, LUO Yi-fen^{1,2}, LI Ya-nan^{1,2}, HUO Huan^{1,2}, BI Fu-qiang^{1,2}, FAN Xue-zhong¹, 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)

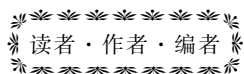
Abstract: 3-Cyano-4-nitrofurazan was synthesized from dicyanopropane via diazotisation, addition, cyclization and oxidation reactions, and its structure was characterized by IR, ¹³C NMR and ¹⁵N NMR and elemental analysis. The yields of cyclization and oxidation reactions are 55.1% and 83.6%, respectively. In the ¹³C NMR, the chemical shifts were assigned by comparing with 3-cyano-4-nitrofurazan, which further confirm the configuration of 3-cyano-4-nitrofurazan. The bond order, density, enthalpy of formation and detonation parameters of 3-cyano-4-nitrofurazan were calculated theoretically. Results show that the minimum bond order are N(1)—O(4) (0.84) and C(6)—N(9) (0.91), the density is up to 1.74 g · cm⁻³, the enthalpy of formation is 352.6 kJ · mol⁻¹, and the detonation velocity and detonation pressure are 8352 m · s⁻¹ and 30.9 GPa, respectively.

Key words: 3-cyano-4-nitrofurazan; synthesis; quantum chemistry

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.06.010



《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》“损伤与点火”征稿

含能材料的损伤特征与点火过程有密切的联系,炸药、推进剂的内部损伤及其对力学特性、安全特性和点火行为的影响规律受到了含能材料学界的高度重视,为推动这一重要研究方向的学术交流,本刊特设立“损伤与点火”专栏。专栏主要征集炸药、推进剂等含能材料的损伤观测与多尺度表征技术、含损伤的本构方程、准静态与动态损伤演化规律、损伤与破坏的宏(细)观模式、损伤对起爆、爆炸、爆轰成长以及非冲击起爆行为的影响等方向的原创新性研究论文。来稿请注明“损伤与点火”专栏。

《含能材料》编辑部