

文章编号: 1006-9941(2009)03-0296-03

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶及其氮氧化物的氧化胺化反应

成 健¹, 周新利¹, 乔 珍¹, 姚其正², 刘祖亮¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 中国药科大学药学院, 江苏 南京 210094)

摘要:以氨水为胺化剂, KMnO_4 为氧化剂, 在不同反应条件下实现 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶 (ANPy) 和 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 4 位的氧化胺化反应, 目标化合物 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶 (TANPy) 和 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (TANPyO) 的收率分别达到 81.5% 和 85.4%。探讨了溶剂类型、氨水浓度等反应条件对目标化合物产率影响, 并讨论了 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶 (2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物) 氧化胺化反应结果与 3-硝基吡啶不同的原因。采用 $^1\text{H NMR}$, IR 和 MS 对目标化合物的结构进行了表征。

关键词:有机化学; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶 (ANPy); 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO); 氧化胺化; 胺化剂

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.03.011

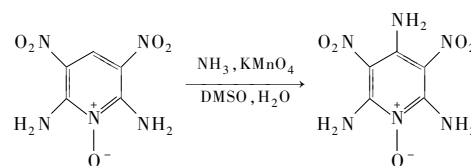
1 引言

多硝基多氨基芳香族化合物是炸药家族中的一类重要成员, 与相应的氢原子取代相比, 氨基取代的多硝基芳香族化合物具有更高的密度、更好热稳定性和更低的感度^[1]。具有代表性的化合物有: 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (LLM-105)、2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 和 2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (TANPyO), 它们都具有较高的熔点和密度, 较低的感度, 并且具有适当的能量水平, 在钝感弹药系统具有广阔的应用前景。因此, 近年来在多硝基芳香族化合物中引入氨基成为热点课题, 新的胺化方法更是当前研究的重点^[2-4]。

氧化胺化法是最近研究较为活跃的方法^[5-7], 该方法以廉价的液氨为胺化剂, KMnO_4 或 H_2O_2 等作为氧化剂, 在 $-33\text{ }^\circ\text{C}$ 条件下实现硝基芳烃的胺化反应。由于反应主要副产物是水, 对环境无害, 具有一定的应用潜力。但该方法存在反应条件苛刻 ($-33\text{ }^\circ\text{C}$) 和选择性差等缺陷, 因此, 其应用受到一定的限制。为了扩大氧化胺化法的应用范围, Bakke^[8] 对该胺化方法进行了改进: 以 DMSO 和氨水 (25% ~ 28%) 的混合溶液为胺化剂, 反应的过程中不断通入氨气, 可实现 3-硝基吡啶在 20 ~ 50 $^\circ\text{C}$ 条件下完成氧化胺化反应, 得率高达 90%, 同时大大提高了胺化反应的选择性, 98% 的

胺化产物为 2-氨基-5-硝基吡啶。显然, Bakke 改进的胺化体系具有显著的优势和应用价值。

2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶 (TANPy) 和 TANPyO 为多硝基多氨基芳香族化合物, 李金山^[9-10] 采用密度泛函理论对多硝基吡啶及其氮氧化物的性能进行了理论预测, 结果表明 TANPy 和 TANPyO 为潜在的钝感炸药。TANPy 和 TANPyO 的合成已有文献报道^[11], 但存在产率低、原料转化不完全的缺点。本试验以 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶 (ANPy) 和 ANPyO 为原料, 采用 Bakke 胺化法合成出 TANPy 和 TANPyO (见 Scheme 1), 目标化合物收率 (>80%) 较高, 结合反应机理讨论了反应条件对目标化合物收率的影响, 对目标化合物进行了结构表征。



Scheme 1

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

Bruker DRX300 (300 MHz) 核磁共振光谱仪; Nicolet 红外光谱仪 (KBr); Finnigan Tsq Quantum Ultra Am (Thermal, USA) 液-质联用光谱仪; Mel-Temp 熔点仪, 温度计未经校正。

