

2,4,6-三硝基-3,5-二羟基氟苯及其含能盐的合成与性能研究

张行程^{1*}, 管肖坤¹, 李 瑛¹, 周秋菊¹, 胡文祥², 马晋超³

(1. 信阳师范大学 化学化工学院/信阳市绿色催化与合成重点实验室, 河南 信阳 464000;

2. 中国人民解放军战略支援部队航天系统部, 北京 100101;

3. 南京理工大学 化学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 分别以3,5-二甲氧基氟苯和几种富氮有机碱为原料, 制备2,4,6-三硝基-3,5-二羟基氟苯及其含能离子盐。采用核磁共振、质谱、元素分析和X-单晶衍射等对这些化合物的结构进行了表征; 采用真密度仪测定3,5-二甲氧基氟苯及其含能盐的密度(部分化合物的密度为晶体密度)为1.749~1.936 g/cm³; 采用综合热分析仪研究了这些化合物的热稳定性, 发现它们热稳定性较差, 热分解温度介于167.64~200.68 °C; 采用EXPLO5 v6.01程序预测了这些含能化合物的爆轰性能, 结果表明它们的爆速为7.63~8.45 km/s, 爆压为23.4~32.3 GPa; 此外, 通过对这些含能化合物的撞击感度测试和摩擦感度测试实验, 发现2,4,6-三硝基-3,5-二羟基氟苯及其含能离子盐的撞击感度值为16~32 J, 摩擦感度为32~160 N。说明3,5-二甲氧基氟苯及其含能盐具有较高的密度、较好的爆轰性能和较高的感度值, 但热稳定性较差, 具有较低的热分解温度。

关键词: 氟代含能离子盐; 密度; 爆轰性能; 2,4,6-三硝基-3,5-二羟基氟苯

中图分类号: TJ55;O64

文献标志码: A

开放科学(资源服务)标识码(OSID):



Synthesis and investigation of 2,4,6-trinitro-3,5-dihydroxyfluorobenzene and its salts

ZHANG Xingcheng^{1*}, GUAN Xiaokun¹, LI Ying¹, ZHOU Qiuju¹, HU Wenxiang², MA Jinchao³

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering/Green Catalysis & Synthesis Key Laboratory of Xinyang City, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China;

2. Space Systems Division, Strategic Support Troops, Chinese People's Liberation Army, Beijing 100101, China;

3. School of Chemistry and Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2,4,6-trinitro-3,5-dihydroxyfluorobenzene and its energetic ion salts were prepared using 3,5-dimethoxyfluorobenzene and several nitrogen-containing organic bases as raw materials. The structures of these compounds were characterized by nuclear magnetic resonance, mass spectrometry, elemental analysis, and X-ray single crystal diffraction. The density of 3,5-dimethoxyfluorobenzene and its energetic salts (some compounds have crystal density) was measured using a true density meter, between 1.749~1.936 g/cm³; The thermal stability of these compounds was studied using a comprehensive thermal analyzer, and it was found that their thermal stability was poor. The thermal decomposition temperature was between 167.64~200.68 °C; The detonation performance of these energetic compounds was predicted using EXPLO5 v6.01 program. The results showed that their detonation velocities were 7.63~8.45 km/s, and detonation pressures were 23.4~32.3 GPa; In addition, through impact sensitivity testing and friction sensitivity testing experiments on these energetic compounds, the results showed that the impact sensitivity values of 2,4,6-trinitro-3,5-dihydroxyfluorobenzene and its energetic ion salts were 16~32 J, and the friction sensitivity were 32~160 N. The above results showed that 3,5-dimethoxyfluorobenzene and its energetic salts had high density, good detonation performance, and high sensitivity values, but their thermal stability

收稿日期: 2024-05-10; 修回日期: 2024-07-24; * 通信联系人, E-mail: zxc791114736@163.com

基金项目: 河南省科技攻关项目(182102310277); 信阳师范大学重大预研项目(19162)

作者简介: 张行程(1979—), 男, 安徽芜湖人, 讲师, 博士, 硕士生导师, 主要从事含能材料的合成研究。

引用格式: 张行程, 管肖坤, 李瑛, 等. 2,4,6-三硝基-3,5-二羟基氟苯及其含能盐的合成与性能研究[J]. 信阳师范大学学报(自然科学版), 2025, 38(2): 213-221.

ZHANG Xingcheng, GUAN Xiaokun, LI Ying, et al. Synthesis and investigation of 2,4,6-trinitro-3,5-dihydroxyfluorobenzene and its salts[J]. Journal of Xinyang Normal University (Natural Science Edition), 2025, 38(2): 213-221.

was poor and they had a lower thermal decomposition temperature.

Key words: fluorinated energetic ionic salts; density; detonation performance; 2,4,6-trinitro-3,5-dihydroxyfluorobenzene

0 引言

氟是地壳中含量最丰富的卤素,占地壳总量的 0.059%。氟原子具有较强的电负性和较小的原子半径,在有机分子中引入氟原子后,将使该分子的电子效应增强。近年来,随着有机氟化学合成方法的不断发展,合成出许多结构复杂、功能独特的含氟化合物。同时,为了改善含能化合物的爆轰性能和安全性,将氟原子引入到含能化合物已成为含能材料领域的研究热点^[1-5]。2010 年, KAMLET 等研究了两个高能基团—C(NO₂)₃和—CF(NO₂)₂对高能化合物稳定性的影响,结果表明,氟代偕二硝基甲基的稳定性高于三硝基甲基的稳定性^[6]。此外, SPEAR 等还指出, C—F 键的键能(485 kJ/mol)高于 C—H 键的键能(75 kJ/mol),这也表明 C—F 键比 C—H 键具有更高的稳定性。因此,用氟原子取代含能化合物中的氢原子可以使含能化合物更稳定,将氟原子引入到传统的含能化合物中也可以有效地提高含能化合物的密度、氧平衡和爆轰性能等,同时还有助于在化合物的分子内或分子间形成氢键,从而降低含能化合物的感度^[7-15]。

