

文章编号: 1006-9941(2014)01-0126-03

1,3,5-三硝基-2,3-二氢-1*H*-咪唑并[4,5-*b*]吡啶-2-酮的合成及热分解马丛明¹, 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: 以2,3-二氨基吡啶为原料,经闭环得到2,3-二氢-1*H*-咪唑并[4,5-*b*]吡啶-2-酮(**1**),并在HNO₃/Ac₂O体系中硝化,合成出1,3,5-三硝基-2,3-二氢-1*H*-咪唑并[4,5-*b*]吡啶-2-酮(**2**),产率为44.6%。采用核磁共振、质谱、红外对其进行了结构表征。利用差示扫描量热技术和热重分析法研究了化合物**2**的热性能,分解温度为153.0℃,热重变化范围为130~450℃,共失重55.5%,热稳定性差。

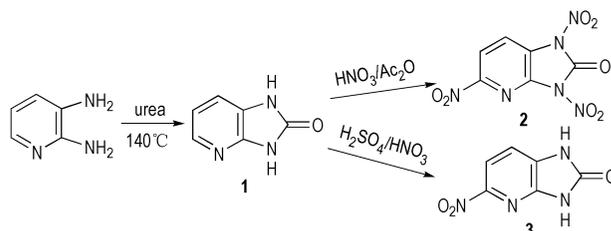
关键词: 有机化学; 合成; 热分解; 含能化合物**中图分类号:** TJ55; O62**文献标志码:** A**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.025

1 引言

近年,在设计高能量密度单质炸药方面,含吡啶环硝胺类化合物受到关注,其原因在于该类化合物综合了吡啶含能化合物钝感性和硝胺类炸药高能性的特点^[1]。考虑到环脲硝胺类化合物的一些特性:如脲结构的高密度特性,有助于炸药氧平衡的改善等^[2-4],将环脲硝胺单元与硝基吡啶化合物组合成一个分子,这或许能对提高与完善高能量单质炸药的性能有益。基于此设想,本研究拟以含吡啶环脲化合物——2,3-二氢-1*H*-咪唑并[4,5-*b*]吡啶-2-酮(**1**)作为母体化合物,通过*N*-硝化和*C*-硝化反应获得吡啶环脲硝胺炸药。为此,研究以2,3-二氨基吡啶与尿素为原料,经较高温度的环合反应,得到母体化合物**1**(Scheme 1)。

对于化合物**1**,目前仅见到Smolyar等^[5]曾用硝磺混酸对其进行硝化,得到单一*C*-硝化产品5-硝基-2,3-二氢-1*H*-咪唑并[4,5-*b*]吡啶-2-酮(**3**,熔点为350~353℃,Scheme 1)。在较强的硝化剂中没发生*N*-硝化反应,可能由于该硝化体系酸性强,易使化合物**1**形成相应的硫酸盐,阻碍了*N*-硝化过程。为了制得*N*-硝化和*C*-硝化产品,本研究首先用温和的HNO₃/Ac₂O硝化剂对化合物**1**进行*N*-硝化,然后再

用硝磺混酸进行*C*-硝化;在用HNO₃/Ac₂O对**1**硝化时即获得未见文献报道的*C*-/*N*-三硝化产物——1,3,5-三硝基-2,3-二氢-1*H*-咪唑并[4,5-*b*]吡啶-2-酮(**2**),用核磁共振、质谱、红外和元素对其进行了表征。



Scheme 1

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

试剂: 2,3-二氨基吡啶,工业品;无水乙醇、尿素、乙酸酐、发烟硝酸等均为分析纯。

仪器: Bruker-Avance DRX 500MHz 核磁共振仪(瑞士); Finnigan TSQ Quantum ultra AM 型质谱仪(美国); 岛津 IRPrestige-21 型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱仪(日本); SDTQ600 热重差热综合热分析仪(美国)。

2.2 合成

2.2.1 2,3-二氢-1*H*-咪唑并[4,5-*b*]吡啶-2-酮(**1**)的制备

在50 mL 单口烧瓶中加入763.9 mg(7.0 mmol) 2,3-二氨基吡啶和1.40 g(23.3 mmol) 尿素,混合均匀,减压条件下加热至140℃,持续1 h。冷却的反应混

收稿日期: 2013-04-11; 修回日期: 2013-06-29

作者简介: 马丛明(1988-),男,博士,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@163.com