ANPy 和 ANPyO 按文献^[12]方法制备; 二甲基亚砜 (DMSO)、 KMnO_4 、氨水和蒸馏水为化学纯; 氨气, 工业品。

收稿日期: 2008-10-29; 修回日期: 2008-12-09

作者简介: 成健 (1982 -), 男, 博士研究生, 研究方向为高能钝感炸药。

e-mail: chengjian09@yahoo.com.cn

2.2 TANPy 的合成

将 2.0 g (0.01 mol) ANPy 加入到 100 mL 组成为 (DMSO : H₂O = 3 : 1, NH₃ 含量 7%, 质量比) 的混合溶液中, 搅拌至均匀状态, 在 30 min 内加入 8.0 g (0.045 mol) KMnO₄, 继续搅拌至均匀状态, 控制体系温度为 30 °C 并缓慢通入氨气, 保持此状态反应 24 h。反应结束后将混合物加热至 80 °C, 待产物完全溶解于 DMSO 后立即过滤, 滤液用 100 mL 蒸馏水稀释并冷却至 0 °C, 待产物完全析出后过滤, 水洗, 干燥得黄色固体 1.75 g, 收率 81.5%。

m. p. 353 °C; ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) δ: 10.4 (br s, 2H, NH₂), 8.70 (br s, 2H, 2-NH's), 8.25 (br s, 2H, 2-NH's); IR 光谱 (KBr 压片/cm⁻¹) ν: 3505, 3382, 3364, 3253, 1652, 1604, 1543, 1485, 1263, 1221, 1176, 1043, 792, 705 cm⁻¹; MS m/z: 213 (M⁻, 10), 179 (100), 152 (60), 110 (65), 94 (35), 66 (10)。

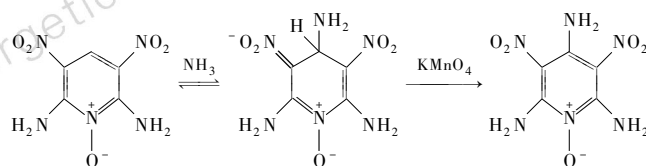
2.3 TANPyO 的合成

将 2.15 g (0.1 mol) ANPyO 加入到 150 mL 组成为 (DMSO : H₂O = 3 : 1, NH₃ 含量 7%, 质量比) 的混合溶液中, 搅拌至均匀状态, 在 30 min 内加入 8.0 g (0.045 mol) KMnO₄, 继续搅拌至均匀状态, 控制体系温度为 30 °C 并缓慢通入氨气, 保持此状态反应 16 h。反应结束后往混合物中追加 50 mL DMSO 并加热至 95 °C, 待产物完全溶解于 DMSO 后立即过滤, 滤液用 150 mL 蒸馏水稀释并冷却至 0 °C, 待产物完全析出后过滤, 水洗, 干燥得黄色固体 1.96 g, 收率 85.4%。

m. p. 310 °C; ¹H NMR (DMSO, 300 MHz) δ: 10.18 (br s, 2H, NH₂), 9.59 (br s, 2H, 2-NH's), 8.82 (br s, 2H, 2-NH's); IR 光谱 (KBr 压片/cm⁻¹) ν: 3425, 3385, 3310, 3264, 1633, 1605, 1496, 1293, 1225, 1190, 1078, 1043, 772, 710 cm⁻¹; MS m/z: 230 (M, 40), 214 (35), 198 (60), 184 (100), 166 (75), 138 (10)。

3 结果与讨论

根据 Bakke 的研究结果, 作者认为 ANPy 和 ANPyO 在 NH₃, KMnO₄/DMSO · H₂O 胺化体系发生的氧化胺化反应经历了 σ 加合物中间体的生成、σ 加合物中间体的氧化脱氢两个反应阶段 (见 Scheme 2), 其中 σ 加合物的生成为可逆反应; 而 σ 加合物中间体的氧化脱氢则为非可逆反应。



Scheme 2

由于 ANPy 和 ANPyO 只有 4 位可以被氨基进攻, 因此, 它们的胺化反应不存在选择性问题。作者认为 NH₃, KMnO₄/DMSO · H₂O 胺化体系在 30 °C 下可以实现 ANPy 和 ANPyO 的胺化反应, 主要原因可能为: DMSO 对 MnO₄⁻ 具有一定的活化能力^[8], 可提高 σ 加合物中间体的氧化反应速度。ANPy 和 ANPyO 在 NH₃, KMnO₄/DMSO · H₂O 胺化体系中的氧化胺化反应为固液非均相反应, 不利于反应的传质。而 DMSO 为强极性溶剂, 有利于反应的传质, 有利于氧化胺化反应的进行; 氨水的胺化能力低于液氨, 但在 DMSO 的活化作用条件下, 氨水在 30 °C 条件下可以实现 ANPy 和 ANPyO 的氧化胺化反应; 在 30 °C 条件下, σ 加合物中间体的生成和 σ 加合物中间体的氧化脱氢两个反应阶段的反应速度相对于 -33 °C 条件下都得到提高; 不断的通入氨气有助于维持氨气恒定的浓度, 保证氧化胺化反应持续、彻底的进行。作者做了对比实验进行了验证, 方法和结果见表 1。