为了更好地理解氟代含能化合物的性质,相关研究人员对以下化合物进行了深入的研究: 3,3,7,7-四(二氟-氨基)-八氢-1,5-二硝基-1,5-二氮唑(3,3,7,7-Tetrakis(difluoramino)-octahydro-1,5-dinitro-1,5-diazocine, HNFx)^[16-17]、2-氟-1,3,5-三氨基-4,6-二硝基苯(2-Fluoro-1,3,5-triamino-4,6-dinitrobenzene, ZXC-8)^[3]和 5,5'-二(氟二硝基-甲基)-3,3'-二(1,2,4-恶二唑)(5,5'-bis(fluorodinitro-methyl)-3,3'-bi(1,2,4-oxadiazole, FDNM₂-BOD)^[18](图 1)。研究发现,氟代含能化合物的热分解温度、感度值和密度都有着显著的提高^[3,9-10,19]。



图 1 HNFx、ZXC-8 和 FDNM₂-BOD 的结构

Fig. 1 The structures of HNFx, ZXC-8 and FDNM₂-BOD

本研究以 3,5-二甲氧基氟苯为原料,通过硝化和去甲基化反应制备出 2,4,6-三硝基-3,5-二羟基氟苯,再以 2,4,6-三硝基-3,5-二羟基氟苯为原料与几种富氮有机碱反应得到系列氟代含能离子盐,采用核磁共振、质谱、元素分析、X-单晶衍射等对所得到的含能化合物进行了结构表征,并对这些化合物的感度、热稳定性、爆轰性能等进行了研究。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

试剂:3,5-二甲氧基氟苯、氨基胍盐酸盐、二氨基胍盐酸盐、碳酸胍和三乙胺,北京偶合科技有限公司;乙腈和甲醇,探索平台;硫酸和硝酸钾,国药集团。以上试剂均为分析纯。

仪器:JNM-ECZ600R/S3-600 M 核磁共振波谱仪, Bruker D8 Venture X-单晶衍射仪, TA Q600 TA Q2000 综合热分析仪, Xevo G2-XS Qtof 超高效液相高分辨质谱联用仪, ACCUPYC II 1345 全自动气体置换法真密度仪, PE2400 II 元素分析仪, BFH 12 BAM 撞击感度仪, FSKM 10 BAM 摩擦感度仪等其他分析和测试仪器。

1.2 合成

首先用硝酸钾-硫酸组成的硝化试剂将 3,5-二甲氧基氟苯进行硝化(图 2),得到化合物 3,5-二甲氧基-2,4,6-三硝基氟苯,再以 3,5-二甲氧基-2,4,6-三硝基氟苯为原料在氢溴酸-醋酸混合液中脱去甲基,得到 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯,最后以 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯为原料分别与羟胺、氨水、水合肼、盐酸胍、二氨基胍、氨基胍、4-氨基-1,2,4-三氮唑及 2,5-二氨基-1,3,4-三氮唑反应生成相应的盐。其中,一分子 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯分别与两分子的羟胺、氨水、水合肼成盐得到盐 ZXC-61、ZXC-62 和 ZXC-63,而一分子 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯只能分别与一分子的盐酸胍、二氨基胍、氨基胍、4-氨基-1,2,4-三氮唑及 2,5-二氨基-1,3,4-三氮唑生成对应的盐 ZXC-64、ZXC-65、ZXC-66、ZXC-67 和 ZXC-68(图 2)。

1.2.1 3,5-二甲氧基-2,4,6-三硝基氟苯(2)的合成

冰水浴磁力搅拌下,依次将 45.5 g KNO₃(450.00 mmol)和 3,5-二甲氧基氟苯(14.04 g, 90

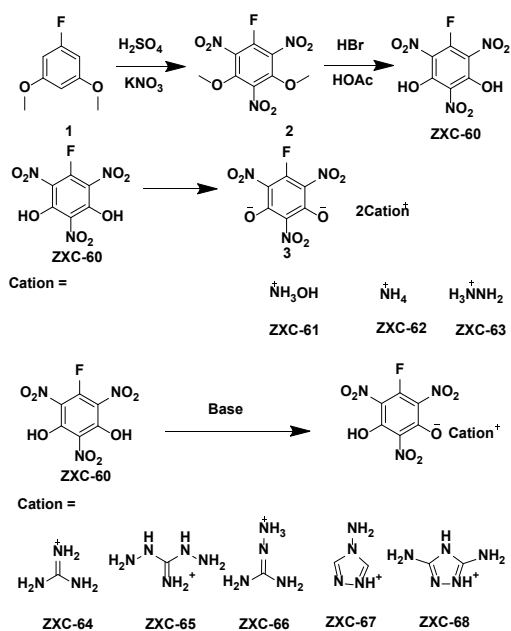


图2 ZXC-60及其含能盐的合成路线

Fig. 2 The synthesis route of ZXC-60 and its salts

mmol)依次加入浓硫酸(220 mL)中。随后将体系温度自然升至室温后继续搅拌7 h,将反应混合物慢慢倾入150 mL冰水中,有大量沉淀析出,过滤,固体部分用冷水洗涤到中性,干燥后得深黄色固体,经检测为目标化合物(2)(25.48 g,收率为97.29%)。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=4.04$ (s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=146.43$ 、139.02~142.48(d)、110.06、99.79、64.77; m/z (FAB+):292.02[$\text{C}_8\text{H}_5\text{FN}_3\text{O}_8+\text{H}^+$]。

1.2.2 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯的合成

在冰水浴和磁力搅拌中,向250 mL三颈烧瓶中依次加入3,5-二甲氧基-2,4,6-三硝基氟苯(27.00 g, 92.78 mmol)、冰醋酸(100 mL)和氢溴酸(80 mL),加完后将体系升温至100 $^\circ\text{C}$ 时继续反应14 h。反应结束后,将混合物在室温下冷却,得到黄色固体,经检测为化合物ZXC-60(黄色固体, 18.43 g, 产率75.52%)。 $^{19}\text{F NMR}$ (564 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=-167.57$ (s); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=179.33$ (s)、154.19(t)、122.53(d)。理论计算值为 $\text{C}_6\text{H}_2\text{FN}_3\text{O}_8$: C 27.29、H 0.78、F 7.35、N 15.88;实测值: C 27.39、H 0.77、F 7.22、N 15.97。

