

文章编号:1006-9941(2009)02-0166-03

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法

成 健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 2,6-二氨基吡啶为起始原料,经酰基化、氮氧化、硝化、水解四步反应得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO),总收率为 81%。讨论了影响酰基化、氮氧化、硝化等反应的因素,用¹H NMR, MS 和红外光谱对 ANPyO 及其中间体结构进行了表征。该方法是对文献[7]报道方法的进一步改进,提高了反应过程的安全性,后处理更加简单。

关键词:有机化学; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO); 合成; 新方法

中图分类号:TJ55; O62

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.02.009

1 引 言

新型高能钝感炸药设计的策略是:在提高含能化合物能量的同时保持较低的感受度。近年来,新型高能钝感炸药的设计考虑了以下新途径^[1]:

(1) 以氮杂环代替苯环为基本结构单元,提高生成热,改善氧平衡。

(2) 在结构单元中增加氨基数目,减少硝基数目,提高安全性能和晶体密度。

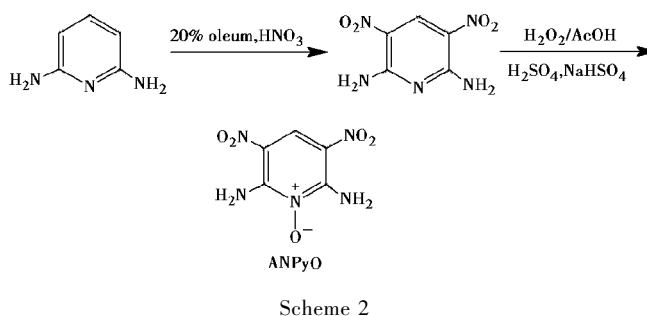
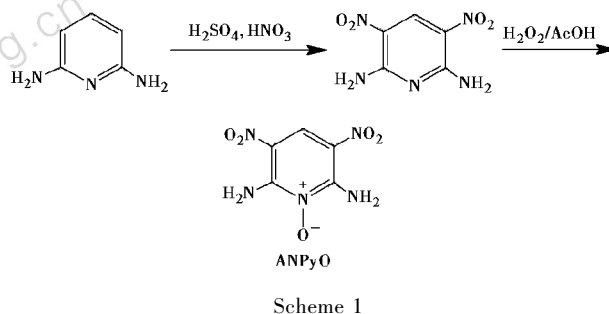
(3) 采用高能结构单元 $N^+ \rightarrow O^-$ 代替 $C-NO_2$, 这不仅可以改善氧平衡,而且可进一步提高安全性。

基于以上途径,国内外设计合成了一系列多硝基吡啶及其氮氧化物^[2-4], Ritter 和 Licht^[5] 通过硝化 2,6-二氨基吡啶得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶,进一步氧化得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(Scheme 1)。文献[1]报道,ANPyO 熔点 $>340^\circ C$, 理论密度为 $1.878 g \cdot cm^{-3}$, 结构与 TATB 相似,推测 ANPyO 可能是潜在的高能钝感炸药。文献[6]通过量子化学计算对 ANPyO 性能进行了预测,从能量和感受度两方面综合考虑,认为 ANPyO 的性能与 TATB 较为接近。

作者在前文完成了 ANPyO 合成路线的改进(Scheme 2)^[7],总收率由 45% 提高至 75%,相对 Ritter-Licht 公开的方法提高近 30%。虽然改进后的路线相对 Ritter-Licht 报道的路线具有显著的优点,但仍然没有摆脱 Ritter-Licht 路线存在的缺陷:(1) 2,6-二氨基吡啶先硝化后氮氧化反应活性低,副反应较多;

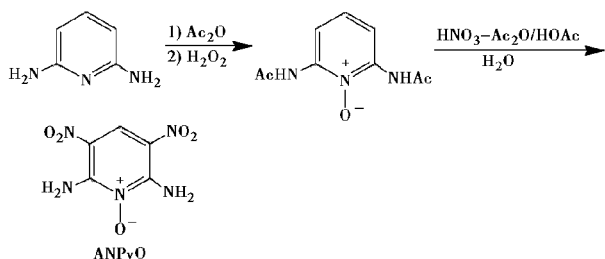
(2) 具有爆炸性的 ANPyO 在双氧水氧化体系生成,由于氧化反应条件较强烈,氧化剂自身就具有爆炸性,反应过程存在一定的安全隐患;(3) 硝化体系以超酸作溶剂,废酸排放量大,后处理工艺复杂。

为了克服 Scheme 1 和 Ritter-Licht 合成方法存在的不足,作者根据 2,6-二氨基吡啶的分子结构特点,从反应活性分析出发,先酰基化、氮氧化合成出 2,6-二乙酰氨基吡啶,然后经硝化、水解得到 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(Scheme 3)。新的合成路线显著提高了氮氧化、硝化反应活性,提高了产品的纯度,同时避免使用发烟硫酸等强酸作溶剂,有效弥补 2,6-二氨基吡啶先硝化后氮氧化合成路线的不足。