从表 1 的结果可以看出: 以饱和的氨水溶液作胺化剂, 目标化合物的收率很低, 当采用超声波振荡搅拌时, 目标化合物的收率显著提高, 可能是由于超声波振

表 1 ANPy 和 ANPyO 在不同胺化体系中的胺化反应

Table 1 Reaction of ANPy and ANPyO with ammonia in the presence of KMnO₄

amination system	condition	reaction time/h	yield of TANPy/%	yield of TANPyO/%
water NH ₃ , 28%	stirring	48	<10	<10
water NH ₃ , 28%	supersonic mixing	20	45	46
DMSO · H ₂ O, NH ₃ , 7%	stirring	10	80.4	85.2
DMSO · H ₂ O, NH ₃ , 6%	stirring	10	80	84.7
DMSO · H ₂ O, NH ₃ , 4%	stirring	10	80.3	85
DMSO · H ₂ O, NH ₃ , 7%	stream of NH ₃ passed through	5	81.5	85.4

荡提高了 KMnO_4 对 σ 加合物中间体的氧化脱氢速度,但效果仍然低于 Ritter-Licht 报道的方法^[11]; 当将氨水和 DMSO 以一定的比例混合后,目标化合物的收率显著增加,表明 DMSO 对氧化胺化反应的活化作用是显著的; 由于 $\text{N}^+ - \text{O}^-$ 的共轭效应使得 σ 加合物中间体更易生成、更稳定,因此,在相同胺化条件下, TANPyO 的产率比 TANPy 稍高。

在保证氨气过量的前提下,氨气的浓度对反应结果没有明显的影响,目标化合物的产率也没有大的变化,这与 Bakke^[8] 的试验结果有较大的差异。根据 Bakke^[8] 报道,3-硝基吡啶在氨气浓度低于 7% 的条件下将产生 50% 左右的副产物 2,2-二(5-硝基吡啶)胺,若持续通入氨气维持氨气浓度恒定就可以阻止此副产物的产生,本试验即使将氨气浓度降至 4% 也没有检测到类似的化合物存在。作者结合已有的实验结果认为在此条件下发生此副反应必须具备以下条件: 胺化剂本身或被胺化底物至少一个具有较小的位阻。由于 3-硝基吡啶及其胺化产物的位阻均不大,在氨气浓度过低的条件下就会发生 2-氨基-5-硝基吡啶对 3-硝基吡啶胺化的竞争性反应。而 ANPy、ANPyO、TANPy 和 TANPyO 的位阻效应阻止了类似竞争性反应的发生,类似副产物也不会产生。Ritter-Licht^[11] 以羟胺盐酸盐为胺化剂,在 KOH 水溶液中实现了 ANPy 和 ANPyO 的 VNS 胺化反应,然而,当采用胺化活性更高的 ATA 或 TMHI 作胺化剂时,却没有得到任何产物, Ritter-Licht 认为主要是由于 ATA 或 TMHI 位阻效应太大引起的。同理,相对于 ATA 和 TMHI 来说,ANPy、ANPyO、TANPy、TANPyO 的位阻更大。综合以上分析,在保证氨气过量的前提下,氨气的浓度对目标化合物的收率无显著的影响,位阻效应的存在阻止了副反应的发生。

4 结 论

(1) 以 KMnO_4 , NH_3/DMSO , H_2O 为氧化胺化体系,在 30 °C 条件下实现了 ANPy 和 ANPyO 的 4 位的氧化胺化反应,收率最高分别达到 81.5% 和 85.4%。

(2) ANPy 和 ANPyO 在 NH_3 , $\text{KMnO}_4/\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 胺化体系发生的氧化胺化反应经历了 σ 加合物中间体的生成、 σ 加合物中间体的氧化脱氢两个反应阶段,其中 σ 加合物中间体的氧化脱氢是决定反应结果的关键阶段。

(3) DMSO 的作用是双重的,一方面, DMSO 对

MnO_4^- 具有一定的活化能力,可提高 σ 加合物中间体的氧化反应速度; 另一方面, ANPy 和 ANPyO 在 NH_3 , $\text{KMnO}_4/\text{DMSO} \cdot \text{H}_2\text{O}$ 胺化体系中的氧化胺化反应为固液非均相反应,不利于反应的传质。而 DMSO 为强极性溶剂,有利于反应的传质,有利于氧化胺化反应的进行。

