

文章编号: 1006-9941(2017)07-0612-05

3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑的合成及性能

李亚南, 舒远杰, 张生勇, 王伯周, 翟连杰, 霍欢

(西安近代化学研究所 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-氟基-1,2,4-三唑为原料,经脲化、重氮化-氯化、硝解、还原、氟化等反应合成了一种含氟偕二硝甲基官能团的新型含能化合物——3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑(FDNMT),利用红外光谱、核磁($^1\text{H NMR}$ 、 $^{13}\text{C NMR}$)、元素分析和质谱等方法表征了化合物的结构;优化了脲化反应的合成条件:3-氟基-1,2,4-三唑和盐酸羟胺摩尔比为 1:1.15,pH 值为 8,反应时间为 2 h,反应温度为 60 $^{\circ}\text{C}$,收率为 49.0%;获得了 FDNMT 的单晶并进行了晶体结构解析,该化合物晶体为正交晶系,空间群为 *Pbcn*,晶体学参数为: $a=7.4821(11)$ \AA , $b=9.8106(15)$ \AA , $c=38.683(6)$ \AA , $V=2839.5(7)$ \AA^3 , $Z=16$, $\mu=0.178$ mm^{-1} , $F(000)=1536$;采用 Gaussian 09 程序中的 CBS-4M 方法计算了该化合物的生成热,基于密度和计算的生成热,利用 Kamlet-Jacobs 爆轰方程预估该化合物的爆轰性能:密度 1.81 $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$,生成热 -8.7 $\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,爆速 8365.0 $\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$,爆压 31.1 GPa ,爆热为 5614.4 $\text{kJ}\cdot\text{kg}^{-1}$ 。

关键词: 含能材料; 3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑(FDNMT); 合成; 晶体结构; 性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.013

1 引言

近年来,氮杂芳环化合物(如吡唑、咪唑、三唑、四唑、三嗪、四嗪、呋咱等)因具有高氮含量、高生成焓、产气量大、爆轰产物清洁等优点,成为各国含能材料研究者普遍关注的热点之一^[1-5]。由于此类高氮化合物分子中所含氮、氧原子的电负性较高、大多具有未使用的孤电子对,从而使整个杂环体系容易形成类似苯环的大 π 键共轭结构。因此,具有热稳定性好、对摩擦、撞击刺激钝感等特点,国内外研究者已经设计并合成出多种富氮杂环含能化合物,大多具有较好的爆轰性能^[6-10]。氟偕二硝甲基基团作为一种非常重要的新型高能量密度含能官能团,已应用于多种含能化合物的分子结构设计与合成中,含有该官能团的化合物大多具有较好的热稳定性和较低感度,和传统含偕二硝甲基官能团的含能化合物相比,含氟偕二硝甲基基团的化合物大多具有较高的密度、适宜的感度、较高的氧平衡和良好的爆轰性能^[11-12]。因此,将富氮的三唑环引入分子结构中,可以增加化合物的氮含量;而将

氟偕二硝甲基基团引入分子结构中,可以有效改善化合物的密度和氧平衡,提升含能化合物的爆轰性能。

基于此,本研究以 3-氟基-1,2,4-三唑为原料,设计并合成了未见文献报道的新型含能化合物——3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑(FDNMT),优化并确定了脲化反应的适宜条件;采用 Gaussian 09 程序^[13]中的 CBS-4M 方法和 Kamlet-Jacobs 爆轰方程^[14]预估了目标化合物的爆轰性能,为进一步开展此类化合物的设计、合成提供借鉴。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

五氧化二氮,自制;3-氟基-1,2,4-三唑,化学纯,济南伟都化工试剂有限公司;盐酸羟胺、氢氧化钠、亚硝酸钠、碘化钾、二氯甲烷、三氯甲烷、甲醇、乙腈,分析纯,成都市科龙化工试剂厂;浓盐酸(36%~38%),工业级,西安福晨化学试剂有限公司。