合物用煮沸的乙醇(5×6 mL)提取,过滤收集晶体。将滤液置于冰箱中冷藏,过夜后有固体析出,抽滤,干燥,得到产品 901.2 mg,产率 95%。m. p. 273 ~ 275 °C。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 6.93 (dd, $J=1.40, 5.25$ Hz, 1H), 7.21 (dd, $J=1.40, 7.65$ Hz, 1H), 7.85 (dd, $J=5.25, 7.65$ Hz, 1H), 10.81 (s, 1H), 11.28 (s, 1H); IR (ν/cm^{-1}): 3386 (N—H 伸缩振动), 1615 (NH 面内弯曲振动), 1731 (C=O 伸缩振动), 2988 (C—H 伸缩振动), 1434 (C—H 弯曲振动), 1241 (C—C 骨架振动), 785, 704, 591; 元素分析: $\text{C}_6\text{H}_5\text{N}_3\text{O} \cdot 1.25\text{urea}$, 计算值: C, 41.43; H, 4.80; N, 36.65; 实测值: C, 41.39; H, 4.83; N, 36.60; MS (ESI) m/z : 136.03 (M+H)。

2.2.2 1,3,5-三硝基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡啶-2-酮(2)的制备

在装有温度计的 50 mL 烧瓶中,量取 20 mL 的乙酸酐缓慢滴入 10 mL 发烟硝酸中,搅拌,维持溶液温度在 5 ~ 10 °C 之间。称取 1.5 g (11 mmol) 2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡啶-2-酮(1),分批加入上述溶液中,搅拌 1 h 后缓慢升温至 20 °C,继续反应 8 h,将混合物倒入碎冰中,抽滤,滤饼经水洗至中性,干燥,得到 1.12 g 淡黄色固体 2,收率 44.6%。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz) δ : 8.20 (d, $J=8.45$ Hz, 1H), 8.29 (d, $J=8.45$ Hz, 1H); IR (ν/cm^{-1}): 1539 (NO_2 不对称伸缩振动), 1346 (NO_2 对称伸缩振动), 1786 (C=O 伸缩振动), 2920 (C—H 伸缩振动), 1435 (C—H 弯曲振动), 1253 (C—C 骨架振动); 元素分析: $\text{C}_6\text{H}_2\text{N}_6\text{O}_7$ (%), 计算值: C, 26.68; H, 0.75; N, 31.11; 实测值: C, 26.62; H, 0.92; N, 31.15; MS (ESI) m/z : 223.92 (M-46)。

2.3 热分解研究

在 N_2 流速为 $30.0 \text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温速率为 $10.0 \text{ }^\circ\text{C} \cdot \text{min}^{-1}$, 升温区间为 50 ~ 450 °C 条件下得到了新化合物 2 的 DSC 和 TG 曲线(图 1), 2 的用量为 0.928 mg。由图 1 可知, DSC 曲线上有一个比较尖锐的放热峰, 温度为 153.0 °C; TG 曲线表明, 1,3,5-三硝基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡啶-2-酮(2)的热分解分为三个阶段: 第一阶段为 130 ~ 170 °C, 失重 14.3%; 第二阶段为 170 ~ 340 °C, 失重 32.3%; 第三阶段为 340 ~ 450 °C, 失重 8.9%, 从开始分解到结束共失重 55.5%。研究表明, 化合物 2 的热稳定性较差。

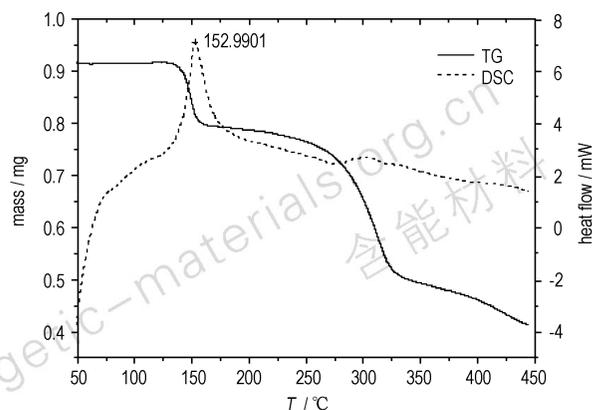


图 1 1,3,5-三硝基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡啶-2-酮(2)的 TG 和 DSC 曲线

Fig. 1 TG and DSC curves of 1,3,5-trinitro-2,3-dihydro-1H-imidazo-[4,5-b]pyridin-2-one(2)

4 结论

(1) 使用温和的 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 硝化体系对 2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡啶-2-酮(1) 进行硝化, 合成出未见文献报道的 C-/N-三硝化产物——1,3,5-三硝基-2,3-二氢-1H-咪唑并[4,5-b]吡啶-2-酮(2), 产率 44.6%。

(2) 利用 DSC 和 TG 研究了新化合物 2 的热分解过程, 分解温度为 153.0 °C, 热重变化范围为 130 ~ 450 °C, 总共失重 55.5%。其热稳定性较差, 而单一 C-硝化物 3 的熔点为 350 ~ 353 °C, 可能是因为化合物 2 结构的不对称性, 引入多硝基后造成电性不平衡所致。这再次说明, 对高能量密度材料而言, 分子结构的对称性是其性质稳定的重要因素。

