

# 耐热炸药分子结构分析与合成研究

吕春绪

(南京理工大学化工学院)

**摘要** 本文简述了耐热炸药研究的国内外现状,分析了耐热炸药分子结构特征,结合我们的实验研究工作,对几个新型耐热炸药合成,提出了我们的设想。

**关键词** 耐热炸药 分子结构分析 合成研究

## 1 概述

耐热炸药是指一类热安定性较高的炸药,其表现为具有较高熔点和较低的蒸汽压,经长期加热和冷却后仍能可靠地起爆,同时具有适当的撞击感度和较高的能量。

耐热炸药的出现,满足了宇宙航行的特种需要,宇航会遇到空气动力学效应以及空间和月球的真空环境,宇宙飞行器进入空间及返回地球前均需加热以消毒灭菌,常规炸药(如黑索今)长期在高温或低压下不够稳定,甚至在空气动力效应下蒸发掉,不能满足上述要求。

深井射孔中需要耐热雷管及导爆索,它们的主装药便是耐热炸药。我国目前已能钻探7000m以上的超深井,井越深,越需要性能优良的耐热炸药。目前耐热温度超过250℃的耐热炸药往往成本昂贵,给工业上大规模使用造成困难。这些问题均迫使国内外对耐热炸药的研究及发展给以相当大的重视及关注。

早在1887年, Jackson 和 Wing 首先合成了三氨基三硝基苯(TATB)耐热炸药<sup>[1,2]</sup>。

1960年美国匹克汀尼兵工厂开始生产DATB并且付之于应用<sup>[3]</sup>。1963年美国海军部 Oesterling 等人公布了DIPAM耐热炸药的特性及其制造工艺<sup>[4,5]</sup>。1966年 Shipp 等人用次氯酸钠氧化TNT获得六硝基芪(HNS)<sup>[6]</sup>。

最近,美国 LANL 综述了其二十年来炸药合成的现状<sup>[7]</sup>,其中PYX(即2,6-二苦胺基-3,5-二硝基吡啶)美国1972年年产量为1500~2000kg。据称它是可以代替HNS的一种新型耐热炸药。

另一个重要化合物是PATO(即2-苦胺基,1,3,4-三唑),它被认作为号称木头炸药——TATB的代用品。

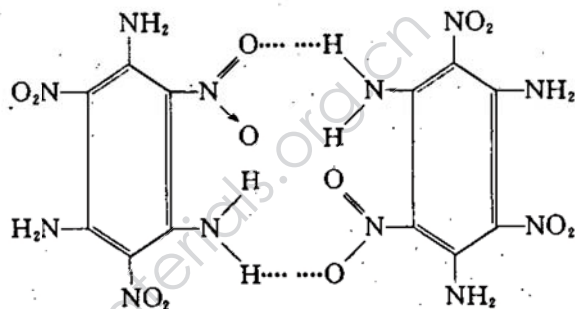
我国自60年代开始进行TPM、TATB、DIPAM以及杂环耐热炸药合成研究工作。在合成反应路线、最佳工艺条件以及产品综合特性等方面具有特色。70年代以来,我国在HNS-I及HNS-II型新工艺研究方面做了大量工作,在工艺路线、产品得率、熔点、产品颗粒度、流散性及产品晶型等方面有重大突破,产品已销往国外。

## 2 耐热炸药分子结构分析

在耐热炸药分子中引进氨基及加大共轭体系均是提高熔点、增加热稳定性的有效措施。据此,我们发现多硝基芳烃化合物往往是较好的耐热炸药,它们引起很多研究者的注意<sup>[8~11]</sup>。由于它们在高温低压下仍具有良好的物化安定性,首先在宇航及某些尖端科学领域获得应用。

### 2.1 氨基(氢键的作用)

引入氨基,会使分子间的晶格能增加,从而提高化合物的熔点或分解点。 $-\text{NH}_2$ 基的作用在于它可与炸药中 $-\text{NO}_2$ 基中的氧形成氢键,如形成分子内氢键可使其特征密度 $\rho_0$ 增大,如形成分子间氢键,缩短分子间距可使堆积系数( $K$ 值)升高。以TATB为例:

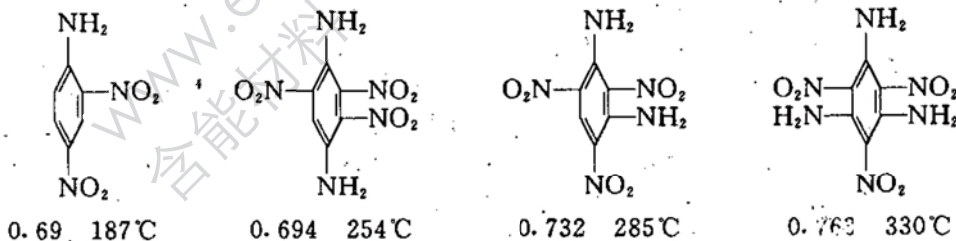


正常的氢键  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  之间,  $\text{N}\cdots\text{O}$  是  $3.61 \times 10^{-10} \text{m}$

分子间氢键  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  之间,  $\text{N}\cdots\text{O}$  是  $2.97 \times 10^{-10} \text{m}$

分子内氢键  $\text{N}-\text{H}\cdots\text{O}$  之间,  $\text{N}\cdots\text{O}$  是  $2.49 \times 10^{-10} \text{m}$

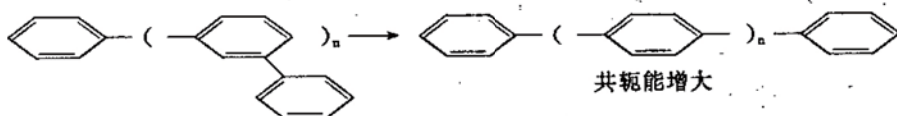
显然,氢键使键长缩短。其堆积系数  $K$  值 0.763 是目前的最大值。含 $-\text{NH}_2$ 基化合物系列的  $K$  值对比如下:

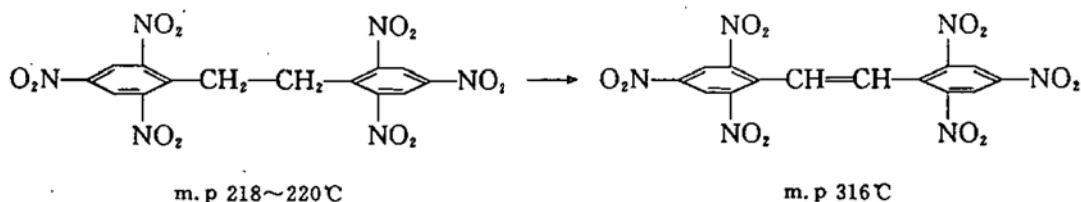


因此,在苯、联苯系列,都有随着 $-\text{NH}_2$ 基数目增加,而使熔点升高的趋势,所以应该向化合物分子中引进适当的 $-\text{NH}_2$ 基<sup>[12,13]</sup>。

### 2.2 共轭体系的作用

苯环与苯环各以一个碳原子相互连接形成的联苯、三联苯系化合物中苯环相互共轭,两个苯环之间的键长比碳-碳单键短。依据对位联多苯及间位联多苯的结构因素解析及量子化学计算表明,对位联多苯的共轭能比间位联多苯高;由连苯变成茈加大了共轭体系,使熔点有所提高。





显然,加大共轭体系对提高耐热性十分有利。

### 3 耐热炸药的合成研究

美国 LANL 从 1966 年开始制备三苦胺基三嗪(TPM)。1968 年获得专利权,1976 年完善化,目前已中型生产,成本相当于黑索今<sup>[7,14]</sup>。但是三聚氰氨成本昂贵,合成工艺技术性较强,我国仅有少数厂家生产,因生产条件苛刻,产量有限。我们从制备苦基氯开始,与三聚氰氨经 Ullmann 缩合反应获得 TPM,开展了一些研究工作。

