

文章编号: 1006-9941(2013)04-0423-06

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的精制

周心龙¹, 刘祖亮¹, 成健¹, 苏强², 郝尧刚², 胡炳成¹

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏南京 210094; 2. 甘肃银光化学工业集团有限公司, 甘肃白银 730900)

摘要: 研究了 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 经酰化、重结晶和还原的新精制工艺, 考察了精制工艺条件对 ANPyO 纯度、粒径分布、机械感度、摩擦感度和微观结构的影响。对比了新精制工艺样品和三氟乙酸精制样品的酸度、熔点、热安定性和撞击感度。结果表明, 精制中间体 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物采用 DMF 作溶剂重结晶, 氨气作胺化剂, 50 °C 条件下所得 ANPyO 产物总收率为 90.5%, 纯度为 99.5%, 样品的粒度、微观结构和安全性能较理想。新精制工艺所得产物 pH 为 6.3, 熔点 355 °C, 真空安定性 $0.01 \text{ mL} \cdot \text{g}^{-1}$, 撞击感度 257 cm, 摩擦感度 2%, 性能显著优于三氟乙酸精制所得 ANPyO 产物。

关键词: 有机化学; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物; 精制; 性能; 酸度; 粒径分布; 熔点; 真空安定性; 撞击感度; 摩擦感度
中图分类号: TJ55; O62 **文献标识码:** A **DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.004

1 引言

近年, 为了寻求新型高能钝感炸药, 满足低易损弹药 (LOVA) 的需求, 多氨基多硝基吡啶及其氮氧化物的研究受到广泛的关注^[1-4], 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 是多氨基多硝基吡啶氮氧化物类新型的高能钝感炸药的代代表^[5-7]。精制和纯化对于 ANPyO 的应用和推广具有重要的意义和价值, 目前关于 ANPyO 精制的报道较少, 文献^[5]首次报道了以 CF_3COOH 为重结晶溶剂对 ANPyO 的重结晶研究, 但未进行深入的研究。何志伟^[8]以 CF_3COOH 、DMSO、DMF 为重结晶溶剂对 ANPyO 的重结晶进行了研究, 考察了不同溶剂条件下所得样品的粒径、粒度分布、热分解性能、机械感度、摩擦感度和微观结构, 结果表明以 CF_3COOH 作溶剂精制 ANPyO 样品的综合性能最佳。然而, 由于 ANPyO 和 CF_3COOH 性质特殊, 以 CF_3COOH 作溶剂精制 ANPyO 存在以下缺陷: (1) CF_3COOH 的毒性大, 挥发性强。而 ANPyO 精制过程中所需温度较高, CF_3COOH 对操作人员的健康危害大; (2) CF_3COOH 价格昂贵, ANPyO 在 CF_3COOH 中的溶解度较低, 精制单位质量的 ANPyO 消耗 CF_3COOH 的量偏高, 此外, CF_3COOH 回收也较复杂, 精制成本较高; (3) ANPyO 在 CF_3COOH 中的

重结晶经历以下过程: 高温条件下 ANPyO 与 CF_3COOH 发生成盐反应生成 $\text{ANPyO} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$, 再经低温冷却析出 $\text{ANPyO} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ 晶体, 最后将过滤所得 $\text{ANPyO} \cdot \text{CF}_3\text{COOH}$ 晶体加入到蒸馏水中析出 ANPyO 晶体。显然, 精制过程 ANPyO 样品的粒度很难控制。同时, ANPyO 析出过程不可避免夹带少量强酸性 CF_3COOH , 残余 CF_3COOH 将对 ANPyO 样品的性能产生负面的影响。因此, 采用 CF_3COOH 作溶剂精制 ANPyO 实际应用前景将受到一定程度的限制。根据 ANPyO 的结构特征, 本文研究了 ANPyO 经酰化、重结晶和还原的精制工艺, 并考察了精制工艺条件对 ANPyO 纯度、酸度、粒径分布、机械感度、摩擦感度、微观结构、熔点和真空安定性等性能的影响。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: ANPyO 为实验室合成^[9]; 醋酐, 化学纯; 氨水, 化学纯; 氯化铵, 化学纯; *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 化学纯; 二甲亚砜 (DMSO), 化学纯; *N*-甲基吡咯烷酮 (NMP), 化学纯。

