

Energetische Eigenschaften

 Deutsche Ausgabe: DOI: 10.1002/ange.201911300
 Internationale Ausgabe: DOI: 10.1002/anie.201911300

Festkörper- und Gasphasenstrukturen sowie energetische Eigenschaften des gefährlichen Methyl- und Fluormethylnitrats

Marco Reichel, Burkhard Krumm, Yury V. Vishnevskiy, Sebastian Blomeyer, Jan Schwabedissen, Hans-Georg Stammer, Konstantin Karaghiosoff* und Norbert W. Mitzel*

Professor Hubert Schmidbaur zum 85. Geburtstag gewidmet

Abstract: Eine verbesserte Synthese für den einfachsten Salpetersäureester, Methylnitrat, und eine neue Synthese für Fluormethylnitrat benutzen die Salzeliminierung der entsprechenden Iodmethane mit Silbernitrat. Beide Verbindungen wurden spektroskopisch und durch Strukturbestimmung im Festkörper von *in situ* erzeugten Kristallen mittels Röntgenbeugung sowie in der Gasphase mittels Elektronenbeugung identifiziert. Die Fluorierung führt zu Strukturen mit kürzeren C-O- und N-O-Bindungen, hat eine energetisch destabilisierende Wirkung und erhöht die Reibungsempfindlichkeit, verringert aber die Detonationsleistung.

Potenzielle energetische Materialien werden normalerweise auf Dichte, Leistung, Stabilität und Empfindlichkeit gegenüber Reibung und Stoß untersucht.^[1] Im Allgemeinen trägt eine hohe Dichte zu hoher Leistung bei.^[2] Der Einfluss der Fluorsubstitution auf energetische Materialien ist gut beschrieben, aber über ihren Einfluss auf den wichtigen Parameter Empfindlichkeit gegenüber Schlag und Reibung ist nichts bekannt. Diese Empfindlichkeiten wurden häufig mit vielen und kurzen inter- und intramolekularen offenschaligen Wechselwirkungen erklärt.^[3] Das Verständnis der gegenseitigen Wechselwirkungen zwischen Atomen und funktionellen Gruppen ist entscheidend für die Entwicklung sicherer energetischer Materialien. Kleine und einfache, aber hoch-

energetische Moleküle eignen sich besonders gut, um die Wirkung eines H/F-Austauschs auf die Empfindlichkeiten aufgrund der begrenzten Anzahl intermolekularer Wechselwirkungen zu erforschen.^[4] Diese sind oft sehr empfindlich gegenüber Schlag und Reibung. Der Reiz besteht darin, geeignete Moleküle zu finden, deren Empfindlichkeit mit konventionellen Methoden bestimmt werden kann, und diese mit denen nicht- und polyfluorierter Derivaten zu vergleichen, wie kürzlich für Perchlorsäureester vorgestellt.^[5]


Fluormethylnitrat (FCH₂ONO₂, FMN) ist eines von drei Fluorderivaten des Methylnitrats, CH₃ONO₂ (MN),^[6] neben F₂CHONO₂ (DFMN)^[8] und F₃CONO₂ (TFMN). Organische Nitrate sind wichtige energetische Verbindungen und in der Militär- und Luft- und Raumfahrtindustrie weit verbreitet, doch FMN (und auch DFMN) wurde bisher nur in Ab-initio-Rechnungen untersucht.^[7,10] Im Gegensatz dazu ist TFMN (Fp. –163 °C, Kp. –18 °C) isolierbar, aber selbst bei niedrigen Temperaturen nicht haltbar.^[8,9]


Das „sagenumwobene“ MN (Fp. –82 °C, Kp. 65 °C), sogenanntes Schießwasser, wurde bereits 1420 verwendet, wenn auch damals nicht als diese Substanz erkannt.^[11a,b] Es wurde zwischen 1933 und 1955, und wieder in den 1980er Jahren mit mysteriösen Unfällen in Verbindung gebracht.^[11c-g] Trotz seines wenig schmeichelhaften Rufs wurden verschiedene Synthesevorschriften, Eigenschaften und Anwendungen berichtet.^[6,10,12] Die erste Strukturaufklärung dieser toxischen und bewusstseinsverändernden Substanz geht auf das Jahre 1937 mit theoretischen und ersten Gasphasen-Elektronenbeugungsstudien (GED) zurück.^[13] Festkörperstrukturen aus Einkristall-Röntgenbeugung von MN und FMN sind bisher nicht bekannt, könnten aber der Berechnung elektrostatischer Potenziale dienen, mit denen Empfindlichkeitsänderungen erklärt werden und im Vergleich mit quantenchemischen Daten Verwendung finden.^[2,14]

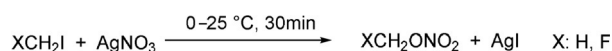
Die ursprüngliche Synthese von MN, die Nitrierung von Methanol mit Salpetersäure, kann nicht auf FMN übertragen werden. Dies erforderte von Fluormethanol auszugehen, das bekanntermaßen instabil ist und unter Normalbedingungen in HF und Formaldehyd zerfällt.^[6,15] Zum Erfolg führt jedoch die Variation einer Ethylnitratsynthese über silberkatalysierte Heterolyse,^[16] in einer Reaktion von Iodmethan bzw. Fluoriodmethan mit Silbernitrat (Schema 1). Sowohl MN als

