

文章编号: 1006-9941(2014)04-0572-04

7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物合成及性能

马丛明¹, 王永彬², 刘祖亮¹, 姚其正^{1,2}

(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: 设计了一种新化合物(7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物)的合成方法。以 2-氯-4-氨基吡啶为起始原料,经硝化、叠氮化、热解环化得到目标化合物,总收率为 42%,并采用核磁共振、红外、质谱、元素分析对其进行结构表征。利用差示扫描量热法研究了目标化合物的热性能,其分解温度为 215.93 °C,按 GJB772A-1997 方法实测摩擦感和撞击感度都为 0,表明 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物是一种钝感含能化合物。

关键词: 有机化学; 合成; 热分解; 含能化合物; 感度; 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物

中图分类号: TJ55; O62

文献标志码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.026

1 引言

对于设计含 C、H、N、O 原子的高能量密度化合物而言,呋喃环是非常有效的结构单元^[1-8],用一个氧化呋喃基团代替含能化合物分子中的一个硝基以后,化合物的密度可提高 0.06~0.08 g·cm⁻³,爆速可提高 300 m·s⁻¹ 左右^[9]。含有氧化呋喃基团的分子结构中含氧量减少,氧平衡改善,爆压增加,因此氧化呋喃类化合物及其衍生物在含能材料领域备受关注^[10]。

Christian S L 等^[11]合成出氨基硝基苯并二氧化呋喃(ANBDF),发现该化合物是一种性能优异的高能钝感含能化合物,分子中同时含有氨基、硝基及苯并氧化呋喃环。这些基团存在于同一苯环上,且共平面,这一独特的分子结构使其具有较高的密度(1.93 g·cm⁻³),而机械感度较低($H_{50}=56$ cm)。与芳香族含能化合物相比,氮杂环芳香族硝基化合物具有更好的氧平衡、密度、爆速等性能。Sheremetev A B^[12]亦指出,含有两个或两个以上杂环的化合物,其中至少有一个为呋喃环时,是有机合成中的中间体。Ritter H 等^[13]曾以 2,6-二氨基吡啶为原料,经硝化、卤代、叠氮化、环化等步骤合成出 5-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡

啶-1-氧化物。该化合物分子中同时含有氨基、硝基及吡啶并氧化呋喃环,但其合成过程却是以 2,6-二氨基吡啶硝化后的副产物为原料进行后续反应,且热解环化过程需要分离出叠氮化中间体,步骤较繁琐。

为了探索氨基硝基吡啶并氧化呋喃类化合物的性能特点,并克服文献[13]在合成 5-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物上的不足,本研究利用 2-氯-4-氨基吡啶为原料,经硝化得到 2-氯-3,5-二硝基-4-氨基吡啶中间体,再经热解环化反应—锅法合成 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物,不需要对中间体 2-叠氮基-3,5-二硝基-4-氨基吡啶进行分离提纯。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 2-氯-4-氨基吡啶(工业品,上海嘉辰化工有限公司); 98%浓硫酸(分析纯,南京东方化学试剂有限公司); 发烟硝酸(分析纯,成都市科龙化工试剂厂); 无水乙醇(分析纯,南京宁试化学试剂有限公司); 浓盐酸(分析纯,上海中试化工总公司)。

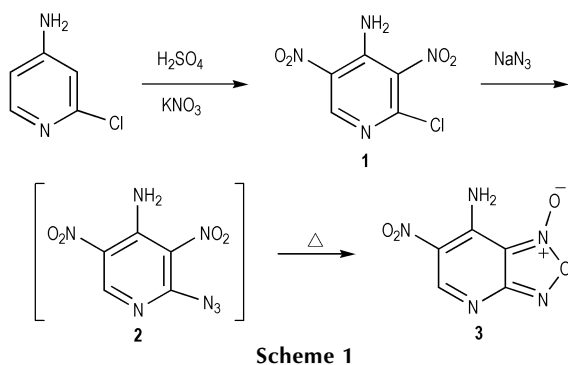
仪器: X-4 熔点仪(温度未校正,巩义市予华仪器有限公司); Bruker-Avance DRX 500MHz 核磁共振仪(瑞士); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪(美国); DSC823e 差示扫描量热仪(瑞士); HGZ 型落锤仪(南京理工大学); MGY-1 型摩擦感度仪(陕西应用物理化学研究所)。