HPLC 用 FL2000 高效液相色谱仪; MASTERSIZER2000 激光粒度测试仪 (英国 Malvern 公司); JSM-6380LV 型扫描电子显微镜 (日本 JEOL); 熔点用 Mel-Temp 熔点仪测定, 温度计已校正; DSC823° 差示扫描量热仪 (瑞士 METTLER TOLED 公司)。

收稿日期: 2012-07-23; 修回日期: 2012-10-10

作者简介: 周心龙 (1981 -), 男, 博士研究生, 主要从事低易损不敏感战斗部研究。e-mail: xinlong_z@yahoo.com.cn

2.2 感度测试方法

根据 GJB772A-1997 标准中方法 601.1、602.1 和 606.1, 对样品进行撞击感度和摩擦感度测试, 撞击感度测试条件为: 落锤 2.5 kg, 落高 (250 ± 1) mm, 样品重 (50 ± 2) mg; 摩擦感度测试条件为: 1.5 kg 摆锤, 样品 (30 ± 1) mg, 表压为 4.9 MPa, 测试结果为平行两组取其平均值。

2.3 真空安定性测试 (VST)

真空安定性测试按照 GJB 772A-1997 方法 502.3, 称取 5.0 ± 0.2 g 试样, 在 55 ± 2 °C 真空度 9 ~ 12 kPa 的真空烘箱内干燥 2 h, 称取 4 份 0.60000 ± 0.00005 g 试样进行安定性测试。

2.4 ANPyO 样品 pH 值的测定

以去离子水多次洗涤至中性, 再干燥成粉体, 采用 pH 计按国军标规定方法进行测试。

2.5 ANPyO 精制工艺路线

ANPyO 精制工艺如图 1 所示。

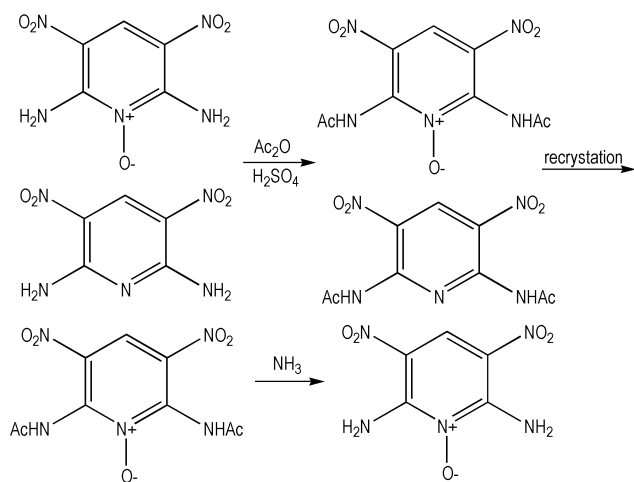


图 1 ANPyO 精制工艺路线

Fig. 1 Refining route of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO)

2.6 ANPyO 的酰化

12.5 g ANPyO 溶于 100 mL 醋酐和 1.5 mL 硫酸的混合溶液中, 溶解完全后缓慢升温至 100 °C 反应 5 h。反应结束后将混合物冷却至室温, 迅速倒入 200 mL 冰水中, 完毕升温至 90 °C 搅拌 1 h, 然后冷却至室温, 过滤, 水洗, 干燥得红褐色固体 16.5 g。

m. p. 256 °C; $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3 , 300 MHz) δ : 9.76 (s, 2H, NH), 8.35 (s, 1H, H_4), 2.36 (s, 6H, H_{CH_3}); IR (KBr, cm^{-1}) ν : 3241, 3227, 1687,

1575, 1526, 1378, 1294, 1245, 1165, 822, 725, 514; MS m/z : 300 (M^+ , 10), 164 (10), 125 (45), 105 (100), 81 (20)。

2.7 酰化产物的结晶

将 15 g ANPyO 酰化产物溶于 45 mL DMF 中, 加热至 50 °C ANPyO 酰化产物全部溶解, 随后将混合物的温度降至 0 ~ 5 °C, 搅拌过夜, 过滤, 水洗, 干燥得红褐色固体 14.6 g。

2.8 酰化产物的胺解

2.99 g ANPyO 酰化产物加入到 20 mL 乙腈中, 搅拌至固体分散均匀, 缓慢通入氨气, 室温搅拌反应 5 h。反应结束加入 20 mL 蒸馏水并将混合物的温度升至 100 °C 搅拌反应 1 h, 结束后过滤, 水洗三次, 真空干燥得亮黄色 ANPyO 晶体 2.05 g, 总收率 95%, 纯度测试色谱条件: 流动相, 甲醇; 吸收波长, 320 nm, 流速, 3 mL · min $^{-1}$; 色谱柱, C_{18} 。m. p. 和 $^1\text{H NMR}$ 等数据与文献[9]的产物一致。

