

3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的合成及性能

张学梅¹, 董海山², 夏云霞², 刘晓峰²

(1. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 为了寻找含能共熔物中的辅助组分, 合成了 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚, 并对其性能进行了初步研究。以市售苦味酸为原料, 经过甲基化、替代氢的亲核取代反应, 得到目标产物, 产率达 76% 以上。产物和中间体的结构通过傅立叶红外光谱、核磁共振氢谱、元素分析进行了表征。对甲基化反应和替代氢的亲核取代反应机理进行了探讨。通过 DSC 和 TG 研究了 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的热分解性能, 其吸热峰温为 133.77 °C, 放热峰温 254.10 °C, 在 199.6 °C, 质量损失 1.71% 左右。采用特性落高法测得其撞击感度 H_{50} 为 82.5 cm, 爆炸概率法测得其摩擦感度为 0%、其静电火花感度为 $V_{50} = 11.42$ kV, $E_{50} = 1.99$ J。采用 VLW 软件计算理论爆速为 $7.459 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ($\rho = 1.709 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 理论爆压为 22.9 GPa ($\rho = 1.709 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)。研究表明, 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚具有较好的热稳定性, 其感度低于 TNT, 理论爆速和爆压高于 TNT, 是一种性能良好的高能低感炸药, 可作为辅助组分用于含能共熔物中。

关键词: 有机化学; 炸药; 合成; 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚; 感度

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.003

1 引言

含能共熔物作为熔铸炸药中液相载体是近年来研究的热点之一^[1-10]。含能共熔物是指两种或两种以上的含能化合物(单质炸药或氧化剂), 在其中一个或多个组分熔融的状态下, 其他组分能溶解其中, 从而使熔点降低并使各组分均匀混合的共熔混合物。当溶液冷却至一定温度时, 各组分可分别析出, 也可能形成共晶。含能共熔物至少由两个组分构成。其中主要成分应具有较高的密度、能量, 较好的热安定性、相容性, 较低感度, 但由于熔点较高或其他缺点, 不能用作熔铸炸药的连续相。所以需要加入辅助组分, 即另外一种或多种与其能互熔的安定性、相容性好, 感度低的炸药或氧化剂, 使其熔点降至 80~90 °C, 以便能熔融浇铸, 然后冷却凝固成型。作为共熔物的辅助组分, 可以从多硝基芳香化合物, 特别是多硝基芳胺化合物中选择。因为此类化合物种类繁多, 选择余地广, 许多都具有良好的热安定性和较低的感度。2,4,6-三硝基苯甲醚感度低于 TNT, 能量与 TNT 相当^[11]。它具有溶解

力较强的醚键, 因而易和其他化合物共熔。但它的熔点太低(68 °C), 为解决此问题可以把它氨基化, 即制得 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚, 这样不仅可以提高熔点, 还可以提高密度和能量, 同时降低感度^[12]。关于 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚性能的研究文献非常少, 为了探索其可应用性, 我们设计了其合成路线, 合成了 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚, 并对其性能进行了初步研究。传统路线中^[13] 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚是由四硝基苯胺与绝对无水甲醇反应制得的。众所周知, 四硝基苯胺的感度很高, 它的存在使得合成实验具有一定的危险性, 而且合成四硝基苯胺需要用氯代芳香化合物作为前体, 氯化物杂质的存在会引起产品热安定性降低, 感度增加及腐蚀设备等问题。

替代氢的亲核取代 (Vicarious Nucleophilic Substitution of Hydrogen, VNS) 反应由于具有反应条件温和, 反应步骤少, 操作安全, 产率高等优点, 被广泛应用于多硝基多氨基芳香族炸药的合成领域^[14]。本实验提出了利用 VNS 氨化反应两步合成 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的新路线, 总产率 76% 以上; 探讨了苦味酸甲基化和 2,4,6-三硝基苯甲醚发生 VNS 氨化反应的机理; 测试了 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的热分解性能和感度性能, 并采用 VLW 程序计算了其理论爆速和爆压。

收稿日期: 2009-10-18; 修回日期: 2009-12-03

基金项目: 中国工程物理研究院重大科学技术发展基金 (No. 2007A03002)

作者简介: 张学梅 (1979-), 女, 在读博士研究生, 主要从事高能低感炸药的合成及混合炸药配方设计。e-mail: zhangxuemei@bit.edu.cn

