

文章编号:1006-9941(2009)05-0534-03

TMPHSO₄ 催化 N₂O₅/有机溶剂 硝化 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物

成 健¹, 姚其正², 董 岩¹, 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 210009)

摘要:以 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物(DAPO)为原料,在 *N,N,N*-三甲基-*N*-丙磺酸基-硫酸氢铵(TMPHSO₄)催化条件下,采用 N₂O₅/有机溶剂硝化 2,6-二乙酰氨基吡啶制得 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)。考察了在 TMPHSO₄ 催化条件下反应溶剂、温度和时间对 ANPyO 产率的影响,结果表明最佳反应条件为:反应溶剂为 CH₃NO₂,反应温度为 60 ℃,反应时间为 5 h,ANPyO 产率为 92.5%。用¹H NMR,IR 和 MS 对 ANPyO 的结构进行了表征。

关键词:有机化学; 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物(DAPO); 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO); N₂O₅; 硝化; *N,N,N*-三甲基-*N*-丙磺酸基-硫酸氢铵(TMPHSO₄); 催化

中图分类号:TJ55; O62

文献标识码:A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.05.009

1 引 言

Brønsted 酸功能化离子液体是近几年发展起来的一类新型催化剂,具有取代工业酸催化材料的潜力,它结合了无机液体酸和固体酸的优点:与液体酸相似,流动性好,酸性位密度高、酸强度分布均匀;同时又与固体酸相似,热稳定性高、没有挥发性,可以重复使用,具有环境友好的优点;而且它的酸性可以根据需要进行精细调节,有利于催化机理的深入研究和催化剂的优化。目前,Brønsted 酸功能化离子液体已经作为酸性催化剂应用于各种有机单元反应中^[1-7]。

N₂O₅/有机溶剂硝化体系是一类“绿色”硝化剂,国外已经大范围应用于高能量密度化合物的合成^[8]。该硝化体系的特点是^[9]:硝化能力适中,具有高度的选择性;缺陷是硝化能力不强,远不及 N₂O₅/HNO₃ 体系。

本文结合 Brønsted 酸功能化离子液体和 N₂O₅/HNO₃ 在有机合成中的优点,研究了在 Brønsted 酸功能化离子液体——*N,N,N*-三甲基-*N*-丙磺酸基-硫酸氢铵(TMPHSO₄)催化条件下,N₂O₅/有机溶剂硝化 2,6-二乙酰氨基吡啶-1-氧化物(DAPO)合成 ANPyO 的反应。

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

Bruker DRX 300 (300 MHz) 核磁共振光谱仪;

收稿日期:2009-02-16;修回日期:2009-03-26

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

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。

2,6-二乙酰氨基吡啶根据文献[11]制备;98%浓硝酸,化学纯;五氧化二磷,化学纯;三甲胺,化学纯;无水乙醇,化学纯;1,3-丙烷磺内酯,工业品,纯度99%;甲苯,化学纯;乙醚,化学纯;蒸馏水,化学纯;CCl₄,化学纯;CHCl₃,化学纯;CH₂Cl₂,化学纯;CH₃NO₂,化学纯。

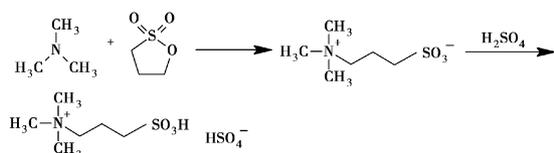
2.2 N₂O₅ 的制备

在 250 mL 三口瓶中加入 55 mL 98% 浓硝酸与 45 g 五氧化二磷,在冰浴冷却下搅成糊状。撤去冰盐浴,装上一个蒸馏头,通过一个五氧化二磷干燥管,再接冷凝管,接液管处用无水氯化钙干燥管干燥。慢慢加热,浴温由 45 ℃ 缓慢升至 75 ℃,收集 25 ~ 30 ℃ 馏分,得产品 37 g,放入冰箱中(温度 -5 ~ 0 ℃)待用。

