

文章编号:1006-9941(2022)05-0467-08

十硝基杯[4]芳烃(ZXC-51)及其含能离子盐的合成与性能

张行程¹,张梦娇²,牛雪洁¹,杨文静¹,喻 莉¹,胡文祥²,周秋菊¹

(1. 信阳师范学院化学化工学院/信阳市绿色催化与合成重点实验室, 河南 信阳 464000; 2. 武汉工程大学化工与制药学院, 湖北 武汉 430205)

摘要: 以间苯三酚和1,3-二氟苯为原料,经硝化、成环等三步反应得到化合物1²,1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5²,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-十硝基-2,4,6,8-四氧桥-1,3,5,7(1,3)-杯[4]芳烃-1⁵,5⁵-二醇(ZXC-51)。化合物ZXC-51与有机碱反应得到系列杯芳烃类含能盐。通过X射线单晶衍射分别获得化合物ZXC-51和4个盐的单晶结构;采用核磁以及元素分析对这些化合物的结构进行了表征;采用差示扫描量热仪(DSC)和热重分析仪(TG)研究了这些化合物的热稳定性;对ZXC-51的爆轰与安全性能进行了研究,结果表明,ZXC-51的爆速为8193 m·s⁻¹、爆压为31.18 GPa、撞击感度为36 J、摩擦感度大于360 N。

关键词: 杯芳烃;含能离子盐;合成;ZXC-51

中图分类号: TJ55; O64

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2021281

1 引言

含能材料是现代武器实现发射和毁伤的能量来源,其能量水平的提升可极大地提高武器的性能^[1-4],因此,高能量密度材料的制备一直是含能材料研究的重要目标^[5-16]。多硝基杯[4]芳烃类含能化合物通常具有较好的热稳定性,是一类性能良好的耐热炸药^[15-16]。张行程等^[17]于2020年首次报道了1²,5²-二氟-1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-八硝基-2,4,6,8-四氧桥连-1,3,5,7(1,3)-杯[4]芳烃(ZXC-20)的合成,ZXC-20的热分解温度 $T_d=333.76$ °C,爆速 $D=8070$ m·s⁻¹,是一种高性能的耐热炸药。研究发现,多硝基杯[4]芳烃的内部尽管具有较大的空腔,却很难引入诸如硝基等较大的含能基团^[18-19]。

近年来,含能离子盐因具有较好的热稳定性,较高的正生成焓,以及较大的产气量等特点,日益成为含能

材料领域研究的热点,如5,5'-联四唑-1,1'-二氧二羟铵盐(TKX-50)由Klaplötke等^[9]于2012年首次报道,是一种高性能(爆速 $D=9698$ m·s⁻¹)、高密度(温度为100 K时, $\rho=1.918$ g·cm⁻³)、非常钝感(撞击感度IS=20 J)的含能离子盐。此外,一些二唑类、三唑类的含能离子盐也被大量报道,但依然没有解决能量、感度和爆轰性能之间的矛盾^[19-20]。

为了探索新型高能钝感、环境友好型的含能离子盐,本研究以1,3,5-间苯三酚和1,3-二氟苯为原料,通过硝化、成环等三步反应得到酸性化合物ZXC-51,并以此为基础制备出系列杯[4]芳烃的含能离子盐,得到了这些化合物的单晶结构,并对ZXC-51的爆轰性能进行了表征。ZXC-51及其含能离子盐是一类在空腔内引入较大含能基团-NO₂的杯[4]芳烃类化合物。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:1,3,5-间苯三酚、1,3-二氟苯、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。

收稿日期:2021-10-22;修回日期:2021-11-06

网络出版日期:2022-02-22

基金项目:河南省自然科学基金(202300410337),信阳师范学院重大预研项目(19162),信阳师范学院大学生科研基金(2021-DXS-098)

作者简介:张行程(1979-),男,副教授,主要从事含能材料合成与性能研究。e-mail:zxc791114736@163.com

引用本文:张行程,张梦娇,牛雪洁,等.十硝基杯[4]芳烃(ZXC-51)及其含能离子盐的合成与性能[J].含能材料,2022,30(5):467-474.

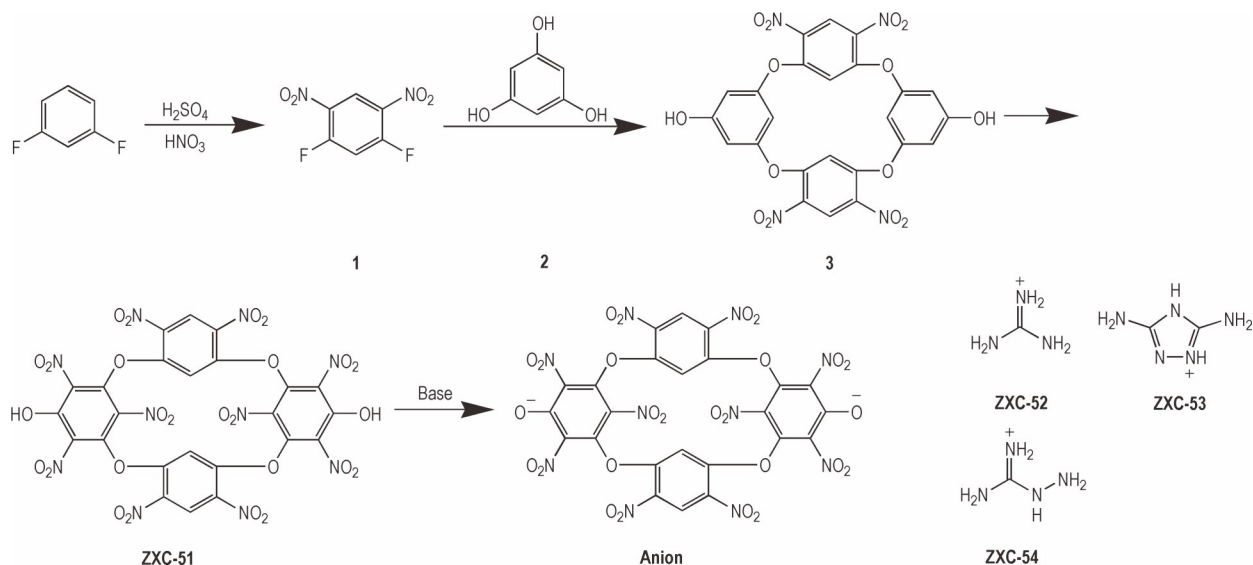
ZHANG Xing-cheng, ZHANG Meng-jiao, NIU Xue-jie, et al. Synthesis of Decanitrocalix[4]arene (ZXC-51) and Its Energetic Ionic Salts[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2022, 30(5):467-474.