[*] M. Reichel, Dr. B. Krumm, Prof. Dr. K. Karaghiosoff
 Department Chemie
 Ludwig-Maximilians Universität München
 Butenandtstraße 5–13 (D), D-81377 München (Deutschland)
 E-Mail: klk@cup.uni-muenchen.de

Dr. Y. V. Vishnevskiy, Dr. S. Blomeyer, Dr. J. Schwabedissen,
 Dr. H.-G. Stammer, Prof. Dr. N. W. Mitzel
 Lehrstuhl für Anorganische Chemie und Strukturchemie
 Fakultät für Chemie
 Universität Bielefeld
 Universitätsstraße 25, D-33615 Bielefeld (Deutschland)
 E-Mail: mitzel@uni-bielefeld.de

 Hintergrundinformationen und die Identifikationsnummer (ORCID) eines Autors sind unter <https://doi.org/10.1002/ange.201911300> zu finden.

 © 2019 Die Autoren. Veröffentlicht von Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA. Dieser Open Access Beitrag steht unter den Bedingungen der Creative Commons Attribution Non-Commercial NoDerivs License, die eine Nutzung und Verbreitung in allen Medien gestattet, sofern der ursprüngliche Beitrag ordnungsgemäß zitiert und nicht für kommerzielle Zwecke genutzt wird und keine Änderungen und Anpassungen vorgenommen werden.



Schema 1. Synthese von MN und FMN.

auch FMN (Fp. $-91\text{ }^{\circ}\text{C}$, Kp. $58\text{ }^{\circ}\text{C}$) wurden als klare, flüchtige und stark riechende Flüssigkeiten isoliert. Ihnen ausgesetzt, verursachen sie starke Kopfschmerzen.

Die Identifizierung und Charakterisierung erfolgte mittels NMR-Spektroskopie. Im Vergleich zur ^1H -NMR-Resonanz der Methylgruppe von MN (4.10 ppm) zeigt die Methylengruppe von FMN ein Dublett bei 5.98 ppm ($^2J_{\text{FH}} = 52.0\text{ Hz}$); die deutliche Verschiebung geht auf den stark elektronenziehenden Effekt des Fluors zurück. FMN zeigt ein Triplett der ^{19}F -NMR Resonanz bei -155.9 ppm und ein Dublett von Triplets der ^{13}C -NMR-Resonanz bei 99.1 ppm ($^1J_{\text{FC}} = 228.8$, $^1J_{\text{CH}} = 182.4\text{ Hz}$).

Die ^{15}N -NMR Resonanz bei $-52,4\text{ ppm}$ ist ein Triplett von Dubletts ($^3J_{\text{NH}} = 6.7$, $^3J_{\text{FN}} = 1.7\text{ Hz}$; Abbildung 1), d. h. die Substitution von MN (-39.4 ppm , Quartett $^3J_{\text{NH}} = 3.9\text{ Hz}$) mit einem Fluoratom führt zu einem Niederfrequenz-Shift. Die ^{17}O -Resonanz (konzentrierter Lösungen, Abbildung 1) der FCH_2O -Einheit von FMN bei 363 ppm ist, verglichen mit der Methoxy-Resonanz des MN bei 310 ppm, signifikant hochfrequenzverschoben. Im Gegensatz dazu, bleibt die NO_2 -Resonanz bei 446 ppm durch einen H/F-Austausch unberührt. Die Werte von CD_3CN -Lösungen ähneln denen von Ethylnitrat pur vermessen (340, 470 ppm).^[17]

Ausgewählte IR- und Raman-Schwingungen von MN und FMN finden sich in Tabelle 1. Die IR-Streckschwingung der NO_2 -Gruppe für FMN liegt bei 1670 cm^{-1} (ν_{asNO_2}) und 1291 cm^{-1} (ν_{sNO_2}). Im Vergleich zu MN werden diese Schwingungsmodi aufgrund des elektronegativen F-Substi-

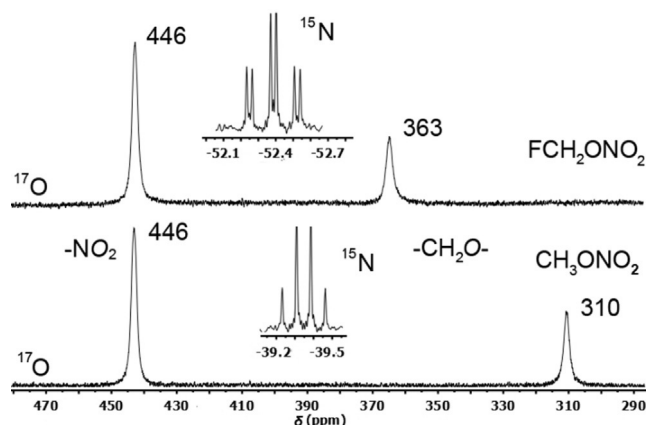


Abbildung 1. ^{15}N - und ^{17}O -NMR Spektren von FMN (oben) und MN (unten) in CD_3CN ($26\text{ }^{\circ}\text{C}$).

Tabelle 1: Ausgewählte IR/Raman-Schwingungen von MN und FMN (Flüssigkeiten/ $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, berechnet: B3LYP/6-311G(d,p), cm^{-1}).

