

文章编号: 1006-9941(2013)02-0194-06

# 含吡啶/氨基苯环硝胺炸药的理论设计与合成

陆明<sup>1</sup>, 赵国政<sup>1</sup>, 聂福德<sup>2</sup>, 李金山<sup>2</sup>

(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:** 将含吡啶/氨基苯环炸药的钝感性与硝胺炸药的高能性相结合, 同时在炸药分子中再引入含 N—N 键的硝酰胺基团。采用量子化学密度泛函理论计算, 结合化学热力学和化学动力学研究, 对此含吡啶/氨基苯环硝胺炸药进行了系统的理论计算, 建立了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。研究表明, 含吡啶/氨基苯环炸药具有良好的爆轰性能, N—NO<sub>2</sub> 键为热解和起爆的引发键。通过理论设计和筛选, 提供多个高能低感含吡啶/氨基苯环硝胺炸药目标物, 并进行合成路线设计和合成实验研究, 通过缩合反应、N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应等可获得含吡啶/氨基苯环硝胺化合物。

**关键词:** 物理化学; 密度泛函; 吡啶/氨基苯环; 硝胺; 分子设计; 爆轰性能; 合成

**中图分类号:** TJ55; O64

**文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.007

## 1 引言

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<sup>[1-4]</sup>。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升炸药能量威力的主要途径<sup>[5-7]</sup>。保持炸药的高能特性, 同时解决安全性问题, 迫切需要合成安全的高能低感炸药。

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, 设计合成含吡啶环的硝胺炸药; 氨基苯类含能化合物, 由于氨基的存在, 具有密度高和稳定、钝感的特征, 而硝胺类炸药由于 N—NO<sub>2</sub> 基团的存在, 具有高能特性, 将氨基苯与硝胺的分子相结合, 可设计合成含有氨基苯环的硝胺炸药, 使氨基与硝胺中的硝基形成分子内和分子间氢键, 含吡啶/氨基苯环硝胺炸药均可作为高能低感单质炸药的获得提供新的技术途径。在含吡啶/氨基苯环硝胺炸药的设计过程中, 尽可能在炸药分子中引入含 N—N 键的硝酰胺基团, 并充分考虑炸药分子的对称性, 不仅

可以提高炸药的稳定性, 而且可以改善炸药的氧平衡, 有利于所设计的炸药向高能量密度低感方向发展。

本工作对含吡啶/氨基苯环硝胺炸药进行了理论研究, 建立了结构与性能的关系, 探讨了能量与安全性能(感度、稳定性)之间的规律性联系。研究中采用理论方法进行分子设计, 预测其晶体密度、生成焓、热稳定性和爆速爆压等爆轰性能, 考虑能量和安全性的统一, 筛选多个高能低感目标化合物。开展合成路线研究并进行合成实验, 通过缩合反应、N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应等以获得含吡啶/氨基苯环硝胺化合物。该工作有利于从分子水平上探讨了含吡啶/氨基苯环硝胺炸药结构和性能的规律性联系。

## 2 理论研究进展

### 2.1 三个含吡啶环硝胺化合物的分子结构、电子结构、能量和稳定性<sup>[8]</sup>

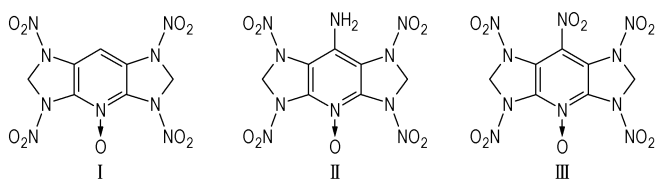
本课题组基于所设计的含吡啶硝胺炸药分子(Scheme 1), 运用 Gaussian 03 程序包中的密度泛函 DFT-B3LYP 方法, 以 6-31 + G(d) 基组, 进行分子几何全优化计算, 获得其稳定的几何构型。振动分析无虚频。应用 Monte-Carlo 方法由 0.001 e/Bohr<sup>3</sup> 等电子密度面所包围的体积求得含吡啶硝胺炸药分子的理论密度( $\rho$ ), 采用半经验分子轨道 PM3 方法预估了分子的标准生成热, 运用 Kamlet-Jacobs 公式计算了炸药分子的爆速( $D$ )和爆压( $p$ ), 并与 RDX、HMX 的性能进行了比较。通过计算炸药分子中较弱化学键的键离解

