

文章编号:1006-9941(2020)03-0198-05

耐热炸药 ZXC-20 的合成与性能

张行程¹,邹芳芳²,高畅¹,杨培¹,胡文祥²,周秋菊¹

(1. 信阳师范学院化学化工学院, 河南 信阳 464000; 2. 武汉工程大学化工与制药工程学院, 湖北 武汉 430205)

摘要: 以2,3,4-三氟硝基苯为原料,采用硝化、成环及再硝化三步反应合成了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)。采用溶剂挥发法得到ZXC-20·EtOH的单晶,并利用X射线单晶衍射技术表征了该单晶结构。用全自动真密度仪和综合热分析仪测定该化合物的密度和热稳定性,并采用EXPLO5 v6.01程序预测了其爆轰性能。结果表明,ZXC-20晶体属于P1空间群,晶胞参数为 $a=10.620(6)$ Å, $b=10.641(6)$ Å, $c=16.549(12)$ Å。 $V=1524.5(16)$ Å³, $Z=2$, $F(000)=788.0$;在298 K下,ZXC-20的实测密度为1.912 g·cm⁻³,热分解温度为333.76 °C,理论爆速和理论爆压分别为8070 m·s⁻¹和29.5 GPa,均优于TATB,是一种潜在的含氟耐热炸药。

关键词: 耐热炸药;合成;杯芳烃;氟代高能炸药;爆轰性能

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI:10.11943/CJEM2019195

1 引言

耐热炸药是一类热稳定性较好的含能化合物,通常具有较高的热分解温度(超过250 °C)。自1863年2,4,6-三硝基甲苯(TNT)被发现以来,以苯环为母体的耐热炸药一直吸引着研究者的浓厚兴趣^[1-2]。它们通常具有较好的热稳定性和良好的爆轰性能,尽管对环境具有一定的危害,但仍然被广泛地应用^[3-7]。1,3,5-三硝基-2,4,6-三胺基苯(TATB)^[3-4]、二苦氨基-二硝基吡啶(PYX)^[8-9]、六硝基芪(HNS)^[10-13]和2,6-二氨基-3,5-二硝基吡嗪-1-氧化物(ANPZO,LLM-105)^[14]等化合物都是以苯环为母体、性能优异的耐热炸药。然而这些炸药分子都存在着合成路线较长,合成成本较高,产物成分复杂,难以纯化,总收率较低等缺陷^[15]。

查阅文献[16]发现,过去有关耐热炸药的研究主

要集中于CHON类含能化合物,而这类化合物能量、密度和感度之间存在难以调和的矛盾,能量和密度也已达到极限。近年来研究发现,F原子比CHON等原子具有更高的电负性和更小的原子半径,因此,在传统CHON含能化合物中引入氟原子将有助于提高含能化合物晶体的密度和增加氧平衡,是改善单质含能化合物能量和密度的重要举措,此外,杯芳烃类化合物通常具有较高的热分解温度(高于300 °C)和熔点^[17-20]。

基于上述思路,设计了以苯环为母体、氟代的杯[4]芳烃类含能化合物——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),并采用EXPLO5预估了该化合物的爆轰性能。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂:间苯二酚,北京偶合科技有限公司;2,3,4-三氟硝基苯,北京偶合科技有限公司;硝酸钾,国药集团化学试剂有限公司;98%的硫酸,国药集团化学试剂有限公司;无水乙腈,国药集团化学试剂有限公司;以上试剂均为分析纯

仪器:ZGY-1型撞击感度仪(济南庆科试验仪器

收稿日期:2019-07-04;修回日期:2019-07-25

网络出版日期:2019-11-04

基金项目:河南省科技攻关项目(182102310277,18A150049),河南省重点科技项目(182400410166),信阳师范学院“南湖学者青年计划项目”(18078)

作者简介:张行程(1979-),男,博士,硕士生导师,主要从事含能材料和抗肿瘤药物的合成研究。e-mail:zxc791114736@163.com

引用本文: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.

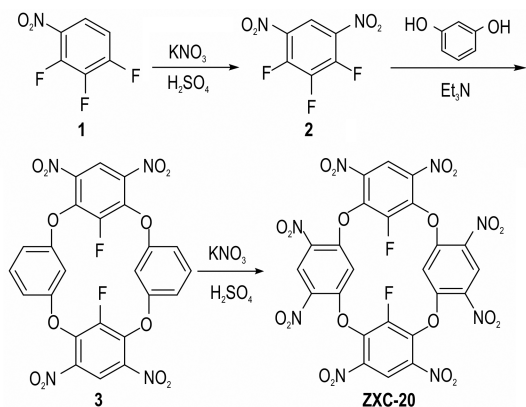
ZHANG Xing-cheng, ZOU Fang-fang, GAO Chang, et al. Synthesis and Properties of Heat-resistant Explosive ZXC-20[J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2020, 28(3):198-202.