1.2.3 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯二羟胺盐(ZXC-61)的合成

室温水浴磁力搅拌下,向100 mL圆底烧瓶中依次加入ZXC-60(516 mg, 2 mmol)、无水甲醇(30

mL)和羟胺的一水合物(1 mL, 20 mmol)。待羟胺一水合物加完后,继续搅拌5 h,有大量沉淀产生。过滤、干燥得红色粉末,经检测为盐ZXC-61(631 mg, 产率为95.90%)。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=7.29$ (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=118.65$ 、123.80、156.52、159.88; $^{15}\text{N NMR}$ (60.8 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=94.42$ 、364.46、363.55。理论计算值为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{FN}_5\text{O}_{10}$ (329.15): C 21.77、H 2.50、F 5.78、N 21.25;实测值: C 21.89、H 2.45、F 5.7、N 21.28。

1.2.4 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯二氨盐(ZXC-62)的合成

室温水浴磁力搅拌下,向100 mL圆底烧瓶中依次加入ZXC-60(516 mg, 2 mmol)、无水甲醇(30 mL)和氨水(25%, 1 mL)。待氨水加完后,继续搅拌2 h,有大量沉淀产生。过滤、干燥得黄色粉末,经检测为盐ZXC-62(573 mg, 产率为96.46%)。 $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=124.89$ 、164.53; $^{15}\text{N NMR}$ (60.8 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=13.16$ 、364.70。理论计算值为 $\text{C}_6\text{H}_5\text{FN}_5\text{O}_8$: C 24.20、H 2.75、F 6.40、N 23.33;实测值: C 24.25、H 2.71、F 6.39、N 23.57。

1.2.5 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯二胍盐(ZXC-63)的合成

室温水浴磁力搅拌下,向100 mL圆底烧瓶中依次加入ZXC-60(516 mg, 2 mmol)、无水甲醇(30 mL)和水合胍(1 mL)。待水合胍加完后,继续搅拌2 h,有大量沉淀产生。过滤、干燥得黄色粉末,经检测为盐ZXC-63(624 mg, 产率为95.41%)。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=6.00$ (s, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=99.77$ 、124.38、160.77、168.77; $^{15}\text{N NMR}$ (60.8 MHz, $\text{DMSO}-d_6$, 25 $^\circ\text{C}$): $\delta=43.62$ 、362.77。理论计算值为 $\text{C}_6\text{H}_{10}\text{FN}_7\text{O}_8$: C 22.14、H 3.00、F 5.81、N 29.86;实测值: C 22.03、H 3.08、F 5.81、N 29.97。

1.2.6 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯胍盐(ZXC-64)的合成

室温水浴磁力搅拌下,向100 mL圆底烧瓶中依次加入ZXC-60(516 mg, 2 mmol)、无水甲醇(30 mL)和盐酸胍(191.0 mg, 2 mmol),加完后,继续搅拌12 h,有大量沉淀产生。过滤、干燥得黄色粉末,经检测为盐ZXC-64(251 mg, 产率为77.95%)。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO}-d_6$,

25 °C): $\delta=6.88(\text{s})$; ^{13}C NMR (125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=99.77$ 、122.41、154.44、158.20。 ^{15}N NMR(60.8 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=70.40$ 、250.19、273.62、361.02。理论计算值为 $\text{C}_7\text{H}_7\text{FN}_6\text{O}_8$: C 26.33、H 2.25、F 5.85、N 26.18; 实测值: C 26.10、H 2.19、F 5.90、N 26.09。

1.2.7 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯二氨基胍盐(ZXC-65)的合成

室温水浴磁力搅拌下,向 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 ZXC-60(516 mg, 2 mmol)、无水甲醇(30 mL)和盐酸 1,3-二氨基胍盐(502.4 mg, 4 mmol),加完后,继续搅拌 12 h,有大量沉淀产生。过滤、干燥得黄色粉末,经检测为盐 ZXC-65(316 mg, 产率为 89.77%)。 ^1H NMR(Solid-State): $\delta=12.79(\text{s}, 4\text{H})$ 、3.16(S, 1H); ^{13}C NMR(Solid-State): $\delta=112.21$ 、126.72、156.14、161.55、165.26; ^{15}N NMR(Solid-State): $\delta=47.83$ 、52.01、83.13、84.99、88.39、289.57、358.71。理论计算值为 $\text{C}_7\text{H}_9\text{FN}_8\text{O}_8$: C 23.66、H 2.60、F 5.40、N 31.77; 实测值: C 23.87、H 2.58、F 5.39、N 31.82。

1.2.8 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯氨基胍盐(ZXC-66)的合成

室温水浴磁力搅拌下,向 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 ZXC-60(516 mg, 2 mmol)、无水甲醇(30 mL)和氨基胍盐酸盐(221 mg, 2 mmol),加完后,继续搅拌 5 h,有大量沉淀产生。过滤、干燥得黄色粉末,经检测为盐 ZXC-66(301 mg, 产率为 89.31%)。 ^1H NMR(600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=7.94(\text{br}, 3\text{H})$ 、6.72(br, 3H); ^{13}C NMR(125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=49.05(\text{MeOH})$ 、122.61、154.74、159.59、160.28; ^{15}N NMR(60.8 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=50.32$ 、92.94、249.34、263.88、360.20、360.26。理论计算值为 $\text{C}_7\text{H}_8\text{FN}_7\text{O}_8$: C 24.77、H 2.43、F 5.62、N 29.15; 实测值: C 24.94、H 2.39、F 5.63、N 29.08。

1.2.9 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯 4-氨基-1,2,4-三唑盐(ZXC-67)的合成

室温水浴磁力搅拌下,向 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 ZXC-60(516 mg, 2 mmol)、无水甲醇(30 mL)和 4-氨基-1,2,4-三唑(168 mg, 2 mmol),加完后,继续搅拌 5 h,有大量沉淀产生。过滤、干燥得黄色粉末,经检测为盐 ZXC-67(216 mg, 产率为 62.25%)。 ^1H NMR(600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C):