收稿日期: 2012-11-09; 修回日期: 2013-02-25

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(No. 11076017)

作者简介: 陆明(1963-), 男, 教授, 博士生导师, 主要从事含能材料的制备与应用。e-mail: luming@mail.njust.edu.cn

能(BDE),考察了化合物的稳定性。



Scheme 1 Structures of nitramine compounds containing pyridine ring

研究表明,硝基( $-\text{NO}_2$ )与N—O键的接入,显著提高了含吡啶硝胺炸药的爆轰性能。而氨基( $-\text{NH}_2$ )的引入,对炸药分子的爆轰性能有所减弱。Scheme 1中分子I和II的爆轰性能与炸药RDX基本一致。分子III的爆轰性能优于RDX,与HMX相当,是潜在的高能量密度化合物。通过比较含吡啶硝胺炸药分子中各化学键的BDE,发现均裂N— $\text{NO}_2$ 键所需能量最小,预测热解引发反应始于N— $\text{NO}_2$ 均裂,亦即N— $\text{NO}_2$ 键是含吡啶硝胺化合物的热解和起爆引发键。同时,分子内的五元环张力及基团间的排斥作用对化合物的稳定性有较大的影响。

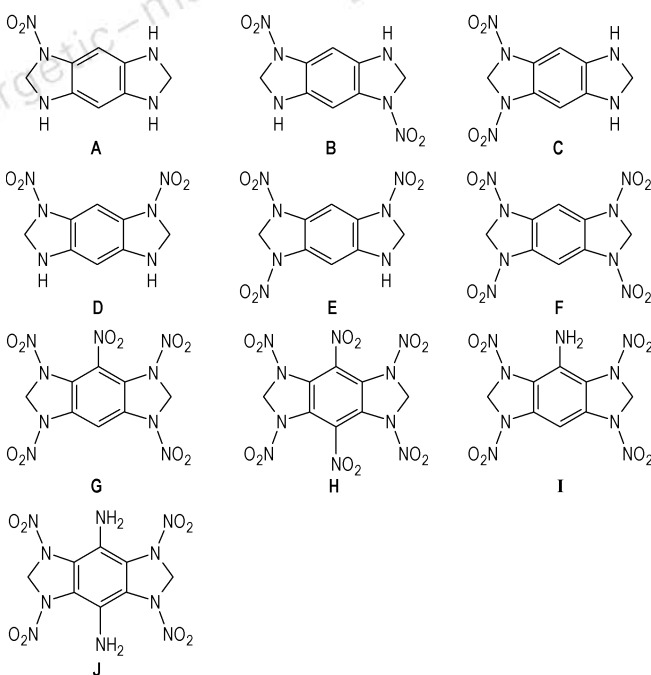
## 2.2 系列苯并二环戊烯、苯并二环己烯化合物的设计与理论研究<sup>[9-10]</sup>

本课题组设计了系列(10个)苯并二环戊烯化合物(Scheme 2),应用B3LYP/6-31+G\*方法对其进行结构优化。应用半经验分子轨道法(PM3)计算了生成焓,用Monte-carlo方法基于0.001 e/bohr<sup>3</sup>计算结果求得分子平均体积,进而求得其密度。应用K-J方程估算了它们的爆速和爆压并与典型炸药RDX和HMX等进行了比较。研究表明,化合物G( $\rho=1.92 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $D=8.71 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p=34.96 \text{ GPa}$ )与炸药HMX爆轰性能相当,化合物H( $\rho=1.99 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $D=9.15 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p=39.36 \text{ GPa}$ )爆轰性能超过了HMX,是潜在的高能量密度化合物。密度、爆速、爆压与硝基数存在着良好的线性关系。随分子中硝基数目( $n$ )增加,苯并二环戊烯化合物的生成热HOF增加,且其增幅增大。这是因为随 $n$ 增加,除硝基引进增加能量外,硝基的空间位阻效应增强也对能量的增加做了一定贡献。