有限公司),JNM-ECZ600R/S3-核磁共振波谱仪(600 M,日本电子株式会社)、JC404-JGY-60 II-静电火花感度测试仪(北京百万电子科技中心)、X-单晶衍射仪(Bruker D8 Venture)BAM感度仪(德国 BAM 摩擦感度仪)、AccuPyc II 1340系列全自动气体置换法真密度仪(美国麦克)、TA Q600 TA Q2000热重分析仪(德国)等分析和测试仪器。

2.2 实验过程

2.2.1 合成路线

ZXC-20的合成路线见 Scheme 1。



Scheme 1 The synthesis route of ZXC-20

2.2.2 实验部分

2.2.2.1 2,3,4-三氟-1,5-二硝基苯的合成

在冰水浴磁力搅拌下,向 500 mL 的三口烧瓶中依次加入浓硫酸(98%, 350 mL)和硝酸钾(70.7 g, 0.7 mol)。待硝酸钾完全溶解后,慢慢滴加 2,3,4-三氟硝基苯(1)(70.8 g, 0.4 mol)。待 2,3,4-三氟硝基苯滴加完后,将体系缓慢升温至 80 °C 后,继续搅拌 24 h,反应完全(TLC 检测)。

待体系反应完全,将反应混合物慢慢倾入剧烈搅拌的冰水中直至冰水完全融化恢复至室温为止,然后将沉淀过滤,固体部分用蒸馏水反复洗涤至中性。收集固体部分干燥,得目标化合物 2,3,4-三氟-1,5-二硝基苯(2)。

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3-d_1) δ : 8.79 (m, 1H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3-d_1) δ : 150.68–148.91 (d), 143.10–141.33 (d), 133.24, 118.07; $^{19}\text{F NMR}$ (564 MHz, CDCl_3-d_1) δ : -124.20, -146.21。ESI-HRMS: $\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$, $[\text{M}^+]$ 实测值: 222.9961, 理论值: 223.0867; 元素分析 (%) ($\text{C}_6\text{H}_2\text{F}_3\text{N}_2\text{O}_4$), 实测值: C 32.47; H 0.46; F 25.67; N 12.79; 理论值: C 32.45, H 0.45, F 25.66, N 12.61, O 28.82。

2.2.2.2 1²,5²-二氟-1⁴,1⁶,5⁴,5⁶-四硝基-2,4,6,8-四氧桥连-1,3,5,7(1,3)-杯[4]芳烃(3)的合成

在室温磁力搅拌下,向 500 mL 的三口反应瓶中依次加入间苯二酚(11.0 g, 0.1 mol, 1.0 eq), 三乙胺(60.6 g, 0.6 mol, 6.0 eq)和 2,3,4-三氟-1,5-二硝基苯(2)(22.2 g, 0.1 mol, 1.0 eq), 所有原料加完后,将反应体系加热回流 8 h 后(TLC 检测),反应完全。

待体系反应完全后,旋去大部分溶剂后,加入无水甲醇至沉淀完全,过滤得目标化合物 3(米黄色粉末 22.48 g, 收率 76.99%)。

$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3-d_1) δ : 8.90 (s, 1H), 7.47–7.50 (d, 2H), 7.10–7.12 (dd, 4H), 6.87 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3-d_1) δ : 157.82, 149.27–147.43 (d, C—F), 141.42, 139.60, 132.13, 119.14, 113.85, 101.12; ESI-HRMS, $\text{C}_{24}\text{H}_{11}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$ $[\text{M}^+]$, 实测值: 585.1187, 理论值: 585.0336; 元素分析 (%) $\text{C}_{24}\text{H}_{10}\text{F}_2\text{N}_4\text{O}_{12}$, 实测值: C 49.10, H 1.92, F 6.49, N 9.61, 理论值: C 49.33, H 1.72, F 6.50, N 9.59, O 32.85。