苦基氯可以从苦味酸与吡啶先制成苦味酸吡啶盐,然后在溶剂中用  $\text{POCl}_3$  氯化,苦味酸、吡啶和  $\text{POCl}_3$  的料比为 1 : 1 : 0.8(摩尔比)。苦基氯的得率为 95%,熔点为 81.5°C,其红外光谱与标准谱图吻合。

把苦基引进炸药分子中增加炸药的耐热性是成功的。

依据耐热炸药分子结构分析,如果能生产三硝基苯胺衍生物,并把它引进耐热炸药分子中,对提高分子的耐热性势必会有明显效果。因此,为了向分子中引进氨基三硝基苯基,我们围绕着三硝基间氯苯胺的合成及应用开展了某些研究工作。

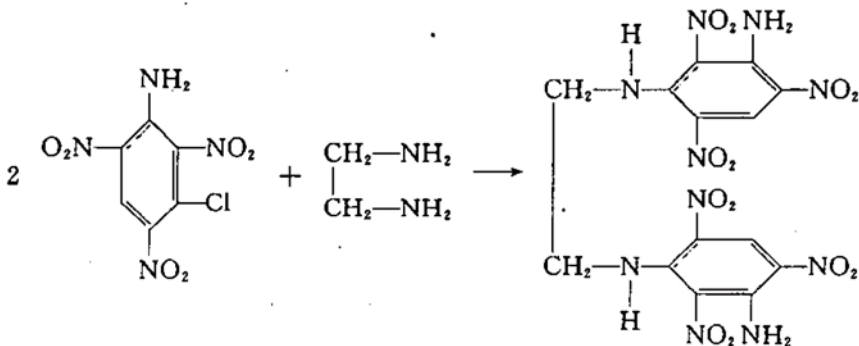
#### 3.1 三硝基间氯苯胺的合成

三硝基间氯苯胺是利用四硝基苯胺中氨基间位硝基的不稳定性,容易被其它亲核基团取代发生氯化反应而生成。它可以有四种合成工艺。

大量实验研究表明:四种工艺路线中,以盐酸氯化工艺<sup>[17]</sup>路线具有较好结果,它具有较大实际意义。我们重点研究了盐酸氯化工艺。

#### 3.2 由三硝基间氯苯胺合成二氨基苦基乙烯二胺

三硝基间氯苯胺中的氯与苦基氯一样也具有较大的反应活性,它可以与很多有机碱形成新的化合物,其中之一是与乙二胺的缩合,生成二氨基苦基乙烯二胺,反应式为:

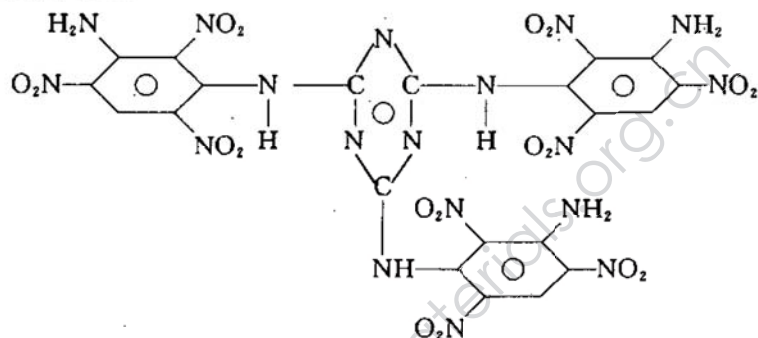


它是一种新化合物,与二苦基乙烯二胺相比,由于氨基的引入,其熔点由原来的230℃上升到270℃,大约提高了40℃。它与二苦基乙烯二胺钾是同系物<sup>[18]</sup>。