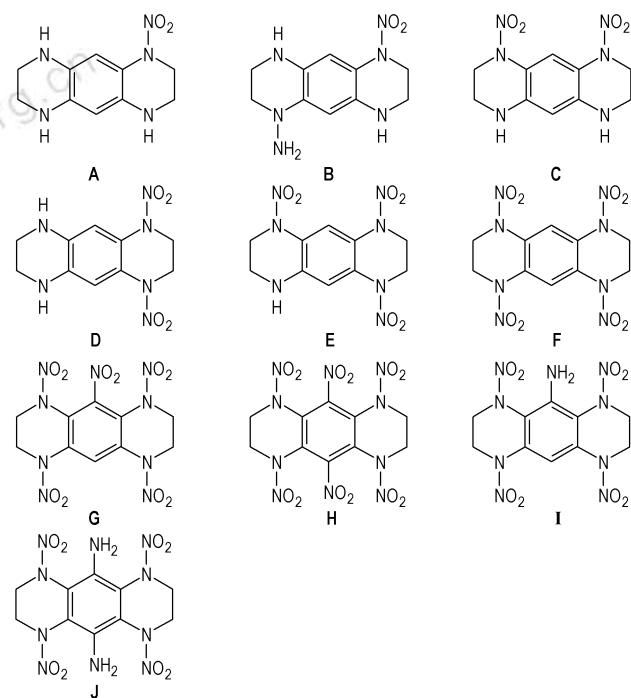
为了判断它们的稳定性和热解机理,计算了可能的热解引发键的键解离能(BDE)。根据BDE计算结果,苯并二环戊烯化合物中N— $\text{NO}_2$ 键均具有较低的BDE值,为可能的热解引发键,这为新一代高能量密度材料的分子设计提供了基础数据。

本课题组运用密度泛函理论DFT-B3LYP/6-31+G\*方法,设计了系列(10个)苯并二环己烯化合物

(Scheme 3),并对其结构进行了优化。应用半经验分子轨道法(PM3)计算了其生成焓,用Monte-carlo方法基于0.001 e/bohr<sup>3</sup>计算结果求得分子平均体积,进而求得其密度。应用K-J方程估算了它们的爆速和爆压并与典型炸药RDX和HMX等进行了对比。结果发现,化合物H( $\rho=1.86 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $D=8.57 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p=33.20 \text{ GPa}$ )与炸药RDX爆轰性能相当。体积、密度、爆速、爆压与硝基数存在着良好的线性关系。



Scheme 2 Structures of benzodiazepincyclopentene



Scheme 3 Structures of benzobicyclohexene

同时,运用密度泛函理论 DFT-B3LYP/6-31 + G\* 方法,求得它们的静态电子结构参数如 A—B 键的电子集居数 ( $M_{A-B}$ )、前线轨道能级 ( $E_{\text{HOMO}}$ ,  $E_{\text{LUMO}}$ ) 及其差值 ( $\Delta E$ ) 和硝基上净电荷 ( $Q_{\text{NO}_2}$ ) 以及热解反应动态理论指标如键离解能 (BDE) 和活化能 ( $E_a$ )。通过与实验撞击感度进行比较并彼此进行关联,预示了热解机理,证明了撞击感度大小的理论判据之间存在必然的联系。