$\delta=9.45(\text{s}, 2\text{H})$; ^{13}C NMR(125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=122.41$ 、144.43、150.19、154.74; ^{15}N NMR(solid-State): $\delta=68.61$ 、250.00、252.17、319.38、361.27。理论计算值为 $\text{C}_8\text{H}_6\text{FN}_7\text{O}_8$: C 27.68、H 1.87、F 5.50、N 28.33; 实测值: C 27.68、H 1.74、F 5.47、N 28.24。

1.2.10 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯 3,5-二氨基-1,2,4-三唑盐(ZXC-68)的合成

室温水浴磁力搅拌下,向 100 mL 圆底烧瓶中依次加入 ZXC-60(516 mg, 2 mmol)、无水甲醇(30 mL)和 3,5-二氨基-1,2,4-三唑(198 mg, 2 mmol),加完后,继续搅拌 5 h,有大量沉淀产生。过滤、干燥得黄色粉末,经检测为盐 ZXC-68(273 mg, 产率为 75.41%)。 ^1H NMR(600 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=11.48(\text{s}, 2\text{H})$ 、6.86(s, 4H); ^{13}C NMR(125 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=99.79$ 、122.40、151.67、154.85; ^{15}N NMR(60.8 MHz, DMSO- d_6 , 25 °C): $\delta=109.21$ 、156.96、227.29、360.20。理论计算值为 $\text{C}_8\text{H}_7\text{FN}_8\text{O}_8$: C 26.66、H 1.85、F 5.26、N 30.78; 实测值: C 26.53、H 1.95、F 5.25、N 30.94。

2 结果与讨论

2.1 化合物的晶体结构

化合物 ZXC-61、ZXC-65、ZXC-66、ZXC-67 和 ZXC-68 的硝基与苯环间的扭角变化见表 1, 晶体结构见图 3, 晶体结构数据及精修参数见表 2。

表 1 不同化合物中 3 个硝基与苯环间的扭角变化

Tab. 1 The torsion angle value between the planes of nitro groups and the benzene ring in different compounds

化合物	O1-N1-C2-C1/(°)	O8-N3-C6-C1/(°)	O4-N2-C4-C3/(°)
ZXC-61	14.218(477)	14.218(477)	26.540(407)
ZXC-65	51.001(828)	41.056(788)	4.874(941)
ZXC-66	41.457(293)	0.562(311)	50.365(270)
ZXC-67	68.468(225)	55.252(234)	3.307(257)
ZXC-68	36.310(33)	3.436(362)	65.403(288)

3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯二羟胺盐(ZXC-61)在 286 K 时的晶体密度为 1.909 g/cm³, 属 monoclinic 晶系 $C_{2/c}$ 空间群。每个晶胞中含 8 个分子。分子以非常整齐的层状堆叠。不同苯环几乎是完全平行的, 层间距为 0.339 2 nm。 C_2 -NO₂ 平面与苯环相交, O₁-N₁-C₂-C₁ 和 O₈-N₃-C₆-C₁ 的扭转角都为 14.218(477)°。 C_4 -NO₂ 平面与苯环也是相

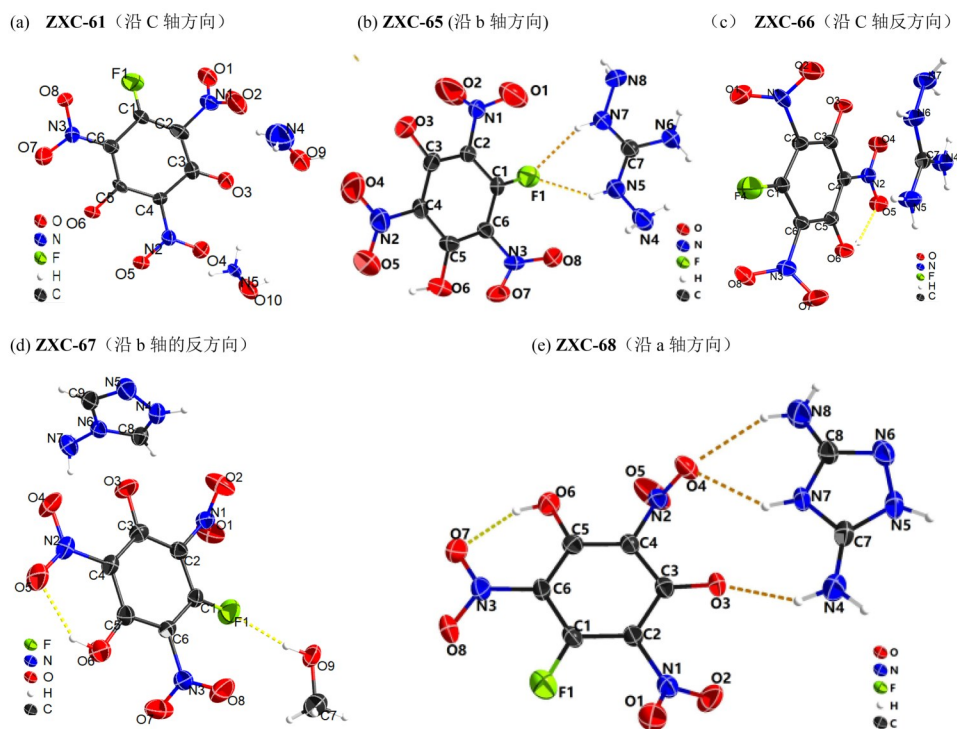


图3 化合物 ZXC-61, ZXC-65, ZXC-66, ZXC-67 和 ZXC-68 的单晶结构图

Fig. 3 Molecule structures of ZXC-61, ZXC-65, ZXC-66, ZXC-67 and ZXC-688

交的,其扭角 $O_4-N_2-C_4-C_3$ 为 $26.540(407)^\circ$ 。 C_2-NO_2 平面和 C_6-NO_2 平面夹角为 $13.977(273)^\circ$ (表1)。