(4) 保证氨气过量的前提下,氨气的浓度对 ANPy 和 ANPyO 的氧化胺化反应无显著的影响,位阻效应的存在阻碍了副反应的发生。

参考文献:

- [1] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R, et al. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochemical Acta*, 2002, 384: 187 - 204.
- [2] Katrizky A R, Laurenzo K S. Direct amination of nitrobenzenes by vicarious nucleophilic substitution[J]. *J Org Chem*, 1986, 51: 5039 - 5040.
- [3] Katrizky A R, Laurenzo K S. Alkylamino nitrobenzenes by vicarious nucleophilic amination with 4-(alkylamion)-1,2,4-triazoles [J]. *J Org Chem*, 1988, 53: 3978 - 3982.
- [4] Makosza M, Bialecki M. Amination of nitroarebes with sulfenamides via nucleophilic substitution[J]. *J Org Chem*, 1992, 57: 4784 - 4785.
- [5] Marian W, Andrzej B, Barbara S. Amination of 3,5-dinitropyridines with liquid ammonia/potassium permanganate[J]. *Liebigs Ann Chem*, 1993: 7 - 10.
- [6] Durante V A, Karmakar S. Oxidative amination of benzene to aniline using molecular oxygen as the terminal oxidant; USP 5861536 [P], 1999-01-19.
- [7] Barbara S, Marian W. Oxidative methylation of some nitropyridines[J]. *J Prakt Chem*, 1999, 341(1): 75 - 78.
- [8] Bakke J M, Harald S. The oxidative amination of 3-nitropyridine[J]. *Tetrahedron Letters*, 2001, 42: 4393 - 4395.
- [9] 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.
- [10] 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): 178 - 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): 178 - 181.
- [11] Hollins R A, Merwin L M, Nissam R A. Aminonitropyridines and their N-oxides[J]. *Heterocycl Chem*, 1996, 33: 895 - 904.
- [12] 成健, 姚其正, 刘祖亮, 等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成与性能[J]. 含能材料, 2008, 16(6): 672 - 675.
CHENG Jian, YAO Qi-zheng, LIU Zu-liang, et al. Synthesis and properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2008, 16(6): 672 - 675.

(下转 303 页)

Effect of Coating on Some Properties of a New Explosive 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

HE Zhi-wei¹, GAO Da-yuan², FANG Dong¹, LIU Zu-liang¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

Abstract: 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) was coated with fluorine rubber F₂₃₁₁ and nitrile-butadiene rubber (NBR) by means of solution-water suspending-distillation method. The structures and properties of ANPyO and coated samples were characterized by Fourier transform infrared spectroscopy (FTIR), scanning electron microscope (SEM), differential scanning calorimetry (DSC), thermogravimetry (TG), and impact and friction sensitivity tests. Results show that the decomposition peak temperatures of coated ANPyO are decreased by 8.3 °C and 7.8 °C, and decomposition heats of coated ANPyO are increased by 282.4 J · g⁻¹ and 41.5 J · g⁻¹, and the particles of coated ANPyO become bigger. In FTIR spectra, N—H spectral characteristic absorption bands have 2 cm⁻¹ and 3.9 cm⁻¹ red shifts to 3280.6 cm⁻¹ and 3367.4 cm⁻¹ respectively, and nitrogen atom in pyridine spectral characteristic absorption band has a 5.8 cm⁻¹ red shift to 1232.4 cm⁻¹. The impact sensitivity of coated ANPyO decreases from 16% to 14% and 10%, and the friction sensitivity decreases from 30% to 26% and 28%, respectively.

Key words: physical chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); explosive; coating; structure; property

(上接 298 页)

Oxidative Amination Reaction of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine and its N-oxide

CHENG Jian¹, ZHOU Xin-li¹, QIAO Zhen¹, YAO Qi-zheng², LIU Zu-liang¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China;

2. School of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210094, China)

Abstract: 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine (ANPy) and 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) was reacted with aqueous ammonia and KMnO₄ under different conditions. Substitutions in the 4 position to the nitro group were obtained with high yields: 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine (81.5%) and 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (85.4%). The effects of solvent type, concentration of the aqueous ammonia on the yields of target compounds were studied. The different results between 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine (and 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide) and 3-nitropyridine were analyzed. Structures of 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine and 2,4,6-triamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide were characterized by ¹H NMR, IR and MS.

Key words: organic chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine (ANPy); 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); oxidative amination; amination agent