

文章编号:1006-9941(2008)06-0672-04

2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的合成与性能

成健¹, 姚其正², 周新利¹, 杜扬¹, 方东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 210094)

摘要:以2,6-二氨基吡啶为起始原料,经硝化、氮氧化物两步反应得到2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO)。硝化反应和氮氧化物反应收率分别为90%、84%,ANPyO总收率为75%,高于Ritter-Licht公开的方法(45%)。测试了ANPyO的爆速(7000 m·s⁻¹, 1.50 g·cm⁻³)、DSC放热峰(365℃),以及5s延滞期爆发点(400℃)、摩擦感度(360N)和落锤感度(250cm)。结果表明:ANPyO爆轰性能和安全性能与1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB)接近,是一种在含能材料领域有应用前景的新型高能钝感炸药。

关键词:有机化学; 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO); 1,3,5-三氨基-2,4,6-三硝基苯(TATB); 合成; 性能

中图分类号:TJ55; O62

文献标识码:A

1 引言

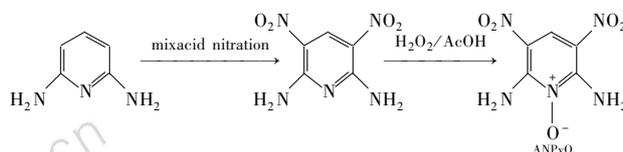
为了寻求能量大于TATB的新型高能钝感炸药,近年来多硝基吡啶及其氮氧化物受到国内外广泛关注^[1-4],Ritter和Licht^[5]通过硝化2,6-二氨基吡啶得到2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶,进一步氧化得到2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(ANPyO); Hollins^[6]等在Ritter和Licht工作基础上合成出了钝感高能炸药2,4,6-三氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物(密度1.876 g·cm⁻³);此外,Ritter和Licht还合成了2,4,6-三硝基吡啶和2,4,6-三硝基吡啶-1-氧化物;目前,人们正通过多种途径合成3,5-二氨基-2,4,6-三硝基吡啶。

据文献[5]报道,ANPyO熔点大于340℃,理论密度为1.878 g·cm⁻³,结构与TATB相似,推测ANPyO可能是潜在的高能钝感炸药候选化合物。文献[7]通过量子化学计算,从能量和感度两方面综合考虑,认为ANPyO的性能和TATB最接近。

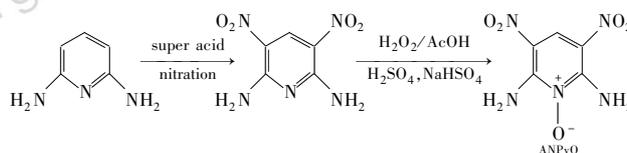
Ritter-Licht公开的合成路线中(Scheme 1),ANPyO总收率为45%左右,但尚存在以下缺点:(1)硝化反应中伴随有中间体和产物的硝解、水解副反应,同时,由于使用浓硝酸作硝化剂,原料2,6-二氨基吡啶本身的氧化副反应较明显,因而硝化产物的收率只有60%左右,并含有5%的副产物,需要纯化才能得到纯品;(2)2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶环上1-N原子的氧化活性低,需较强烈的氧化反应条件,反应时间过

长,溶剂醋酸的消耗量大,故反应物在氧化的过程中发生一定的分解,产物中含有较多的仍未反应原料。

为了克服以上缺陷,本实验对文献[5]方法作进行了改进(Scheme 2),提高了目标化合物总收率和纯度。研究了反应条件对收率的影响,对中间体和ANPyO进行了结构表征,并讨论了影响反应产物收率的主要因素。测试了ANPyO的爆速、DSC放热峰、感度等参数,结合测试结果和TATB的性能进行了对比。



Scheme 1



Scheme 2

2 实验部分

2.1 试剂和仪器

IR用Nicolet红外光谱仪测定(KBr);¹H NMR用Bruker DRX300(300 MHz)核磁共振光谱仪测定;MS用Finnigan Tsq Quantum Ultra Am(Thermal, USA)液质联用光谱仪测定;熔点用Mel-Temp熔点仪测定,温度计未经校正。

WL-1型落锤仪:锤重为(2500±10)g,落高为(250±1)cm,试样重50mg;WM-1型摩擦感度仪:锤重(1500±1.5)g,摆角90°,表压4MPa,滑柱移动