	MN				FMN			
	exp.	IR cal.	Raman exp.	Raman cal.	exp.	IR cal.	Raman exp.	Raman cal.
ν_{asNO_2}	1622 (s)	1714 (s)	1636 (w)	1714 (w)	1670 (s)	1767 (s)	1689 (w)	1767 (w)
ν_{sNO_2}	1281 (s)	1324 (s)	1285 (m)	1324 (w)	1291 (s)	1340 (m)	1296 (m)	1340 (w)
ν_{CF}	–	–	–	–	1047 (m)	1032 (w)	1049 (w)	1032 (w)
ν_{CO}	989 (s)	1015 (m)	991 (m)	1015 (m)	996 (s)	1023 (s)	1005 (w)	1023 (w)
ν_{NO}	854 (s)	862 (s)	860 (m)	862 (m)	811 (s)	824 (s)	822 (m)	824 (m)
δ_{NO_2}	652 (m)	661 (m)	664 (w)	661 (m)	654 (m)	647 (w)	660 (w)	647 (m)

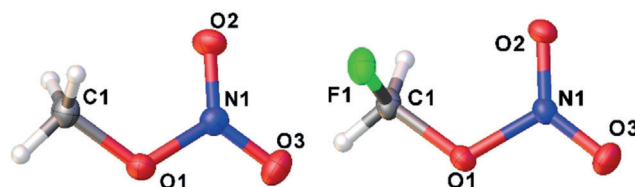


Abbildung 2. Molekülstrukturen von MN (links) und FMN (rechts) im festen Zustand. Ellipsoide werden auf 50% Wahrscheinlichkeitsniveau dargestellt. Die Nummerierung gilt auch für die Gasphasenstrukturen.

Tabelle 2: Ausgewählte Strukturparameter für den Festkörper (XRD) und die Gasphasenstrukturen (GED oder GED + RotC) für Methylnitrat (MN) und Fluormethylnitrat (FMN). Die Abstände sind in Å und die Winkel in Grad angegeben.

Parameter	MN		FMN	
	XRD	GED + RotC	XRD	GED
C-O	1.451(1)	1.425(3)	1.412(2)	1.385(3)
O1-N	1.388(1)	1.403(2)	1.433(2)	1.454(2)
N-O2	1.204(1)	1.205(1)	1.208(2)	1.190(2)
N-O3	1.212(1)	1.198(1)	1.200(2)	1.185(1)
C-F			1.379(2)	1.336(2)
C-O-N	113.3(1)	113.6(3)	113.3(1)	115.3(2)
O1-N-O2	118.5(1)	116.3(3)	118.1(1)	115.1(3)
O1-N-O3	112.9(1)	112.3(2)	111.9(1)	111.9(11)
O2-N-O3	128.6(1)	131.4(4)	130.1(1)	133.0(13)
F-C-O-N			79.7(1)	74.7(8)

tuenten zu höheren Wellenzahlen verschoben. Die niedrigeren Werte der ν_{NO} Streckschwingung von FMN (IR, 811 cm^{-1}) deuten auf eine schwächere $\text{N-O}(\text{CH}_2\text{F})$ -Bindung nach F/H-Substitution hin. Die experimentellen Werte unterscheiden sich teilweise von früher berechneten Daten, was wahrscheinlich an der Messung im flüssigen Zustand liegt.^[7]

Die Strukturen von MN und FMN wurden in der Gasphase mittels Elektronenbeugung (GED, Tabelle 2) und im Falle von MN zusätzlich durch Kombination von GED-Daten mit Rotationskonstanten bestimmt (Tabelle 3; Details siehe Hintergrundinformationen). Abbildung 3 zeigt die Radialverteilungskurven der GED-Experimente. Während MN C_s -symmetrisch ist mit einem der Wasserstoffatome in antiperiplanarer Position zum Stickstoffatom, steht das Fluoratom im FMN relativ zur planaren NO_2 -Einheit *gauche* ($\varphi(\text{F1C1O1N1}) = 74.7(8)^\circ$). Die Fluorierung hat starke Auswirkungen auf die Strukturparameter: In FMN finden sich,

verglichen mit MN, die Abstände C-O1 und N-O2/O3 verkürzt um 0.04 Å (MN 1.425(3), FMN 1.385(3) Å) bzw. 0.01 Å (MN 1.205(1), 1.198(1) Å, FMN 1.190(2), 1.185(1) Å). Abweichend davon ist der O1-N Abstand im FMN etwa 0.05 Å länger als im MN (MN 1.403(2), FMN 1.454(2) Å). Dies liegt wahrscheinlich an einer negativen Hyperkonjugation der freien Sauerstoff-Elektronenpaare mit antibindenden Orbitalen der C-F-

Tabelle 3: Theoretische und verfeinerte Strukturparameter (in Å, deg) aus GED-Intensitäten und Rotationskonstanten von MN.