ZF-II 型三用紫外仪,上海市安亭电子仪器厂;NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪,美国热电尼高力公司;AV500 型(500MHz)超导核磁共振仪,瑞士 BRUKER 公司;GCMS-QP2010 型质谱仪,日本岛津公司;VARIO-EL-3 型元素分析仪,德国 EXEMETAR 公司;LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法),日本岛津公司;SMART APEX II CCD X-射线单晶衍射

收稿日期: 2017-01-12; 修回日期: 2017-04-18

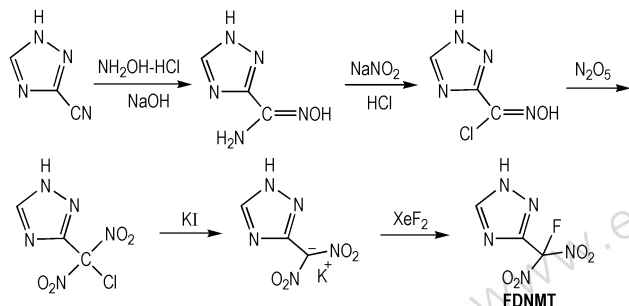
基金项目: 国家自然科学基金资助(21373157)

作者简介: 李亚南(1984-),男,副研究员,主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: lyn2003080094@126.com

仪,德国 Bruker 公司。

2.2 合成路线

以 3-氰基-1,2,4-三唑和盐酸羟胺为原料,经脞化、重氮化-氯化、硝解、还原、氟化等反应合成了 3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑,合成路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthetic route of FDNMT

2.3 实验过程

2.3.1 3-偕氨基羟亚氨基甲基-1,2,4-三唑的合成

搅拌下,将 10.0 g(0.106 mol) 3-氰基-1,2,4-三唑加入 100.0 mL 去离子水中,分批加入 9.6 g(0.138 mol) 盐酸羟胺,用 30% (质量分数) 的氢氧化钠水溶液将反应液的 pH 值调节至 8,在 70~75 °C 反应 2.5 h,冷却、过滤反应液、水洗滤饼至中性,干燥滤饼得白色固体 3-偕氨基羟亚氨基甲基-1,2,4-三唑 6.6 g,收率为 48.8%,纯度为 99.1% (HPLC)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 5.831 (s, 2H, NH₂), 8.323 (s, 1H, CH), 9.956 (s, 1H, NH), 14.281 (s, 1H, OH); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 143.79 (s), 147.76 (s), 151.84 (s); IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3472, 3453, 3360, 3336, 3143, 1655, 1472, 1390, 1292, 1151, 932; Anal. calcd for C₃H₅N₅O (%) : C 28.35, H 3.96, N 55.10; found C 28.37, H 4.01, N 55.29; MS (EI) m/z : 127 [M⁺].

2.3.2 3-偕氯羟亚氨基甲基-1,2,4-三唑的合成

搅拌下,将 4.0 g(0.031 mol) 3-偕胺脞基-1,2,4-三氮唑加入 9.5 mL 浓盐酸和 30 mL 蒸馏水的混合溶液中,缓慢加热使其完全溶解,然后将反应液冷却到 5 °C 以下析出白色粉晶,滴加 2.1 g(0.031 mol) 亚硝酸钠水溶液,过程中加入 0.5 mL CH₂Cl₂ 消泡,然后在 5 °C 以下保持反应 3.0 h,升温到 30 °C 反应 1.5 h,冷却、过滤、水洗至中性,干燥得白色固体 3-偕氯羟亚氨基甲基-1,2,4-三唑 3.6 g,收率为 78.1%,纯度 98.9% (HPLC)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.604 (s, 1H, CH), 12.605 (s, 1H, NH), 14.408 (s, 1H, OH); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 128.36, 145.95, 154.79; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3237, 1619, 1477, 1370, 1279, 1040, 937, 748; Anal. calcd for C₃H₃N₄OCl (%) : C 24.59, H 2.064, N 38.23; found C 24.79, H 2.050, N 37.70; MS (ESI-) m/z : 145, 147 [M-H]⁻.