2.2.2.3 ZXC-20 的合成

在冰水浴磁力搅拌下,将浓硫酸(98%, 150 mL)加入到 250 mL 的三口烧瓶中,冷却后,慢慢加入粉末状硝酸钾(20.2 g, 0.2 mol, 6.0 eq),待硝酸钾完全溶解后再慢慢加入化合物 3(19.4g, 33 mmol, 1.0 eq),随后将体系缓慢升至室温反应 3 h,再将体系升温至 65 °C 后,反应 13 h(TLC 检测)。

待体系反应完全后,将冷却后的反应混合物慢慢倾入剧烈搅拌的冰水中,有大量固体析出,过滤,固体部分用蒸馏水洗至中性后,收集固体,干燥得终产物黄色粉末状固体 ZXC-20 21.31 g, 收率为 83.96%。

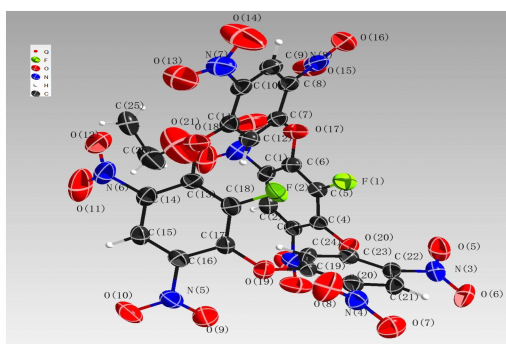
$^1\text{H NMR}$ (600 MHz, CDCl_3-d_1) δ : 9.05 (s, 2H), 8.89 (s, 2H), 7.45 (s, 2H); $^{13}\text{C NMR}$ (125 MHz, CDCl_3-d_1) δ : 152.35, 147.91, 146.14, 139.22, 135.38, 125.98, 121.42, 104.92; ESI-HRMS, $\text{C}_{24}\text{H}_2\text{F}_2\text{N}_8\text{O}_{20}$, $[\text{M}^+]$, 实测值: 764.3896; 理论值: 764.9739; 元素分析 (%) $\text{C}_{24}\text{H}_2\text{F}_2\text{N}_8\text{O}_{20}$, 实测值: C 37.52, H 0.89, F 4.78, N 14.85; 理论值: C 37.71, H 0.79, F 4.97, N 14.66, O 41.86。

3 结果与讨论

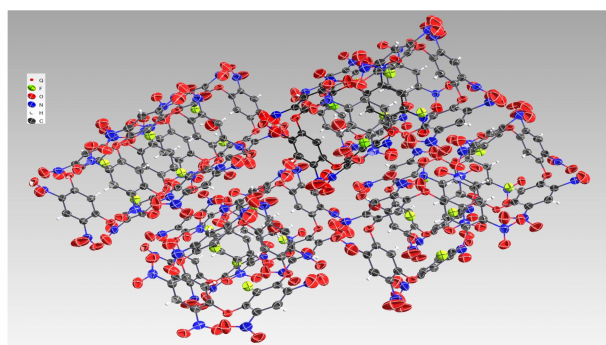
3.1 化合物 ZXC-20 的晶体解析

将 ZXC-20 粉末溶于无水乙醇和乙酸乙酯的混合

液中(体积比 1:1), 过滤, 液体部分在室温下缓慢挥发, 7 天后得到淡黄色 ZXC-20·EtOH 晶体。选取尺寸为 0.30 mm×0.15 mm×0.15 mm 的单晶置于 Bruker SMART APEX II CCD 的 X-射线单晶衍射仪上用石墨单色器单色化的 MoK α 射线($\lambda=0.071073$ nm)光源, 测试温度 296 K, 晶体结构通过直接法由 SHELXS-97 解析得到^[21], 并由全矩阵最小二乘法精修用 SHELXL-97 程序完成^[22]。由图 1a 可见, 一个晶胞由一分子 ZXC-20 和一分子 EtOH 组成, 即晶体结构为 ZXC-20·EtOH, 所测得 ZXC-20·EtOH 的单晶密度为 1.70 g·cm⁻³ (其中 ZXC-20 在 105 °C 下烘焙半小时冷却至 25 °C 后, 用真密度仪测得 ZXC-20 的实际密度为 1.912 g·cm⁻³), 其中, 苯环顶端相对应的两碳原子间距离 C(24)—C(12)=4.647 Å; C(5)—C(18)=4.553 Å (C(5) 和 C(18) 是分别与两个氟原子相连的碳原子); C(2)—C(15)=6.601 Å (C(2) 和 C(15) 是氟原子所在苯环的对位碳原子); C(9)—C(21)=8.590 Å 的不同可见两组苯环所成平面的张开角度是不同的, 分别为 89.943° [\angle C(7)—C(8)—C(9)—C(10)—C(11)—C(12): C(19)—C(20)—C(21)—C(22)—C(23)—C(24)]