Parameter	MP2(full)/cc-pwCVTZ	GED + RotC ^[a]	w_{GED} ^[b] [%]
C1-O1	1.426	1.425 (3)	48
O1-N1	1.407	1.403 (2)	40
N1-O2	1.207	1.205 (1)	64
N1-O3	1.201	1.198 (1)	64
Average C-H	1.084	1.080 (5)	49
C1-O1-N1	112.2	113.6 (3)	14
O1N1O2	117.1	116.3 (3)	17
O1N1O3	112.6	112.3 (2)	7
O2N1O3	130.3	131.4 (4)	8
wRMSD ^[c] , MHz	15.9	2.7	
R-factor ^[d] [%]	7.0 ^[e]	4.8	

[a] Werte entsprechen der Gleichgewichtsstruktur. In Klammern sind die mit der Monte-Carlo-Methode^[19] berechneten Gesamtstandardabweichungen angegeben. [b] Beitrag der GED-Daten zu den verfeinerten Werten, geschätzt nach der Methode W2.^[20] [c] Gewichtete Wurzel aus dem mittleren Fehlerquadrat der Abweichung der Rotationskonstanten des Modells vom Experiment. [d] Abweichungsfaktor des Modells von den experimentellen Elektronenbeugungsintensitäten. [e] Modell verfeinert gegen GED-Daten mit geometrischen Parametern, die auf Ab-initio-Werten festgelegt sind.

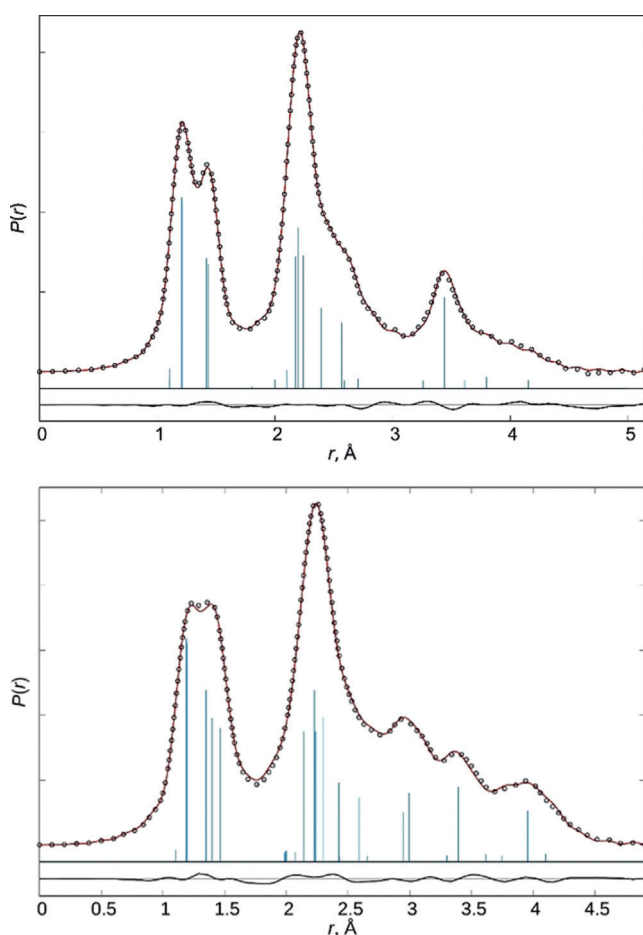


Abbildung 3. Experimentelle (Kreise) und Modell (Linie) Radialverteilungsfunktionen von MN (oben) und FMN (unten). Die untere Linie ist die Differenzkurve. Vertikale Balken zeigen interatomare Abstände im Molekül an.

und N-O-Bindungen. Der C-O1-N-Winkel im FMN ist bei 115.3° um 2° größer als im MN.

Die Festkörperstrukturen beider Nitrate wurden mittels Röntgenbeugung an in situ erzeugten Einkristallen bestimmt (Abbildung 2). Ein während der Kristallisation von MN unerwartet gefundener kleiner Kristall von Oxoniumnitrat-Dihydrat wurde ebenfalls strukturell bestimmt (Details in der Hintergrundinformationen). MN kristallisiert in der Raumgruppe *Pbca* und FMN in *Cc*. Beide enthalten ein Molekül pro asymmetrischer Einheit.^[18] In beiden Molekülen sind die Kohlenstoff-, Stickstoff- und Sauerstoff-Atome nahezu koplanar; die mittlere quadratische Abweichung beträgt 0.001 Å. Die C_s -Symmetrie für MN wird vom Torsionswinkel der Methylgruppe $\varphi(\text{NOCH})$: 175.6(7)°, 65.9(7)° und 60.0(7)° durchbrochen. FMN nimmt eine *gauche*-Konformation mit einem Torsionswinkel $\varphi(\text{NOCF})$ von 79.7(1)° ein. $\varphi(\text{NOCH})$ sind 169(2)° und 40(2)°. Wie in der Gasphase führt die Fluorierung von MN zu einer kürzeren C1-O1-Bindung (MN 1.451(1), FMN 1.412(2) Å), einer längeren O1-N1-Bindung (MN 1.388(1), FMN 1.433(2) Å) und etwas kürzeren N1-O2/O3-Bindungen (MN 1.204(1)/ 1.212(1), FMN 1.208(2)/ 1.200(2) Å).