2.3.3 3-氯偕二硝甲基-1,2,4-三唑的合成

搅拌下,依次将 1.5 g(0.01 mol) 3-偕氯脞基-1,2,4-三唑、75.0 mL 三氯甲烷加入到烧瓶中,分批加入 1.5 g(0.053 mol) 五氧化二氮,加完后升温至 45 °C 反应 45 min,减压蒸除三氯甲烷,干燥得 3-氯偕二硝甲基-1,2,4-三唑 1.95 g,收率为 91.9%,纯度为 98.6% (HPLC)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.988 (s, 1H, CH), 9.114 (s, 1H, NH); $^{13}\text{C NMR}$ (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 144.49, 147.49, 153.09; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3152, 3103, 3025, 1537, 1476, 1385, 1348, 1326, 1279, 1052; Anal. calcd for C₃H₂N₅O₄Cl (%) : C 17.36, H 0.97, N 33.75; found C 17.33, H 0.92, N 33.80; MS (ESI-) m/z : 206, 208 [M-H]⁻.

2.3.4 3-偕二硝甲基-1,2,4-三唑钾盐的合成

搅拌下,依次将 0.5 g(2.4 mmol) 3-氯偕二硝甲基-1,2,4-三唑、10.0 mL 甲醇加入到烧瓶中,滴加 10.0 mL 含 1.0 g(6.0 mmol) 碘化钾的甲醇溶液,加完后在 25 °C 反应 1 h,过滤、甲醇洗、干燥得 3-偕二硝甲基-1,2,4-三唑钾盐 0.31 g,收率为 61.0%,纯度为 98.8% (HPLC)。

$^1\text{H NMR}$ (D₂O- d_2 , 500 MHz) δ : 8.503 (s, 1H, CH); $^{13}\text{C NMR}$ (D₂O- d_2 , 125 MHz) δ : 126.90, 146.17, 150.91; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3150, 3097, 2879, 1538, 1520, 1463, 1377, 1359, 1323, 1243, 1099; Anal. calcd for C₃H₂N₅O₄K (%) : C 17.06, H 0.95, N 33.16; found C 17.13, H 0.91, N 33.22; MS (ESI-) m/z : 172 [M-K]⁻.

2.3.5 3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑 (FDNMT) 的合成

搅拌下,依次将 0.15 g(0.71 mmol) 3-偕二硝甲基-1,2,4-三唑钾盐、8.0 mL 乙腈加入到烧瓶中,然后分批向体系中加入 0.25 g(1.49 mmol) 二氟化氙,加完后在 25 °C 保持反应 48 h,过滤,滤液蒸干溶剂、干燥得 3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑 0.077 g,收率为

56.6%, 纯度为 98.0% (HPLC)。

^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.961 (s, 1H, CH), 9.061 (s, 1H, NH); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz) δ : 124.68, 147.18, 153.09; ^{19}F NMR (DMSO- d_6 , 470.5 MHz) δ : -95.25; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3142, 2908, 1520, 1463, 1348, 1314, 1267, 1052; Anal. calcd for $\text{C}_3\text{H}_2\text{N}_5\text{O}_4\text{F}$ (%): C 18.86, H 1.06, N 36.65; found C 18.83, H 1.11, N 36.72; MS (ESI-) m/z : 190 [M-H] $^-$ 。

2.4 FDNMT 的单晶培养

称取 0.1 g 纯度大于 98.0% 的 3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑样品, 将其分散于适量的无水乙腈中, 加热至 40℃ 使其完全溶解, 得到无色澄清溶液, 冷却至室温, 过滤出不溶物, 滤液置于干净的烧杯中, 室温 (20~25℃) 下缓慢挥发 7 天, 得到无色晶体, 挑选合适尺寸的单晶颗粒进行晶体结构测试。