3 结果与讨论

3.1 基本原理

表 1 为 ANPyO 在 CF_3COOH 、DMSO、DMF 溶剂中溶解度^[8]。由表 1 可以看出, ANPyO 在强极性溶剂中溶解度较低, 即使在 CF_3COOH 中溶解度也较低, 采用常规重结晶方法难以获得满意的结果。ANPyO 在强极性溶剂中溶解度较低的根本原因是 ANPyO 的分子内和分子间存在较强的氢键, 晶体排列比较规整。因此, 削弱其氢键是提高其溶解度的有效途径。基于此, 本研究采用醋酐与 ANPyO、ANPy (2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶) 反应生成溶解度较高的酰基化产物, 然后通过普通重结晶法除去杂质 ANPy, 再将 ANPyO 的酰基化产物胺解即得到满足不同需要的 ANPyO 晶体, 具体过程如图 1 所示。

表 1 ANPyO 在 CF_3COOH 、DMSO、DMF 中的溶解度

Table 1 Solubility of ANPyO in the CF_3COOH , DMSO and DMF

solvent	solubility /g · mL $^{-1}$	solution temperature /°C	solution time /min	crystallization temperature /°C
CF_3COOH	12: 100	70	20	-20
DMSO	1.2: 100	95	30	-20
DMF	0.8: 100	120	40	-20

3.2 溶剂对 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物纯度的影响

2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物为 ANPyO 重结晶的前体化合物,它的纯度对最终产品的纯度和性能有重要的影响。本研究考察了不同结晶溶剂对 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物纯度的影响。

由表 2 可见,由于 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物分子内与分子间的氢键作用明显较 ANPyO 弱,使其在三种溶剂中的溶解度都较高。因此,三种溶剂结晶出的样品纯度接近,均高于 98%。由表 2 还可见,2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物在 DMSO 中的溶解度最高,其次是 NMP,再次是 DMF。分析可能是由于 DMSO 分子中 S=O 键与分子存在较 NMP 相比更显著的氢键作用的结果。

表 2 溶剂类型对 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物纯度的影响

Table 2 Effects of the solvents on the purity of 2,6-diacetamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

solvent	DMSO	DMF	NMP
purity/%	98.6	99.5	98.3
residual rate/%	4.2	<0.5	3.8
solute solvent ratio/g · m ⁻¹	1:10	1:18	1:16
crystallization temperature/°C	-5	15	8
crystallization time/h	48	10	23

DMSO, DMF, NMP 三种溶剂极性较强,极性大小顺序为 NMP > DMSO > DMF,因此,在极性效应和氢键效应的影响下,DMSO 和 NMP 废液中 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的残留率较高,在 DMF 中相对较低。结合结晶温度和结晶时间,为此,本研究选择 DMF 作为 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的结晶溶剂。

3.3 胺化剂类型对 ANPyO 纯度的影响

2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物为酰胺类化合物,属于较难被胺解的化合物。2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物在 DMF 中溶解度较佳,本研究以 DMF 为溶剂,考察了胺化剂类型对 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物胺解产物纯度的影响,方法和结果见表 3。

纯度对炸药感度和爆轰性能有重要的影响,因此,获得高纯度 ANPyO 是研究 ANPyO 纯化和结晶的关键。从表 3 可以看出:胺化剂的胺化能力对 ANPyO

的纯度有显著的影响:以饱和的氨水溶液作胺化剂,ANPyO 的纯度较高,但与 ANPyO 的使用要求还有一定的差距,即使加入少量 NH₄Cl,ANPyO 的纯度仍然低于 99%;当采用超声波振荡搅拌时,ANPyO 的纯度均高于 99%,可能是由于超声波振荡提高了胺化剂的胺化能力和胺化反应速度,但超声波振荡所得样品颗粒很细,不利于粒度级配;而采用氨气作胺化剂可以获得的 ANPyO 纯度较高,粒度分布均匀。显然,胺化剂的胺化能力是 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物胺解产物纯度的直接影响因素,因此,选择氨气作为胺化剂胺解产物。

表 3 胺化剂对 2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物胺解产物纯度的影响

Table 3 Effects of the amination on the purity of 2,6-amino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