2.3 *N,N,N*-三甲基-*N*-丙磺酸基-硫酸氢铵 (TMPHSO₄) 的制备

向 100 mL 圆底烧瓶中加入 0.11 mol 的三甲胺和 50 mL 无水乙醇溶液,缓慢加入 0.1 mol 的 1,3-丙烷磺内酯,在 55 ~ 60 ℃ 下搅拌反应 2 h,抽滤得白色固体内盐,用少量无水乙醇洗涤后 50 ℃ 干燥(真空度 0.1 MPa)。将 0.1 mol 的浓硫酸缓慢滴加到 0.1 mol 的内盐中,在 60 ℃ 下搅拌反应 4 h 后变为无色透明的液体,分别用甲苯和乙醚洗涤除去未反应的原料,120 ℃ 真空(真空度 0.1 MPa)干燥 2 h 后备用。

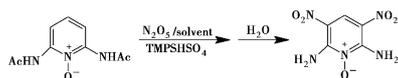
¹H NMR (300 MHz, D₂O) δ = 3.03 (m, J = 7.2 Hz, 2H, CH₂), 2.64 (t, J = 7.5 Hz, 2H, CH₂), 3.62 (s, 3H, CH₃), 4.08 (t, J = 6.9 Hz, 2H, CH₂), 7.17 (d, J = 1.5 Hz, 1H, CH), 7.24 (d, J = 1.5 Hz, 1H, CH), 8.47 (s, 1H, CH); MS *m/z*: 302.0 (M⁺), 300.93 (100)。



2.4 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (ANPyO) 的合成

称量 3 g N₂O₅ 和 0.3 g TMPSHSO₄ 溶于 10 mL CH₃NO₂ 中,待固体完全溶解后控制反应温度在 5 ℃ 左右,缓慢加入 2.1 g 2,6-二乙酰氨基吡啶氮氧化物,搅拌至固体完全溶解反应 1 h,然后升温至 60 ℃ 反应 5 h。反应结束后在 15 min 内将 50 mL 蒸馏水逐滴滴加到混合物中,升温至 50 ℃ 搅拌反应 1 h,结束后过滤,继续水洗产物 3 次,干燥得黄色 ANPyO 粗品 1.98 g,收率 92.5%。

m. p. 354 ℃; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) δ: 9.22 (s, 1H, H₄), 8.87 (brs, 2H, NH's), 8.83 (brs, 2H, NH's); IR 光谱 (KBr 压片/cm⁻¹) ν: 3455, 3286, 1642, 1624, 1496, 1454, 1368, 1332, 1282, 1235, 1036, 755 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 TMPSHSO₄ 催化条件下反应溶剂对 ANPyO 收率的影响

有研究证明^[10], N₂O₅ 在有机溶剂中的电离远远没有在硝酸中完全,其解离程度取决于溶液极性和酸性。本实验采用 TMPSHSO₄ 为催化剂,充分利用其强的极性以及适度的酸性,促进 N₂O₅ 充分电离为 NO₂⁺,从而提高硝化能力。本试验分别以 CCl₄、CHCl₃、CH₂Cl₂ 和 CH₃NO₂ 为溶剂,考察了在 TMPSHSO₄ 催化条件下对 ANPyO 收率的影响,反应时间 5 h,反应温度 60 ℃,反应结果见表 1。

由表 1 可以看出,在 TMPSHSO₄ 催化条件下 ANPyO 收率提高 10% 以上,说明 TMPSHSO₄ 促进了

N₂O₅ 充分电离为 NO₂⁺,在提高硝化能力的基础上充分利用了原料,提高了 N₂O₅ 的转化率,从而提高了 ANPyO 的收率;此外,由表 1 还可以看出,溶剂的极性对 ANPyO 收率有一定的影响。本实验使用的溶剂极性 CCl₄ < CHCl₃ < CH₂Cl₂ < CH₃NO₂,随着溶剂极性的增强,硝化产物的收率呈升高趋势。以 CH₃NO₂ 为溶剂收率最高,除了 CH₃NO₂ 极性最强以外,主要的原因可能是 CH₃NO₂ 自身有一定的酸性。