2.5 FDNMT 晶体结构测定

选取尺寸为 0.33 mm × 0.26 mm × 0.14 mm 的单晶, 在 Smart APEX II CCD 衍射仪上, 用 Mo K α 射线

($\lambda=0.71073$ nm)、石墨单色器。在 296(2) K 温度下, 以 ω 扫描方式扫描, 扫描范围: $1.05^\circ \leq \theta \leq 25.10^\circ$, $-8 \leq h \leq 8$, $-11 \leq k \leq 11$, $-46 \leq l \leq 41$, 共收集衍射点 12967 个, 其中独立衍射点 2522 个, 选取 $I > 2\sigma(I)$ 的 2522 个点用于结构的测定和修正, 全部数据均经 L_p 因子和半经验吸收校正, 所有计算均用 SHELXTL-97 程序包^[15]完成。

3 结果与讨论

3.1 合成条件优化

在碱性条件下, 3-氟基-1,2,4-三唑与盐酸羟胺反应生成 3-偕胺肟基-1,2,4-三唑, 实验中分别考察了 3-氟基-1,2,4-三唑与盐酸羟胺摩尔比 ($n_1 : n_2$)、反应温度、pH 值和反应时间对合成 3-偕胺肟基-1,2,4-三唑反应收率的影响。结果见表 1, 由表 1 确定该反应的较佳合成条件为: 3-氟基-1,2,4-三唑/盐酸羟胺的料比为 1 : 1.15, 反应温度为 60℃, pH 值为 8, 反应时间为 2 h, 收率为 49.0%。

表 1 合成条件对收率的影响

Table 1 Influence of synthetic conditions on yield

molar ratio ($n_1 : n_2$)	yield/%	temperature/°C	yield/%	pH	yield/%	recution time/h	yield/%
1 : 1.10	40.4	50	39.5	6	29.7	1	37.3
1 : 1.15	48.8	60	48.8	8	48.9	2	49.0
1 : 1.20	48.5	70	48.2	10	46.5	3	48.8
1 : 1.25	49.0	80	40.3	12	31.3	4	48.3

3.2 FDNMT 晶体结构解析

FDNMT 晶体的分子结构和分子在晶胞中的堆积分别如图 1、图 2 所示。测试结果表明, 该晶体为正交晶系, 空间群为 $Pbcn$ 。晶体学参数为: $a=7.4821(11)$ Å, $b=9.8106(15)$ Å, $c=38.683(6)$ Å, $\alpha=\beta=\gamma=90^\circ$, $V=2839.5(7)$ Å 3 , $Z=16$, $\mu=0.178$ mm $^{-1}$, $F(000)=1536$, CCDC 号: 1434789。该晶体结构由 Patterson 直接法解出, 原子位置均由差值 Fourier 合成法得到。分子结构用 235 个参数, 由块矩阵最小二乘法进行优化 (对于氢原子采用各向同性热参数, 对于非氢原子采用各向异性热参数)。对于 $I > 2\sigma(I)$ 数据的最终偏差因子 $R_1=0.0796$, $wR_2=0.2402$; 对所有数据的偏差因子 $R_1=0.0823$, $wR_2=0.2437$, 最佳拟合度 $s=1.000$, 最终差值电子云密度的最高峰为 539 e · nm $^{-3}$, 最低峰为 -675 e · nm $^{-3}$ 。

