

文章编号: 1006-9941(2010)06-0618-05

含吡啶环硝胺炸药设计与合成途径探索

陆明¹, 聂福德²

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为降低炸药的感度, 同时保持炸药的高能特性, 需要合成高能低感单质炸药。本研究把含吡啶环炸药的钝感性与硝胺炸药的高能性相结合, 将吡啶环引入炸药分子内的同时, 尽可能在炸药分子中引入含有 N—N 键的硝酰胺基团, 提出高能低感含吡啶环硝胺炸药; 在研究分子和晶体结构与爆炸性能和安全性能之间的规律性联系基础上, 设计了多个含吡啶环硝胺炸药目标物结构; 进行了合成路线的设计, 通过缩合反应、N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应等合成手段, 获得含吡啶环硝胺炸药化合物的合成途径。

关键词: 应用化学; 钝感炸药; 吡啶; 硝胺; 设计; 合成

中图分类号: TJ55; O69

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.002

1 引言

1.1 炸药感度与能量的关系

炸药是绝大多数战术武器的毁伤能源, 几乎用于所有的战略和战术武器系统, 并在所有的军兵种装备中使用, 对国防科技武器装备发展有着重要影响, 因而受到各国的高度重视。提高炸药爆炸的破坏威力是武器对炸药始终不变的需求, 也是炸药研究者始终追求的目标, 不断提高单质炸药的能量是提高炸药能量威力的主要途径^[1-2]。

高能单质炸药, 从 TNT(2,4,6-三硝基甲苯)的合成成功, 到合成出在二战中受到青睐的 RDX(1,3,5-三硝基-1,3,5-三氮杂环己烷), 这期间共用了 36 年。从 RDX 到二战后得到应用的 HMX(1,3,5,7-四硝基-1,3,5,7-四氮杂环辛烷), 用了 42 年。从 HMX 再到 CL-20(六硝基六氮杂异伍兹烷), 用了 40 多年的时间。随着合成的单质炸药能量的明显增高, 炸药的感度也相应提高, 完全不利于炸药在武器中的应用。以 CHNO 炸药为例, 其爆炸能量输出从 TNT 的 $4183 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ 提高到 CL-20 的 $8010 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, 仅提高了 91%, 而撞击感度却从 TNT 的 4% ~ 8% 增加到 CL-20 的 100%。数据

说明 CHNO 炸药的能量已接近发展的极限, 安全性随着能量的增加而急剧下降。

20 世纪 80 ~ 90 年代, 世界各国非常重视高能单质炸药的研究, CL-20 的成功研制, 标志着含能材料的发展已进入第四个历史阶段。第四个阶段合成成功的高能量密度炸药还有: 八硝基立方烷(ONC)、1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、二硝基酰胺 $\text{NH}_4\text{N}(\text{NO}_2)_2$ (AND) 和 3,4-二硝基咪唑基氧化咪唑(DNTF)等^[3-4]。CL-20 的能量密度只比 HMX 提高了约 6% ~ 10%, 但安全性能下降了许多。

1.2 不敏感炸药的研究现状

美国曾发生过多起因炸药意外爆炸而引起的核武器事故, 造成很大的损失, 所以他们在核武器小型化研究过程中, 把提高武器的安全性放在首位。为了提高炸药的安全性, 美国研制成功了以 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)为主要成份的钝感炸药(IHE)。但 TATB 的能量太低, 只相当 HMX 的 65%, 显著影响了武器小型化。为解决此问题, 美国从 1979 年就规划合成高能钝感炸药, 要求其能量相当于 HMX, 而感度相当于 TATB。俄、法等国也都把这一目标作为自己的主攻方向。前苏联在此领域曾处于领先地位, 如在 20 世纪 60 年代对其世纪初已发现的 3-硝基-1,2,4-三吡咯-5-酮(NTO)又进行了研究, 在 70 年代合成了 3-硝基-5-氨基-1,2,4 三唑(Anta), 80 年代又合成了 3,6-二硝基吡唑并[4,3-c]吡唑(DNPP)^[5-6]。而法国和美国在 80 年代才对 NTO 产生了兴趣。