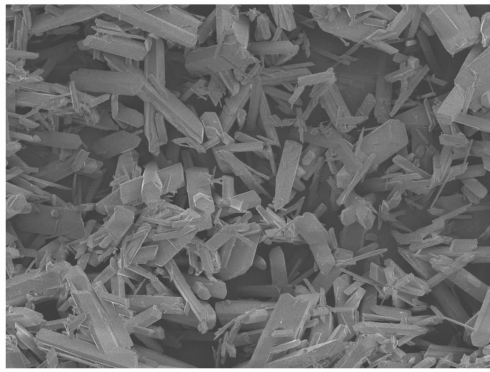
amination	reaction conditions	reaction time/h	purity of ANPyO/%
28%NH ₃	stir	28	98.5
28%NH ₃	ultrasonic vibration	19	99.2
NH ₃	stir	16	99.1
NH ₄ Cl, NH ₃ · H ₂ O (saturated)	stir	18	98.8
NH ₄ Cl, NH ₃ · H ₂ O (saturated)	ultrasonic vibration	12	99.0

3.4 胺化反应温度对 ANPyO 微观结构和安全性能的影响

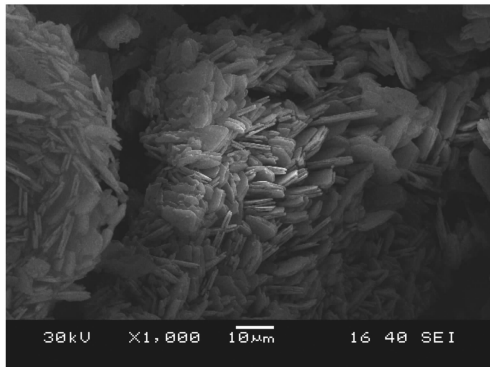
实验表明,胺化反应温度对 ANPyO 结晶样品的微观形态有重要的影响,在样品纯度一定的情况下,微观结构与单质炸药的安全性能有重要的关系。一般来说^[10],晶体生长的过程中,温度的高低决定了晶体生长的速度,晶体的生长速度与晶体的性状、大小和分布有密切的关系,而晶体的生长速度又决定晶体的生长温度,同种成分和构造的晶体,在不同的条件下生长,由于其生长速度不同,所得晶体的形状不同,进而对单质炸药的安全性能产生影响。因此,选择合适温度是控制晶体微观结构和单质炸药性能的一个重要因素。

不同胺化温度(25, 30, 40, 50 °C)条件下获得的 ANPyO 样品所得晶体 SEM 图片如图 2 所示,其中,胺化溶剂和胺化剂分别为 DMF 和氨气。

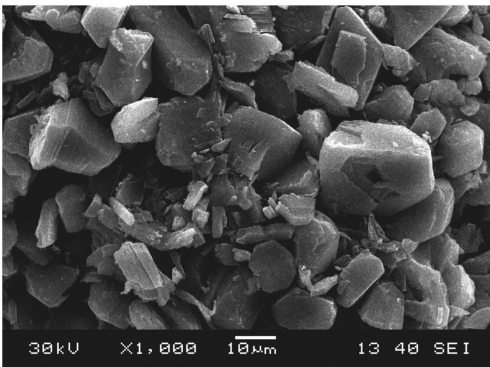
由图 2a ~ 图 2d 可知,温度对 ANPyO 晶体的微观结构有重要的影响。温度低,晶体的生长速度慢,所得样品多为细小长条状颗粒;温度高,晶体生长速度快,晶体多为不规则片状或棒状多边形。本研究进一步测试了不同温度条件下所得晶体的粒径以及对应的撞击感度和摩擦感度,结果见表 4。



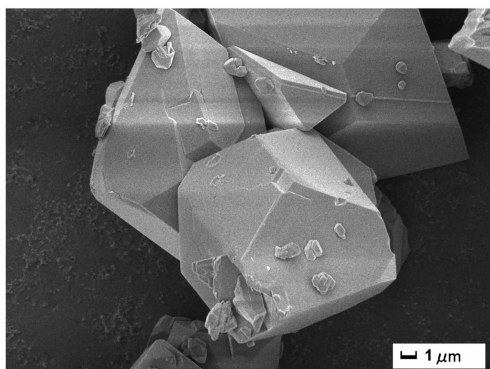
a. 20 °C



b. 30 °C



c. 40 °C



d. 50 °C

图2 不同胺化温度下获得的 ANPyO 样品 SEM 图
Fig.2 SEM photo of ANPyO obtained at different amination temperature