由图 1 和图 2 可知, 在一个 FDNMT 晶体单胞中包含两个 FDNMT 分子, 其中 F(1)—C(1)—C(2)—N(3)、F(1)—C(1)—C(2)—N(4)、F(2)—C(4)—C(5)—N(8) 和 F(2)—C(4)—C(5)—N(9) 的二面角分别为 $-178.8(4)^\circ$ 、 $0.4(5)^\circ$ 、 $-2.1(5)^\circ$ 和 $-179.0(3)^\circ$, 表明氟-碳键和三唑环上的所有原子几乎处在同一平面; 分子中两个硝基基团与该平面的分别呈一定的夹角, 且两个硝基基团以该平面近似呈镜面对称分布, 如 N(1)—C(1)—C(2)—N(3)、N(2)—C(1)—C(2)—N(3)、N(6)—C(4)—C(5)—N(9) 和 N(7)—C(4)—C(5)—N(9) 的二面角分别为 $-58.7(5)^\circ$ 、 $58.6(5)^\circ$ 、 $59.2(5)^\circ$ 和 $-59.2(5)^\circ$; N(1)—C(1)、N(2)—C(1)、N(6)—C(4) 和 N(7)—C(4) 键的键长分别为 1.553(5) Å、1.541(5) Å、1.548(5) Å 和 1.547(5) Å, 大于正常 N—N 单键 (1.460 Å) 的键长, 这可能是由于碳原子上硝基的强吸电子效应导致的结

果;在三唑环单元中,所有的碳氮键和氮氮键的键长都处于 N—N 单键(1.460 Å)和 N=N 双键(1.250 Å)、C—N 单键(1.470 Å)和 C=N 双键(1.220 Å)之间,三唑环本身形成一个独立的共轭体系。

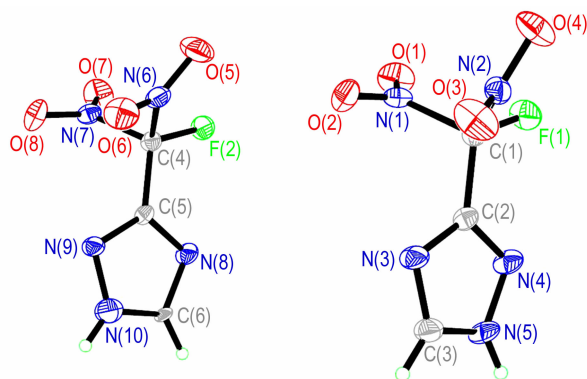


图 1 FDNMT 的单晶结构

Fig.1 Single crystal structure of FDNMT

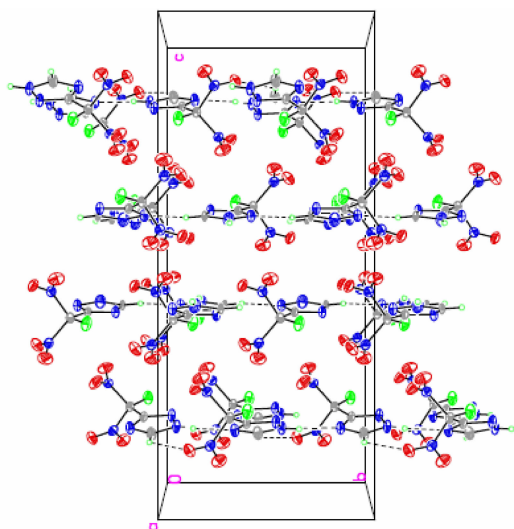


图 2 FDNMT 的晶胞堆积图

Fig.2 Packing program of FDNMT

3.3 FDNMT 的性能预估

3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑是一种白色粉状晶体,可溶于二甲基亚砜、*N,N*-二甲基甲酰胺、甲醇、乙醇等;微溶于二氯甲烷、水、乙醚、石油醚、环己烷等。采用 Gaussian 09 程序^[13]中的 CBS-4M 方法计算了该化合物的生成热,基于晶体密度和计算生成热,利用 Kamlet-Jacobs 爆轰方程^[14]预估该化合物的爆轰性能;采用 ZBL-B 撞击感度仪测试了 FDNMT 的感度,并与 TNT、RDX 的性能对比,结果见表 2。