当富氮有机碱如胍、1,3-二氨基胍、氨基胍、4-氨基-1,2,4-三唑和3,5-二氨基-1,2,4-四唑与 ZXC-60 按摩尔比 1:1 进行反应时,其中3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯的1,3-二氨基胍盐(ZXC-65)属 monoclinic 晶系 $P_{21/c}$ 空间群,每个晶胞中有6个分子,计算密度为 1.7484 g/cm^3 。 $O_1-N_1-C_2-C_1$ 、 $O_8-N_3-C_6-C_1$ 和 $O_4-N_2-C_4-C_3$ 的扭转角分别为 $51.001(828)^\circ$ 、 $41.056(788)^\circ$ 和 $4.874(941)^\circ$ (表1)。可以看出, C_4-NO_2 的平面近似平行于苯环的平面(二面角为 $5.337(318)^\circ$)。阳离子 N_5 和 N_7 位置的两个氮原子通过氢键与阴离子上的氟原子相连(图3b)。在单晶分子堆叠图中,阳离子和阴离子沿着两个不同的方向堆叠。阴离子和阳离子的二面角分别为 $50.899(185)^\circ$ 和 $70.144(201)^\circ$ (图3b)。

氨基胍的盐(ZXC-66)也属 monoclinic 晶系,但其空间群为 P_{-1} ,在 296.15 K 时,其单晶密度为 1.809 g/cm^3 ,每个晶胞中仅有4个分子。与 ZXC-61 相比, $O_1-N_1-C_2-C_1$ 和 $O_4-N_2-C_4-C_3$ 的扭转角显著增加分别为 $41.457(293)^\circ$ 和 $50.365(270)^\circ$,而 $O_8-N_3-C_6-C_1$ 的扭转角却显著降低,为 $0.562(311)^\circ$ (表1)。可以看出, C_6-NO_2 的平面几乎与苯环的平

面共面(二面角为 $2.596(173)^\circ$)。阴离子和阳离子的平面也大致共面(二面角仅为 $4.492(97)^\circ$) (图3c)。该盐整体呈层状堆积,层间距为 0.3279 nm 。

4-氨基-4H-1,2,4-三唑盐(ZXC-67)的晶体属 triclinic 晶系 P_{-1} 空间群,在晶体中每个单晶分子通过氢键与一分子甲醇结合在一起。在 296 K 下, ZXC-67 的晶体密度为 1.7251 g/cm^3 ,每个晶胞中含4个 ZXC-67 分子。 $O_1-N_1-C_2-C_1$ 、 $O_8-N_3-C_6-C_1$ 和 $O_4-N_2-C_4-C_3$ 的扭角分别为 $68.468(225)^\circ$ 、 $55.252(234)^\circ$ 和 $3.307(257)^\circ$ 。苯环与阳离子的三唑环近似垂直,其二面角为 $82.555(62)^\circ$ (图3d)。

盐 ZXC-68 的晶体结构属 monoclinic 晶系, P_{21} 空间群,在 296 K 时,单晶计算密度为 1.844 g/cm^3 。每个晶胞中只有2个分子。盐 ZXC-68 与 ZXC-67 结构相似,其阳离子也有一个三唑环,但盐 ZXC-68 的苯环与三唑环的两面角仅为 $18.008(80)^\circ$,小于 ZXC-67 中苯环与三唑环的两面角。 $O_1-N_1-C_2-C_1$ 和 $O_8-N_3-C_6-C_1$ 的扭角分别为 $36.310(33)$ 和 $3.436(362)$,也都小于 ZXC-67 的对应的扭角(表1)。 ZXC-68 和 ZXC-67 之间两面角的差异可能是由于3,5-二氨基-1,2,4-三唑比4-氨基-1,2,4-二唑多一个氨基,导致氢键数量增加,扭转角减少。在晶体堆积中,可以发现三唑环和苯环都是沿两个

不同的方向排列,其中,不同方向排列的苯环之间环之间的二面角为 $79.793(81)^\circ$ (图 3e)。的二面角为 $82.921(90)^\circ$,不同方向上排列的三唑

表 2 ZXC-61, ZXC-65, ZXC-66, ZXC-67 和 ZXC-68 的晶体结构数据及精修参数

Tab. 2 Crystal data and structure refinement parameters of ZXC-61, ZXC-65, ZXC-66, ZXC-67 and ZXC-68

化合物	分子式	分子量	热分解温度/K	晶系	空间群	a/nm	b/nm	c/nm	$\alpha/^\circ$
ZXC-61	C ₆ H ₁₆ FN ₇ O ₁₂	1 589.03	285.77	monoclinic	C _{2/c}	2.344 8(3)	0.903 14(11)	0.669 40(7)	90
ZXC-65	C ₇ H ₁₀ FN ₈ O ₈	1 408.79	296.15	monoclinic	P _{21/c}	0.917 29(5)	0.864 95(5)	1.729 08(9)	90
ZXC-66	C ₇ H ₈ FN ₇ O ₈	674.41	296.15	triclinic	P ₋₁	0.725 98(3)	0.935 95(4)	0.991 85(4)	91.952 0(10)
ZXC-67	C ₉ H ₁₀ FN ₇ O ₉	758.44	296.15	triclinic	P ₋₁	0.745 5(2)	0.920 0(2)	1.171 4(3)	112.027(9)
ZXC-68	C ₈ H ₇ FN ₈ O ₈	724.43	296.15	monoclinic	P ₂₁	0.986 41(5)	0.542 78(2)	1.227 79(6)	90

化合物	$\beta/^\circ$	$\gamma/^\circ$	分子体积/ nm ³	Z	密度/ (g/cm ³)	μ/mm^{-1}	F(000)	Radiation	2 θ range for data collection/ °	Index ranges
ZXC-61	102.884 (4)	90	1.381 90 (3)	1	1.909	0.19	824	Mo K α ($\lambda=0.710 73$)	4.85~52.742	-29 $\leq h \leq 29$, -10 $\leq k \leq 11$, -8 $\leq l \leq 8$
ZXC-65	102.783 6 (19)	90	1.337 86 (13)	1	1.748 4	0.166	720.5	Mo K α ($\lambda=0.710 73$)	4.56~52.78	-11 $\leq h \leq 11$, -10 $\leq k \leq 10$, -21 $\leq l \leq 21$
ZXC-66	104.477 0 (10)	107.238 0 (10)	0.618 96 (4)	1	1.809	0.173	344	Mo K α ($\lambda=0.710 76$)	4.27~52.69	-9 $\leq h \leq 9$, -11 $\leq k \leq 11$, -12 $\leq l \leq 12$
ZXC-67	97.846 (10)	94.721(9)	0.730 00 (4)	1	1.725 1	0.162	388.3	Mo K α ($\lambda=0.710 73$)	5.58~52.72	-9 $\leq h \leq 9$, -11 $\leq k \leq 11$, -14 $\leq l \leq 14$
ZXC-68	97.193 (2)	90	0.652 19 (5)	1	1.844	0.173	368	Mo K α ($\lambda=0.710 76$)	3.34~52.74	-12 $\leq h \leq 12$, -5 $\leq k \leq 6$, -15 $\leq l \leq 15$