Festes MN und FMN enthalten $\text{N}\cdots\text{O}$ - und $\text{N}\cdots\text{F}$ -Kontakte unterhalb oder gleich den Van-der-Waals-Abständen (3.07/ 3.02 Å) (Abbildung 4). Zwei unabhängige $\text{N}\cdots\text{O}$ -Kontakte in MN haben Längen von 3.094(1) (N1 \cdots O3') und 3.042(1) Å (N1 \cdots O2'') und einen zugehörigen Winkel O3' \cdots N1 \cdots O2'' von 171.9(1)°. Entsprechende Kontakte in FMN sind mit 2.928(2) (N1 \cdots O2') und 2.895(2) Å (N1 \cdots F1'') deutlich kürzer; der Winkel O2' \cdots N1 \cdots F1'' ist mit 168.1(1)° enger. Es weisen also beide Kristallstrukturen pseudo-trigonal-bipyramidal koordinierte Stickstoffatome mit intermolekularen Kontakten in axialer Position auf.

Der Einfluss der H/F-Substitution auf die energetischen Eigenschaften wurde bestimmt; die Ergebnisse für MN^[11f,g,21] und FMN sind in Tabelle 4 aufgeführt. Die Empfindlichkeit

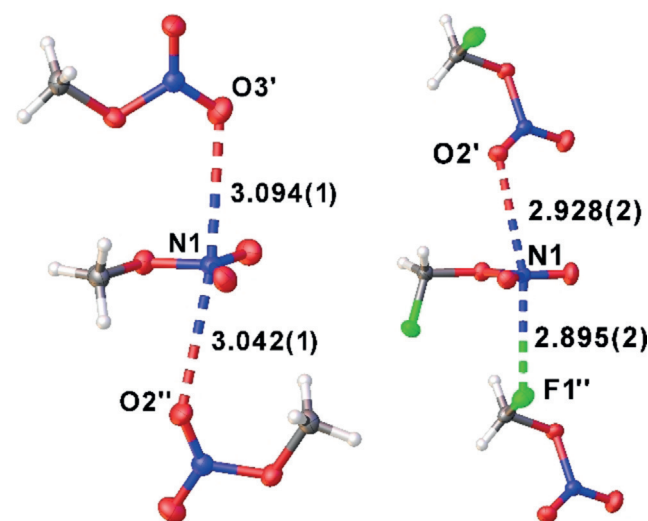


Abbildung 4. Anordnung der Moleküle in festem Methylnitrat und Fluormethylnitrat. Symmetrieoperationen, die gleichwertige Positionen erzeugen: für MN ($-\frac{1}{2}+x, y, 3/2-z$) für (') und ($\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, 1-z$) für (''), für FMN ($+x, 1-y, \frac{1}{2}+z$) für (') und ($-\frac{1}{2}+x, \frac{1}{2}-y, -\frac{1}{2}+z$) für ('').

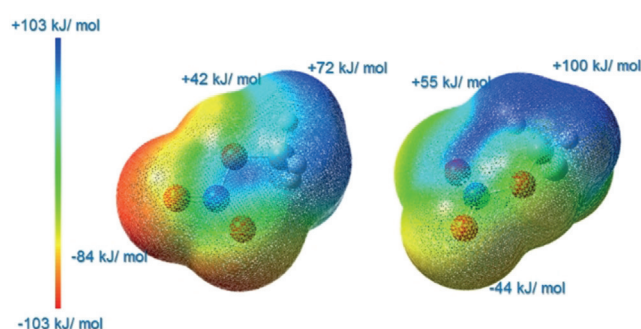
Tabelle 4: Physikalische und thermodynamische Eigenschaften von MN und FMN.

	MN	FMN
Formel	CH ₃ NO ₃	CH ₂ FNO ₃
<i>M</i> [g mol ⁻¹]	77.04	95.03
<i>I</i> S ^[a] [J]	0.2	0.2
<i>F</i> S ^[b] [N]	353	108
<i>N</i> ^[c] [%]	18.18	14.74
<i>N</i> + <i>O</i> + <i>F</i> ^[d] [%]	80.48	85.24
<i>Ω</i> _{CO} ^[e] [%]	10.4	25.3
<i>Ω</i> _{CO₂} ^[e] [%]	-10.4	8.4
<i>T</i> _{melt} ^[f] [°C]	-83.0	-90
<i>T</i> _{boil} ^[g] [°C]	65.0	58.0
<i>ρ</i> _{100K} ^[h] [g cm ⁻³] (XRD)	1.579	1.838
<i>ρ</i> _{293K} ^[i] [g cm ⁻³]	1.21	1.28
<i>ΔH</i> _f ^[j] [kJ mol ⁻¹]	-162.3	-361.7
EXPLO5 V 6.03		
<i>ΔU</i> _f ^[k] [kJ kg ⁻¹]	-6021	-4450
<i>T</i> _{C-J} ^[l] [K]	4151	3827
<i>P</i> _{C-J} ^[m] [GPa]	14.2	12.3
<i>V</i> _{det} ^[n] [ms ⁻¹]	6653	6133
<i>V</i> _o ^[o] [dm ³ kg ⁻¹]	923.7	836.8