收稿日期: 2013-08-05; 修回日期: 2013-11-11

作者简介: 马丛明(1988-),男,博士生,主要从事含能材料的合成与应用研究。e-mail: maming1306@126.com

通信联系人: 姚其正(1951-),男,教授,主要从事含能材料的合成与应用研究,氮杂环药物研究。e-mail: qz_yao@126.com

2.2 合成路线



2.3 实验

2.3.1 2-氯-3,5-二硝基-4-氨基吡啶(1)的制备

室温下,在 150 mL 三口烧瓶中加入 75 mL 的浓硫酸,分批加入 3.2 g (0.025 mol) 的 2-氯-4-氨基吡啶。待溶液澄清后,分批加入 10.10 g (0.1 mol) 硝酸钾。加完后,继续搅拌 30 min,升温至 60 °C 反应 4 h。反应完成后,将反应液冷却至室温,倒入碎冰中析出浅棕色固体,过滤,水洗至中性,得到 2-氯-3,5-二硝基-4-氨基吡啶 3.27 g,收率 60%。m. p. 106 ~ 109 °C; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 8.95 (t, 1H), 8.50 (s, 2H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 125 MHz): δ 148.00, 144.70, 142.51, 133.43, 130.25; IR (ν/cm^{-1}): 3441, 3401, 3341 (NH_2), 1608 (NO_2 反对称伸缩振动吸收峰), 1355 (NO_2 对称伸缩振动吸收峰); Anal. Calcd. for $\text{C}_5\text{H}_3\text{ClN}_4\text{O}_4$: C, 27.48; H, 1.38; N, 25.64; found: C, 27.53; H, 1.45; N, 25.53%; MS (ESI) m/z : 216.91 : 218.89 = 3 : 1 (M-H).

2.3.2 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物(3)的制备

室温下,将 1.20 g (5.5 mmol) 的 2-氯-3,5-二硝基-4-氨基吡啶溶解在 6 mL 无水乙醇中,超声 1 min 加速溶解,再加入 54 mL 蒸馏水,溶液呈浅棕色浑浊,加入 1.08 g (16.62 mmol) 叠氮化钠。反应液继续搅拌,待溶液澄清后滴入 3 mL 浓盐酸,继续反应 8 h 后即制得 2,然后升温至 60 °C 反应 2 h,有淡黄色固体漂浮在溶液表面。将固体抽滤,水洗,干燥得到淡黄色固体,即 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物 0.75 g,收率 69.4%; ^1H NMR (DMSO- d_6 , 300 MHz) δ : 9.62 (bs, 2H), 9.10 (s, 1H); ^{13}C NMR (DMSO- d_6 , 75 MHz): 157.71, 153.69,

143.93, 142.67, 122.46; IR (ν/cm^{-1}): 3410, 3302 ($-\text{NH}_2$), 1575 ($-\text{NO}_2$ 反对称伸缩振动吸收峰), 1355 ($-\text{NO}_2$ 对称伸缩振动吸收峰), 1602, 1553, 1472, 1003 (氧化呔唑环); Anal. Calcd. for $\text{C}_5\text{H}_3\text{N}_5\text{O}_4$: C, 30.47; H, 1.53; N, 35.53; found: C, 30.53; H, 1.49; N, 35.57%; MS (ESI) m/z : 195.95 (M-H).