仪器:核磁(JNM-ECZ600R/S3 600 MHz),X-单晶衍射仪(Bruker D8 Venture),综合热分析仪(TA Q600 TA Q2000),超高效液相高分辨质谱联用仪(Xevo G2-XS Qtof),元素分析仪(PE2400 II)。

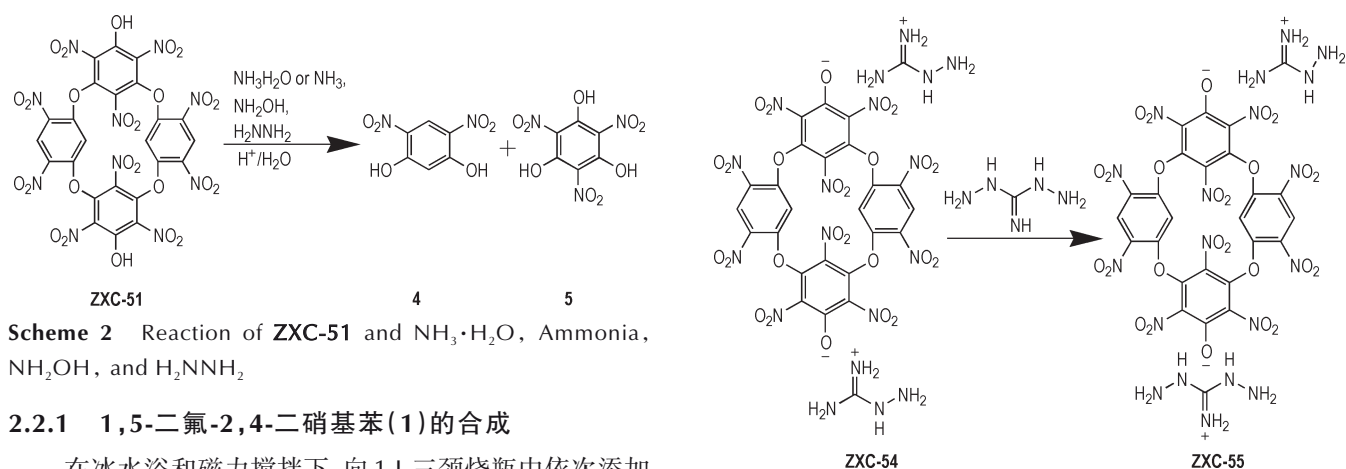
2.2 合成

研究首先用硝-硫混酸将间二氟苯进行硝化,得到化合物1,5-二氟-2,4-二硝基苯(1);再以三乙胺作为缚酸剂,以化合物1与1,3,5-间苯三酚为原料,通过成

环反应得到化合物3^[17-18,22-23];化合物3用发烟硝酸进行硝化即可得到酸性化合物ZXC-51;最后以ZXC-51与盐酸胍、氨基胍及2,5-二氨基-1,3,4-三氮唑发生中和反应^[15]得到相应的盐ZXC-52,ZXC-53和ZXC-54(Scheme 1);与氨水、羟胺或水合肼等反应时,ZXC-51会发生开环^[19],得到相同的产物4和5(Scheme 2)。此外,盐ZXC-54与二氨基胍可发生部分交换反应得到盐ZXC-55(Scheme 3)。



Scheme 1 Synthesis of ZXC-51, ZXC-52, ZXC-53 and ZXC-54



Scheme 2 Reaction of ZXC-51 and $\text{NH}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$, Ammonia, NH_2OH , and H_2NNH_2

2.2.1 1,5-二氟-2,4-二硝基苯(1)的合成

在冰水浴和磁力搅拌下,向1 L三颈烧瓶中依次添加225 mL硫酸和225 mL发烟硝酸,在此温度下,向混合溶液中慢慢滴加1,3-二氟苯(114 g,1.0 mol)。待1,3-二氟苯滴加完后,继续搅拌混合物2 h,然后将体系温度缓慢升至室温并搅拌过夜。反应完成后,将混合物缓慢倒入冰水中,有大量沉淀析出,过滤,收集固体,并用水反复洗涤,干燥后得米黄色固体,经表征为目标化合物1(189.723 g,93%)。¹H NMR(600 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 8.286–8.234 (m, 1H), 7.539–7.465 (m,

Scheme 3 Synthesis of the double salt containing both an aminoguanidine cation and a 1,3-diaminoguanidine cation

1H); ¹³C NMR (125 MHz, DMSO-*d*₆, 25 °C) δ : 156.605–160.439 (m, 1C), 133.705, 125.456, 110.784–110.073 (m, 2C); *m/z* (FAB⁺): 205.13 [C₆H₂F₂N₂O₄⁺]