### 2.3 系列苯并咪唑类化合物的设计与理论研究<sup>[11]</sup>

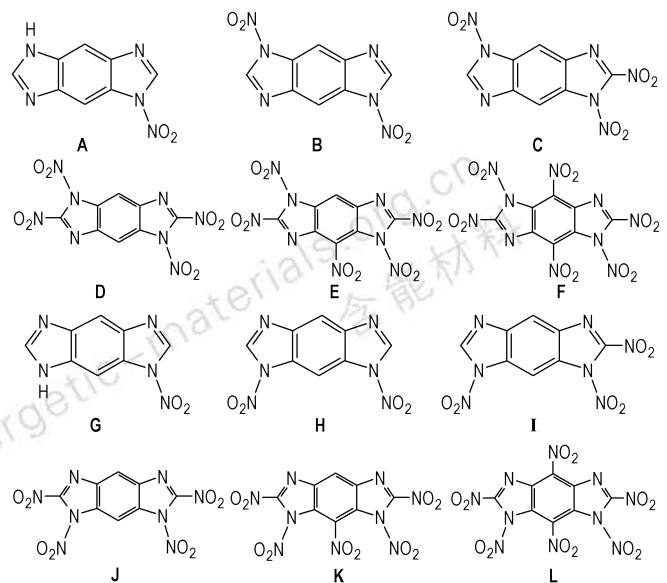
本课题组设计了一系列 (12 个) 苯并咪唑类化合物 (Scheme 4), 应用 B3LYP/6-31 + G\* 方法对其进行结构优化。对生成焓同时应用 PM3 和 DFT 两种方法进行了对比计算,发现 PM3 方法不仅方便快捷而且计算的生成焓结果较好。用 Monte-carlo 方法基于  $0.001 \text{ e}/\text{bohr}^3$  计算结果求得分子平均体积,进而求得其密度。应用 K-J 方程估算了它们的爆速和爆压并与典型炸药 RDX 和 HMX 等进行了对比;根据高能量密度化合物 (HEDC) 的定量标准 ( $D \approx 9 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p \approx 40 \text{ GPa}$ ) 发现化合物 F ( $\rho = 1.97 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $D = 8.92 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p = 37.17 \text{ GPa}$ ) 和 L ( $\rho = 1.95 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $D = 8.85 \text{ km} \cdot \text{s}^{-1}$ ,  $p = 36.38 \text{ GPa}$ ) 可能是潜在的 HEDC。体积、密度、爆速、爆压与硝基数存在着良好的线性关系。为了判断它们的稳定性和热解机理,计算了可能的热解引发键的键解离能 (BDE)。根据 BDE 计算结果,苯并咪唑类化合物中 N—NO<sub>2</sub> 键均具有较低的 BDE 值,为可能的热解引发键。通过对其结构、热解机理、撞击感度及其间的联系进行了计算研究,得到如下规律:

(1) 苯并咪唑类化合物中均以 N—NO<sub>2</sub> 键的键集居数最小,表明 N—NO<sub>2</sub> 键相对较弱,是热解和起爆的引键。

(2) 多种静态电子结构参数如 MC-N,  $\Delta E$  和  $Q_{\text{NO}_2}$  等,均可用于判别关联同系物,包括同分异构体的稳定性和感度,预示苯并咪唑类化合物的稳定性随分子中 NO<sub>2</sub> 基增多而降低,同分异构体的稳定性随 NO<sub>2</sub> 基间距离增大而升高,与实验事实相一致。

(3) 比较分子中各化学键的键离解能 (BDE) 或活化能 ( $E_a$ ), 预示苯并咪唑类化合物的热解引发反应为 N—NO<sub>2</sub> 键均裂,以均裂引发键的 BDE 和  $E_a$  可等价地预测苯并咪唑类化合物感度的相对大小。

(4) 动态理论指标、静态理论指标及其间均存在良好的线性关系,可平行或等价地用于判别其稳定性和感度的相对大小。



Scheme 4 Structures of polynitrotetraazabenzimidazoles

## 3 实验合成进展

基于理论工作的进展,制定了详细的合成路线,并对实验合成条件进行完善。通过已合成的四氨基吡啶、四氨基苯进行缩合反应、N-硝化反应、N-氧化反应、C-硝化反应等以获得含吡啶环、含氨基苯多氮杂环母体化合物的合成是关键,中间体四氨基吡啶、四氨基苯的制备是前提基础。