2 实验部分

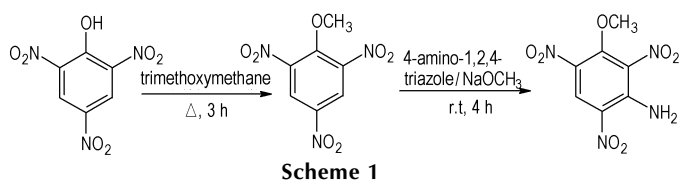
2.1 试剂与仪器

固体甲醇钠, 淄博汇鑫化工有限责任公司; 苦味酸, 四川雅安化工集团; 4-氨基-1,2,4-三唑(ATA), 沈阳沈潘精细化工有限公司; 无水甲醇、丙酮、二甲基亚砜(DMSO)、原甲酸三甲酯均为市售分析纯试剂; ATA用无水乙醇重结晶后使用; DMSO用4A分子筛干燥; 苦味酸60℃真空干燥12h以上。

XT4A型显微熔点测定仪, IR-408型红外分析仪(KBr压片), ARX400型核磁共振仪, Carlo Erba 1102型元素分析仪, 薄层板(GF254), WL-1型撞击感度仪, WM-1型摩擦感度仪, JGY-50静电感度仪, 梅特勒-托利多DSC-1, 梅特勒-托利多TG, VLW软件程序。

2.2 合成路线

3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的合成路线见Scheme 1。



2.3 实验

2.3.1 2,4,6-三硝基苯甲醚的合成与表征

将2.33 g (10.2 mmol) 苦味酸溶解在15 mL 原甲酸三甲酯中, 加热至90~95℃反应3h后, 蒸馏除去产生的甲醇和甲酸甲酯的共沸物(沸点50℃), 然后再加热至100~105℃收集沸点较高馏分(85℃)。剩余少许溶液, 冷却后析出固体, 过滤得2.35 g 固体。粗品中薄层色谱(TLC)显示有少许原料, 用无水乙醚洗涤得纯品, 产率96%。熔点68~69℃, 文献值68~69℃^[15]。FTIR(KBr压片, cm^{-1}): 3094.20(=C—H); 2956.52, 2869.56(C—H); 1613.4, 1548.36(苯环骨架振动)。元素分析(%): $\text{C}_7\text{H}_5\text{N}_3\text{O}_7$ 计算值(实测值) C 34.58(34.67), H 2.07(2.24), N 17.28(17.25)。

2.3.2 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的合成与表征

向盛30 mL DMSO溶液的三口瓶中依次加入1.850 g (22.0 mmol) ATA和2.7 g (50.0 mmol) 固体甲醇钠, 溶解后滴加2.44 g (10.0 mmol) 2,4,6-三硝基苯甲醚的10 mL DMSO溶液, 控制滴加过程中溶液温度不超过25℃, 溶液显深红色, 滴完后室温下继续搅拌4h, 停止反应。将反应混合物倒入盛有冰水的锥形瓶

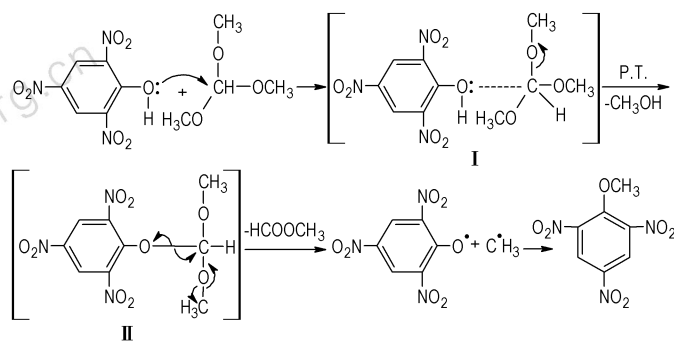
中, 用冰醋酸调pH=6, 产生大量沉淀, 抽滤, 将固体用无水甲醇-丙酮(体积比3/1)混合溶剂重结晶后干燥, 得1.96 g 黄色固体, 产率76%。熔点132~133℃, 文献值132~133℃^[13]。FTIR(KBr压片, cm^{-1}): 3467.30, 3357.59(N—H); 3094.20(=C—H); 1640.30, 1573.77, 1527.69(苯环骨架振动)。¹H NMR(DMSO- d_6): 8.928(s, 1H), 8.434(s, 2H), 3.941(s, 3H)。元素分析(%): $\text{C}_7\text{H}_6\text{N}_4\text{O}_7$ 计算值(实测值) C 32.57(32.76), H 2.34(2.46), N 21.70(21.59)。