收稿日期: 2010-08-24; 修回日期: 2010-10-29

基金项目: 国家自然科学基金委员会和中国工程物理研究院联合基金资助(No. 11076017)

作者简介: 陆明(1963 -), 男, 博士, 教授, 博士生导师。研究方向为含能材料制备与精细有机合成。e-mail: Luming@mail.njust.edu.cn

1998年,美国合成出了1,1-二氨基-2,2-二硝基乙烯,简称DADNE,俗称FOX-7。FOX-7晶体密度 $1.885\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,生成热 $-133.8\text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$,计算爆速 $8870\text{ m}\cdot\text{s}^{-1}$ 。FOX-7的感度低于RDX,而性能与RDX相当,预测其能量为HMX的85%~90%,它与聚合物相容性好,具有较高的稳定性,可作为理想的不敏感炸药候选物。但所有这些不敏感炸药的感度都未达到IHE的标准,它们的爆轰能量也不到HMX的90%;而且还各自有一些缺点,如NTO有酸性($\text{p}K_{\text{a}}=3.67$),腐蚀金属。DADNE的分解温度较低(为 $241\text{ }^{\circ}\text{C}$),而HMX的分解峰值温度为 $285\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

美国对一些已知炸药的性能重新进行评价,利用已知的钝感分子(如NQ, Anta等)为中间体来设计新的IHE,如LANL合成出了LLM-105(2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物)。LLM-105堪称是含能材料研究领域的一个突破,它具有密度高($1.913\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)、物理性能优异、安全性能好的特点,能量比TATB高20%~25%,是HMX的85%^[7]。LLM-105耐热性能优于大多数高能炸药,DSC放热峰值($354\text{ }^{\circ}\text{C}$)与TATB几乎一致。对撞击、火花、摩擦和冲击波钝感。目前,LLM-105合成与配方研究正成为含能材料研究领域的热点之一,在要求具有高抗过载能力的钻地武器的传爆药和主装药应用前景广阔。

富氮杂环化合物被认为是理想的高能钝感炸药,因为这些化合物大多具有高的晶体密度、低易损性和正的生成焓^[8]。Los Alamos国家实验室的Hiskey研究小组对高氮化合物的合成以及应用进行了大量的研究,目前合成的高氮含能化合物主要是氮杂环有机化合物,以含氮量较高的六元四嗪环和五元四唑环为母体,通过连接单元并引入取代基而形成^[9-15]。

国内外曾开发了一些性能和TATB相当的高能钝感炸药作为TATB的替代品,如:六硝基芪(HNS),2,6-二苦胺基-3,5-二硝基吡啶(PYX),3-苦胺基-1,2,4-三唑(PATO)等典型的钝感炸药^[16]。虽然成本较TATB显著降低,但性能都不如TATB,不能作为TATB的替代产品。

为了寻找能量大于TATB的新型低感(或钝感)炸药,近年来多硝基吡啶化合物受到广泛关注。Ritter和Licht通过硝化2,6-二氨基吡啶得到2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶,进而氧化得到2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPYO),Hollins等在Ritter和Licht工作基础上合成出了钝感高能炸药2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(密度 $1.876\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),Ritter

和Licht合成了2,4,6-三硝基吡啶和2,4,6-三硝基吡啶-1-氧化物^[17-20]。目前,人们正通过多种途径合成3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啶。中物院化工材料研究所采用密度泛函理论B3LYP方法对系列吡啶硝基取代物的几何构型和电子结构进行了计算^[21-22]。在振动频率分析基础上,采用统计热力学原理计算了它们的标准热力学性质。探讨了多硝基吡啶结构与某些性能间的关系,对在多硝基吡啶中寻找高密度低感(或钝感)高能炸药具有重要意义。理论计算得到的最小C—NO₂键级表明,3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啶及其氮氧化物为低感或钝感炸药。3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啶及其氮氧化物的爆速分别为 $8.2, 8.6\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$,能量分别比TATB约高15%和25%。3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啶的理论预测密度高达 $2.2\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$,是很有潜在使用价值的目标炸药。上述几种不敏感炸药与HMX的性能对比情况见表1。