2.2.2 化合物3的合成

将1,3,5-三羟基苯(2)(12.60 g,100 mmol)溶解于150 mL无水乙醇中,在室温下依次添加三乙胺

(83.47 mL, 60.60 g, 6.0 eq)和1,5-二氟-2,4-二硝基苯(20.4 g, 100 mmol, 1.0 eq),将混合物回流并搅拌30 h后,冷却至室温后在减压下将混合物浓缩至原体积的四分之一,磁力搅拌下向剩余液体中慢慢滴加甲醇(约200 mL)至没有新的沉淀产生,过滤,固体部分用甲醇洗涤3次。将所得黄色固体添加到300 mL稀盐酸[3M]中,搅拌5 h后过滤、干燥得黄色固体,经表征为化合物**3**(23.44 g, 76%)。 $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 8.81(s, 2H), 7.89(s, OH), 6.63(s, 2H), 6.55(s, 4H), 6.52(s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 161.38, 155.99, 155.04, 133.88, 125.46, 108.57, 105.72, 101.75; $m/z(\text{FAB}^-)$: 578.02 [$\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{N}_4\text{O}_{14}^{2-}$]。

2.2.3 ZXC-51的合成

冰水浴磁力搅拌下,将化合物**3**(8.7 g, 15.0 mmol)慢慢加到发烟硝酸(30 mL)中,加完后将体系缓慢升温至55 °C后持续搅拌27 h。反应完全后将混合物在室温下静置过夜。过滤,干燥后得黄色粉末,经表征为化合物**ZXC-51**(9.75 g, 产率为76.47%)。DSC(5 °C·min $^{-1}$): 265.84 °C(dec.); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 8.81(s, 2H), 7.60(s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 160.18, 154.44, 145.06, 138.15, 133.59, 125.32, 113.52, 104.03; $^{15}\text{N NMR}$ (60.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 359.13, 357.70, 352.03; $m/z(\text{FAB}^-)$: 847.75 [$\text{C}_{24}\text{H}_4\text{N}_{10}\text{O}_{26}^{2-}$]; Anal. calcd for $\text{C}_{24}\text{H}_6\text{N}_{10}\text{O}_{26}$: C 33.77, H 0.69, N 16.54; found C 33.90, H 0.71, N 16.47。

2.2.4 ZXC-52的合成

在室温磁力搅拌下,将**ZXC-51**(850.0 mg, 1 mmol)加入到在30 mL无水甲醇中,随后加入盐酸胍(191.0 mg, 2 mmol)。待盐酸胍加完后,继续搅拌12 h,有大量沉淀产生。将混合物浓缩至10 mL后,过滤、干燥后得黄色粉末,经表征为化合物**ZXC-52**(679.0 mg, 产率为70.11%)。DSC(5 °C·min $^{-1}$): 229.10 °C(dec.); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 8.84(s, 2H), 7.67(s, 2H), 3.59(s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 160.45, 158.30, 154.37, 145.02, 138.17, 133.80, 125.32, 113.53, 103.93; $^{15}\text{N NMR}$ (60.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 358.87, 357.64, 352.09, 70.20; Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{16}\text{N}_{16}\text{O}_{26}$: C 32.11, H 1.82, N 23.23; found C 32.24, H 1.67, N 23.14。

2.2.5 ZXC-53的合成

室温磁力搅拌下,向30 mL无水甲醇中依次加入

ZXC-51(850.0 mg, 1 mmol)和3,5-二胺基-1,2,4-三唑(198.0 mg, 2 mmol),加完后,继续反应12 h,有大量沉淀析出。将混合物浓缩至10 mL后过滤,固体干燥后得黄色粉末,经表征为化合物**ZXC-53**(710.0 mg, 收率为67.75%)。DSC(5 °C·min $^{-1}$): 212.95 °C(dec.); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 8.83(s, 2H), 7.66(s, 2H), 6.92(s, 6H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 160.48, 154.15, 151.88, 144.76, 138.13, 133.59, 124.98, 113.53, 103.72; $^{15}\text{N NMR}$ (60.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 359.90, 358.02, 351.79, 297.64, 242.60, 48.18; Anal. calcd for $\text{C}_{28}\text{H}_{16}\text{N}_{20}\text{O}_{26}$: C 32.00, H 1.67, N 26.85; found C 32.07, H 1.54, N 26.72。

2.2.6 ZXC-54的合成

室温磁力搅拌下,向30 mL无水甲醇中依次加入**ZXC-51**(850.0 mg, 1 mmol)和氨基胍盐酸盐(148.0 mg, 2 mmol)。加完后,继续反应10 h,有大量沉淀产生。将混合物浓缩至10 mL后过滤和干燥后得黄色粉末,经表征为化合物**ZXC-54**(783.0 mg, 产率为78.41%)。DSC(5 °C·min $^{-1}$): 217.34 °C(dec.); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 8.85(s, 2H), 8.53(br, 2H), 7.66(s, 2H), 7.12(s, 3H), 4.20(br, 10H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 160.39, 160.24, 154.14, 144.47, 138.13, 133.59, 125.47, 113.22, 104.03; $^{15}\text{N NMR}$ (60.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 358.99, 357.72, 352.26, 225.05, 88.96, 49.66; Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{18}\text{N}_{18}\text{O}_{26}$: C 31.00, H 1.89, N 25.55; found C 31.27, H 1.82, N 25.25。

2.2.7 ZXC-55的合成

室温磁力搅拌下,向30 mL无水甲醇中依次加入**ZXC-54**(998.0 mg, 1 mmol)和二氨基胍(198.0 mg, 2 mmol),加完后继续搅拌22 h,搅拌过程中有大量沉淀产生,过滤并干燥后得黄色粉末,经表征为**ZXC-55**(547.0 mg, 产率为54.00%)。DSC(5 °C·min $^{-1}$): 208.57 °C(dec.); $^1\text{H NMR}$ (600 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 8.81(s, 2H), 8.50(s, 2H), 7.65(s, 2H), 7.20(br, 2H), 6.66(br, 2H), 4.57(br, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 160.34, 154.47, 144.92, 144.24, 138.06, 133.70, 125.08, 113.34, 104.19; $^{15}\text{N NMR}$ (60.8 MHz, $\text{DMSO-}d_6$, 25 °C) δ : 358.81, 357.87, 351.91, 266.34, 250.04, 93.05, 50.98; Anal. calcd for $\text{C}_{26}\text{H}_{19}\text{N}_{19}\text{O}_{26}$: C 30.65, H 1.77, N 26.47; found C 30.81, H 1.89, N 26.26。