a. crystal structure



b. crystal stacking diagram

图 1 化合物 ZXC-20·EtOH 的晶体结构和晶体堆积图

Fig. 1 Crystal structure and crystal stacking diagram of ZXC-20·EtOH

和 43.510° [\angle C(1)—C(2)—C(3)—C(4)—C(5)—C(6): C(13)—C(14)—C(15)—C(16)—C(17)—C(18)], 可见, 没有连接氟原子的两个平面是近似垂直的 (89.943°), 有氟原子的两个平面的夹角为 43.510°; 由图 1b 可见, ZXC-20 的晶体间呈层状堆积(晶体的具体参数见表 1)。

表 1 ZXC-20·EtOH 的晶体学数据

Table 1 Crystallographic data for ZXC-20·EtOH

crystal	ZXC-20·EtOH
empirical formula	C ₂₄ H ₆ F ₂ N ₈ O ₂₀ ·EtOH
T / K	296
V / Å ³	1524.5(16)
space group	P 1
a / Å	10.620(6)
b / Å	10.641(6)
c / Å	16.549(12)
α / (°)	75.188(12)
β / (°)	71.28
γ / (°)	60.06
crystal system	triclinic
M _r	782.38
μ / mm ⁻¹	0.160
index ranges	-13 ≤ h ≤ 13, -13 ≤ k ≤ 13, -20 ≤ l ≤ 19
D _c / g·cm ⁻³	1.704
Z	25
M _u / mm ⁻¹	0.160
F(000)	788.0
R ₁ , wR ₂ [I > 2σ(I)]	R ₁ =0.0778, wR ₂ =0.2038
R ₁ , wR ₂ (all data)	R ₁ =0.1378, wR ₂ =0.2472

3.2 化合物 ZXC-20 的理化性质

ZXC-20·EtOH 的 TG-DSC 曲线如图 2 所示。由图 2 可知, ZXC-20 在 N₂ 氛围中, 5 °C·min⁻¹ 的升温速率下, 在 325.85 °C 开始分解, 且质量损失 5.79%, 表明

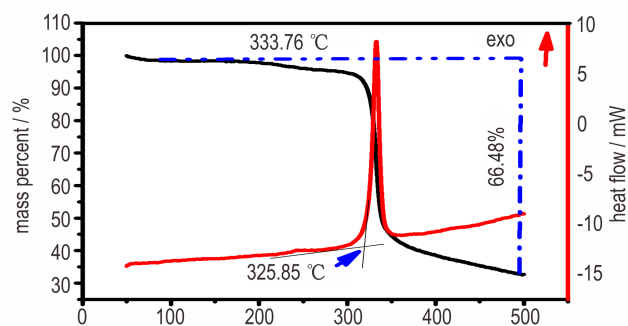


图 2 ZXC-20 的 TG-DSC 曲线

Fig. 2 TG-DSC curves of ZXC-20

该化合物中含有的乙醇受热挥发。在 333.76 °C 时出现明显的放热峰,且峰形窄而尖,表明该化合物在 333.76 °C 下发生了剧烈的放热分解反应,这表明 ZXC-20 具有十分优异的热稳定性,高于耐热炸药 HNS 的热分解温度($T_d=318$ °C)^[2](表 2)。与 TATB 等其它耐热炸药不同,ZXC-20 在完全分解前没有熔化现象发生(图 2),因而在完全分解时并不需要因为熔化而额外地消耗生成焓,这对武器系统和火箭推进系统是非常有利的。

表 2 ZXC-20 与 TATB^[2]、PYX^[2]、HNS^[2]、RDX^[23] 的物理化学性能比较

Table 2 Physicochemical properties of ZXC-20, TATB, PYX, HNS and RDX

compound	$T_d^{1)}$ /°C	$\rho^{2)}$ /g·cm ⁻³	$\Delta_f H^{3)}$ /kJ·mol ⁻¹	$p^4)$ /GPa	$D^5)$ /m·s ⁻¹	IS ⁶⁾ /J	FS ⁷⁾ /N
ZXC-20	333.8	1.91 ⁸⁾	1000.6	29.5	8070	61	360
TATB	375.0	1.93	21.7	27.9	7880	175	360
PYX	373.0	1.75	43.7	252	7500	10	360
HNS	318.0	1.74	78.2	20.00	7000	5	240
RDX	230.0	1.82	92.6	35.2	8997	7.4	120

Note: 1) Thermal decomposition temperature. 2) Single crystal density (298 K). 3) Enthalpy of formation. 4) Detonation pressure. 5) Detonation velocity. 6) Impact Sensitivity. 7) Friction sensitivity. 8) Measurement density.