3 结果与讨论

3.1 热分解研究

在样品用量为 0.5100 mg, N_2 流速为 30.0 mL \cdot min $^{-1}$, 升温速率为 10.0 °C \cdot min $^{-1}$, 样品池为带盖铝坩埚, 升温区间为 50 ~ 500 °C 条件下获得了目标化合物的 DSC 曲线(图 1)。由图 1 可知,7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物有两个明显的吸热放热峰: 157.11 °C 时为样品的熔解吸热峰,对该峰积分可得它的熔化热为 15.40 kJ \cdot mol $^{-1}$; 215.93 °C 时为样品的分解放热峰,分解热为 322.26 kJ \cdot mol $^{-1}$ 。与钝感含能化合物 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯 (TATB) 和 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-*N*-氧化物 (ANPyO) 相比较^[14],目标化合物的热稳定性较差。

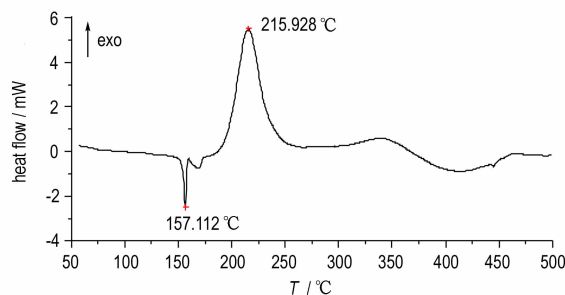


图 1 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of 7-amino-6-nitro-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-b]pyridine-1-oxide

3.2 性能研究

3.2.1 爆轰性能研究

运用 Gaussian 09 程序中的密度泛函方法,在 6-31G** 基组水平下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。固相生成热以基于 Hess 定律的等式(1)计算:

$$\Delta H_{\text{f solid}}^{\circ} = \Delta H_{\text{f gas}}^{\circ} - \Delta H_{\text{sub}} \quad (1)$$

式中, $\Delta H_{\text{f solid}}^{\circ}$ 代表固相生成热, kJ \cdot mol $^{-1}$; ΔH_{sub} 代表升华热, kJ \cdot mol $^{-1}$, 根据经验公式(2)计算:

$$\Delta H_{\text{sub}} = \beta_1 A^2 + \beta_2 (\nu \sigma_{\text{tot}}^2)^{0.5} + \beta_3 \quad (2)$$

式中, A 是 $0.001 \text{ e} \cdot \text{Bohr}^{-3}$ 等电子密度面所包围的面积, \AA^2 ; ν 表示正、负表面静电势的平衡系数, σ_{tot}^2 是静电势可变性的测量值, β_1 , β_2 和 β_3 是根据对大量的已知化合物的固相生成热利用最小平方分析得到的系数。表面积 A , 平衡系数 ν , 静电势可变性 σ_{tot}^2 采用 WFA 程序进行计算。

目标化合物的计算密度为化合物的理论密度, 其定义为物质的分子量与摩尔体积之比, 即 $\rho = M/V_m$, 式中摩尔体积为运用 Monte-Carlo 方法计算得到分子的摩尔体积, 进而求得该化合物的密度^[15]。

爆速 D 和爆压 p 可运用 Kamlet-Jacobs 公式^[16] 计算:

$$D = 1.01 (NM^{0.5} Q^{0.5})^{0.5} (1 + 1.30\rho_0) \quad (4)$$

$$p = 1.55\rho_0^2 NM^{0.5} Q^{0.5} \quad (5)$$

式中, D 为爆速, $\text{km} \cdot \text{s}^{-1}$; p 为爆压, GPa; N 为每克炸

药爆轰生成气体产物的摩尔数, $\text{mol} \cdot \text{g}^{-1}$; M 为气体爆轰产物的平均分子量, $\text{g} \cdot \text{mol}^{-1}$; Q 为每克炸药的爆轰化学能, 亦即单位质量炸药的最大爆热, $\text{J} \cdot \text{g}^{-1}$; ρ_0 为炸药的装药密度, $\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$ 。结算结果见表 1。