化合物	Reflections collected	Independent reflections	Data/restraints/ parameters	Goodness- of-fit on F^2	Final R indexes [$I \geq 2\sigma(I)$]	Final R indexes [all data]	(Largest diff. peak/hole)/(10 ⁻³ nm ⁻³)
ZXC-61	7115	1397 [$R_{\text{int}}=0.046 5$, $R_{\text{sigma}}=0.032 7$]	1397/0/124	1.093	$R_1=0.080 8$, $wR_2=0.241 2$	$R_1=0.086 0$, $wR_2=0.247 8$	0.72/-0.89
ZXC-65	18 500	2730 [$R_{\text{int}}=0.044 1$, $R_{\text{sigma}}=0.026 6$]	2730/0/220	1.07	$R_1=0.056 9$, $wR_2=0.174 2$	$R_1=0.066 0$, $wR_2=0.187 4$	0.54/-0.53
ZXC-66	9353	2518 [$R_{\text{int}}=0.016 5$, $R_{\text{sigma}}=0.015 0$]	2518/0/210	1.046	$R_1=0.055 8$, $wR_2=0.176 5$	$R_1=0.061 4$, $wR_2=0.187 4$	0.65/-0.57
ZXC-67	14 352	2921 [$R_{\text{int}}=0.021 3$, $R_{\text{sigma}}=0.016 4$]	2921/0/243	1.057	$R_1=0.048 3$, $wR_2=0.132 6$	$R_1=0.051 3$, $wR_2=0.136 4$	0.47/-0.45
ZXC-68	7496	2516 [$R_{\text{int}}=0.022 6$, $R_{\text{sigma}}=0.023 7$]	2516/1/227	1.157	$R_1=0.035 3$, $wR_2=0.110 0$	$R_1=0.042 7$, $wR_2=0.126 8$	0.67/-0.66

2.2 热稳定性

化合物 ZXC-60 及其盐 ZXC-61—ZXC-68 的热稳定性也被研究,它们的 TG-DSC 曲线如图 4 所示。

在氮气气氛和 $5^\circ\text{C}/\text{min}$ 的升温速率下,使用综

合热分析仪对 ZXC-60 及其盐的热稳定性进行研究。研究发现,这些化合物的热分解温度处于 $167.64\sim 220.68^\circ\text{C}$ 之间。ZXC-60 与富氮有机碱反应时所生成盐的热分解温度都高于中性化合物 ZXC-60,其中 ZXC-64($T_d=220.68^\circ\text{C}$)的热分解要

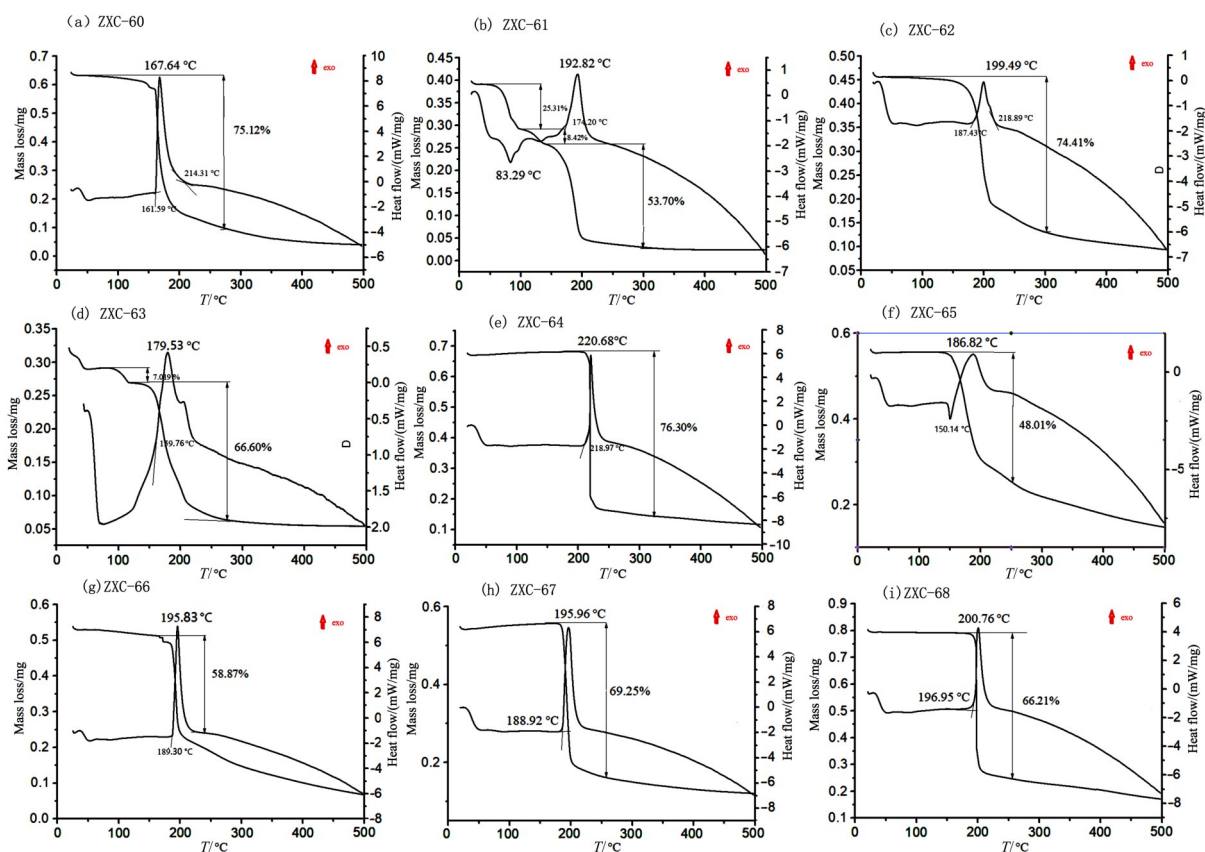


图4 ZXC-60和它的富氮盐的TG-DSC曲线

Fig. 4 TG-DSC curves of ZXC-60 and its salts

远高于ZXC-60 ($T_d = 167.64\text{ }^\circ\text{C}$) (表3)。此外盐 ZXC-61 有一个吸热峰,并伴随有质量损失,其中盐 ZXC-61 和盐 ZXC-65 分别在 $83.29\text{ }^\circ\text{C}$ 和 $150.41\text{ }^\circ\text{C}$ 质量损失为 25.31%。