表 1 TMPSHSO₄ 催化条件下反应溶剂对 ANPyO 收率的影响

Table 1 Effect of solvent on the yield of ANPyO catalyzed by TMPSHSO₄

solvent	yield of ANPyO/%	
	no catalyst	TMPSHSO ₄ catalyst
CCl ₄	74.5	87.6
CHCl ₃	78.2	88.3
CH ₂ Cl ₂	80.6	90.5
CH ₃ NO ₂	85.8	92.5

3.2 TMPSHSO₄ 催化条件下反应时间对 ANPyO 收率的影响

讨论了反应时间对 ANPyO 收率的影响,反应温度为 60 ℃,反应溶剂 CH₃NO₂,反应结果见表 2。

表 2 TMPSHSO₄ 催化条件下反应时间对 ANPyO 收率的影响

Table 2 Effect of reaction time on the yield of ANPyO catalyzed by TMPSHSO₄

reaction time/h	yield of ANPyO/%	
	no catalyst	TMPSHSO ₄ catalyst
1	38.6	45.3
2	45.4	53.6
3	53.7	60.8
4	69.5	78.3
5	85.8	92.5
10	85.3	92.2
15	85.0	92.1

由表 2 可以看出,在 TMPSHSO₄ 催化和温度一定的前提下,反应时间对 ANPyO 收率具有较大的影响。当硝化反应时间低于 3 h 时,由于 N₂O₅/有机溶剂硝化能力远远低于混酸,硝化反应速率低,在短时间内 DAPO 转化不完全,即使在 TMPSHSO₄ 催化条件下 DAPO 在短时间内仍转化不完全。硝化时间达到 5 h 以后,ANPyO 收率达到最高,继续增加反应时间,ANPyO 收率无明显变化,说明反应时间达到 5 h 时,DAPO 已经转化完全,因此,最佳反应时间为 5 h。

3.3 TMPSHSO₄ 催化条件下反应温度对 ANPyO 收率的影响

讨论了在 TMPSHSO₄ 催化条件下硝化反应温度对 ANPyO 收率的影响,反应时间为 5 h,反应溶剂为 CH₃NO₂,反应结果见表 3。

表 3 反应温度对 ANPyO 收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield of ANPyO

reaction temperature /°C	yield of ANPyO/%	
	no catalyst	TMPSHSO ₄ catalyst
40	65.4	70.7
50	79.3	84.2
60	85.8	92.5
65	85.6	92.3
70	75.7	85.6
75	72.3	80.4

由表 3 可以看出,温度对 ANPyO 收率影响显著:反应温度太低,虽然有 TMPSHSO₄ 催化,但硝化反应速率仍较低,DAPO 转化不完全,ANPyO 收率低。温度的升高有利于硝化反应速度和 DAPO 转化率的提高,ANPyO 收率提高。当反应温度超过 60 °C 以后,ANPyO 收率反而降低。主要原因可能是在一定时间内温度的升高有利于提高硝化反应速度和 DAPO 的转化率,但当温度超过 60 °C,N₂O₅ 部分分解,DAPO 转化率降低,ANPyO 收率降低。同时,由表 3 可以看出:超过 60 °C 以后,TMPSHSO₄ 催化效果已经不明显,ANPyO 产率明显降低。因此,硝化反应温度应控制在 60 °C 左右。

4 结论

在 TMPSHSO₄ 催化条件下,以 CH₃NO₂ 作溶剂,反应温度 60 °C,反应时间 5 h,目标化合物 ANPyO 得率为 92.5%。与已报道的方法相比,该法不但具有反应时间短,温度低,产率高,而且完全没有使用硫酸和硝酸作溶剂,避免了废酸的污染。随着离子液体和 N₂O₅ 逐步实现