[a] Schlagempfindlichkeit (BAM-Fallhammer, Methode 1/6); [b] Reibungsempfindlichkeit (BAM-Reibungstester, Methode 1/6); [c] Stickstoffgehalt; [d] kombinierter Stickstoff-, Sauerstoff- und Fluorgehalt; [e] absolute Sauerstoffbilanz unter Annahme der Bildung von CO oder CO₂ und HF; [f] Schmelzpunkt; [g] Siedepunkt aus dem Siwoloboff-Verfahren; [h] Dichte, bestimmt mittels Röntgenbeugung bei 100 K; [i] experimentell bestimmt Dichte bei 293 K; [j] Bildungswärme, berechnet auf CBS-4M-Niveau der Theorie; [k] Detonationsenergie; [l] Detonationstemperatur; [m] Detonationsdruck; [n] Detonationsgeschwindigkeit; [o] Volumen der Detonationsgase bei Standardtemperatur- und Druckbedingungen.

gegen Reibung und Schlag von MN und FMN wurde gemäß der Normen des Bundesinstituts für Materialforschung und -prüfung (BAM) ermittelt.^[22] Beide Nitratre weisen die gleiche Empfindlichkeit gegenüber einem Schlag von 0.2 J auf. Die Reibungsempfindlichkeit von FMN ist jedoch deutlich höher als die von MN. Die UN-Empfehlungen zum Transport von Gefahrstoffen stufen FMN also als sehr schlagempfindlich und als reibungsempfindlich ein.^[23]

Im Gegensatz zur Schlag- oder Stoßempfindlichkeit findet die Reibungsempfindlichkeit bei Theoretikern meist nur wenig Interesse, doch es scheint einen Zusammenhang zwischen Reibungsempfindlichkeit und elektrostatischem Potenzial (ESP) zu geben.^[24] Im Vergleich zu MN unterscheidet sich das ESP von FMN in einem Ausmaß, das die deutlich größere Schlagempfindlichkeit zu erklären vermag (Abbildung 5).^[2] Für FMN ist der positive Bereich (blau) größer und das positive Potenzial (max. +100 kJ mol⁻¹) stärker als für MN. Die maximal negativen Potenziale an der NO₂-Einheit (-44 kJ mol⁻¹) und dem Fluoratom (-52 kJ mol⁻¹) in FMN sind deutlich weniger negativ. Dies steht im Gegensatz zur Situation in MN mit einem stärker negativen (max. -84 kJ mol⁻¹) als positiven Bereich. Dies und die Tatsache, dass es ein höheres positives Potenzial im Zentrum des Moleküls gibt, deutet darauf hin, dass FMN reibungsempfindlicher ist.^[2,14b] Das schwächer negative Potenzial (max. -44/-52 vs. -84 kJ mol⁻¹) ist vermutlich der Hauptgrund für die

**Abbildung 5:** ESP von MN (links) und FMN (rechts), Isowert=0.02.

erhöhte Reibungsempfindlichkeit.^[24] Eine destabilisierende Wirkung von Fluorsubstituenten zeigte bereits die hohe Instabilität von Trifluormethylnitrat TFMN. Erste Ergebnisse zu Methylendinitrat CH₂(ONO₂)₂,^[25] das in Analogie zu FMN synthetisiert wurde, bestätigen diese erhöhte Instabilität (siehe Hintergrundinformationen).^[26] Daher verwundert es nicht, dass Versuche zur Synthese des mehrfach Fluor-/Nitrat-substituierten FCH(ONO₂)₂ aus FCHl₂ nicht erfolgreich waren. Eine sofortige Abspaltung in N₂O₅ (Hydrolyse zu HNO₃) und „FCHO“ wurde NMR-spektroskopisch nachgewiesen.^[27]

Für MN und FMN wurden quantenchemische Berechnungen durchgeführt. Bildungswärmen wurden auf Basis optimierter Strukturen berechnet,^[28] sie sind für FMN deutlich negativer als für MN (Tabelle 4). Basierend auf diesen Werten und den entsprechenden Dichten bei Raumtemperatur wurden die Detonationsparameter von MN und FMN mit dem Code EXPLO5 V6.03^[30] berechnet (Tabelle 4). Die Berechnungen am Chapman-Jouguet(C-J)-Punkt wandten ein statistisches Modell mit einer modifizierten Becker-Kistiakowski-Wilson-Zustandsgleichung an. Der C-J-Punkt wurde mit der ersten Ableitung der Hugoniot-Kurve des Systems bestimmt.^[31] Die berechneten Detonationsparameter sind mit denen von Glycerintrinitrat vergleichbar (*ΔU*_f⁰ -6099 kJ kg⁻¹, *T*_{C-J} 4316 K, *P*_{C-J} 23.7 GPa, *V*_{det} 7850 ms⁻¹, *V*_o 781 dm³ kg⁻¹). Detonationswärme, -druck, -geschwindigkeit und -temperatur von Glycerintrinitrat sind alle höher als die von MN und FMN, aber die aus MN und FMN freigesetzten Gasmengen sind kleiner.

Im Wesentlichen haben wir Fluormethylnitrat zum Vergleich mit Methylnitrat synthetisiert und charakterisiert, um die Wirkung der Fluorsubstitution auf verschiedene strukturelle und energetische Parameter zu untersuchen. Wir finden kürzere C-O- und N-O-Bindungen und einen breiteren C-O-N-Winkel in der fluorierten Spezies. Die Fluorsubstitution hat eine destabilisierende Wirkung, sie erhöht die Reibungsempfindlichkeit, verringert aber die Detonationsleistung.