表3 化合物爆轰性能的比较

Tab. 3 Comparison of detonation performance of some compounds

化合物	$T_d / ^\circ\text{C}^a$	$d / (\text{g}/\text{cm}^3)$	$\Delta_f H / (\text{kJ}/\text{mol})^d$	$v_D / (\text{km}/\text{s})^e$	P / GPa^f	IS/J ^g	FS/N ^h	OB/%
ZXC-60	167.64	1.936 0 ^c	-532.2	7.97	30.0	29	240	-27.38
ZXC-61	192.82	1.910 0 ^b	-626.9	8.26	32.3	24	160	-26.74
ZXC-62	199.49	1.838 0	-759.1	7.80	25.4	32	360	-40.40
ZXC-63	179.53	1.873 1 ^c	-432.8	8.45	30.2	16	240	-41.59
ZXC-64	220.68	1.865 8	-726.0	7.66	24.3	32	360	-44.72
ZXC-65	186.82	1.748 0 ^c	-518.9	7.84	24.5	20	160	-45.45
ZXC-66	195.83	1.809 0 ^c	-625.5	7.64	23.4	30	240	-45.10
ZXC-67	195.96	1.848 0	-356.4	7.80	25.8	20	240	-48.41
ZXC-68	200.76	1.844 0 ^c	-523.0	7.63	23.4	27	240	-48.62
SA ⁱ	190	1.790 0	-485.4	7.51	24.90	—	—	-35.92
RDX ⁱ	204	1.810 0	80.0	8.80	34.9	7.5	120	-21.62

注 上标a为热分解温度;b为在286 K下的单晶密度;c为在296 K下的单晶密度;d为摩尔标准生成焓;e为爆速;f为爆压;g为撞击感度(BAM落锤法1—6);h为摩擦感度(BAM落锤法1 of 6);i为参考文献[22];j为参考文献[9]。

2.3 爆轰性能

基于密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法^[3],优化了 ZXC-60 及其富氮盐的分子结构,由 BornHabe 循环^[20-23,3,10,19]。将所计算的燃烧热转化为固相生成焓($\Delta_f H$),使用 EXPLO5(v6.02)软件对化合物 ZXC-60 及其富氮盐的物化性能和爆轰性能进行了计算,进而对 ZXC-60 及其富氮盐的性能进行了预估。

因为 ZXC-60 与 2,4,6-三硝基-1,3-间苯二酚(斯蒂酚酸, styphnic acid, 简称 SA)结构相似,都属于多硝基苯酚类化合物,而斯蒂酚酸至今仍有着非常广泛的应用,因此本研究将 ZXC-60 及其富氮盐与斯蒂酚酸的爆轰性能进行比较,结果见表 3。结果显示,ZXC-60 及其盐的爆速(v_D)介于 7.63~8.45 km/s 和爆压(P)介于 23.4~32.3 GPa 之间,与 SA 相比,ZXC-60 爆速、爆压等性能都要明显高于 SA 的爆速、爆压等爆轰性能。从表 3 中能够发现,由 ZXC-60 所制得的富氮盐的密度都要明显小于化合物 ZXC-60,但所有盐的热分解温度都要远高于 ZXC-60。此外盐 ZXC-61 和盐 ZXC-63 的爆速、爆压也高于 ZXC-60。ZXC-61 和 ZXC-63 的密度高于常用炸药环三亚甲基三硝胺(RDX),但它们的爆轰性能与 RDX 相近。

使用摩擦敏感度测试仪和标准 BAM 落锤方法(2003)对化合物 ZXC-60 及其富氮盐的摩擦敏感度

(FS)和撞击感度(IS)进行了测试(表 3)^[24]。测试结果表明,化合物 ZXC-60 及其盐的撞击感度值介于 16~30 J 之间,摩擦感度值介于 160~360 N 之间,可见,无论是撞击感度还是摩擦感度,ZXC-60 及其盐都要比 RDX 更加钝感。

3 结论

(1) 首次以 3,5-二甲氧基氟苯和几种富氮有机碱为原料制备出 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯及其含能离子盐 ZXC-61—ZXC-68,同时对所制备化合物的热稳定性、爆轰性能及感度等进行了研究,并通过核磁氢谱、碳谱、元素分析等确定这些化合物的分子结构。

(2) 通过溶剂挥发法培养了 ZXC-61 及 ZXC-65—ZXC-68 的单晶,通过单晶衍射,确定了这些化合物的晶体结构。单晶衍射数据表明这些晶体都具有较高的晶体密度,并且由于氟原子的存在可以在分子间产生较多氢键,提高了 3,5-二羟基-2,4,6-三硝基氟苯及其含能盐的撞击感度值,使其更加钝感。