2.3 结构测定和性能表征

在 293(2) K 的温度下,对化合物 **ZXC-51**~**ZXC-55** 晶体进行 X 射线单晶衍射实验,晶体结构直接由程序 SHELXS97 和 SHELXL 直接法解出。非氢原子坐标及各向异性热温度因子经全矩阵最小二乘法修正。

采用差示扫描量热法对化合物 **ZXC-51**~**ZXC-55** 的热稳定性进行了研究。实验条件为氮气氛围(氮气流速为 100 mL·min⁻¹),升温范围 50~500 °C,升

温速率为 5 °C·min⁻¹,坩埚为氧化铝坩埚。

3 结果与讨论

3.1 化合物的单晶结构

在 296 K 下,化合物 **ZXC-51**~**ZXC-55** 的晶体结构见图 1,晶体结构数据及精修参数见表 1。可以看出这些化合物均为三斜晶系,除化合物 **ZXC-54** 空间群为 *C*1 外,其它 4 种化合物的空间群均为 *P*-1。

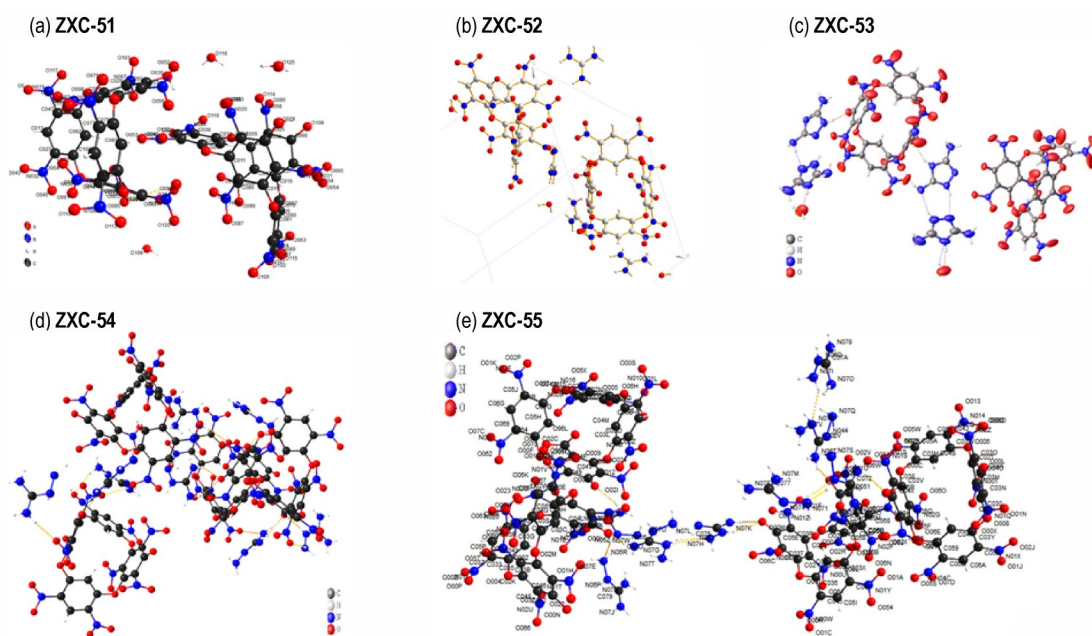


图 1 化合物 **ZXC-51**~**ZXC-55** 的单晶结构图

Fig.1 Molecule structures of **ZXC-53**~**ZXC-55**

每个 **ZXC-51** 分子带有 4 个水分子(图 1a), **ZXC-51**·4H₂O 晶体密度为 1.4192 g·cm⁻³,每个晶胞中有 8 个分子;每个 **ZXC-52** 分子含有 2 个水分子, **ZXC-52**·2H₂O 晶体密度为 1.7727 g·cm⁻³,每个晶胞中含有 4 个分子。晶体结构表明,在盐 **ZXC-52** 的晶体结构中,阴离子和阳离子规则地堆叠在一起(图 1b),致使 **ZXC-52**·2H₂O 具有较高的密度;**ZXC-53** 的晶体结构显示,每个 **ZXC-53** 分子带 1 个水分子(图 1c), **ZXC-53**·H₂O 的晶体密度为 1.6662 g·cm⁻³; **ZXC-54** 和 **ZXC-55** 的晶体结构中都不含水分子,在 296K 下, **ZXC-54** 的晶体密度为 1.7996 g·cm⁻³,晶体密度较高,而结构非常相似的化合物 **ZXC-55** 的晶体密度仅为 1.6618 g·cm⁻³,远低于 **ZXC-54** 的晶体密度,可能是因为 **ZXC-54** 中,氨基胍双键与苯环间存在 π - π 堆积效应,而在 **ZXC-55** 中却没有,此外二氨基胍较强的氢键作用,也致使两苯环间空隙增大(图 1e),密度降