参考文献:

- [1] 陆明, 聂福德. 含吡啶环胺炸药设计与合成途径探索[J]. 含能材料, 2010, 18(6): 618-622.
LU Ming, NIE Fu-de. Designs and synthesis routes of nitramine explosives containing pyridine ring[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(6): 618-622.
- [2] Sikder A K, Sikder Nirmala. A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications[J]. *Journal of Hazardous Materials A*, 2004, 112: 1-15.
- [3] Pagoria P F, Mitchell A R, Jessop E S. Nitroureas II. Synthesis of bicyclic mono- and dinitrourea compounds [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1996, 21: 14-18.
- [4] Cho J R, Kim K J, Cho S G, et al. Synthesis and characterization of 1-methyl-2,4,5-trinitroimidazole (MTNI) [J]. *Journal of Heterocyclic Chemistry*, 2002, 39(1): 141-147.
- [5] Smolyar N N, Troyan N N, Vasilechko A B, et al. Synthesis of 1-(1,3-Dialkyl-2-oxo-2,3-dihydro-1H-imidazo-[4,5-b]pyridin-5-yl)-5-oxopyrrolidine-3-carboxylic Acids[J]. *Russian Journal of Organic Chemistry*, 2007, 43: 1706 - 1709.

Synthesis and Thermal Behavior of 1,3,5-Trinitro-2,3-dihydro-1*H*-imidazo-[4,5-*b*]pyridin-2-one

MA Cong-ming¹, 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: 2,3-Dihydro-1*H*-imidazo[4,5-*b*]pyridin-2-one (**1**) was synthesized by ring-closing reaction using 2,3-diaminopyridine as primary material. A novel compound 1,3,5-trinitro-2,3-dihydro-1*H*-imidazo-[4,5-*b*]pyridin-2-one (**2**) was obtained with it by nitration in the system of HNO₃/Ac₂O, with a yield of 44.6%. Their structures were characterized by ¹H NMR, MS and IR, and thermal behavior of compound **2** was studied by differential scanning calorimetry and thermogravimetry. Results show decomposition temperature of compound **2** is 153.0 °C, and the mass loss due to overall reaction (130 ~ 450 °C) is 55.5%, indicating poor heat stability of compound **2**.

Key words: organic chemistry; synthesis; thermal behavior; energetic material

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2014.01.025



含能材料及绿色民爆产业发展论坛将在昆明举行

由中国科协和云南省人民政府联合主办的第十六届中国科协年会将于2014年5月24~26日在云南省昆明市举行。第九分会场“含能材料及绿色民爆产业发展论坛”由中国兵工学会、南京理工大学、云南省国防科技工业局联合承办,中国兵器工业第204研究所、中国工程物理研究院化工材料研究所、北理工火炸药研究院、北方特种能源集团有限公司、云南省民爆集团联合协办。

含能材料与民爆产业的发展对国家安全和经济社会发展影响巨大,研讨含能材料以及绿色民爆器材技术,对促进我国含能材料技术水平提高,推进民爆行业结构调整和技术进步,实现安全、绿色、可持续发展,具有十分重要的意义。

一、征文范围

(1) 含能材料(火炸药)及民爆器材的发展战略与方向;(2) 设计原理与设计方法;(3) 新型基础原材料的合成与制备;(4) 新工艺与新设备;(5) 性能测试与评估;(6) 产品应用技术;(7) 安全、环保与节能减排技术;(8) 工业化与信息化;(9) 军民技术融合;(10) 火工品与烟花爆竹相关技术;(11) 工程爆破技术;(12) 管理科学与企业文化。

二、征文要求

- (1) 论点正确,论据充分,具有新颖性和实用性,反映新观点、新方法和新成果;
- (2) 论文请勿涉及保密内容,请作者确保论文内容的真实性和客观性。请投稿人必须在所在单位对所投稿件进行保密审查,并加盖公章。将论文、报名表、保密审查表等(电子版)报送至邮箱:baopoqc@163.com;
- (3) 论文须提交文章全文,只有摘要的文章不予收录;文章要素必须齐备,中英文题目、中英文单位及通讯地址、中英文摘要与关键词、作者简介、参考文献等要素不齐备的不予收录,全文不超过6000字为宜;
- (4) 论文撰写格式、物理量和计量单位执行GB/T3179-2009标准,论文要求没有在正式出版物上公开发表过,文责自负,切勿一稿两投,对文章学术不端行为进行检查,重复率超过30%,不予收录。

三、征文截止时间 2014年2月25日

1. 请提供作者的详细通讯地址、电话及E-mail,以便联系。
2. 通过中国科协年会官方网络(<http://2014.cast.org.cn>)注册个人信息、提交论文。电话:010-68963055。