由表1可知,几种不敏感炸药的感度仅为HMX的65%~85%,能量较高的FOX-7、NTO和LLM-105的 H_{50} 低,炸药的机械感度高;能量较低的ANPYO和TATB的 H_{50} 较高,炸药的机械感度低。

表1 几种不敏感炸药与HMX的性能对比

Table 1 Properties of some kinds of insensitive explosive compared with that of HMX

explosive	oxygen balance/%	desity / $\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$	H_{50} /cm	DSC / $^{\circ}\text{C}$	explosive energy (compared with HMX)
FOX-7	-21.61	1.885	126	241	85%~90%
NTO	-24.6	1.930	93	270	85%
LLM-105	-37.04	1.910	117	330	85%
ANPYO	-52.34	1.878	250	365	65%~70%
TATB	-55.7	1.940	320	397	65%
HMX	-21.6	1.905	32	285	100%

2 高能低感含吡啶环硝胺炸药的提出

2.1 高势能化学键的概念

单质炸药分子中的一个碳(氮)原子与另一个碳(氮)原子可以一个单键,或是个双键或是个叁键相连,形成的一些碳碳、氮氮或氮碳键的键能数据见表2。

由表2可知,C原子和C原子倾向于用尽可能多的单键来相连,而N原子和N原子倾向于形成叁键,即形成N₂;至于O原子和O原子,它们也是倾向于形成O₂而不是以过氧键的形式存在。于是像C=C、C≡C、N—N、N=N这样的键,可以认为是一种“高势能化学键”,因为它能通过分子内或分子间的转化,

通过生成更多“低势能键”来释放大能量。最典型的是在高压下氮气聚合而得到的高聚氮,它所有的氮原子以单键相连,很容易变成 N_2 ,并同时释放出大量气体和能量。

表 2 炸药分子中一些键的键能数据

Table 2 Data of bond energy in explosive molecule $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$

bond	bond energy	bond	bond energy	bond	bond energy
N—N	167	N=N	418	N≡N	941.7
C—C	345	C=C	602	C≡C	835.1
O—O	142	O=O	493.6	C—N	253.7

把能量储存在“高势能化学键”中,将成为未来大多数高能化合物设计的主要思路,比如上述的 RDX、HMX 中的硝酰胺基团(N—NO₂),就是一种在高能化合物中十分常见的结构,它里面的氮氮单键就是一个典型的“高势能化学键”,它的存在使得分子在爆炸中可以产生更多的能量,CL-20、HMX 和 RDX 分子结构中分别含有 6、4 和 3 个(N—NO₂)。RDX 和 TNT 分子结构中分别含有 3 个(N—NO₂)和(C—NO₂),但 N—N 和 C—N 的键能分别为 167, 253.7 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,这也是 RDX 的能量大于 TNT 的内在原因。因此提高单质炸药的能量,必须在炸药分子中引入较多的 N—N 键结构。

2.2 含吡啶环硝胺炸药的提出

设计高能量单质炸药化合物,应当设法提高炸药的晶体密度,因为爆压与密度的平方成正比,而与爆热的一次方成正比。环状化合物的密度较高,氮杂环和稠环更高。如苯的比重只有 $0.879 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,吡啶的比重为 $0.982 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,而吡嗪的密度 $1.031 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,芳环上增加氮原子能有效提高其密度。

吡啶类含能化合物具有钝感特征,而硝胺类炸药具有高能特性,将吡啶与硝胺的分子相结合,设计合成含有吡啶环的硝胺炸药,可为高能低感单质炸药的获得提供新的技术途径。含有吡啶环的硝胺炸药的设计过程中,在吡啶环引入提高密度的同时,尽可能在炸药分子中引入含有 N—N 键的硝酰胺基团,还要充分考虑炸药分子的对称性,采用高能结构单元 $N^+ \rightarrow O^-$ 代替 C—NO₂,这不仅可以提高炸药的稳定性,而且可以改善炸药的氧平衡,有利于设计的炸药向高能低感方向发展。