我们主要研究了缩合反应料比、温度及时间等因素的影响,以及它们相匹配的正交实验,从而确定了其制备最佳工艺条件。其产物经红外光谱、元素分析及核磁共振等结构鉴定,证明与设计化合物基本相符<sup>[19]</sup>。

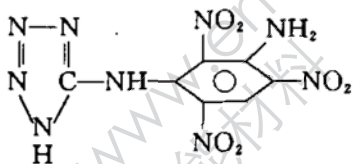
### 3.3 由三硝基间氯苯胺合成几种新型耐热炸药的设计

#### (1) 三氨基 TPM



由三聚氰胺开始与三硝基间氯苯胺反应较和缓,主要问题是反应的完全性;由三聚氰胺与硝基间氯苯胺经 Ullmann 缩合反应后再氨解,反应强烈,不易控制,有相当大的刺激性<sup>[20]</sup>。

#### (2) 氨基苦基氨基四唑



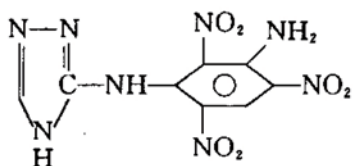
它可以由 2-氨基四唑与三硝基间氯苯胺合成而得。熔点估计在 350℃ 以上。

2-氨基四唑是制备四唑类起爆药的重要原料,也是火箭推进剂组分之一。

到目前为止,国内外文献所介绍的有关 2-氨基四唑合成方法,大都用氨基磺酸盐通过多级步骤。该合成方法反应时间长、过程复杂、产物纯度和得率不够理想,而且工业生产也有一定困难。

我们合成的主要思路是以盐酸为介质,用亚硝酸钠使氨基磺酸盐成为重氮盐,用醋酸钠中和,加热环化而得 2-氨基四唑。全部操作能一次完成,反应时间缩短,得率纯度合乎要求,在工业生产中有推广价值<sup>[21]</sup>。

#### (3) 氨基 PATO

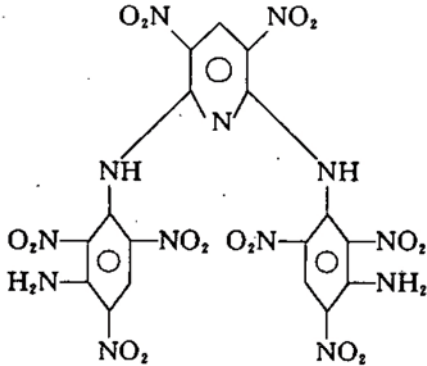


2-(2,4,6-三硝基苯胺基)-1,3,4-三唑 (PATO) 是由 2-氨基 1,3,4-三唑和苦基氯在二甲替甲酰胺中加热回流反应而得,熔点 310℃,得率 96%<sup>[22]</sup>。