Danksagung

Diese Arbeit wurde von der Deutsche Forschungsgemeinschaft (DFG, German Research Foundation) finanziert: Gerätezentrum GED@BI (Projektnr. 324757882) und ein Projekt für die Strukturaufklärung von MN und FMN (Projektnr.

416982996). Wir danken der Ludwig-Maximilian Universität für finanzielle Unterstützung, der F-Select GmbH für eine Spende von Fluoriodmethan, A. Harter für die Teilnahme am Projekt und dem Paderborn Center for Parallel Computing (PC2) für die Unterstützung mit Rechenzeit.

Interessenkonflikt

Die Autoren erklären, dass keine Interessenkonflikte vorliegen.

Stichwörter: Energetische Eigenschaften · Fluormethylnitrat · Gas-Elektronenbeugung · Methylnitrat · Röntgenbeugung

Zitierweise: *Angew. Chem. Int. Ed.* **2019**, *58*, 18557–18561
Angew. Chem. **2019**, *131*, 18730–18734

- [1] D. S. Viswanath, T. K. Ghosh, V. M. Boddu, *Emerging Energetic Materials: Synthesis Physicochemical, and Detonation Properties*, Springer, Netherlands, **2018**.
- [2] T. M. Klapötke, *Chemistry of High-Energy Materials*, De Gruyter, Berlin, **2017**.
- [3] a) T. M. Klapötke, P. Mayer, A. Schulz, J. J. Weigand, *J. Am. Chem. Soc.* **2005**, *127*, 2032–2033; b) C. J. Eckhardt, A. Gavezotti, *J. Phys. Chem. B* **2007**, *111*, 3430–3437; c) E. A. Zhurova, A. I. Stash, V. G. Tsirelson, V. V. Zhurov, E. V. Bartashevich, V. A. Potemkin, A. A. Pinkerton, *J. Am. Chem. Soc.* **2006**, *128*, 14728–14734; d) Y. Tang, J. Zhang, L. A. Mitchell, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 15984–15987.
- [4] a) C. Zhang, X. Wang, H. Huang, *J. Am. Chem. Soc.* **2008**, *130*, 8359–8365; b) Y. Ma, A. Zhang, C. Zhang, D. Jiang, Y. Zhu, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 4703–4713; c) Y. Ma, A. Zhang, X. Xue, D. Jiang, Y. Zhu, C. Zhang, *Cryst. Growth Des.* **2014**, *14*, 6101–6114; d) J. Zhang, Q. Zhang, T. T. Vo, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *J. Am. Chem. Soc.* **2015**, *137*, 1697–1704.
- [5] a) J. Meyer, W. Spormann, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **1936**, *228*, 341–351; b) M. Reichel, B. Krumm, K. Karaghiosoff, *J. Fluorine Chem.* **2019**, <https://doi.org/10.1016/j.jfluchem.2019.109351>.
- [6] A. P. Black, F. H. Babers, *Org. Synth.* **1939**, *19*, 64–66.
- [7] X. D. Gong, H. M. Xiao, *J. Mol. Struct. THEOCHEM* **1999**, *488*, 179–185.
- [8] A. M. Kosmas, Z. Salta, A. Lesar, *J. Phys. Chem. A* **2009**, *113*, 3545–3554.
- [9] S. Sander, H. Willner, H. Oberhammer, G. A. Argüello, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2001**, *627*, 655–661.
- [10] T. Urbanski, *Chemistry of Technology of Explosives*, Pergamon Press, New York, **1984**.
- [11] a) J. Gartz, *Vom griechischen Feuer zum Dynamit: Eine Kulturgeschichte der Explosivstoffe*, E. S. Mittler & Sohn, Hamburg, **2015**; b) *Feuerwerkbuch von 1420* (anonym), Stainer, Augsburg, **1529**; c) A. Stettbacher, *Sprenge- und Schießstoffe: Atomzerfallselemente u. ihre Entladungserscheinungen*, Rascher-Verlag, Zürich, **1948**; d) G. Mauz, in *Spiegel*, Feb 1st **1988**, *5*, 98; e) T. Ammann, in *Stern*, June 13th **2015**, *25*, (<https://www.stern.de/auto/news/le-mans-1955-das-rennen-in-den-tod-6292490.html>); f) P. Gray, P. L. Smith, *J. Chem. Soc.* **1953**, 2380–2385; g) E. G. Cowley, J. R. Partington, *J. Chem. Soc.* **1933**, 1252–1254.
- [12] a) J. Kames, U. Schurath, F. Flocke, A. Volz-Thomas, *J. Atmos. Chem.* **1993**, *16*, 349–359; b) G. Desseigne, *Meml. Poudres* **1957**, *39*, 147–156.
- [13] a) L. Pauling, L. O. Brockway, *J. Am. Chem. Soc.* **1937**, *59*, 13–20; b) N. Milgram, *Food Aversion Learning*, Springer, US, **2013**; c) A. P. Cox, S. Waring, *Trans. Faraday Soc.* **1971**, *67*, 3441–3450; d) J. Shao, X. Cheng, X. Yang, *Struct. Chem.* **2005**, *16*, 457–460;