采用计算模拟涉及到多种理论计算方法研究含吡啶环硝胺类化合物的结构和各种性能,把炸药的密度、感度、能量、氧平衡、稳定性等性能综合起来一并考虑,

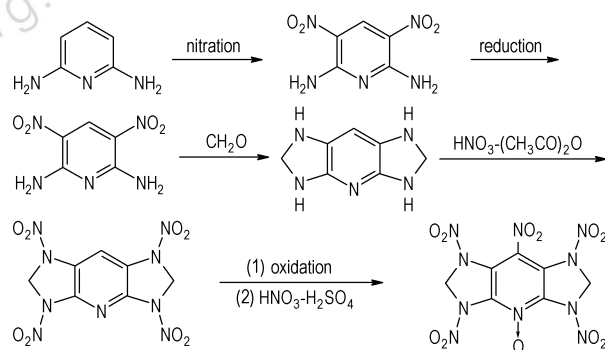
得到含吡啶环硝胺类化合物的结构-性能与安全性(感度)之间的规律性。含有吡啶环硝胺炸药的设计,既要考虑到该化合物的合成可行性,又要考虑到该化合物的高能低感性。通过多氨基吡啶衍生物与醛的缩合反应,将吡啶环引入炸药母体化合物分子,硝化(解)后在炸药分子中形成含有 N—N 键的硝酰胺基团。

3 含吡啶环硝胺炸药的合成途径设计

由含吡啶环多氮杂环母体化合物,通过 N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应等单元反应,可获得含吡啶环硝胺炸药目标物。通过缩合反应合成含吡啶环多氮杂环母体化合物,需要重点解决缩合反应的 PH 值、催化剂、反应介质的选择和反应条件等难题。甲醛与多氨基吡啶衍生物缩合形成含吡啶环多氮杂环是合成多氮杂环母体化合物的关键。有效硝化(解)体系和反应条件的确定也非常关键,不同的结构环境,进行 N-硝化反应和 C-硝化反应的活化硝化(解)剂和反应条件不同。合理选择 N-硝化的硝化(解)体系和反应条件,可使氮杂环不被破坏,保持母环结构稳定,确保 N-硝化反应的进行;适当提高硝化强度,可使吡啶环上的 C-硝化反应顺利进行。

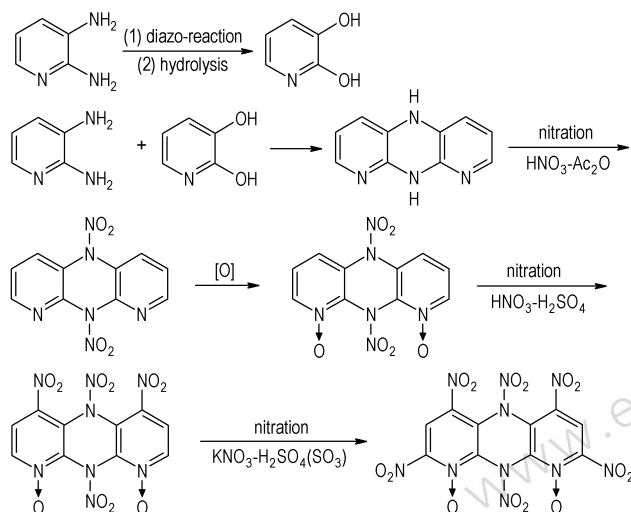
初步研究设计的三种含吡啶环硝胺炸药的合成反应路线。

以二(1,3-二硝基-二氢-1H-咪唑)并[4,5-b:4',5'-e]-4-硝基吡啶-1-氧化物为典型化合物进行合成实验研究。拟先合成四氨基吡啶,然后进行缩合反应、N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应等以获得含吡啶环硝胺目标化合物,合成反应途径见 Scheme 1。