从表 2 可以看出,FDNMT 的爆轰性能明显优于 TNT,爆速和爆压等性能参数略低于 RDX,而爆热明

显高于 TNT 和 RDX,撞击感度测试结果表明,FDNMT 是一种较 RDX 更为钝感的新型含能材料。

表 2 FDNMT、TNT 和 RDX 的性能比较

Table 2 Performance of FDNMT, TNT and RDX

compounds	ρ /g · cm ⁻³	ΔH_f^θ /kJ · mol ⁻¹	D /m · s ⁻¹	P /GPa	Q /kJ · kg ⁻¹	impact sensitivity /J
FDNMT	1.81	-8.7	8365	31.1	5614	16.0
TNT ^[16]	1.65	-74.0	6881	19.0	4222	15.0
RDX ^[17]	1.80	92.6	8712	33.7	5355	7.0

Note: ρ is density; ΔH_f^θ is heat of formation; D is density; p is detonation pressure; Q is explosion heat.

4 结 论

(1) 以 3-氟基-1,2,4-三唑为原料,经脞化、重氮化-氯化、硝化、还原、氟化等反应合成了新型含能化合物——3-氟偕二硝甲基-1,2,4-三唑(FDNMT),表征了化合物结构,培养了单晶并进行了晶体结构解析。

(2) 考察了脞化反应的影响因素,获得了最适宜的合成条件:3-氟基-1,2,4-三唑和盐酸羟胺摩尔比为 1:1.15, pH 值为 8,反应时间为 2 h,反应温度为 60 °C,收率为 49.0%。

(3) 采用 Gaussian 09 程序中的 CBS-4M 方法和 Kamlet-Jacobs 爆轰方程,预估该化合物的爆轰性能,其密度 1.81 g · cm⁻³,爆速 8365.0 m · s⁻¹,爆压 31.1 GPa,生成热 -8.7 kJ · mol⁻¹,爆热为 5614.4 kJ · kg⁻¹。

参考文献:

- [1] 阳世清,徐松林,雷永鹏. 氮杂环含能化合物的研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(6): 475-480.
YANG Shi-qing, XU Song-lin, LEI Yong-peng. Development on nitrogen heterocyclic energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 475-480.
- [2] WANG Bo-zhou, ZHANG Guo-fang, HUO Huan, et al. Synthesis, characterization and thermal properties of energetic compounds derived from 3-amino-4-(tetrazol-5-yl)furan[J]. *Chin J Chem*, 2011, 29: 2421-2427.
- [3] 李玉川,李生华,祁才,等. 新型多氮化合物 1,1'-偶氮-1,2,3-三唑的合成与性能研究[J]. 化学学报, 2011, 69(18): 21595-2165.
LI Yu-chuan, LI Sheng-hua, QI Cai, et al. Synthesis and performance of a novel poly-nitrogen compound 1,1'-azobis-1,2,3-triazole[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(18): 21595-2165.
- [4] Venugopal T, Shreeve J M. Synthesis and promising properties of a new family of high-density energetic salts of 5-nitro-3-trini-