3.3 ZXC-20 的能量与感度性质

运用 Gaussian 09 程序^[24]在 B3LYP/6-31+G**//MP2/6-311++G**水平计算得到 ZXC-20 的热力学函数,并基于等键反应计算得到生成热数据。采用 EXPLO5 v6.01 程序^[25]对 ZXC-20 的爆轰性能进行预估,结果见表 2。采用 BAM 标准方法^[26]对 ZXC-20 的撞击感度和摩擦感度进行测定,结果见表 2。为便于比较,将 TATB、PYX、HNS 和 RDX 的文献^[2]测试结果也列于表 2。由表 2 可见,ZXC-20 的爆轰性能($p=30.7$ GPa, $D=8070$ m·s⁻¹),比 RDX 低一些,但高于 TATB、PYX 和 HNS。此外,ZXC-20 的生成焓($\Delta_f H=1000.6$ kJ·mol⁻¹)是 TATB($\Delta_f H=21.7$ kJ·mol⁻¹)的 46.1 倍,正的生成焓意味着在完全分解时会放出更多的热,这对火箭推进系统非常有利。ZXC-20(撞击感度 IS=61 J,摩擦感度 FS=360 N),较 RDX、PYX 和 HNS 钝感,但比 TATB(IS=175 J,FS=360 N)敏感一些,这对民用射孔弹是有利的。

4 结论

(1)以 2,3,4-三氟硝基苯为原料经硝化、成环、再硝化三步反应得到目标化合物 ZXC-20。

(2)用溶剂挥发法得到 ZXC-20 的单晶。采用 X-射线单晶衍射仪检测分析其单晶结构,结果表明,ZXC-20 晶体属于 P1 空间群,体积 $V=1524.5(16)$ Å³,属三斜晶体;用全自动真密度仪测定 ZXC-20 的密度 $D_c=1.912$ g·cm⁻³(298 K)。

(3)化合物 ZXC-20 在 325.85 °C 时开始分解,无熔点,有一个尖而窄的峰,表明 ZXC-20 在此阶段剧烈分解;ZXC-20 的计算爆速为 8070 m·s⁻¹,计算爆压为 29.5 GPa,高于 TATB,其撞击感度和摩擦感度分别为 61 J 和 360 N,是一种比 TATB 敏感而易于引爆的含氟耐热炸药。

致谢:化合物 ZXC-20 的相关性能参数来自南京理工大学化学化工学院居学海教授的辛勤劳动,信阳师范学院化学化工学院的邹国栋老师和测试中心郑凌云老师也为本文的单晶解析和化合物性能测试做了大量的工作,在此对三位老师的辛勤劳动进行衷心感谢!

参考文献:

- [1] 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-tetrazocine 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.
- [2] Klapoetke T M, Preimesser 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(20): 4311-4315.
- [3] Ott D G, Benziger T M. Preparation of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene from 3,5-dichloroanisole[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1987, 5(3-4): 343-354.
- [4] Chaykovsky M, Adolph H G. Synthesis and properties of some trisubstituted trinitrobenzenes. TATB analogs[J]. *Journal of Energetic Materials*, 1990, 8(5): 392-414.
- [5] Klapoetke 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]. *ChemPlusChem*, 2016, 81(4): 357-360.
- [6] 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.
- [7] Talawar M B, Agarwal A P, Anniyappan M, et al. Method for preparation of fine TATB (2-5 μm) and its evaluation in plastic bonded explosive(PBX) formulations[J]. *Journal of Hazard-*