收稿日期:2008-04-16;修回日期:2008-09-17

作者简介:成健(1982-),男,南京理工大学博士研究生,研究方向为高能钝感炸药。e-mail:chengjian09@yahoo.com.cn

距离 1.5 ~ 2 mm, 试样重 20 mg。操作方法参照 GJB772.206-89《炸药试验方法、撞击感度测定、爆炸概率法》与 GJB772.208-91《炸药试验方法、摩擦感度测定、爆炸概率法》。

DSC 试验采用 TA910S 型 DSC 仪, 试样量约 1.0 mg 左右, 升温速率 10 K · min⁻¹, 升温区间 30 ~ 500 °C, N₂ 流量为 40 mL · min⁻¹。

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 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶的合成

在 200 mL 装有搅拌器、温度计的三口烧瓶中, 加 80 mL 含 20% SO₃ 的发烟 H₂SO₄, 搅拌下加入 30 g (0.275 mol) 2,6-二氨基吡啶, 待固体完全溶解后, 冰水浴控制温度低于 20 °C 下, 在 15 min 内加入 45 mL (1 mol) 发烟 HNO₃, 继续搅拌 1 h 后, 撤去冰水浴, 将混合物缓慢加热到室温并保温 3 h。后将混合物倒入 1 L 碎冰中, 搅拌, 析出大量黄褐色沉淀, 用 2.5 mol · L⁻¹ NaOH 溶液洗涤沉淀, 过滤, 水洗, 干燥得橙黄色 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶固体 49.3 g, 收率 90%。

熔点: 348 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) 8.99 (s, 1H, H₄), 8.43 (brs, 2H, NH's), 8.27 (brs, 2H, NH's); IR 光谱 (KBr 压片/cm⁻¹): 3479, 3365, 1629, 1456, 1392, 1371, 1328, 1284, 1238, 1041, 720 cm⁻¹; MS (*m/z*): 198 (M⁻), 151, 138, 66, 46。

将所得的滤液用 2 mol · L⁻¹ 的稀盐酸调 pH 至 7 左右, 析出黄色沉淀, 过滤, 水洗, 干燥得黄色 2-氨基-6-羟基-3,5-二硝基吡啶。

熔点: 308 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz) 11.75 (brs, 1H, -NH), 9.04 (s, 1H, H₄), 9.03 (brs, 1H, -NH), 8.0 (brs, 1H, -NH); IR 光谱 (KBr 压片/cm⁻¹): 3380, 3220, 1700, 1640, 1570, 1500, 1390, 1330, 1250; MS (*m/z*): 198 (M⁻), 151, 138, 66, 46。

2.3 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物 (Scheme 2) 的合成

向 10 mL HAc 中缓慢加入 2.5 g (0.0125 mol) 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶, 0.3 mL 浓硫酸和 0.02 g NaHSO₄, 搅拌至混合物成均匀状态, 1 min 内慢慢滴入 2.4 mL (0.02 mol) 30% 的 H₂O₂, 升温至 50 °C 保温 1 h, 然后升温至 80 °C 反应 2 h, 冷却, 过滤, 分别用 1 mol · L⁻¹ 的 K₂CO₃ 溶液和水各洗一次, 真空干燥得 2.27 g 亮黄色固体, 收率 84%。用于分析可将所得固体用三氟乙酸重结晶, 二氯甲烷洗涤, 干燥得亮黄色固体。

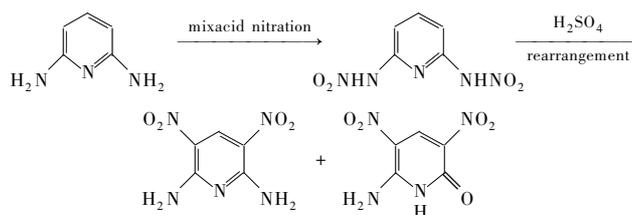
熔点: 355 °C; ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz)

9.19 (s, 1H, H₄), 8.86 (brs, 2H, NH's), 8.80 (brs, 2H, NH's); IR 光谱 (KBr 压片/cm⁻¹): 3452, 3286, 1647, 1622, 1490, 1452, 1367, 1330, 1282, 1232, 1037, 752; MS (*m/z*): 214 (M⁻), 198, 168, 136, 120, 109, 91。