### 3.1 试剂和仪器

20% 发烟硫酸, AR, 上海振欣试剂厂有限公司; 80% 水合肼, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司; 浓盐酸, CP, 南京宁试化学试剂有限公司; Raney Ni, 工业品, 上海凌峰化学试剂有限公司; 六水合三氯化铁 CP, 南京宁试化学试剂有限公司; H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub>, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司; 乙醇, AR, 上海凌峰化学试剂有限公司; 原甲酸三乙酯, AR, 国药集团化学试剂有限公司; 甲酸, CP, 南京宁试化学试剂有限公司; 硝酸, AR, 江苏双菱化工集团有限公司。DMSO, AR, 国药集团化学试剂有限公司。

Bruker 500 MHz 核磁共振光谱仪, 德国 Bruker 公司; ProminenceUFLC 高压液相色谱仪, 日本 Shimadzu 公司; ZF-I 型三用紫外分析仪, 上海顾村电光仪器厂。

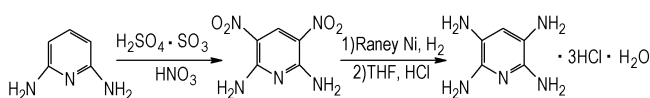
### 3.2 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶的制备

在 250 mL 装有搅拌器、温度计的四口烧瓶中, 加 20% SO<sub>3</sub> 发烟 H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (130 mL), 搅拌, 加入 2,6-二氨基吡啶 (30.0 g, 0.275 mol), 固体完全溶解后, 冰水

浴,温度控制在 20 °C 以下,加 95% HNO<sub>3</sub> (26 mL, 0.58 mol),继续搅拌 1 h,撤去冰水浴,将混合物缓慢加热到 30 °C,保温 3 h。将混合物倒入 1 L 碎冰中,搅拌,析出大量黄褐色固体,过滤,水洗,加入 10 mol · L<sup>-1</sup> NaOH 溶液调 pH = 10 ~ 11 左右,过滤,水洗,干燥。蒸馏水(1 g / 10 mL)中煮沸 1 h,DMSO 重结晶(100 mL / 20 g),得纯品 50.6 g,产率 92.5%。m. p. > 300 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 9.00 (s, 1H, Py-H), 8.41 (s, 2H, NH<sub>2</sub>), 8.26 (s, 2H, NH<sub>2</sub>)。

### 3.3 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐的制备

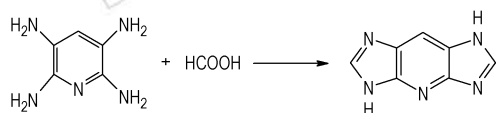
将 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶 (15.0 g, 0.075 mol) 溶解于热的 H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> 和 C<sub>2</sub>H<sub>5</sub>OH 的混合溶液 (100 mL, V/V = 20/80),冷却至 25 °C。依次加入饱和氯化氢乙醇溶液 (135 mL)、浓盐酸 (15 mL),10% 的 Raney-Ni (1.5 g)。然后将上述混合物倒入 500 mL 高压釜中,调压力至 1 MPa,升温,温度控制在 50 °C 左右。当压力不再下降时,表明反应已结束,降温、出料、过滤,用 50 mL 乙醇洗涤滤饼。将滤液倒入 THF 与浓盐酸的混合溶液 (300 mL, V/V = 5/1),封存放置冰箱过夜,旋蒸溶剂,过滤,真空干燥,得黄色固体 16.5 g,收率为 89%。m. p. > 300 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.6 (s, 1H, Py-H), 7.1 (brs, 8H, NH<sub>2</sub>), <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 7.6 (s, 1H, Py-H)。



Scheme 5 Synthetic routes of pyridine-2,3,5,6-tetraamine

### 3.4 母体化合物 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]吡啶的制备

称取 2.7 g (10 mmol) 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐,加入 7.4 g (50 mmol) 原甲酸三乙酯,磁力搅拌,N<sub>2</sub> 保护,冷凝回流,100 °C 反应 18 h,旋蒸,加入 50 mL 浓盐酸回流 1 h,将反应液倒入 10 mL 冰水中,加入碳酸钾中和至弱碱性,产物沉淀出来,抽滤,甲醇洗涤,真空干燥,液相表征 99.25%。<sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 12.74 (s, 2H NH), δ 8.38 (s, 2H CH), δ 8.15 (s, 1H CH)。