低(表 1)。

分别对化合物 **ZXC-51**~**ZXC-55** 的晶体结构中 C1 和 C2, C3 和 C4, C5 和 C6 以及 C7 和 C8 位上碳原子间距离进行了测量,测量结果见表 2。结果显示 C7 和 C8 位两个碳原子间距离为 4.732~4.849 Å, C5 和 C6 位碳原子间距离为 8.950~9.379 Å,而 C3 和 C4 位两个碳原子间距离缩短至 4.600~4.710 Å, C1 和 C2 位两个碳原子间距离也缩短至 5.698~6.337 Å,其主要原因是由于硝基间的相互排斥作用而导致对应的苯环间的距离缩短。**ZXC-53** 中 C1—C2 间的距离最大,为 5.841 Å,可能是由于 3,5-二氨基-1,2,4-三唑的环效应致使其电子云富集,氢键作用能力增加的原因导致。同样,在 **ZXC-55** 中, C1—C2 间的距离由 **ZXC-54** 的 5.767 Å 增加至 5.829 Å, C3—C4 间距离也由 4.600 Å 增加至 4.616 Å(表 2),也可能是由于 **ZXC-55** 的阳离子中氮原子数目增加,其氢键作用力增加的原因。

表 1 化合物的晶体结构数据及精修参数

Table 1 Crystal data and structure refinement parameters of ZXC-51~ZXC-55

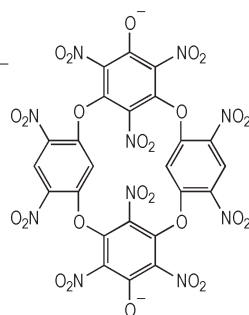
formula	ZXC-51·4H ₂ O	ZXC-52·2H ₂ O	ZXC-53·H ₂ O	ZXC-54	ZXC-55
empirical formula	C ₂₄ H ₁₄ N ₁₀ O ₃₀ ·	C ₂₆ H ₂₀ O ₂₈	C ₂₈ H ₁₈ N ₂₀ O ₂₇	C ₂₆ H ₁₈ N ₁₈ O ₂₆	C ₂₆ H ₁₉ N ₁₉ O ₂₆
formula mass	922.03	984.07	1066.08	998.06	1013.07
temperature/K	296.15	296.15	296.15	296.15	296.15
crystal system	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic	triclinic
space group	P-1	P-1	P-1	-C 1	P-1
a/Å	14.7925(17)	13.4134(9)	17.413(2)	27.386(3)	16.6909(13)
b/Å	19.781(2)	21.0116(14)	13.5261(16)	42.205(6)	19.7135(16)
c/Å	16.1168(17)	13.9619(9)	18.138(3)	13.3397(17)	24.6161(18)
α/(°)	90	90	90	90	90
β/(°)	113.882(3)	107.156(2)	95.610(4)	107.001(4)	90
γ/(°)	90	90	90	90	90
volume/Å ³	4312.1(9)	3759.9(4)	4251.5(10)	1474.5(3)	8099.6(11)
Z	1	1	1	1	1
D _c /g·cm ⁻³	1.4192	1.7727	1.6662	1.7996	1.6618
μ/mm ¹	0.135	0.163	0.002	0.164	0.038
F(000)	1869.6	2047.6	22.0	8138.0	1032.8
radiation	Mo K _α (λ= 0.71076)	Mo K _α (λ=0.71076)	Mo K _α (λ=0.71076)	Mo K _α (λ=0.71076)	Mo K _α (λ=0.71076)
2θ range for data collection/(°)	2.06 to 53.02	1.94 to 52.92	2.256 to 52.904	1.84 to 52.78	1.66 to 52.92
index ranges	-18≤h≤18, -24≤k≤24, -18≤l≤15	-16≤h≤16, -26≤k≤26, -17≤l≤17	-21≤h≤21, -16≤k≤14, -22≤l≤22	-34≤h≤33, -52≤k≤52, -16≤l≤16	-20≤h≤20, -24≤k≤15, -30≤l≤30
reflections collected	45381	42825	46508	87767	42807
independent reflections	15728[R _{int} =0.0916, R _{sigma} =0.1159]	14597[R _{int} =0.0783, R _{sigma} =0.0936]	16110[R _{int} =0.0412, R _{sigma} =0.0551]	29486[R _{int} =0.1980, R _{sigma} =0.2385]	30035[R _{int} =0.0300, R _{sigma} =0.1010]
data/restraints/parameters	15728/0/1178	14597/0/1274	16110/0/1377	29486/0/1140	30035/0/293
goodness-of-fit on F ²	1.571	1.039	1.437	1.117	4.331
final R indexes [I>=2σ(I)]	R ₁ =0.1995, wR ₂ =0.4775	R ₁ =0.0797, wR ₂ =0.2270	R ₁ =0.1023, wR ₂ =0.3384	R ₁ =0.1337, wR ₂ =0.3419	R ₁ =0.7069, wR ₂ =0.9215
final R indexes [all data]	R ₁ =0.3418, wR ₂ =0.5577	R ₁ =0.1716, wR ₂ =0.3111	R ₁ =0.1269, wR ₂ =0.3615	R ₁ =0.3771, wR ₂ =0.5292	R ₁ =0.7795, wR ₂ =0.9458
largest diff. peak/hole / e·Å ⁻³	3.43/-0.97	2.46/-0.68	1.75/-0.59	2.52/-1.46	6.99/-3.88

表 2 环上部分原子间的距离

Table 2 The distances between some atoms on the rings

distance /Å ^a	C1—C2	C3—C4	C5—C6	C5—C6
ZXC-51	6.337	6.337	6.337	6.337
ZXC-52	5.698	5.698	5.698	5.698
ZXC-53	5.841	5.841	5.841	5.841
ZXC-54	5.767	5.767	5.767	5.767
ZXC-55	5.829	5.829	5.829	5.829

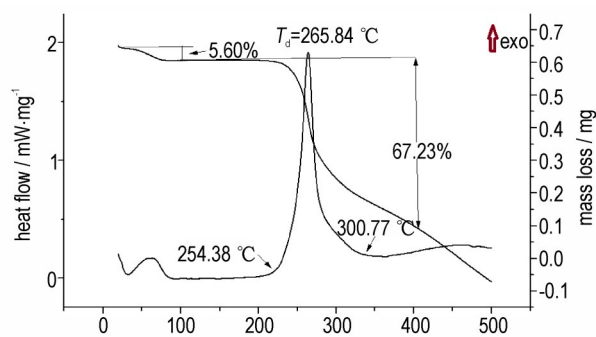
Note: ^a The distance between different atoms on different rings.