2-(5-氨基-2,4,6-三硝基苯氨基)-1,3,4-

三唑可经由三硝基间氯苯胺合成,熔点估计 350℃。

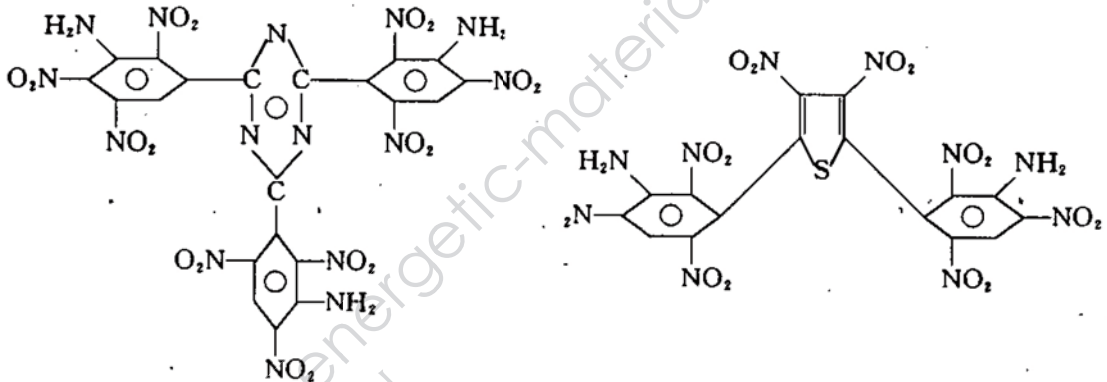
(4) 二氨基 PYX



PYX 是由 2,6-二氨基吡啶与苦基氯在氟化钠催化作用下,于二甲基四酰胺溶剂中,加热回流获得 2,6-双-(三硝基苯胺基)吡啶,熔点 300℃。再于硝酸中硝化获得 2,6-双(三硝基苯胺基)-3,5-二硝基吡啶,熔点 360℃<sup>[23]</sup>

二氨基 PYX 可经由三硝基间氯苯胺合成,依据耐热炸药分子结构分析二氨基 PYX 的熔点估计可达 400℃。

(5) 三氨基 TPT(三氨基苦均三唑)与二氨基苦二硝基噻吩



TPT 与二苦基二硝基噻吩是已合成出的化合物<sup>[22,23]</sup>。而上述两个新的化合物应由 Ullmann 偶联反应,Cu 作为催化剂,高温反应完成。但主要问题在于避免-NH<sub>2</sub>基氧化。两个新化合物估计会有相当高的熔点。

参 考 文 献

- 1 Jackson C L. JACS, 1887,9: 355
- 2 Jackson C L. JACS, 1888, 10: 288
- 3 Warman M J. Org. Chem., 1961, 26: 1997
- 4 Desterling R E. USP 3404184, 1968.
- 5 Killmer E E. J. Spacecraft, 1968,15(10): 1216
- 6 Shipp K G, Kaplan L A. J. Org. Chem., 1966,31: 857
- 7 Coburn M D. Eng. Chem. Prod. Res. Dev., 1986,25: 68
- 8 Bowman N J. J. Spacecraft, 1966,3: 1542
- 9 Rosen J M. J. Chem. Eng. Data, 1909,14: 120

- 10 Vasudeva S K. J. Sci. Ind. Res. ; 1975,34: 100
- 11 Bement L J. Symp. on Therm. Stable Expl. , 1970.
- 12 安华,傅茂武. 3,3',5,5'-四氨基-2,2',4,4',6,6'-六硝基联苯的合成. 西安近代化学研究所 (待发表).
- 13 王鸿珍. 1,3,5-三(2,4-二硝基苯氨基)-2,4,6-三硝基苯的合成. 西安近代化学研究所 (待发表).
- 14 Coburn M D. USP 3414570, 1968.
- 15 Coburn M D. USP 3483211, 1969.
- 16 Coburn M D. USP 3678061, 1972.
- 17 Orława E Yu. Nitro Compounds. Warsaw, 1963.
- 18 吕春绪. 工业耐热单质炸药的研究. 爆破器材, 1988,3: 12
- 19 吕春绪. 二氨基乙烯二胺的合成. 爆破器材, 1989,4: 13
- 20 谭小刚. Ullmann 缩合反应及应用研究(学士论文). 华东工学院, 1988.
- 21 张昭明. 5-氨基四唑的合成. 华东工学院学报, 1985, 1: 135
- 22 孙荣康. 猛炸药化学及工艺学(上). 北京: 国防工业出版社, 1981.
- 23 吕春绪. 耐热炸药合成理论与实践. 南京: 华东工学院出版社, 1986.

## STRUCTURE ANALYSIS OF HEAT-RESISTANT EXPLOSIVE MOLECULE AND ITS SYNTHESIS RESEARCH

Lu Chunxu

(Nanjing University of Science and Technology)

**ABSTRACT** In this paper the current situation of heat-resistant explosives is briefly related, the characteristics of their molecular structures are analysed. On the basis of our experimental research works, some synthetic methods of new type of heat-resistant explosives are suggested.

**KEY WORDS** heat-resistant explosive, analysis of molecular structure, synthesis research.