3.2.2 感度测定

根据 GJB772A-1997 方法 601.1 和 602.1^[17], 对样品进行撞击感度和摩擦感度测试, 撞击感度测试条件: 试验用落锤 10 kg, 落高 250 mm, 样品重 50.0 mg, 室温 25 °C, 相对湿度 24%。摩擦感度测试条件: 摆锤重量 1.500 kg, 摆角 90°, 表压 3.92 MPa, 样品重 20 mg, 室温 25 °C, 相对湿度 24%。测得目标化合物撞击感度的爆炸概率为 0, 25 发置信区间为 (0.00, 0.14); 摩擦感度的爆炸概率为 0, 25 发置信区间为 (0.00, 0.14)。为了与其他单质炸药比较, 同时给出了目标化合物的部分预测性能和感度实测数据, 并与部分代表性的含能化合物对比(表 1)。

表 1 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物与其它高能炸药的性能对比^[18-19]

Table 1 Performance comparison of 7-amino-6-nitro-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-b]pyridine-1-oxide and other explosives

compound	density /g · cm ⁻³	detonation velocity /m · s ⁻¹	detonational pressure /GPa	friction sensitivity /%	impact sensitivity /%
7-amino-6-nitro-[1,2,5]oxadiazolo [3,4-b]pyridine-1-oxide	1.77	7795	24.78	0	0
HMX	1.90	9040	39.49	100	100
RDX	1.77	8930	37.3	100	100
TNT	1.65	7000	20	17	0
TATB	1.79	7860	28.46	0	0
FOX-7	1.878	8870	34.0	0	0
LLM-105	1.915	8560	34.99	0	0

由表 1 可以看出, 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物的理论密度大于 TNT, 和 RDX 相当; 爆炸性能和 TATB 相近, 而感度则显著低于 RDX 和 HMX, 与 TATB、FOX-7、LLM-105 相当。7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物的综合性能略低于 TATB, 但也是一种具有应用潜力的钝感含能化合物。

4 结 论

(1) 设计并合成出 7-氨基-6-硝基-[1,2,5]噁二唑并[3,4-b]吡啶-1-氧化物, 收率为 42%。采用核磁共振、质谱、红外及元素分析对其进行了结构表征;

(2) 利用 DSC 研究了目标化合物的热分解性能, 分解温度为 215.93 °C。爆轰性能研究表明: 目标化合物的密度为 $1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速为 $7795 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆

压为 24.78 GPa; 感度测试表明: 目标化合物撞击感度和摩擦感度的爆炸概率都为 0, 具有较优的安全性, 是一种具有应用前景的钝感含能化合物。

参考文献:

- [1] Sheremetev A B. Chemistry of furazans fused to five-membered rings[J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32: 371-385.
- [2] Pivina T S, Sukhachev D V, Evtushenko A V, et al. Comparative characteristic of energy content calculating methods for the furazan series as an example of energetic materials[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1995, 20: 5-10.
- [3] Novikova T S, Mel'nikova T M, Kharitonova O V, et al. An effective method for the oxidation of aminofurazans to nitrofurazans[J]. *Mendeleev Communications*, 1994, 4(4): 138-140.
- [4] Sheremetev A B, Aleksandrova N S, Mantseva E V, et al. Synthesis of chlorofurazans from nitrofurazans[J]. *Mendeleev Communications*, 2000, 10(2): 67-68.