- tromethyl-1*H*-1,2,4-triazole and 5,5'-bis(trinitromethyl)-3,3'-zao-1*H*-1,2,4-triazole [J]. *J Am Chem Soc*, 2011, 133: 19982–19992.
- [5] 李亚南, 张志忠, 周彦水, 等. 3,4-双取代氧化呋咱衍生物的合成、结构表征及热性能研究[J]. *化学学报*, 2011, 69(6): 701–708.
- LI Ya-nan, ZHANG Zhi-zhong, ZHOU Yan-shui, et al. Study on the synthesis, structure characterization and thermal performance of 3,4-disubstituted furoxano derivatives[J]. *Acta Chimica Sinica*, 2011, 69(6): 701–708.
- [6] Gao H, Shreeve J M. Azole-based energetic salts[J]. *Chem Rev*, 2011, 111: 7377–7436.
- [7] Liu L, Zhang Y, Zhang S, Fei T. Heterocyclic energetic salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole[J]. *J Energ Mater*, 2015, 33: 202–214.
- [8] Yongxing Tang, Chunlin He, Haixiang Gao, et al. Energized nitro-substituted azoles through ether bridges[J]. *J Mater Chem A*, 2015, 3: 15576–15582.
- [9] Joo Y H, Shreeve J M. Nitroimino-tetrazolates and oxy-nitroimino-tetrazolates[J]. *J Am Chem Soc*, 2010, 132: 15081–15090.
- [10] Xin Yin, Jin-Ting Wu, Xin Jin, et al. Nitrogen-rich salts of 1-aminotetrazol-5-one: oxygen-containing insensitive energetic materials with high thermal stability [J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 60005–60014.
- [11] Lianjie Zhai, Xuezhong Fan, Bozhou Wang, et al. A green high-initiation-power primary explosive: synthesis, 3D structure and energetic properties of dipotassium 3,4-bis(3-dinitromethyl-furazan-4-oxy) furazan[J]. *RSC Adv*, 2015, 5: 57833–57841.
- [12] Chunlin He, Shreeve J M. Potassium 4,5-bis(dinitromethyl) furoxanate: a green primary explosive with a positive oxygen balance[J]. *Angew Chem Int Ed*, 2016, 55: 772–775.
- [13] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09[CP], Gaussian, Inc., Wallingford CT, 2009.
- [14] Hariharan P C, Pople J A. Influence of polarization functions on molecular-orbital hydrogenation energies[J]. *Theor Chim Acta*, 1973, 28: 213–222.
- [15] Shelldrick G M. SHELXTS-97, Program for crystal structure solution[CP], University of Göttingen, Germany, 1997.
- [16] Zhang Y Q, Guo Y, Joo Y H, et al. 3,4,5-Trinitropyrazole-based energetic salts[J]. *Chem Eur J*, 2010, 16: 10778–10784.
- [17] Mayer R, Köhler J, Homburg A. Explosive. 6th ed[CP]. Weinheim, Germany, Wiley-VCH, 2007.

Synthesis and Properties of 3-Fluorodinitromethyl-1,2,4-triazole

LI Ya-nan, SHU Yuan-jie, ZHANG Sheng-yong, WANG Bo-zhou, ZHAI Lian-jie, HUO Huan

(State Key Laboratory of Fluorine & Nitrogen Chemicals, Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 3-Fluorodinitromethyl-1,2,4-triazole (FDNMT) was synthesized using 3-cyano-1,2,4-triazole as starting material by the reactions of oximation, diazotization-chlorination, nitration, reduction and fluorination. The structures of all compounds were confirmed by IR, ¹H NMR, ¹³C NMR, elemental analysis and MS. The synthetic conditions of oximation reaction were optimized, the suitable conditions were as follows; molar ratio of 3-cyano-1,2,4-triazole and hydroxylamine hydrochloride was 1 : 1.15, pH value was 8–9, reaction time was 2 h, reaction temperature was at 60 °C with a yield of 49.0%. The single crystal of FDNMT was obtained in the acetonitrile system, and the crystal of FDNMT belongs to orthorhombic system, space group *Pbcn*, cell parameters: *a*=7.4821(11) Å, *b*=9.8106(15) Å, *c*=38.683(6) Å, *V*=2839.5(7) Å³, *Z*=16, *μ*=0.178 mm⁻¹, *F*(000)=1536. Based on the calculated (CBS-4M) heat of formation (–8.7 kJ · mol⁻¹) and the density (1.81 g · cm⁻³), impressive values for the detonation parameters such as detonation velocity (8365.0 m · s⁻¹), detonation pressure (31.1 GPa) and detonation energy (5614.4 kJ · kg⁻¹) were computed using Kamlet-Jacobs equations.

Key words: energetic material; 3-fluorodinitromethyl-1,2,4-triazole (FDNMT); synthesis; crystal structure; properties

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2017.07.013