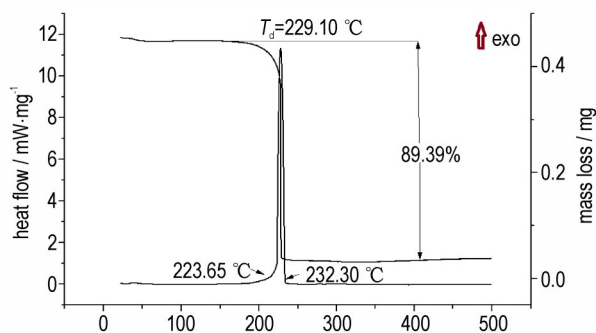
3.2 热稳定性

ZXC-51~ZXC-55 的 TG 和 DSC 曲线如图 2~图 4 所示。由图 2a 可知,化合物 ZXC-51 的质量损失分为 2 个阶段,在 110 °C 以下为第一阶段,质量损失约 5.6%,是化合物 ZXC-51 失去结晶水的过程(理论值为 7.81%),第二阶段为 254.38~300.77 °C, TG 曲线显示该阶段质量损失为 67.23%,同时 DSC 曲线上在相同温度区间内有 1 个放热峰,峰值温度为 265.84 °C,是化合物 ZXC-51 的固相分解过程。

图 2b 是化合物 ZXC-52 的 TG-DSC 曲线,化合物



a. ZXC-51



b. ZXC-52

图2 化合物 ZXC-51 和 ZXC-52 的 TG-DSC 曲线

Fig.2 TG-DSC curves of ZXC-51 and ZXC-52

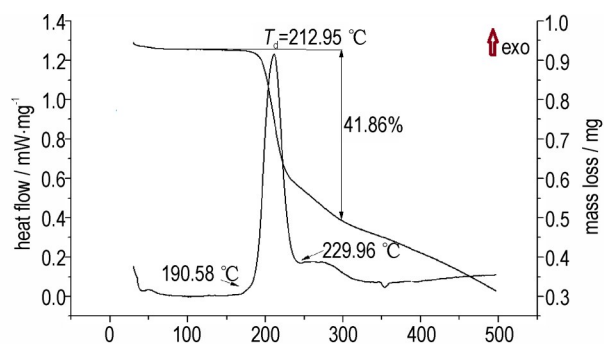
ZXC-52 在 223.65~232.30 °C 区间内, 质量损失为 89.39%, 峰值温度为 229.10 °C, 峰型较窄, 分解迅速。

ZXC-53 在 192.22~235.15 °C 区间发生分解, 质量损失 67.23%, 峰值温度为 212.95 °C, 是化合物 ZXC-53 固相分解过程, 在发生分解前无明显的吸热峰, 无熔化现象发生(图 3a)。

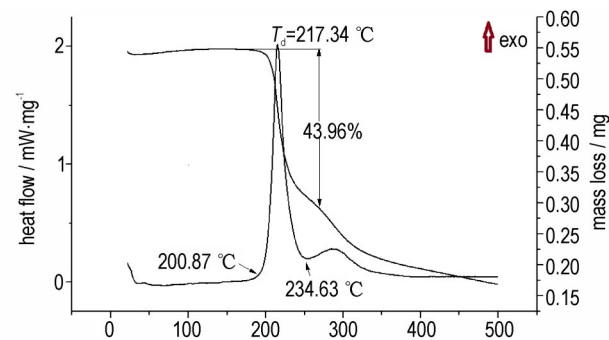
ZXC-54 在 200.87 °C 开始分解, 温度达到 234.63 °C 后分解完全, 质量损失为 43.96%, 峰值温度为 217.34 °C(图 3b)。ZXC-55 的结构与 ZXC-54 的结构非常相似, 它们的 TG-DSC(图 4a)测试结果也非常相似, DSC 曲线的形状几乎完全相同(图 4b)。ZXC-55 在 198.41~223.65 °C 区间内发生分解, 质量损失 69.40%, 峰值温度为 208.27 °C, 低于化合物 ZXC-54 峰值温度。

3.3 爆轰性能

基于密度泛函理论(DFT)的 B3LYP 方法^[8], 优化了 ZXC-51 的分子结构, 由 BornHabe 循环^[24]将所计算的燃烧热转化为固相生成焓(ΔH_f), 使用 EXPLO5 (v6.02) 软件对化合物 ZXC-51 的物化性能和爆轰性能进行了计算, 进而对 ZXC-51 的性能进行了预估。因为 ZXC-51 与 2,4,6-三硝基-1,3-间苯二酚(斯蒂酚