- [5] Sheremetev A B, Mantseva E V. One-pot synthesis of 4,4'-diamino-3,3'-bifurazan[J]. *Mendeleev Communications*, 1996, 6: 246-247.
- [6] Sheremetev A B, Mantseva E V, Aleksandrova N S, et al. Reaction of nitrofurazans with sulfur nucleophiles [J]. *Mendeleev Communications*, 1995, 5: 25-27.
- [7] Churakov A M, Semenov S E, Loffe S L, et al. The oxidation of heterocyclic amines to nitro compounds using dinitrogen pentoxide[J]. *Mendeleev Communications*, 1995, 5: 102-103.
- [8] Sheremetev A B, Yudin L L. Synthesis of unsubstituted 4H,8H-bisfurazano[3,4-b:3',4'-e]pyrazine[J]. *Mendeleev Communications*, 1996, 6: 247-248.
- [9] 鲁鸣久, 刘鸿. 4,6-二硝基苯并氧化呋咱的制备与性能[J]. 兵工学报火化工分册, 1982 (3): 12-14.
LU Ming-jiu, LIU Hong. Preparation of 4,6-dinitrobenzofuroxan and their properties[J]. *Acta Armamentarii*, 1982 (3): 12-14.
- [10] 李战雄, 唐松青. 氧化呋咱衍生物的合成研究进展[J]. 含能材料, 2006, 14(1): 77-79.
LI Zhan-xiong, TANG Song-qing. Review on the synthesis of furroxan derivatives [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2006, 14(1): 77-79.
- [11] Christian S L, Chafin A P, Nielsen A T, et al. Synthesis of aminonitrobenzodifuroxan: US, 5149818[P]. 1992-09-22.
- [12] Sheremetev A B. The chemistry of furazans fused to six- and seven-membered heterocycles with one heteroatom [J]. *Russian Chemical Reviews*, 1999, 68: 137-148.
- [13] Ritter H, Licht H H. Synthesis and reactions of dinitrated amino and diaminopyridines [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 1995, 32: 585-590.
- [14] 成健, 姚其正, 周新利, 等. 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: 1943-1947.
CHENG Jian, YAO Qi-zheng, ZHOU Xin-li, et al. Novel synthesis of 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide [J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2008, 28: 1943-1947.
- [15] 邱玲, 肖鹤鸣. 由量子化学计算快速预测含能材料晶体密度的简易新方法—HEDM 的定量分子设计[J]. 含能材料, 2006, 14(2): 158-158.
- [16] Kamlet M J, Jacobs S J. Chemistry of Detonations. I. A simple method for calculating detonation properties of C—H—N—O explosives [J]. *The Journal of Chemical Physics*, 1968, 48: 23-25.
- [17] GJB 772A-1997, 炸药试验方法[S]. 1997-05-23.
- [18] 王振宇. 国外近年研制的新型不敏感单质炸药[J]. 含能材料, 2003, 11(4): 227-230.
WANG Zhen-yu. Development on some new insensitive individual explosives abroad [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(4): 227-230.
- [19] 侯可辉. 2,4,5-三硝基咪唑铵盐新法合成及性能[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 16-18.
HOU Ke-hui. Synthesis and performance of ammonium 2,4,5-trinitroimidazole [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2013, 21(1): 16-18.

Synthesis and Performance of 7-Amino-6-nitro-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-b]pyridine-1-oxide

MA Cong-ming¹, WANG Yong-bin², LIU Zu-liang¹, YAO Qi-zheng^{1,2}

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science & Technology, Nanjing 210094, China; 2. School of Pharmacy, China Pharmaceutical University, Nanjing 210009, China)

Abstract: Using 2-chloro-4-aminopyridine as primary material, a new compound 7-amino-6-nitro-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-b]pyridine 1-oxide was synthesized by nitration, azide substitution and cyclization reaction with a total yield of 42%, and its structure was confirmed by ¹H NMR, ¹³C NMR, IR, MS and elemental analysis. Friction and impact sensitivities of the title compound obtained by GJB772A-1997 are 0 and the decomposition temperature is 215.93 °C. Results show that 7-amino-6-nitro-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-b]pyridine 1-oxide is a low sensitivity energetic material.

Key words: organic chemistry; synthesis; thermal behavior; energetic material; sensitivity; 7-amino-6-nitro-[1,2,5]oxadiazolo[3,4-b]pyridine 1-oxide

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.04.026