3 结果与讨论

3.1 反应机理

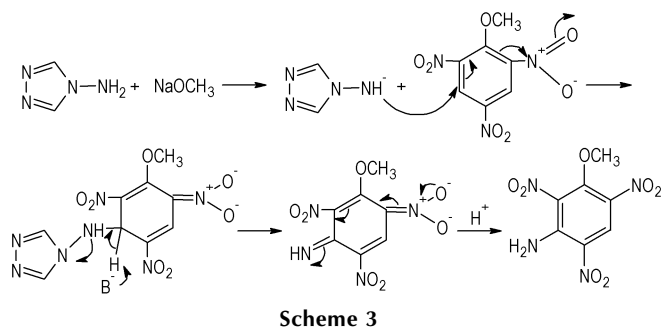
3.1.1 苦味酸甲基化反应机理

苦味酸与原甲酸三甲酯首先发生亲核取代反应脱去一个甲醇分子生成中间体(II), 同一个碳原子上同时连接一个芳氧基和两个甲氧基是不稳定的, 所以中间体(II)在适当温度下很容易脱去稳定的甲酸甲酯分子, 根据Bengt S的理论^[16], 中间体(II)中可能产生如Scheme 2所示方向的电子转移, 从而发生分解生成芳氧基自由基和甲基自由基和甲酸甲酯, Bengt S认为电子转移是由芳氧基的共振引起的。芳氧基自由基和甲基自由基结合即得到芳基甲醚。本文中苦味酸即三硝基苯酚与原甲酸三甲酯反应生成三硝基苯甲醚转化率接近100%, 硝基的存在使得芳氧基自由基更加稳定, 从而提高了转化率。反应机理见Scheme 2。



3.1.2 VNS 氨化反应机理

VNS反应就是替代氢的亲核取代反应, 其反应是将带有离去基团的碳(或氮、氧)负离子加到亲电芳香环上生成 δ -H加合物, 然后在碱诱导下通过 β -消除, 芳环重新芳香异构化得到含Ar-N、Ar-C、Ar-O等新结构的化合物。2,4,6-三硝基苯甲醚的VNS氨化反应机理见Scheme 3^[17-18]。



3.2 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的热分解性能

从 DSC 曲线(图 1)可以看出,3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的热分解包含熔化吸热和分解放热两个过程,熔化初始温度为 132.12 °C,峰温为 133.77 °C,分解初始温度为 242.52 °C,峰温为 254.10 °C。

从 TG 曲线(图 1)可以看出,3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚在 199.6 °C,质量损失了 1.71%,在 242 °C 左右,质量损失显著增加,当温度在 254.6 °C,失重率为 46.32%,到 300 °C,剩余物为 38%左右。

上述结果表明,3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚分子具有较好的热稳定性。

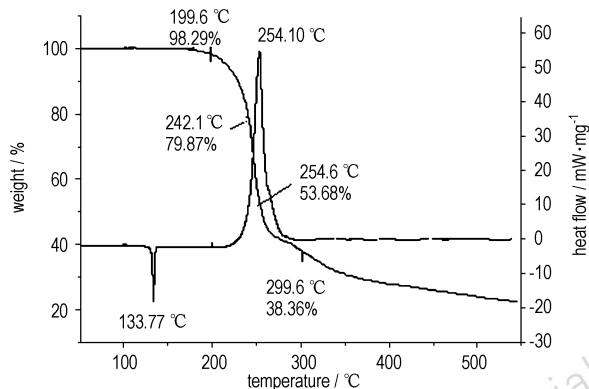


图 1 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚 DSC-TG 曲线($\beta=10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$)
Fig.1 DSC-TG curves of 3-methoxy-2,4,6-trinitrobenzamide at a heating rate of $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

3.3 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的感度性能

3.3.1 摩擦感度

依据 GJB 772A-1997《炸药测试方法》^[12]中摩擦感度测试方法 602.1-爆炸概率法,采用 WM-1 型摩擦感度仪,测试条件为 20 mg 药量,90 °C 摆角,表压 3.92 MPa,测得摩擦感度为 0%。同样条件下,TNT 摩擦感度为 4%~6%^[19]。可见,3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的摩擦感度低于 TNT。