表4 不同温度下所得晶体的粒径和感度

Table 4 Particle size and sensitivity of ANPyO obtained at different amination temperatures

temperature /°C	particle size / μm	impact sensitivity /cm	friction sensitivity /%
25	1690	244	12
30	1780	245	9
40	1900	252	5
50	2200	257	2

从表4结果可以看出,随着胺化反应温度的升高,所得晶体的平均粒径也随之升高,机械感度和摩擦感度也随之降低。温度高,晶体生长速度快,晶型趋于无棱角,圆滑形,有利于晶体安全性能的提高。综上所述结果,在50 °C条件下所得 ANPyO 晶体的微观形态和安全性能较佳。

3.5 精制工艺对 ANPyO 样品酸度的影响

文献[9]采用三氟乙酸(CF_3COOH)为精制溶剂,三氟乙酸是强酸。由于结晶过程中粒子团聚和晶体缺陷的作用,以三氟乙酸为溶剂精制出的 ANPyO 样品必然包藏了大量细化母酸。采用一般洗涤方法难以去除这种超细颗粒晶核内及晶体间的夹杂酸,因此本研究采用国军标方法测试了两种精制工艺所得 ANPyO 样品的 pH 值,方法和结果见表5。

表5 不同精制条件下所得 ANPyO 样品的 pH 值

Table 5 pH value of ANPyO under different refining conditions

refining conditions	removal acid method	pH value
no treatment	no treatment	4.2
refining on CF_3COOH	no treatment	3.0
refining on CF_3COOH	ultrasonic vibration ^[11]	3.6
refining on CF_3COOH	neutralization by ^[11]	3.2
refining on CF_3COOH	heat treatment ^[11]	5.4
new refining method	no treatment	6.3

由表5的可知,由三氟乙酸精制出的样品酸度较高,高于未经精制的 ANPyO 样品。采用加热介质处理的方法得 ANPyO 的酸度值降低至5.0左右,采用超声波震荡和加热介质处理均不能有效除去 ANPyO 样品中的夹杂酸。显然,新的精制工艺所得 ANPyO 样品的酸度显著低于前者。

3.6 两种精制工艺的综合比较

本研究新精制工艺以氨气为氨化剂,50 °C条件下制得 ANPyO,将其相关性能与三氟乙酸精制所得 ANPyO 样品的性能进行比较,结果见表6。

酸度是单质炸药性能的重要指标,酸度不仅影响单质炸药的爆炸性能,对炸药的安全性能也有重要的影响。炸药在结晶过程若包覆酸性物质,其晶体内部存在缺陷^[11],炸药晶体缺陷常见的形式为线缺陷,线缺陷的尺寸一般为1~5 μm左右,它对热点的形成起重要的作用^[12],使得炸药的安全性能和热稳定性降低。表6可以看出,三氟乙酸重结晶所得ANPyO样品酸性物质残留较大,新的精制工艺可以显著降低ANPyO样品酸性物质含量。新精制工艺所得样品的纯度为99.5%,收率为90.5%,撞击感度、摩擦感度、真空安定性和熔点都优于三氟乙酸重结晶所得ANPyO样品。

表6 两种精制工艺的比较

Table 6 Comparison of ANPyO properties obtained by two refining method

refining conditions	refining on CF ₃ COOH	new refining method
pH value of ANPyO	3.0	6.3
purity of ANPyO/%	98.2	99.5
yield of ANPyO/%	84.3	90.5
melting point/°C	350	355
vacuum stability/mL · g ⁻¹	0.04 ^[13]	0.01
impact sensitivity/cm	250	257
friction sensitivity/%	18 ^[8]	2

4 结 论

(1) ANPyO经酰化、重结晶和还原的精制工艺,精制中间体2,6-二乙酰氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物采用DMF作溶剂重结晶,氨气作胺化剂,50 °C条件下所得ANPyO总收率90.5%,纯度99.5%,相对三氟乙酸重结晶所得ANPyO总收率提高6.2%,纯度提高1.3%。

(2) 新精制工艺和三氟乙酸重结晶所得ANPyO样品的pH值分别为6.3, 3.0, 熔点分别为355, 350 °C, 真空安定性0.01, 0.04 mL · g⁻¹, 撞击感度分别为257, 250 cm, 摩擦感度分别为2%, 18%, 新精制工艺所得ANPyO样品性能显著优于三氟乙酸精制所得样品。