- e) Y. Zhao, K. N. Houk, L. P. Olson, *J. Phys. Chem. A* **2004**, *108*, 5864–5871; f) X. M. Pan, Z. Fu, Z. S. Li, C. C. Sun, H. Sun, Z. M. Su, R. S. Wang, *Chem. Phys. Lett.* **2005**, *409*, 98–104; g) W. B. Dixon, E. B. Wilson, Jr., *J. Chem. Phys.* **1961**, *35*, 191–198.
- [14] a) Y. Tang, C. He, G. H. Imler, D. A. Parrish, J. M. Shreeve, *J. Mater. Chem. A* **2018**, *6*, 8382–8387; b) J. S. Murray, M. C. Concha, P. Politzer, *Mol. Phys.* **2009**, *107*, 89–97.
- [15] G. Olah, A. Pavlath, *Acta Chim. Acad. Sci. Hung.* **1953**, *3*, 203–207.
- [16] D. N. Kevill, E. K. Fujimoto, *J. Chem. Soc. Chem. Commun.* **1983**, 1149–1150.
- [17] L. Andersson, J. Mason, *J. Chem. Soc. Dalton Trans.* **1974**, 202–205.
- [18] CCDC 1936406 (FMN), 1936407 (MN) und 1936408 (Oxonium nitrat) enthalten die ausführlichen kristallographischen Daten zu dieser Veröffentlichung. Die Daten sind kostenlos beim Cambridge Crystallographic Data Centre erhältlich.
- [19] Yu. V. Vishnevskiy, J. Schwabedissen, A. N. Rykov, V. V. Kuznetsov, N. N. Makhova, *J. Phys. Chem. A* **2015**, *119*, 10871–10881.
- [20] T. Baše, J. Holub, J. Fanfrlík, D. Hnyk, P. D. Lane, D. A. Wann, Yu. V. Vishnevskiy, D. Tikhonov, C. G. Reuter, N. W. Mitzel, *Chem. Eur. J.* **2019**, *25*, 2313–2321.
- [21] a) J. Köhler, R. Meyer, A. Homburg, *Explosivstoffe*, Wiley-VCH, Weinheim, **2008**; b) J. D. Ray, R. A. Ogg, Jr., *J. Phys. Chem.* **1959**, *63*, 1522–1523; c) G. Desseigne, *Meml. Poudres* **1948**, *30*, 59–68; d) D. R. Lide, *CRC Handbook of Chemistry and Physics, Standard Thermodynamic Properties of Chemical Substances, Bd. 90*, Taylor and Francis, Boca Raton, FL, **2009**.
- [22] a) T. M. Klapötke, B. Krumm, F. X. Steemann, G. Steinhäuser, *Safety Science* **2010**, *48*, 28–34; b) D. Pollock, R. F. Gentner, *Impact Sensitivity of Wetted Primary Explosives as Determined by the Ball Drop Test*, PN, Dover, **1972**.
- [23] a) <http://www.reichel-partner.de>; b) *Test methods according to the UN Manual of Tests and Criteria, Recommendations on the Transport of Dangerous Goods*, N.Y. United Nations Publication, Geneva, 4th revised ed., **2003**: Impact: insensitive > 40 J, less sensitive ≥ 35 J, sensitive ≥ 4 J, very sensitive ≤ 3 J; friction: insensitive > 360 N, less sensitive: 360 N, sensitive < 360 N and > 80 N, very sensitive ≤ 80 N, extremely sensitive ≤ 10 N.
- [24] Z. Friedl, M. Jungova, S. Zeman, A. Husarova, *Chin. J. Energy Mater.* **2011**, *19*, 613–615.
- [25] a) A. F. Ferris, K. W. McLean, I. G. Marks, W. D. Emmons, *J. Am. Chem. Soc.* **1953**, *75*, 4078; b) T. Urbański, M. Witanowski, *Trans. Faraday Soc.* **1963**, *59*, 1039–1045; c) Z. Fang, L. Chen, S. Wang, J. Chen, F. Li, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1995**, *20*, 83–86.
- [26] G. Travagli, *Gazz. Chim. Ital.* **1938**, *68*, 718–721.
- [27] N. Muller, D. T. Carr, *J. Phys. Chem.* **1963**, *67*, 112–115.
- [28] a) Gaussian09, revision C.01, G. W. T. M. J. Frisch et al., Gaussian, Inc., Wallingford, CT, **2009**; b) GaussView 5, V5.0.8, T. K. R. Dennington, J. Millam, Semichem Inc., Shawnee Mission, **2009**.
- [29] a) T. Helgaker, J. Gauss, P. Joergensen, J. Olsen, *J. Chem. Phys.* **1997**, *106*, 6430–6440; b) J.-H. Lii, N. I. Allinger, *J. Mex. Chem. Soc.* **2009**, *53*, 96–107; c) S. R. Saraf, W. J. Rogers, M. S. Mannan, M. B. Hall, L. M. Thomson, *J. Phys. Chem. A* **2003**, *107*, 1077–1081.
- [30] a) M. Sućeska, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1991**, *16*, 197–202; b) M. Sućeska, *Propellants Explos. Pyrotech.* **1999**, *24*, 280–285.
- [31] T. M. Klapötke, B. Krumm, F. X. Steemann, K.-D. Umland, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **2010**, *636*, 2343–2346.

Manuskript erhalten: 4. September 2019
Akzeptierte Fassung online: 1. Oktober 2019
Endgültige Fassung online: 6. November 2019