3.3.2 撞击感度

依据 GJB 772A-1997《炸药测试方法》中撞击感

度测试方法 601.2-特性落高法和 601.1-爆炸概率法,采用 WL-1 型撞击感度仪,测得撞击感度的特性落高 H_{50} 为 82.5 cm (5 kg 落锤,药量 35 mg)。同样条件下,测得 TNT 的 H_{50} 为 55.7 cm。可见,3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的撞击感度低于 TNT。

3.3.3 静电火花感度

依据第五机械工业部第 213 研究所静电火花感度测试方法,采用 JGY-50 静电感度仪,测试条件为 20 mg 药量,30500 pf 电容。测得 50% 发火电压 $V_{50}=11.42\text{ kV}$,50% 发火能 $E_{50}=1.99\text{ J}$,标准偏差 $S=1.52\text{ kV}$ 。同样条件下,TNT 的 50% 发火电压 $V_{50}=4.945\text{ kV}$,50% 发火能 $E_{50}=0.373\text{ J}$ ^[11]。3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的静电火花感度低于 TNT。

结果表明,3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的摩擦感度、撞击感度和静电火花感度都低于 TNT,进一步说明,分子中引入氨基有降低感度的作用。

3.4 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的理论爆轰性能

应用 VLW 程序软件计算^[20-21],3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的理论爆速为 $7.459\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\rho=1.709\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),理论爆压为 22.9 GPa ($\rho=1.709\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)。TNT 的爆速为 $6.928\text{ km}\cdot\text{s}^{-1}$ ($\rho=1.634\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$),爆压 19.1 GPa ($\rho=1.654\text{ g}\cdot\text{cm}^{-3}$)^[11],3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的理论爆速和爆压高于 TNT。由于前者的晶体密度高于后者,爆速和爆压均与密度的平方成正比,所以爆轰性能提高。

4 结论

(1) 以工业苦味酸为起始原料,经历甲基化和 VNS 氯化反应成功地合成了 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚,产率 76% 以上,此路线较传统路线具有原料易得,反应条件温和,操作简单,后处理容易,产率高等优点。

(2) 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的热分解初始温度为 242 °C,热分解峰值温度为 254 °C,在 242~254 °C 之间有明显的质量损失,约为总质量的 60%,表明其具有较好的稳定性。

(3) 3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚的摩擦感度、撞击感度、静电火花感度均低于 TNT,理论爆速和爆压均高于 TNT,3-氨基-2,4,6-三硝基苯甲醚是一种具有潜在应用价值的高能低感炸药。它与其它低熔点炸药形成共熔物的性能研究正在进行中。

参考文献:

- [1] Watt D S, Cliff M D. TNAZ based melt-cast explosives: Technology review and AMRL research directions, DSTO-TR-0702, 1998.
- [2] Aubert S A, McKenney R L Jr. Reduced shock sensitivity of melt cast TNAZ explosives by addition of nitroaromatic amines [P]: US, 5997668, 1999.
- [3] 王亲会. DNTF 基熔铸炸药的性能研究 [J]. 火炸药学报, 2003, 26(3): 57-59.
WANG Qin-hui. Properties of DNTF-based melt/cast explosives [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2003, 26(3): 57-59.
- [4] 赵省向, 张亦安, 王晓峰. EAK 基熔铸分子间炸药的能和撞击感度 [J]. 火炸药学报, 2004(9): 29-31.
ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Yi-an, WANG Xiao-feng. The energy and impact sensitivity of EAK based melt/cast molecular explosive [J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2004(9): 29-31.
- [5] Doll D W, Hanks J M, Allred A G. Reduced sensitivity, melt-pourable TNT replacements [P]: US, 7067024, 2006.
- [6] Doll D W, Hanks J M, Allred A G, et al. Reduced sensitivity melt-pourable tritonal replacements [P]: US, 20080099112, 2008.
- [7] 王晓川, 罗宏, 黄光军. EA 分子间炸药的制备与性能研究 [J]. 含能材料, 2002, 10(3): 114-116.
WANG Xiao-chuang, LUO Hong, HUANG Guang-jun. Study on preparation techniques and properties of intermolecular explosive EA [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(3): 114-116.
- [8] 赵省向, 张亦安. 几种熔铸炸药的热点临界参数和撞击感度 [J]. 含能材料, 2003, 11(3): 127-129.
ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Yi-an. The critical initiation parameters of hot-spots and impact sensitivity of meltcast explosives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 127-129.
- [9] 赵省向, 张亦安, 张伟, 等. 一种制备 EDP 的工艺方法 [J]. 含能材料, 2002, 10(3): 97-99.
ZHAO Sheng-xiang, ZHANG Yi-an, ZHANG Wei, et al. A kind of method for preparing EDD [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(3): 97-99.
- [10] 王亲会. 一种新型熔铸炸药研究 [J]. 含能材料, 2004, 12(1): 46-47.
WANG Qin-hui. A new molelcast explosive formulation [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004, 12(3): 46-47.
- [11] 董海山. 炸药及相关物性能 [M]. 四川: 中国工程物理研究院科技丛书编辑部, 2005.
- [12] Iyer S. Explosives desensitization studies via chemical group modification. Nitroso derivatives of RDX and 3-amino-TNT [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1982, 7: 37-39.
- [13] van Duin C F, van Lennep B C Robters. Modern brisant nitro explosives [J/OL]. *Recueildes Travaux Chimiques des Pays-Bas et de la Belgique*, 1920, 39: 145-177. http://www.archive.org/stream/researchesonmode00duiniala/researchesonmode00duiniala_djvu.txt
- [14] 李海波, 李波涛, 郁卫飞, 等. VNS 胺化合成炸药研究进展 [J]. 含能材料, 2005, 13(2): 132-136.
LI Hai-bo, LI Bo-tao, YU Wei-fei, et al. Progress in explosive synthesis by VNS amination [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(2): 132-136.
- [15] Kehler J, Puschl A, Dahl O. Improved synthesis of 1-hydroxy-4-nitro-6-trifluoromethylbenzotriazole and 1-hydroxy-4, 6-dinitrobenzotriazole [J]. *Acta Chemica Scandinavica*, 1996, 50(12): 1171-1173.
- [16] Bengt S. The reaction between phenols and orthoesters. A new synthesis of aryl alkyl ethers [J]. *Acta Chemical Scandinavica*, 1956, 10: 1006-1010.
- [17] Makosza M, Winiarski J. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen [J]. *Accounts of Chemical Research*, 1987, 20(8): 282-289.
- [18] Makosza M, Kwast A. Vicarious nucleophilic substitution of hydrogen. Mechanism and orientation [J]. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 1998, 11(5): 341-349.
- [19] GJB772A-97, 中华人民共和国军用标准 [S]. 北京: 国防科学技术工业委员会, 1997.
- [20] 吴雄. VLW 状态方程简介 [J]. 河北轻化工学院学报, 1992, 13(2): 1-5.
- [21] 龙新平, 何碧, 蒋小华, 等. 论 VLW 状态方程 [J]. 高压物理学报, 2003, 17(4): 247-254.
LONG Xin-ping, HE Bi, JIANG Xiao-hua, et al. Discussions on the VLW equation of state [J]. *Chinese Journal of High Pressure Physics*, 2003, 17(4): 247-254.

Synthesis and Properties of 3-Amino-2,4,6-trinitroanisole

ZHANG Xue-mei¹, DONG Hai-shan², XIA Yun-xia², LIU Xiao-feng²

(1. School of Chemical Engineering Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 2. Institute of Chemical Engineering and Material, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: To find suitable components for energetic eutectic mixtures, 3-amino-2,4,6-trinitroanisole with an overall yield of 76% was synthesized via the sequence methylation-VNS amination of commercial picric acid. And its properties were preliminarily studied by IR, ¹H NMR and elemental analysis. The mechanism of methylation and VNS amination were discussed. DSC-TG curves show that the endothermic peak temperature is 133.77 °C and the exothermic peak temperature is 254.10 °C. The mass loss is about 1.71% at 199.6 °C. H_{50} is 82.5 cm and the friction sensitivity is 0%. V_{50} is 11.42 kV and E_{50} is 1.99 J. The theoretical detonation velocity is 7.459 km · s⁻¹ ($\rho = 1.709$ g · cm⁻³), and the theoretical detonation pressure is 22.9 GPa ($\rho = 1.709$ g · cm⁻³). Results show that 3-amino-2,4,6-trinitroanisole is stable to heat. The theoretical detonation velocity and pressure of 3-amino-2,4,6-trinitroanisole are larger than that of TNT.

Key words: organic chemistry; explosive; synthesis; 3-amino-2,4,6-trinitroanisole; sensitivity

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.003