参考文献:

[1] Anderson Karen L, Merwin Lawrence H, Wilson William S, et al. ¹⁵N chemical shifts in energetic materials: CP/MAS and ab

- initio studies of aminonitropyridines, aminonitropyrimidines, and their N-Oxides[J]. *J Mol Sci*, 2002, 3(8): 858-872.
- [2] Pagoria P F, Lee G S, Mitchell A R. A review of energetic materials synthesis[J]. *Thermochim Acta*, 2002, 384: 187-204.
- [3] 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, 11(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, 11(suppl.): 576-579.
- [4] 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, 12(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, 12(4): 178-181.
- [5] Ritter H, Licht H H. Synthesis and reactions of dinitrated amino and diaminopyridines[J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32(2): 585-590.
- [6] Hollins R A, Merwin L M, Nissan R A. Aminonitropyridines and their N-Oxides[J]. *Heterocycl Chem*, 1996, 33: 895-904.
- [7] Hans-Heinrich L. Performance and sensitivity of explosives[J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2000, 25: 126-132.
- [8] 何志伟, 成健, 刘祖亮. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的精制及其性能研究[J]. 含能材料, 2009, 17(4): 392-395.
- HE Zhi-wei, CHENG Jian, LIU Zu-liang. Refining and properties of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2009, 17(4): 392-395.
- [9] 成健, 姚启正, 刘祖亮. 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, LIU Zu-liang. Novel synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28(11): 1943-1947.
- [10] 叶毓鹏, 曹欣茂, 叶玲, 等. 炸药结晶工艺学及其应用[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- YE Yu-peng, CAO Xing-mao, YE Ling, et al. Explosive crystallization technology and its application. [M]. Beijing: Weapon Industry Press, 1995.
- [11] 曾贵玉, 聂福德, 徐荣. 亚微米 TATB 除酸方法比较[J]. 兵工学报, 2004, 25(4): 506-508.
- ZENG Gui-yu, NIE Fu-de, XU Rong. Comparison of methods in the elimination of acidity in submicron TATB[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(4): 506-508.
- [12] 徐容, 李洪珍, 康彬, 等. HMX 晶体内部孔隙率、缺陷类型及颗粒度对冲击波感度的影响[J]. 含能材料, 2011, 19(6): 632-636.
- XU Rong, LI Hong-zhen, KANG Bin, et al. Effects of HMX crystal characteristics on shock sensitivities: crystalline inter voids, particle size, morphology[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2011, 19(6): 632-636.
- [13] 成健. 吡啶类钝感炸药的合成、表征和性能研究[D]. 南京: 南京理工大学博士论文, 2011.
- CHENG Jian. Synthesis, characterize and properties of insensitive explosive about pyridine derivatives[D]. Nanjing: Doctoral Dissertation of Nanjing University of Science and Technology, 2011.

A Refining Method of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

ZHOU Xin-long¹, LIU Zu-liang¹, CHENG Jian¹, SU Qiang², HAO Yao-gang², HU Bing-cheng¹

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 2. Silver Gansu Chemical Industry Group Company Limited, Baiying 730900, China)

Abstract: A new refining process of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) was investigated including acylation, recrystallization and deprotection procedures. The influence of different processing conditions on product purity, particle size distribution, impact sensitivity, friction sensitivity and micro-structure were studied and compared with that of refining method with CF₃COOH. Results show that the optimal conditions of new refining method are as following: DMF as solvent for the recrystallization of the intermediate (2,6-diacetamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide) and ammonia as the amination agent and amination temperature 50 °C. Under the conditions, ANPyO was prepared with yield of 90.5%, and the purity of 99.5%. Its properties were characterized with pH of 6.3, melting point of 355 °C, vacuum stability of 0.01 mL · g⁻¹, impact sensitivity of 257 cm, friction sensitivity of 2%.

Key words: organic chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide; refining; property; acidity; particle size distribution; melt point; vacuum stability; impact sensitivity; friction sensitivity

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.04.004

读者·作者·编者

更 正

因本人疏忽,发表在贵刊 2012 年 20 卷第 6 期《一种应对偏二甲肼泄露到水体中的生物降解技术》一文中,用到“泄露”一词,此多指气体,本文涉及的是液体,因此用“泄漏”更为准确、严谨,现将题目及文中“泄露”全部更正为“泄漏”,相应的英文翻译中“leaking”改为“spilling”。特此声明。

范春华