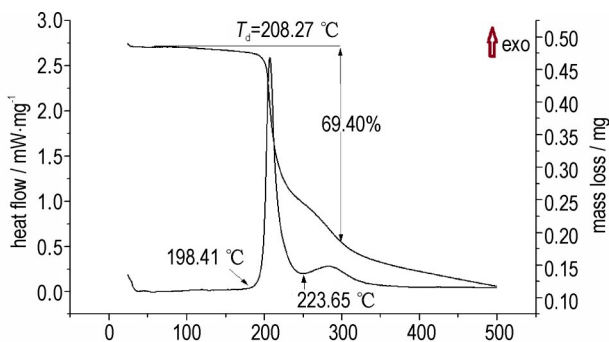
a. ZXC-53



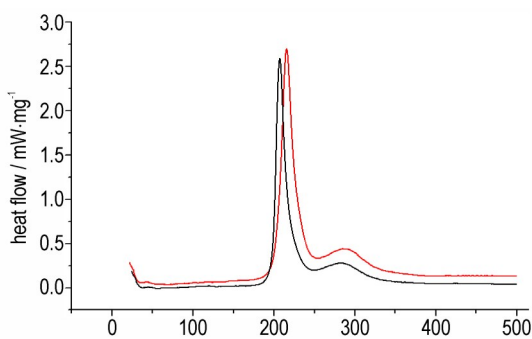
b. ZXC-54

图3 化合物 ZXC-53 和 ZXC-54 的 TG-DSC 曲线

Fig.3 TG-DSC curves of ZXC-53 and ZXC-54



a. ZXC-55



b. ZXC-54 and ZXC-55

图4 化合物 ZXC-55 的 TG-DSC 曲线及 ZXC-54 和 ZXC-55 的 DSC 曲线

Fig.4 TG-DSC curve of ZXC-55 and DSC curves of ZXC-54 and ZXC-55

酸, styphnic acid)都属于多硝基苯酚类化合物,而斯蒂酚酸至今有着广泛的应用,因此本研究将ZXC-51与斯蒂酚酸的爆轰性能与感度进行比较。(ZXC-51所生成的盐的热分解温度要远低于化合物ZXC-51,所以本研究只对ZXC-51的爆轰性能及其感度等进行研究),结果见表3。结果显示,ZXC-51的爆速 $D=8193\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和爆压 $p=31.18\text{ GPa}$ 都要明显高于5,5'-双(2,4,6-三硝基苯基)2,2'-双(1,3,4-噁二唑)(TKX-55)(一种由四

个芳香环偶连的含能化合物)和斯蒂酚酸。此外,ZXC-51的热分解温度、密度和生成焓也明显高于斯蒂酚酸(表3)。

使用摩擦感度测试仪和标准BAM落锤方法(2003)对化合物ZXC-51的摩擦感度(FS)和撞击感度(IS)进行了测试(表3)^[27]。测试结果表明化合物ZXC-51撞击感度为36 J,比TKX-55更加钝感。ZXC-51摩擦感度与TKX-55相似,都大于360 N。

表3 ZXC-51, TKX-5和斯蒂酚酸的性能参数比较

Table 3 Performance comparison of ZXC-51, TKX-55 and Styphnic acid

compound	$T_d/^\circ\text{C}$ ¹⁾	$\rho/\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	$\Delta_f H/\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$ ³⁾	$D/\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$ ⁴⁾	p/GPa ⁵⁾	IS/J ⁶⁾ ^[24]	FS/N ⁷⁾ ^[24]
ZXC-51	265.8	1.82 ²⁾	-9.52	8193	31.18	36	>360
TKX-55 ^[25]	335	1.837	197.6	8030	27.3	5	>360
styphnic acid ^[26]	190	1.79	-485.42	7510	24.90	-	-

Note: 1) Temperature of decomposition. 2) Measured density at 296.15K. 3) Standard molar enthalpy of formation. 4) Detonation velocity. 5) Detonation pressure. 6) Impact sensitivity. 7) Friction sensitivity.

4 结论

(1)首次以1,3,5-间苯三酚和1,3-二氟苯为原料,通过硝化、成环等三步反应得到酸性化合物ZXC-51,总收率较高(为53.72%),制备方法简单,同时在杯[4]芳烃的空腔内引入了体积较大的含能基团($-\text{NO}_2$)。

(2)在羟胺、氨水和水合肼等作用下,ZXC-51会发生开环反应;ZXC-51与盐酸胍等有机碱反应时得到相应的含能盐。此外,ZXC-54还可以与1,3-二氨基胍发生部分交换反应生成复盐ZXC-55。

(3)晶体结构表明无论是中性体ZXC-51还是其生成的盐均属于三斜晶系,除化合物ZXC-54为-C1空间群外,其余化合物的空间群均为P-1。

(4)ZXC-51的热分解温度、爆压、爆速和撞击感度分别为265.8 $^\circ\text{C}$,31.18 GPa,8193 $\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 和36 J,表明ZXC-51具有潜在的应用前景。

参考文献:

- [1] 田均均,张庆华,李金山.含能分子合成最新进展[J].含能材料,2016,24(1):1-9.
TIAN Jun-jun, ZHANG Qing-hua, LI Jin-shan. Recent advances in energetic molecule synthesis[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2016, 24(1):1-9.
- [2] 曾贵玉,齐秀芳,刘晓波.含能材料领域的几类颠覆性技术进展[J].含能材料,2020,28(12):1211-1220.
ZENG Gui-yu, QI Xiu-fang, LIU Xiao-bo. Progress on several disruptive technologies of energetic materials field[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28

(12): 1211-1220.

- [3] 李枫盛,钱亚东,尹平,等.偶氮桥连富氮杂环含能化合物的合成及性能研究进展[J].含能材料,2021,29(8):739-758.
LI Feng-sheng, QIAN Ya-dong, YIN Ping, et al. progress in the synthesis and properties of azo-bridged nitrogen-rich energetic heterocyclic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8): 739-758.
- [4] 翟连杰,常佩,许诚,等.3,4-二(3-氰基氧化呋喃基)氧化呋喃合成、晶体结构与性能[J].含能材料,2021,29(8):694-699.
ZHAI Lian-jie, CHANG Pei, XU Cheng, et al. Synthesis, Crystal structure and properties of 3,4-bis(3-cyanofuroxan-4-yl)furoxan [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2021, 29(8): 694-699.
- [5] WILBRAND J. Notiz über trinitrotoluol[J]. *European Journal of Organic Chemistry*, 2010, 128(2):178-179.
- [6] ZHANG X, FU M, ZOU F, 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(24): 9623-9627.
- [7] ZHANG X C, XIONG H L, YANG H W, et al. The synthesis of energetic compound on 4,4'-((2,4,6-trinitro-1,3-phenylene) bis (oxy)) bis(1,3-dinitrobenzene)(ZXC-5): Thermally stable explosive with outstanding properties [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(10): 1203-1207
- [8] ZHANG Z, MA J, ZHOU Q, 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]. *Chem Plus Chem*, 2019, 84(1): 119-122.
- [9] 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: 4311-4315.
- [10] STEEVENS J A, DUKE B M, LOTUFO G R, et al. Toxicity of the explosives 2,4,6-trinitrotoluene, hexahydro-1,3,5-trinitro-1,3,5-triazine, and octahydro-1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tet-