(3) 在这些含能盐中,ZXC-61 和 ZXC-63 具有比 RDX 更高的密度和更加钝感,同时 ZXC-61 和 ZXC-63 爆速、爆压等爆轰性能与 RDX 的爆速和爆压非常相近,因而 ZXC-61 和 ZXC-63 是两种性能优越的氟代含能离子盐,具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] CHAVEZ D E, PARRISH D A, MITCHELL L. Energetic trinitro-and fluorodinitroethyl ethers of 1,2,4,5-tetrazines [J]. *Angewandte Chemie (International ed. in English)*, 2016, 55(30): 8666-8669.
- [2] HUANG Shi, TIAN Junjun, QI Xiujuan, et al. Synthesis of gem-dinitromethylated and fluorodinitromethylated derivatives of 5,5'-dinitro-bis-1,2,4-triazole as promising high-energy-density materials [J]. *Chemistry*, 2017, 23(52): 12787-12794.
- [3] ZHANG Zheng, MA Jinchao, ZHOU Qiuju, et al. 2-Fluoro-1,3-diamino-4,6-dinitrobenzene (ZXC-7) and 2-Fluoro-1,3,5-triamino-4,6-dinitrobenzene (ZXC-8): Thermally stable explosives with outstanding properties [J]. *ChemPlusChem*, 2019, 84(1): 119-122.
- [4] HUNTER L. The C—F bond as a conformational tool in organic and biological chemistry [J]. *Beilstein Journal of Organic Chemistry*, 2010, 6(41): 38.
- [5] KAMLET M J, ADOLPH H G. The relationship of impact sensitivity with structure of organic high explosives. II. Polynitroaromatic explosives [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1979, 4(2): 30-34.
- [6] ZHOU Yu, WANG Jiang, GU Zhanni, et al. Next generation of fluorine-containing pharmaceuticals, compounds currently in phase II-III clinical trials of major pharmaceutical companies: New structural trends and therapeutic areas [J]. *Chemical Reviews*, 2016, 116(2): 422-518.
- [7] HARSANYI A, SANDFORD G. Fluorine gas for life science syntheses: Green metrics to assess selective direct fluorination for the synthesis of 2-fluoromalonnate esters [J]. *Green Chemistry*, 2015, 17: 3000-3009.
- [8] KETTNER M A, KLAPÖTKE T M, WITKOWSKI T G, et al. Synthesis, characterisation and crystal structures of two bi-oxadiazole derivatives featuring the trifluoromethyl group [J]. *Chemistry*, 2015, 21(11): 4238-4241.

- [9] 张行程, 邹芳芳, 高畅, 等. 耐热炸药 ZXC-20 的合成与性能[J]. 含能材料, 2020, 28(3): 198-202.
ZHANG Hengcheng, ZOU Fangfang, GAO Chang, et al. Synthesis and properties of heat-resistant explosive ZXC-20 [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2020, 28(3): 198-202.
- [10] ZHANG Xingcheng, FU Menglei, ZOU Fangfang, et al. 1,3-bis(3,4,5-trifluoro-2,6-dinitrophenyl) urea (ZXC-19): A multifluorine substituted propellant with superior detonation performance[J]. New Journal of Chemistry, 2019, 43: 9623-9627.
- [11] VALLURI S K, SCHOENITZ M, DREIZIN E. Fluorine-containing oxidizers for metal fuels in energetic formulations [J]. Defence Technology, 2019, 15(1): 1-22.
- [12] HUANG Qi, MA Yu, GUO Zhicheng, et al. An unexpected method to synthesize fluorinated derivative of ANPZ[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2019, 44(12): 1521-1527.
- [13] LI Yunlu, CHEN Peng, LIU Yan, et al. Synthesis and characterization of fluorodinitrobenzenes with tunable melting point: Potential low sensitive energetic plasticizer and melt-cast carrier[J]. Chinese Journal of Chemistry, 2020, 38(12): 1619-1624.
- [14] CHINNAM A K, STAPLES R J, SHREEVE J M. Nucleophilic catalyzed structural binary cleavage of a fused [5,5]-bicyclic compound[J]. Organic Letters, 2021, 23(24): 9408-9412.
- [15] CHAPMAN R D, NGUYEN B V. 5,5-bis(difluoramino) hexahydro-1,3-dinitropyrimidine (RNFX) and certain electronegatively substituted pyrimidines: US6310204[P]. 2000-02-16.
- [16] HAIGES R, CHRISTE K O. 5-(Fluorodinitromethyl)-2H-tetrazole and its tetrazolates-preparation and characterization of new high energy compounds[J]. Dalton Transactions, 2015, 44(22): 10166-10176.
- [17] TANG Yongxing, GAO Haixiang, IMLER G, et al. Energetic dinitromethyl group functionalized azofurazan and its azofurazanates[J]. RSC Advances, 2016, 6(94): 91477-91482.
- [18] BATSANOV A S, STRUCHKOV Y T, GAKH A A, et al. Crystal and molecular structure of 2,5-bis(fluorodinitromethyl)-1,3,4-oxadiazole[J]. Russian Chemical Bulletin, 1994, 43(4): 588-590.
- [19] ZHANG Xingcheng, ZOU Fangfang, YANG Pei, et al. Synthesis and investigation of 2,4,6-trinitropyridin-3-ol and its salts[J]. Propellants Explosives Pyrotechnics, 2020, 45(12): 1853-1858.
- [20] SEMENOV V V, SHEVELEV S A, BRUSKIN A B, et al. Synthesis of 5,5'-dinitro-2,2'-bis(polynitromethyl)-bi(1,2,3(4)-triazoles), hydrogen-free oxidizers[J]. Chemistry of Heterocyclic Compounds, 2017, 53(6): 728-732.
- [21] ZHAI Lianjie, WANG Bozhou, XU Kangzheng. A new synthetic route for 3,3'-bis(fluorodinitromethyl) difurazanyl ether (FOF-13) and its energetic properties[J]. Journal of Energetic Materials, 2016, 34(1): 92-102.
- [22] KLAPÖTKE T M, MAYR N, STIERSTORFER J, et al. Maximum compaction of Ionic organic explosives: Bis(hydroxylammonium) 5,5'-dinitromethyl-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazolate) and its derivatives[J]. Chemistry, 2014, 20(5): 1410-1417.
- [23] BATSANOV A S, STRUCHKOV Y T, GAKH A A, et al. Crystal and molecular structure of 2,5-bis(fluorodinitromethyl)-1,3,4-oxadiazole[J]. Russian Chemical Bulletin, 1994, 43(4): 588-590.
- [24] KLAPÖTKE T M, PREMESSER A, STIERSTORFER J. Synthesis and energetic properties of 4-diazo-2,6-dinitrophenol and 6-Diazo-3-hydroxy-2,4-dinitrophenol[J]. European Journal of Organic Chemistry, 2015, 2015(2): 4311-4315.

责任编辑:张 钰