工业化,该体系在炸药合成领域将有广阔的应用前景。

参考文献:

- [1] Prins R. Potential routes for the nitration of toluene and nitro toluene with solid acids[J]. *Catal Today*,2000,60: 275 – 287.
- [2] Dagade S P,Waghmode S B,Kadam V S,et al. Vapor phase nitration of toluene using dilute nitric acid and molecular modeling studies over beta zeolite[J]. *Appl Catal A*,2002,226: 49261.
- [3] Peng X,Suzuki H,Lu C. Zeolite-assisted nitration of toluene and chlorobenzene with a nitrogen dioxide molecular oxygen system[J]. *Tetrahedron Letters*,2001,42: 4357 – 4359.
- [4] Ntai I,Tran K L T,Weaver K J. Novel Brønsted acidic ionic liquids and their use as dual solvent catalysts[J]. *J Am Chem Soc*,2002,124: 5962 – 5963.
- [5] Joseph T,Sahoo S,Halligudi S B. Brønsted acidic ionic liquids: A green, efficient and reusable catalyst system and reaction medium for Fischer esterification[J]. *J Mol Catal A*,2005,234: 107 – 110.
- [6] Li D,Shi F,Peng J,et al. Application of functional ionic liquids possessing two adjacent acid sites for acetalization of aldehydes[J]. *J Org Chem*,2004,69: 3582 – 3585.
- [7] Gui J,Cong X,Liu D,et al. Novel Brønsted acidic ionic liquid as efficient and reusable catalyst system for esterification[J]. *Catalysis Communications*,2004,5: 473 – 477.
- [8] Millar R W,Colclo M E,Desai H. Novel synthesis of energetic materials using dinitrogen pentoxide[M]. UK: British Crown,1996.
- [9] Millar R W,Philbin S P. Clean nitrations: novel synthesis of nitramines and nitrate esters by nitrodesilylation reactions using dinitrogen pentoxide(N₂O₅)[J]. *Tetrahedron*,1997,53(12): 4371 – 4386.
- [10] 蔡春,吕春绪. 五氧化二氮对一元取代苯的硝化研究[J]. *火炸药学报*,2000(1): 25 – 27.
CAI Chun,Lü Chun-xu. Investigation on nitration of monosubstituted benzene with nitrogen pentoxide[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*,2000(1): 25 – 27.
- [11] 成健,姚其正,刘祖亮,等. 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成新方法[J]. *含能材料*,2008,17(2): 166 – 168.
CHENG Jian,YAO Qi-zheng,LIU Zu-liang, et al. New synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*,2008,17(2): 166 – 168.

Nitration of 2,6-Diacetamidopyridine -1-oxide with N₂O₅/Solvents Catalyzed by TMPSHSO₄

CHENG Jian¹, YAO Qi-zheng², DONG Yan¹, LIU Zu-liang¹

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

2. School of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: 2,6-Diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO) was synthesized from nitration of 2,6-diacetamidopyridine-1-oxide (DAPO) with N₂O₅/solvents and N,N,N-trimethyl-N-propanesulfonic acid ammonium hydrogen sulfate (TMPSHSO₄) as the nitrating agent and catalyst. The effects of reaction solvent, temperature and time on the yield of ANPyO were studied. The optimal reaction conditions were obtained: reaction solvent is CH₃NO₂; reaction temperature is 60 °C; reaction time is 5 h; the yield of product is 92.5%. The structure of ANPyO were characterized by ¹H NMR, IR and MS.

Key words: organic chemistry; 2,6-diacetamidopyridine 1-oxide (DAPO); 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); nitrogen pentoxide; nitration; N,N,N-trimethyl-N-propanesulfonic acid ammonium hydrogen sulfate (TMPSHSO₄); catalyst