- razocine in sediments to chironomus tentans and hyalella azteca: Low-dose hormesis and high-dose mortality[J]. *Environmental Toxicology and Chemistry: An International Journal*, 2002, 21(7): 1475-1482.
- [11] JACKSON C L, WING J F. On tribromtrinitrobenzol[C]//Proceedings of the American Academy of Arts and Sciences. American Academy of Arts & Sciences, 1887, 23 (1) : 138-148.
- [12] CADY H H, LARSON A C. The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene [J]. *Acta Crystallographica*, 1965, 18(3): 485-496.
- [13] 刘洋,申程,陆明.TKX-55 合成工艺优化及性能[J]. 含能材料, 2019,27(3): 220-224.
LIU Yang, SHEN Cheng, LU Ming. Synthesis optimization and properties of TKX-55[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3):198-202.
- [14] CHAYKOVSKY M, ADOLPH H G. Synthesis and properties of some trisubstituted trinitrobenzenes. TATB analogs[J]. *Journal of energetic materials*, 1990, 8(5): 392-414.
- [15] KAYE S M, HERMAN H L. Encyclopedia of explosives and related items[M]. U. S. Army Armament Research and Development Command, Large Caliber Weapon Systems Laboratory, 1978, Vol. 9.
- [16] SRINIVAS D, GHULE V D, MURALIDHARAN K. Energetic salts prepared from phenolate derivatives[J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(8): 3699-3707.
- [17] 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 Xing-cheng, ZOU Fang-fang, GAO Chang, et al. Synthesis and properties of heat-resistant explosive ZXC-20 [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2020, 28(3):198-202.
- [18] ZHANG X, XIONG H, YANG H, et al. Synthesis and characterization of new calixarenes containing explosives with high temperature stabilities [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2017, 42(8): 942-946.
- [19] ZHANG X, ZOU F, YANG P, 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] YIN P, DAMON A P, SHREEVE J M. Energetic multifunctionalized nitraminopyrazoles and their ionic derivatives: Ternary hydrogen-bond induced high energy density materials [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137: 4778-4786.
- [21] GUTOWSKI Ł, CUDZIŁO S. Synthesis and properties of novel nitro-based thermally stable energetic compounds[J]. *Defence Technology*, 2021, 17(3): 775-784.
- [22] ZHANG X C, XIONG H L, YANG H W, et al. 1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-Octanitro-2,4,6,8-tetraoxa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyclooctaphane and its derivatives: thermally stable explosives with outstanding properties [J]. *New Journal of Chemistry*, 2017, 41: 5765-5769.
- [23] ZHANG X, XIONG H, YANG H, et al. Synthesis and detonation properties of 5-amino-2,4,6-trinitro-1,3-dihydroxy-benzene [J]. *Chemistry Open*, 2017, 6(3): 447.
- [24] JENKINS H D B, TUDELA D, GLASSER L. Lattice potential energy estimation for complex ionic salts from density measurements[J]. *Inorganic Chemistry*, 2002, 41(9): 2364-2367.
- [25] KLAPÖTKE T M, WITKOWSKI T G. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole)(TKX-55): Thermally stable explosive with outstanding properties [J]. *Chem Plus Chem*, 2016, 81(4): 357.
- [26] SRINIVAS D, GHULE V D, MURALIDHARAN K. Energetic salts prepared from phenolate derivatives [J]. *New Journal of Chemistry*, 2014, 38(8): 3699-3707.
- [27] UN recommendations on the Transport of Dangerous Goods, Manual of Tests and Criteria (5th rev. ed.)[S]. United Nations Publication: New York, 2009.

Synthesis of Decanitrocalix[4]arene (ZXC-51) and Its Energetic Ionic Salts

ZHANG Xing-cheng¹, ZHANG Meng-jiao², NIU Xue-jie¹, YANG Wen-jing¹, YU Li¹, HU Wen-xiang², ZHOU Qiu-ju¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University/ Green Catalysis & Synthesis Key Laboratory of Xinyang City, Xinyang 464000, China; 2. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: 1²,1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5²,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-decanitro-2,4,6,8-tetraoxa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyclooctaphane-1⁵,5⁵-diol (ZXC-51) was obtained from phloroglucinol and 1,3-difluorobenzene through nitration and cyclization. A series of calixarene energetic salts were received by the reaction between ZXC-51 and different organic base. The single crystal structures of compound ZXC-51 and its four salts were proved by X-ray single crystal diffraction analysis. And the structures of these compounds were also characterized by NMR and elemental analysis. Meanwhile their thermal properties were also analyzed by differential scanning calorimetry. The detonation and safety performance of ZXC-51 were studied. The results show that its theoretical detonation velocity and detonation pressure are 8193 m·s⁻¹ and 31.18 GPa respectively. And its impact sensitivity is 36 J and the friction sensitivity is more than 360 N.

Key words: calixarene; energetic ionic salt; synthesis; ZXC-51

CLC number: TJ55; O64

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2021281

(责编:王馨逸)