收稿日期:2008-08-26;修回日期:2008-10-23

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



Scheme 3

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

Nicolet 红外光谱仪, Bruker DRX 300 (300 MHz) 核磁共振光谱仪, 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。

2,6-二氨基吡啶, 工业级; 其它试剂均为市售化学纯或分析纯产品, 除特别说明外, 不经处理直接使用。

2.2 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物的合成

在 250 mL 三口瓶中, 加入 21.8 g (0.20 mol) 2,6-二氨基吡啶, 搅拌下滴入 82.4 g (0.80 mol) 乙酸酐, 升温至 80 °C 反应 1.5 h, TLC 检测原料基本反应完全, 停止反应, 水浴冷却至 50 °C 左右, 于 30 min 内滴加 80 mL (0.70 mol) 30% H₂O₂, 滴加过程控制温度不高于 55 °C, 滴加完毕继续搅拌 1 h, 然后升温至 75 °C 下反应 2 h, TLC 检测原料基本反应完全, 停止反应, 减压浓缩, 残留物用 CHCl₃ 萃取三次 (200 mL × 3), 合并有机相, 无水 MgSO₄ 干燥, 蒸除溶剂得淡黄色 2,6-二乙酰氨基吡啶氮氧化物粗品 37.65 g, 收率 90%。

m. p. 212 °C; ¹H NMR (CDCl₃, 300 MHz) δ: 9.83 (s, 2H, NH), 8.10 (d, *J* = 8.40 Hz, 2H, H₃, H₅), 7.30 (t, *J* = 8.55 Hz, 1H, H₄), 2.32 (s, 6H, H_{CH3}); IR 光谱 (KBr 压片, cm⁻¹) ν: 3271, 3217, 1697, 1585, 1506, 1379, 1296, 1247, 1164, 829, 729, 516 cm⁻¹; MS *m/z*: 210 (M⁺, 10), 168 (10), 126 (45), 109 (100), 82 (20)。

2.3 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶氮氧化物的合成

将 8 g (0.04 mol) 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物溶于 20 mL 醋酸和 15 mL (0.16 mol) 醋酐的混合溶液中, 待体系温度到达 25 °C, 逐滴滴加已准备好的 6 mL (0.14 mol) 发烟硝酸。加料过程体系温度不超过 30 °C, 加料完毕保持体系 30 °C 搅拌反应 1 h, 随后使体系温度升到 50 °C 继续反应 1 h, 结束后将混合物滴加到 100 mL 蒸馏水中, 加热至 50 °C 搅拌 1 h, 过滤, 水洗, 干燥得

ANPyO 7.4 g, 收率 90%。

m. p. 355 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 9.20 (s, 1H, H₄), 8.85 (brs, 2H, NH's), 8.80 (brs, 2H, NH's); IR 光谱 (KBr 压片, cm⁻¹) ν: 3450, 3285, 1648, 1625, 1490, 1452, 1367, 1330, 1280, 1232, 1037, 752 cm⁻¹; MS *m/z*: 214 (M⁺, 45), 197 (35), 168 (50), 136 (60), 120 (100), 109 (10), 91 (45)。

3 结果与讨论

3.1 影响乙酰化合和氮氧化反应的因素

制备 2,6-二乙酰氨基吡啶氮氧化物经历 2,6 位氨基的乙酰化, 氮氧化两步反应, 由于 2,6-二乙酰氨基吡啶的活性较高, 氮氧化反应在无催化剂条件下就取得较好的结果。采用醋酐作为乙酰化剂具有以下优点: (1) 若使用其他强的酰化试剂, 会产生强酸物质, 易和吡啶环上的氮原子以及氨基成盐, 阻碍氮氧化反应的进行; (2) 乙酰化产物之一醋酸是下一步氮氧化反应的优良溶剂; (3) 未反应完全的醋酐可以在下一步反应充当催化剂; (4) 用醋酐作酰化试剂可以使得氨基保护和氮氧化一锅进行, 避免了中间产物的分离, 充分利用了原料。由此可见, 醋酐是合成 2,6-二乙酰氨基吡啶氮氧化物优良溶剂, 使目标产物的收率 > 90%。

3.2 影响硝化反应的因素 (Scheme 3)

2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物分子结构中存在 N⁺→O⁻ 结构型式, 氧原子电子可以向环上转移, 吡啶环上 π 电子云密度增大, 硝化反应活性增加, 同时 N⁺→O⁻ 结构型式可以避免环氮原子在酸性体系的质子化。因此, 作者将 2,6-二氨基吡啶经酰氨基保护、氮氧化反应后再进行硝化反应, 显著提高了硝化反应的活性, 使得 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物较 2,6-二氨基吡啶更易被硝化, 硝化反应可以在温和的条件下进行, 硝化收率 > 90%。由于受 N⁺→O⁻ 以及两个硝基的影响, 硝化产物的水解反应活性很高, 可以定量完成, 目标化合物的纯度也高达 99.5% 以上。