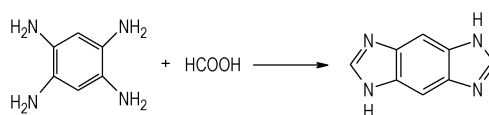
Scheme 6 Synthetic routes of 1,5-dihydroimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyridine

### 3.5 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐的制备

量取 18 mL 水和 1 mL 异丙醇加入到配有回流冷凝管的三口烧瓶中,将 1.2 g (6 mmol) 1,5-二氨基-2,4-二硝基苯,0.35 g FeO(OH)/C 加入烧瓶中,氮气保护下反应,升温至 70 °C,在 45 min 内缓慢滴加 1.5 g (24.0 mmol) 质量分数为 80% 的水合肼,滴加完毕继续反应 2.5 h,降温,过滤,将滤液迅速倒入事先备好的放入冰箱的四氢呋喃与浓盐酸 1:1 的溶液中,放入冰箱放置 48 h,使产品形成盐酸盐沉淀出来,称量得产物 1.7 g,收率为 98%,m. p. > 300 °C; <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, D<sub>2</sub>O): δ 7.0 (s, 1H, Ar-H)。

### 3.6 母体化合物 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]苯的制备

将 2.8 g (10 mmol) 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐,2.5 g (45 mmol) 质量分数为 88% 甲酸加入到装有回流冷凝管的烧瓶中,磁力搅拌,氮气保护下 100 °C 回流反应 14 h,冷却至室温,将反应液倒入 10 mL 冰水中,用碳酸钾中和至弱碱性,产物析出,抽滤,冰水洗涤,干燥得浅棕色固体,柱色谱(正己烷:乙醇 = 7:1)纯化产物得乳白色产物 0.94 g,收率为 60%,m. p. > 300 °C, <sup>1</sup>H NMR (500 MHz, DMSO-d<sub>6</sub>): δ 7.48 (s, 2H, Ar-H), 7.95 (s, 2H, Ar-H), 8.40 (s, 1H, N—H), 12.68 (s, 1H, N—H)。



Scheme 7 Synthetic routes of 1,5-dihydroimidazo[4,5-b:4',5'-e]benzene

### 3.7 氮杂三环母体合成过程中环合剂的选择

以 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐、2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐为原料合成相应氮杂三环母体,采用以下两种方法:第一种是与甲酸回流反应后中和;第二种是与原甲酸三乙酯回流反应,旋蒸后加入盐酸回流,中和萃取产物。实验条件:分别将 10 mmol 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐和 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐与 20 mmol 甲酸及原甲酸三乙酯回流反应,实验结果如表 1 所示。可以看出,以 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐为原料合成母体的过程中,与甲酸反应完全所需时间为 14 h,而与原甲酸三乙酯反应需回流 17 h,原料才反应完全,且收率稍低,与甲酸反应温度较低,操作简便,后处理方便,符合绿色化学合成的要求,所以 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b:4',5'-e]苯的制备以甲酸为环合

剂反应效果较好;在以 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐为原料合成 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b;4',5'-e]吡啶的过程中,以甲酸为环合剂收率只有 19%,而以原甲酸三乙酯为环合剂反应收率为 49%,所以,合成 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b;4',5'-e]吡啶时采用原甲酸三乙酯为环合剂。

表 1 两种合成方法的对比

Table 1 Comparison of two synthetic methods

compound	cyclizing agent	time /h	temperature /°C	yield /%
benzene-1,2,4,5-tetraamine	formic acid	14	101	49
benzene-1,2,4,5-tetraamine	triethyl orthoformate	17	154	38
pyridine-2,3,5,6-tetraamine	formic acid	17	101	19
pyridine-2,3,5,6-tetraamine	triethyl orthoformate	18	154	40