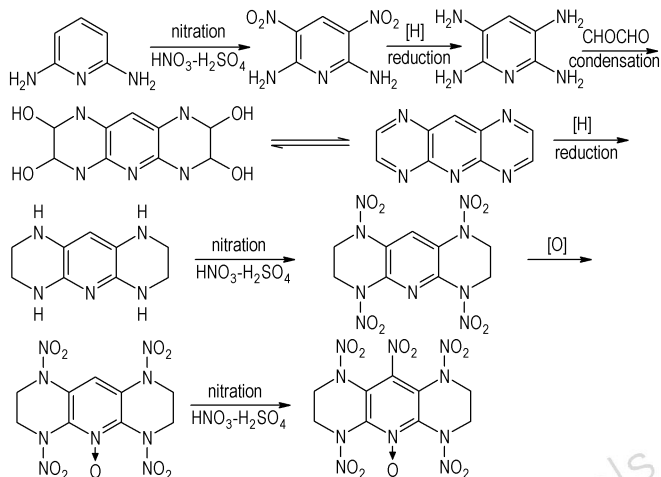
Scheme 1

再以二(2,4-二硝基吡啶-1-氧化物)并[2,3-a:2',3'-d]-3,6-二硝基-3,6-二氮杂环己二烯-1,4 的合成例,可通过缩合反应、N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应进行合成实验,其合成反应路线见 Scheme 2。



Scheme 2

二(3,6-二硝基-3,6-二氮杂环己烯)并[1,2-b:1',2'-e]-4-硝基吡啶-1-氧化物的合成,主要通过缩合反应、还原反应、N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应来完成,其合成反应步骤设计见 Scheme 3。



Scheme 3

4 结 语

(1)把吡啶环炸药的钝感性与硝胺炸药的高能性相结合,设计合成含吡啶环硝胺炸药。多硝基吡啶化合物中,因为芳环中上N原子的存在和分子对称性,多硝基吡啶炸药具有低机械感度和热稳定性;而硝胺炸药中,高能N—N键的存在,使硝胺炸药具有高能特性。设计一类分子中既有吡啶环,又有硝胺N—N键的含吡啶环类硝胺炸药,将具有高密度、高能量和低感度的特征。

(2)在探讨结构-性能关系、晶体计算模拟的基础上,进行分子设计,考虑高能低感的要求和实际进行实验合成研究的可行性,筛选出几种可供合成的高能低感目标物。将多硝基吡啶芳烃与多硝基氮杂环硝胺设计在同一分子中,改善炸药的物理化学性能。

(3)通过缩合反应、N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应等合成方法,设计出含吡啶环硝胺化合物的合成途径。

参考文献:

- [1] Agrawal J P, Hodgson R D. Organic Chemistry of Explosives [M]. England: John Wiley & Sons, Ltd, 2007.
- [2] Badgular D M, Talawar M B, Asthana S N, et al. Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview[J]. Journal of Hazardous Material, 2008, 151: 289-305.
- [3] 张志忠, 王伯周, 姬月萍. 部分新型高密度材料的国内研究进展[J]. 火炸药学报, 2008, 31(2): 93-97.
ZHANG Zhi-zhong, WANG Bo-zhou, JI Yue-ping. Study progress of several high energy density materials (HEDM) [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2008, 31(2): 93-97.
- [4] 欧育湘, 王艳飞, 刘进全, 等. 近20年问世的5个新高密度化合物[J]. 化学通报, 2006, 69: w069.
OU Yu-xiang, WANG Yan-fei, LIU Jin-quan, et al. Five novel high energy density compounds synthesized in the latest 20 years [J]. Chinese Journal of Chemical Communications, 2006, 69: w069.
- [5] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2006, 11(4): 227-230.
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2006, 11(4): 227-230.
- [6] 罗义芬, 葛忠学. 二硝基吡啶并吡啶(DNPP)合成工艺研究[J]. 含能材料, 2007, 15(3): 205-208.
LUO Yi-fen, GE Zhong-xue. Synthetic improvement of DNPP [J]. Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao), 2007, 15(3): 205-208.
- [7] 李海波, 程碧波, 李洪珍, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成[J]. 有机化学, 2007, 27(1): 112-115.
LI Hai-bo, CHENG Bi-bo, LI Hong-zhen, et al. Synthesis of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. Chinese Journal of Organic Chemistry, 2007, 27(1): 112-115.
- [8] Hiskey M, Chavez D. Insensitive high-nitrogen compounds [R]. NTIS, No: DE220012776133, 2001.
- [9] Hiskey M, Chavez D, Darren N, et al. Progress in high-nitrogen chemistry in explosives, propellants and pyrotechnics. Proceedings of 27th International Pyrotechnics Seminar [C] // USA, Colorado, 2000: 3-14.
- [10] Huynh M H V, Hiskey M, Ernest L, et al. Polyazido high-nitrogen compounds; Hydrazo and azo-1,3,5-triazine [J]. Angew Chem Int Ed, 2004, 43: 4924-4928.
- [11] Ali A N, Son S F, Hiskey M, et al. Novel high-nitrogen propellant use in solid fuel micropropulsion [J]. J Propulsion and Power, 2004, 20: 120.
- [12] 黄明, 李洪珍, 李金山. 高氮含能化合物的合成及反应性[J]. 含