3 结果与讨论

3.1 影响制备 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶的因素

混酸的活化硝化剂是 NO₂⁺, 对 2,6-二氨基吡啶的硝化时, 首先形成硝基胺 (N—NO₂) 中间体, 然后在 H₂SO₄ 的作用下发生 Bamberger 重排, 生成 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶。由于硝化过程中产生部分的水, 混酸自身也含有一定量的水, 因此, 硝胺中间体在重排的过程中将有部分发生水解而生成对应的吡啶酮 (Scheme 3), 水对硝化产物也有一定的水解作用, 结果使得产物中含有 5% 以上水解副产物, 产物收率也只有 60% 左右。



Scheme 3

文献[6]中混酸由 96% 硫酸和 90% 的硝酸所组成, 为了降低硝化体系水的含量, 发烟硝酸和 KNO₃ 代替 90% 的硝酸, 收率虽然略有提高, 却仍然不能降低副产物的百分含量, 主要原因是混酸硝化过程中不可避免的生成一定量的水, 为了提高产物收率, 降低副产物百分含量, 尝试采用超酸硝化体系弥补以上缺陷。

超酸硝化体系由发烟硫酸与发烟硝酸或 KNO₃ 所组成, 在此硝化体系中, 形成 NO₂⁺ 的过程中没有水的生成:



分别采用含 20% SO₃、65% SO₃ 的发烟硫酸与发烟硝酸或 KNO₃ 组成的硝化体系对 2,6-二氨基吡啶进行了硝化反应, 结果使得产物收率提高至 90% 以上, 副产物的百分比降低至 0.1% 以下。相关结果见表 1。

由表 1 可以看出, 随着硝化体系反应过程产生和本身所带水总量的降低, 反应副产物比例逐渐下降, 目标产物的收率逐渐提高, 因为在无水环境下, 硝胺中间体和硝化产物不发生水解; 硝酸钾代替发烟硝酸作为硝化剂在相同条件下收率略有提高, 主要原因是

2,6-二氨基吡啶易氧化,发烟硝酸相对 KNO_3 氧化能力稍强;不同浓度的发烟硫酸对产物收率影响不大,说明硝化剂的硝化能力不是决定产物收率的主要因素。通过正交实验得出硝化反应的最佳工艺条件为:反应温度 $10 \sim 20\text{ }^\circ\text{C}$,反应时间 3 h,发烟硝酸或硝酸钾向发烟硫酸和 2,6-二氨基吡啶混合物中加料。

表 1 硝化体系对 2,6-二氨基吡啶硝化产物及副产物的影响

Table 1 Effect of nitration system on the product and proportion of by-product

nitration system	yield/%	proportion of by-product/%
90% HNO_3 , 98% H_2SO_4	60	5
100% HNO_3 , 98% H_2SO_4	65	4.8
KNO_3 , 98% H_2SO_4	66.4	4.75
100% HNO_3 , 20% -oleum	90	<0.1
KNO_3 , 20% -oleum	92	<0.1
100% HNO_3 , 65% -oleum	90.5	<0.1
KNO_3 , 65% -oleum	91.8	<0.1

3.2 影响制备 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶-1-氧化物的因素

文献[6]采用 $\text{H}_2\text{O}_2/\text{HOAc}$ 作氧化剂,对 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶环上的氮原子进行氧化,硝基是强吸电子基团,使得吡啶环的电子云密度降低,导致吡啶环上的 N 较难发生氧化反应,因此,2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶的氮氧化反应需要较强烈的反应条件。文献采用的氧化体系活性不高, HOAc 和 H_2O_2 消耗量大,氧化反应需在较高温度和较长时间内才能完成,产物纯度不高,含有 4% 未反应原料,由于原料和产物均难溶于普通溶剂,这样给产品的纯化造成较大的困难。

研究发现 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$ 对 2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶的氮氧化反应有较好的催化作用。研究显示在 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$ 的催化作用下,溶剂 HOAc 的用量可降低到文献值的 1/10,产物的最高收率提高至 85%,产品纯度 >99%。

4 ANPyO 的性能

为全面比较和了解目标化合物的综合性能,对 ANPyO 的爆轰性能和安全性能进行了测试,结果见表 2 和表 3。由表 2 和表 3 的结果可以看出,ANPyO 的部分性能和 TATB 接近。由于 ANPyO 合成工艺简单,产品易于精制,易于放大生产,因此,ANPyO 在含能材料领域将有广泛的应用前景。