### 3.8 环合剂用量对产物收率的影响

1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐及 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐与环合剂反应时,环合剂甲酸及原甲酸三乙酯理论用量为反应物的 2 倍(mol/mol),考察了环合剂实际用量对产物的影响,实验条件:2.8 g (10 mmol) 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐在甲酸中回流反应 14 h; 2.7 g (10 mmol) 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐在原甲酸三乙酯回流反应 18 h,改变环合剂用量,得结果如图 1 所示。

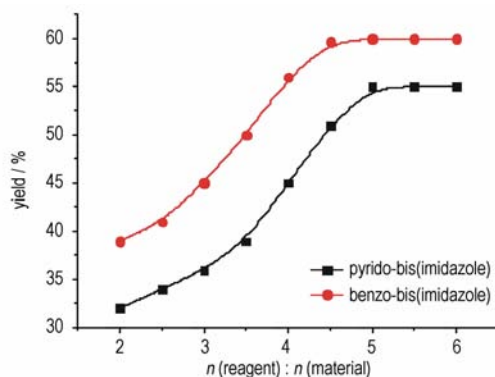


图 1 环合剂用量对产物收率的影响

Fig.1 Influence of cyclizing agent on the yield of product

由图 1 可以看出,随着环合剂与反应物摩尔比的增大,产物氮杂三环母体的收率逐渐增加,当甲酸物质的量为 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐的 4.5 倍时,产物 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b;4',5'-e]苯收率达到 60%,继续增加甲酸用量,收率无明显提高,说明甲酸

物质的量为 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐的 4.5 倍时,可以满足环合反应的需要;当原甲酸三乙酯物质的量为 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐的 5 倍时,产物 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b;4',5'-e]吡啶收率达到 55%,继续增加原甲酸三乙酯用量,收率无变化。由于甲酸和原甲酸三乙酯的沸点均在 100 °C 以上,回流反应时会有部分环合剂挥发粘附在回流冷凝管上而未能参与到反应中,所以环合剂的实际用量要稍大于理论用量,以满足环合反应的需要。

## 4 结 论

(1)以二(1,3-二硝基-二氢-1H-咪唑)并[4,5-b;4',5'-e]吡啶氮氧化物(I)、二(1,3-二硝基-二氢-1H-咪唑)并[4,5-b;4',5'-e]-4-氨基吡啶氮氧化物(II)、二(1,3-二硝基-二氢-1H-咪唑)并[4,5-b;4',5'-e]-4-硝基吡啶氮氧化物(III)为典型进行了较细致的理论研究。设计了系列苯并二环戊烯(10 个)、苯并二环己烯(10 个)、苯并二咪唑类(12 个)化合物并进行了密度泛函理论研究,在 B3LYP/6-31 + G\* 水平下对其分子结构进行优化,获得了其几何结构参数、能量和电子结构,预测了其爆轰性能、稳定性和热解机理等。

(2)探索了 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐、1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐操作简便、成本低廉的合成方法,并进一步与甲酸、原甲酸三乙酯缩合制备氮杂三环,成功合成 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b;4',5'-e]吡啶、1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b;4',5'-e]苯,获得较佳反应工艺条件:

① 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b;4',5'-e]吡啶: 2,3,5,6-四氨基吡啶盐酸盐和原甲酸三乙酯回流反应 18 h,再浓盐酸中回流 1 h,用量为 5 mL · mmol<sup>-1</sup>, n(2,3,5,6-四氨基吡啶): n(原甲酸三乙酯) = 1: 5,收率为 55%。

② 1,5-二氢-二咪唑并[4,5-b;4',5'-e]苯: 1,2,4,5-四氨基苯盐酸盐在 88% 的甲酸回流反应 14 h, n(1,2,4,5-四氨基苯): n(甲酸) = 1: 4.5,收率为 60%。