同时, 由于 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物反应活性高, 硝化可以在 HNO₃-Ac₂O/HOAc 硝化体系顺利完成硝化反应。2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物氨基受到保护, 因此, 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物硝化反应有效避免了氧化等副反应发生, 反应过程易于控制, 反应过程的安全性得到可靠的保证。由于 HNO₃-Ac₂O/HOAc 硝化体系未使用浓硫酸等强酸作溶剂, 原料回收更加容易, 简化了后处理程序, 降低了环境污染。

4 结论

采用设计的新合成方法制备了 ANPyO, ANPyO 及其中间体的结构,通过¹H NMR、IR、MS 得到了确证。新合成方法反应条件更为温和,更加安全,有利于放大合成,收率达到 90%。2,6-二氨基吡啶先乙酰化、氮氧化再硝化、水解,有利于提高氮氧化、硝化反应的收率,增加反应过程的安全性,同时避免使用浓硫酸等强酸作溶剂,后处理更加简单。

参考文献:

- [1] Karen L A, Lawrence H M, William S W, 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: 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(增刊): 576 - 579.
- [4] LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hal-shan. Theoretical prediction of properties of polynitropyridines and their *N*-oxides [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004 (Supplement): 576 - 579.
- [5] 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.
- [6] LI Jin-shan, HUANG Yi-gang, DONG Hal-shan, et al. Density functional theory study on polynitropyridines [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 178 - 181.
- [7] Hollins R A, Merwin L M, Nissan R A. Aminonitropyridines and their *N*-oxides [J]. *Heterocycl Chem*, 1996, 33: 895 - 904.
- [8] Hans-Heinrich L. Performance and sensitivity of explosives [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2000, 25: 126 - 132.
- [9] 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.
- [10] 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.

Synthesis of 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide

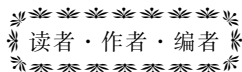
CHENG Jian¹, YAO Qi-zheng², LIU Zu-liang¹

(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-1-oxide (ANPyO) was synthesized with 2,6-diaminopyridine as a starting material by acetylation, *N*-oxidation, nitration and hydrolysis steps in turn, and the yield of ANPyO was up to 81%. The main factors affecting the acetylation, *N*-oxidation and nitration were investigated, and the structures of intermediates and ANPyO were characterized by ¹H NMR, MS and IR spectra.

Key words: organic chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); synthesis; novel synthetic method



热分析研究最新专著——《含能材料热分析》

由我国火炸药热分析化学领域著名学者、专家、博士生导师、中国兵器工业第 204 研究所分析化学研究室原主任刘子如研究员撰写的《含能材料热分析》一书,由国防科技图书出版基金资助,已于 2008 年 11 月在国防工业出版社隆重出版。

刘子如研究员多年来一直从事火炸药分析化学、热化学、热稳定性和热分解动力学的研究工作,是我国从事含能材料热分析方面历史最长、经验最丰富的著名专家之一,在国内外专业学术期刊上发表论文已达 150 余篇,培养博士生和硕士生数十名。

《含能材料热分析》一书全面系统地论述了当代各类先进的热分析基本理论及技术特点,并以此研究含能材料的热化学及物理参数及其在实际应用中的关键技术。主要内容包括热安定性和相容性的评价;热物理常数测试方法的建立;热分解的动力学和机理;炸药结晶体的“局部化学”行为;液体发射药的过冷性质;熔体的非等温动力学。具有创新性的内容还有,提出了由 DSC 获得的熔融焓 (*H*) 与组成 (*X*) 关系建立二元和三元相图的方法;高压 DSC 特征量与固体推进剂燃速的相关性;用动力学性能预估复合或交联推进剂的物理老化寿命;极限力学性能与动态力学性能的相关性等。本书涉及的热分析仪器种类较多,有通用的差示扫描量热 (DSC)、差热分析 (DTA) 和热重-微商热重 (TG-DTG) 技术,还有高压差示扫描量热 (PDSC)、动态热机械分析 (DMA) 以及热分析与其它方法如与红外和质谱联用技术: TG-DSC-FTIR、TG-DSC-MS 和热裂解红外原位池等先进技术。为我国含能材料的热分析数据库提供了大量详实的参考数据,其论述的热分析技术之全面,内容之丰富,数据之众多在国内热分析的科技书籍中尚不多见。

《含能材料热分析》为 16 开本,440 页,全书分为 8 章 50 节,每章后提供了参考文献。基于该书兼具热分析基础理论及分析实例的特点,即可作为一线广大科研及工程技术人员的专业性阅读及参考用书,也可作为高等院校相关专业的教材。该书售价 102 元。