- 能材料, 2006, 14(6): 457-462.
HUANG Ming, LI Hong-zhen, LI Jin-shan. Review on synthesis of high-nitrogen energetic compounds[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(6): 457-462.
- [13] 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): 475-484.
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): 475-484.
- [14] 周阳, 龙新平, 王欣, 等. 高氮含能化合物的研究新进展[J]. 含能材料, 2006, 14(4): 315-320.
ZHOU Yang, LONG Xin-ping, WANG Xin, et al. Review on high-nitrogen energetic materials[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(4): 315-320.
- [15] 李小童, 庞思平, 罗运军. 杂环化合物氮氧化反应研究的新进展[J]. 有机化学, 2007, 27(9): 1050-1059.
LI Xiao-tong, PANG Si-ping, LUO Yun-jun. New advances in N-oxidation of nitrogen containing heterocyclic compounds[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2007, 27(9): 1050-1059.
- [16] 陆明. 炸药的分子与配方设计[M]. 北京: 兵器工业出版社, 2004: 154-199.
LU Ming. *Molecule and Formulation Design of Explosives*[M]. Beijing: Ordnance Industry Press, 2004: 154-199.
- [17] Ritter H, Licht H H. Synthesis and reactions of dinitrated amino and diaminopyridines [J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32: 585-590.
- [18] Hollins R A, Merwin L M, Nissan R A, et al. Aminonitropyridines and their N-oxides [J]. *J Heterocycl Chem*, 1996, 33: 895-904.
- [19] Ritter H, Licht H H. 2,4,6-Trinitropyridine and related compounds: Synthesis and characterization [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 1988, 13: 25-29.
- [20] 成健, 姚其正. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法[J]. 有机化学, 2008, 28(11): 1943-1947.
CHENG Jian, YAO Qi-zheng. Novel synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(11): 1943-1947.
- [21] 李金山, 黄奕刚, 董海山. 多硝基吡啶及其氮氧化物性能的理论预测[J]. 含能材料, 2004, 12(增刊): 576-579.
LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan. Theoretical prediction of properties of polynitropyridines and their N-oxides [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12 (Supplement): 576-579.
- [22] 李金山, 黄奕刚, 董海山, 等. 多硝基吡啶的密度泛函理论研究[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 177-181.
LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hai-shan, et al. Density functional theory study on polynitropyridines [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 177-181.

Designs and Synthetic Routes of Nitramine Explosives Containing Pyridine Ring

LU Ming¹, NIE Fu-de²

(1. Chemical Engineering College, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. Institute of Chemical Material, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: To reduce the sensitivity of explosives while maintaining the high energetic characteristics, a kind of new molecule explosive with low sensitivity and high energy is required. In this paper, the insensitive property of explosives containing pyridine rings is combined with the high energy of nitramine explosives, and the concept of new nitramine explosive containing pyridine ring is proposed, into which the nitramine group with N—N bonds is introduced as much as possible. Based on the research of regular relationship between molecular as well as crystal structure and explosive property as well as security performance, the molecular structures of several target compounds and their synthetic method are designed. Then synthetic routes are obtained with different synthetic reactions such as condensation, N-nitration, N-oxidation and C-nitration and so on.

Key words: applied chemistry; insensitive explosive; pyridine; nitramine; design; synthesis

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.002