### 参考文献:

- [1] Bushuyev O S, Brown P, Maiti A, et al. Ionic polymers as a new structural motif for high-energy-density materials[J]. *Journal of the American Chemical Society*, 2012, 134(3): 1422-1425.
- [2] Zhao G Z, Lu M. Computational studies on 3,5,7,10,12,14,15,16-octanitro-3,5,7,10,12,14,15,16-octaaza-pentacyclo[7.5.1.12,8.04,13.06,11]hexadecane as potential high-ener-

- gy-density compound [J]. *Structural Chemistry*, 2013, 24(1): 139–145.
- [3] Zhao G Z, Lu M. Theoretical studies on nitramine explosives with  $-\text{NH}_2$  and  $-\text{F}$  groups [J]. *Bulletin of the Korean Chemical Society*, 2012, 33(6): 1913–1918.
- [4] 杨宗伟, 黄辉, 李洪珍, 等. CL-20/TNT 共晶炸药的制备与理论性能 [J]. 含能材料, 2012, 20(2): 256–257.  
YANG Zong-wei, HUANG Hui, LI Hong-zhen, et al. Preparation and theoretical performance of cocrystal explosive CL-20/TNT [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 20(2): 256–257.
- [5] Zhao G Z, Lu M. Theoretical studies on the crystal structure, thermodynamic properties, detonation performance and thermal stability of cage-tetranitrotetraazabicyclooctane as a novel high energy density compound [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2013, 19(1): 57–64.
- [6] 梁彦会, 张建国, 冯晓军, 等. 不同热分析方法研究 B 炸药的热分解 [J]. 火炸药学报, 2012, 35(1): 9–14.  
LIANG Yan-hui, ZHANG Jian-guo, FENG Xiao-jun, et al. Studies on thermal decomposition of composition B using different thermal analysis methods [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2012, 35(1): 9–14.
- [7] 王晨晨, 王伯良, 黄菊, 等. 混合炸药中 RDX 对其热安全性的影响研究 [J]. 爆破器材, 2012, 41(2): 8–15.  
WANG Chen-chen, WANG Bo-liang, HUANG Ju, et al. Progress on synthesis technology of RDX [J]. *Explosives Materials*, 2012, 41(2): 8–15.
- [8] Zhao G Z, Lu M. Theoretical studies on high energetic density nitramine explosives containing pyridine [J]. *Science in China, Series B Chemistry*, 2012, 55(9): 1903–1909.
- [9] Zhao G Z, Lu M. Theoretical studies on the structures and detonation properties of nitramine explosives containing benzene ring [J]. *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18(6): 2443–2451.
- [10] Zhao G Z, Lu M. Theoretical investigation on the structures, densities, and detonation properties of polynitrotetraazaoctahydroanthracenes [J]. *International Journal of Quantum Chemistry*, 2012, 112(16): 2796–2800.
- [11] Zhao G Z, Lu M. A theoretical investigation on the densities and detonation properties of polynitrotetraazabenzimidazoles [J]. *Comptes Rendus Chimie*, 2012, 15(9): 808–814.

## Designs and Synthetic Routes of Nitramine Explosives Containing Pyridine/Aminobenzene Ring

LU Ming<sup>1</sup>, ZHAO Guo-zheng<sup>1</sup>, NIE Fu-de<sup>2</sup>, LI Jin-shan<sup>2</sup>

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

**Abstract:** The insensitive properties of explosives containing pyridine/aminobenzene rings are combined with the high energy of nitramine explosives, and the concept of new nitramine explosive containing pyridine/aminobenzene 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 & crystal structure and explosive property & security performance, the molecular structures of several target compounds and their synthetic method are designed. The simulation results reveal that the detonation properties of these compounds are excellent. According to the calculated bond dissociation energies (BDE), the N—NO<sub>2</sub> bond is the trigger bond during the thermolysis initiation process. The synthetic routes are obtained with different synthetic reactions such as condensation, N-nitration, N-oxidation and C-nitration and so on.

**Key words:** physical chemistry; density functional theory; pyridine/aminobenzene ring; nitramine; molecular design detonation properties; synthesis

**CLC number:** Tj55; O64

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.02.007