5 结论

采用改进的合成方法制备了 ANPyO,ANPyO 及其

中间体的结构通过 $^1\text{H NMR}$ 、IR、MS 测定得到了确证。改进后的合成方法反应条件温和,更加安全,有利于放大合成,收率较高。采用超酸硝化体系有效避免了硝化中间体以及产物的酸性水解和硝解;在 $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaHSO}_4$ 的催化作用下,2,6-二氨基-3,5-二硝基吡啶的氮氧化反应条件相对缓和、产物纯度提高、溶剂消耗量降低。因此,改进后的合成路线有较好的应用前景。

表 2 ANPyO 的爆轰性能

Table 2 The detonation properties of ANPyO

compound	theory data			experiment data	
	$\rho/\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$	$D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p/GPa	$D/\text{m} \cdot \text{s}^{-1}$	p/GPa
TATB	1.938	7950	29.7	7660(1.847)	25.9(1.847)
				7900(1.84) ^[8]	
ANPyO	1.878	7840	27.5	7000(1.50)	28(1.84) ^[8]

Note: The value in the paranthese is density.

表 3 ANPyO 的安全性能

Table 3 The safety properties of ANPyO

compound	$T_{\text{mp}}/^\circ\text{C}$	$T_{\text{p}}(\text{DSC})/^\circ\text{C}$	5 s delay explosion point / $^\circ\text{C}$	impact sensitivity/cm	friction sensitivity/N
TATB	350	370	365	>320	>360
ANPyO	355	365	400	250	>360

参考文献:

- [1] Karen L A, Lawrence H M, William S W, et al. ^{15}N 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, 2003, 11: 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)*, 2003, 11: 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: 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: 178 - 181.
- [5] Ritter H, Licht H H. Synthesis and reactions of dinitrated amino and diaminyridines[J]. *J Heterocycl Chem*, 1995, 32: 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] Qineti Q L, MoD F H, Sevenoaks K T. Particle size modification of thermally stable secondary explosives for IM applications [J]. *Propellants Explosives Pyrotechnics*, 2008, 33(1): 55 - 59.

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

CHENG Jian¹, YAO Qi-zheng², ZHOU Xin-li¹, DU Yang¹, FANG Dong¹, 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 using 2,6-diaminopyridine as the starting materials in two steps including nitration and *N*-oxidation. The yields of nitration reaction and *N*-oxidation reaction are 90% and 84%, the over-all yield of ANPyO is 75%, which indicate that it is a better method than the method Ritter-Licht reported (45%). The detonation velocity ($7000 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, $1.50 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), exothermic peak ($365 \text{ }^\circ\text{C}$) on the DSC curve, 5 s delay explosion point ($>400 \text{ }^\circ\text{C}$), friction sensitivity ($>360 \text{ N}$) and impact sensitivity (250 cm) for ANPyO were studied. Results show that ANPyO and 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB) are about equal in the detonation and safety property, so ANPyO will be a new promising insensitive explosives in the energetic materials field.

Key words: organic chemistry; 2,6-diamino-3,5-dinitropyridine-1-oxide (ANPyO); 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene (TATB); synthesis; property

(上接 671 页)

Amine-Aldehyde Condensation Reaction of Tetraacetylhexaazaisowurtzitane

SUN Cheng-hui, ZHAO Xin-qi

(School of Materials Science and Engineering, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: Tetraacetylhexaazaisowurtzitane (TAIW), the precursor to CL-20, was condensed with formaldehyde, acetaldehyde or chloroacetaldehyde, and three new isowurtzitane derivatives, 3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentaacyclo-[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}0^{8,12}]pentadecane, 13,15-dimethyl-3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentaacyclo-[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}0^{8,12}]pentadecane and 13,15-dichloromethyl-3,5,9,11-tetraacetyl-14-oxo-1,3,5,7,9,11-hexaazapentaacyclo-[5.5.3.0^{2,6}.0^{4,10}0^{8,12}]pentadecane, were synthesized and structurally characterized by elemental analysis, IR, ¹H NMR, ¹³C NMR and MS. The results show that characteristics of the proton spectra of this new type caged compound are two signals at $\delta = 6.2$ and 5.4 in a 2 : 1 ratio. The three new compounds may be used as potential precursors of new energetic materials.

Key words: organic chemistry; tetraacetylhexaazaisowurtzitane; amine-aldehyde condensation; characterization