- ous Materials, 2006, 137(3): 1848–1852.
- [8] Agrawal J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316–328.
- [9] Jadhav H S, Talawar M B, Sivabalan R, et al. Studies on 3, 5-dinitro-2, 6-bis(picrylamino) pyridine (PYX) based thermally stable explosives: Synthesis, thermolysis and performance evaluation [J]. *Indian Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2006, 15(4): 383–386.
- [10] Shipp K G. Reactions of α -Substituted polynitrotoluenes. I. Synthesis of 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene [J]. *The Journal of Organic Chemistry*, 1964, 29(9): 2620–2623.
- [11] Gerard F, Hardy A. Crystal structure of HNS, 2, 2', 4, 4', 6, 6'-hexanitrostilbene [J]. *Acta Crystallogr. Sect. A Found. Adv.*, 1987, 43: a1.
- [12] Gerard F, Hardy A. Structure de l'hexanitro-2, 2', 4, 4', 6, 6' stilbène, HNS, et comparaison avec le trinitro-2, 4, 6 toluène, TNT [J]. *Acta Crystallographica Section C: Crystal Structure Communications*, 1988, 44(7): 1283–1287.
- [13] Lee J S, Hsu C K, Chang C L. A study on the thermal decomposition behaviors of PETN, RDX, HNS and HMX [J]. *Thermo-chimica Acta*, 2002, 392: 173–176.
- [14] Pagoria P F, Zhang M X. Synthesis of pyrazines including 2, 6-diaminopyrazine-1-oxide (DAPO) and 2, 6-diamino-3, 5-dinitropyrazine-1-oxide(LLM-105)[P]. WO2010123806, 2010.
- [15] 吴瑞荣, 霍冀川, 舒远杰, 等. 含能材料 LLM-105 及其类似物生成热和稳定性研究 [J]. *材料导报*, 2006, 20(11): 58–61.
- [16] Agrawal J P. Some new high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316–328.
- [17] 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): 357–360.
- [18] 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: 9623–9627.
- [19] 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.
- [20] 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.
- [21] Sheldrick G M. SHELXS-97, Program for solution of crystal structures [CP]. University of Gottingen, Germany, 1997.
- [22] Hernando E, Castillo R R, Rodríguez N, et al. Copper-catalyzed mild nitration of protected anilines [J]. *Chemistry-A European Journal*, 2014, 20(43): 13854–13859.
- [23] Tang Y, Zhang J, Mitchell L A, et al. Taming of 3, 4-Di(nitramino) furazan [J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2015, 137(51): 15984–15987.
- [24] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. Gaussian 09 Revision D. 01, 2009 [CP]. Gaussian Inc. Wallingford CT, 2009.
- [25] Sućeska M. Evaluation of detonation energy from EXPLO5 computer code results [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999, 24(5): 280–285.
- [26] Tests were conducted according to the UN recommendations on the transport of dangerous goods [M]. Manual of tests and criteria, 5th ed., United Nations Publication, New York, 2009.

Synthesis and Properties of Heat-resistant Explosive ZXC-20

ZHANG Xing-cheng¹, ZOU Fang-fang², GAO Chang¹, YANG Pei¹, HU Wen-xiang², ZHOU Qiu-ju¹

(1. College of Chemistry and Chemical Engineering, Xinyang Normal University, Xinyang 464000, China; 2. School of Chemical Engineering & Pharmacy, Wuhan Institute of Technology, Wuhan 430205, China)

Abstract: 1², 5²-difluoro-1⁴, 1⁶, 3⁴, 3⁶, 5⁴, 5⁶, 7⁴, 7⁶-octanitro-2, 4, 6, 8-tetraoxa-1, 3, 5, 7(1, 3)-tetrabenzencyclooctaphane (ZXC-20) was synthesized from 2, 3, 4-trifluoro-nitrobenzene by nitration, cyclization and nitration. The single crystal of ZXC-20·EtOH was obtained by solvent evaporation method, and its single crystal structure was characterized by X-ray single crystal diffraction. The density of the compound was determined by automatic densitometer. The thermal decomposition temperature of ZXC-20 were recorded on a differential scanning calorimeter (DSC). The detonation parameters such as detonation velocity and detonation pressure of ZXC-20 were calculated by EXPLO5 v6.01. The results show that the crystal belongs to P-1 space group. Its cell parameters are $a=10.620(6)$ Å, $b=10.641(6)$ Å, $c=16.549(12)$ Å, $V=1524.5(16)$ Å³, $Z=2$, $F(000)=788.0$. The actual density of ZXC-20 is 1.912 g·cm⁻³ at 298 K. The thermal decomposition temperature is 333.76 °C. The crystal belongs to P-1 space group. The theoretical detonation velocity and theoretical detonation pressure of ZXC-20 are 8070 m·s⁻¹ and 29.5 GPa, respectively, which are better than TATB. ZXC-20 is a potential fluorine-containing heat-resistant explosive.

Key words: heat-resistant explosive; synthesis; calixarene; fluorinated high-energy explosive; detonation performance

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.11943/CJEM2019195

(责编: 王艳秀)