

سنتز ترکیب جدید ۲، ۶ - بیس (پیکریل آمینو) - ۳ - نیترو پیریدین

عبدالرحیم بزاز*، ابوالقاسم مقیمی، اسدا... کریمی

تهران - بزرگراه شهید بابایی - دانشگاه امام حسین (ع) - دانشکده علوم و مهندسی - گروه مهندسی شیمی

پست الکترونیکی: abazaz@ihu.ac.ir*

چکیده

در این تحقیق سنتز ترکیب ۲، ۶-بیس (پیکریل آمینو)-۳-نیترو پیریدین (BPNP) مورد مطالعه قرار گرفت. برای این منظور دو روش پیکریل شدن ترکیب ۲، ۶-دی آمینو-۳-نیتروپیریدین و نیترو شدن ترکیب ۲، ۶-بیس (پیکریل آمینو)پیریدین (BPAP) انتخاب شد. واکنش پیکریل شدن ۲، ۶-دی آمینو-۳-نیترو پیریدین بعلاوه درگیری زوج الکترون غیر پیوندی روی یکی از گروه‌های آمین حلقه پیریدین انجام نگرفت. ولی نیترو شدن BPAP منجر به محصول مورد نظر (۲، ۶-بیس (پیکریل آمینو) -۳-نیتروپیریدین)، گردید. این محصول با استفاده از کروماتوگرافی روی صفحات نازک خالص سازی شد و با طیف سنجی ¹HNMR مورد شناسایی قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: BPNP، PYX، پیکریل شدن، نیترو شدن، ماده منفجره

مقدمه

ترکیب BPAP از واکنش واکنش پیکریل کلرید (PCI) و ۲، ۶-دی آمینوپیریدین بدست می آید [۲-۳] و نیترو شدن BPAP فقط منجر به محصول ۲، ۶-بیس (پیکریل آمینو)-۳-دی نیترو پیریدین (PYX) می گردد [۱-۸]. شرایط بکار گرفته شده در تمام این منابع تا حدودی یکسان بوده و اختلاف آن ها در نوع حلال (پروتیک و آپروتیک) و یا زمان

در این تحقیق سنتز ترکیب ۲، ۶-بیس (پیکریل آمینو)-۳-نیترو پیریدین (BPNP) از نیترو شدن ترکیب ۲، ۶-بیس (پیکریل آمینو) پیریدین (BPAP) و یا پیکریل شدن ترکیب ۲، ۶-دی آمینو-۳-نیترو پیریدین مورد مطالعه قرار گرفته است. منابع نشان می دهند که

بخش تجربی

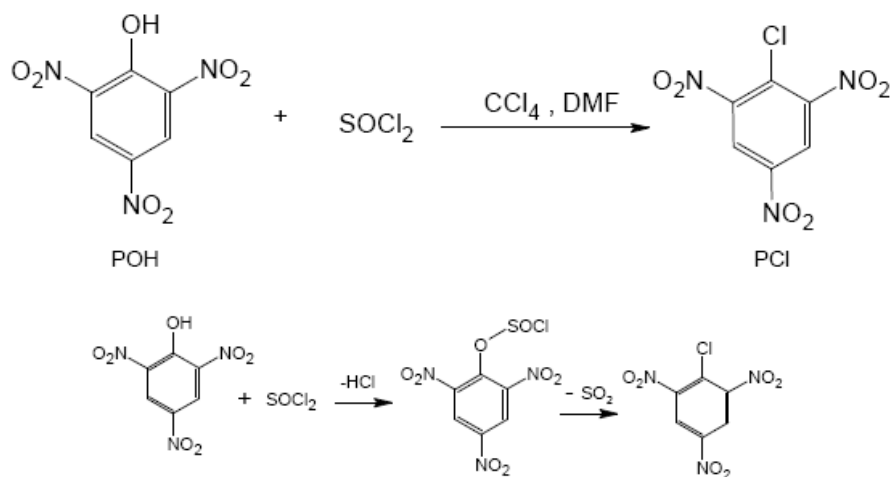
۱- مواد و تجهیزات

مواد اولیه مصرف شده جهت انجام آزمایش ها از طریق شرکت مرک آلمان تهیه گردید. دستگاه HPLC از نوع (Cecill system 1100)، مجهز به یک پمپ فشار (۱۱ Mpa) که با شرایط فاز متحرک محلول ۵۰٪ متانول در آب مقطر، ستون RP-C18 (250mm*4.6mm) و AFUS برابر ۰/۰۰۵ بکار گرفته شد، دستگاه ¹HNMR از نوع (Bruker Avance 250 MHz) مورد استفاده قرار گرفت و نقطه ذوب با دستگاه تپله اندازه گیری شد.

۲- سنتز ترکیب پیکریل کلرید

پیکریل کلرید طبق واکنش و مکانیسم پیشنهادی ذیل (شکل ۱) سنتز گردید:

نیترو شدن است. در تمام این منابع از نیتریک اسید دودزا برای نیترو شدن BPAP استفاده شده است. بدین طریق ابتدا مواد اولیه BPAP و نیتریک اسید دودزا (به مقدار زیادی) در شرایط سرد به مدت ۶۰-۳۰ دقیقه با هم مخلوط می شوند و سپس به مدت ۷-۳ ساعت برای دستیابی به شکل کریستالی مورد نظر رفلکس می گردند. در نتیجه جستجو در منابع فقط یک منبع یافت شد که در آن ترکیبی مشابه با BPAP (۶،۲- دی آمینو پیریدین) با مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید منجر به محصول ۶،۲- دی آمینو-۳- نیترو پیریدین می گردد [۹]. ترکیب BPAP از واکنش پیکریل کلرید (PCI) و ۶،۲- دی آمینوپیریدین طبق دستور کار سنتزی موجود در منابع سنتز شد [۳-۲]. ترکیب پیکریل کلرید نیز طبق دستور کار موجود در مرجع [۱۰] از واکنش پیکریک اسید با تیونیل کلرید سنتز گردید.



شکل ۱- فرمول واکنش و مکانیسم سنتزی پیکریل کلرید

بالن در دمای ۷۶ °C به مدت ۶ ساعت رفلکس شد. پس از این مدت محتویات بالن به درون یک ظرف تخلیه شد. مواد تخلیه شده به مدت ۴۸ ساعت در دمای محیط باقی ماند تا عمل تبلور کامل شود. بلور های حاصل پس از صاف شدن تحت خلاء و شستشو با کربن تترا کلرید، تحت هوای ۴۰ °C خشک گشته و تولید رسوب با نقطه ذوب ۸۰ °C [۱۰]

۲ گرم (۰/۰۸۵ مول) پیکریک اسید درون یک بالن ۲۰۰ ml حاوی ۵۵ ml کربن تتراکلرید و ۱/۷۵ ml دی متیل فرماید و مجهز به کندانسور، دماسنج و همزن مغناطیسی، ریخته شد. سپس ۸ ml (۰/۱۱ مول) تیونیل کلرید همراه با همزدن محتویات بالن (بطور ملایم) افزوده شد. دمای محتویات بالن تا دمای رفلکس افزایش یافت. محتویات

۳- سنتز ترکیب ۶،۲- بیس (پیکریل آمینو) پیریدین

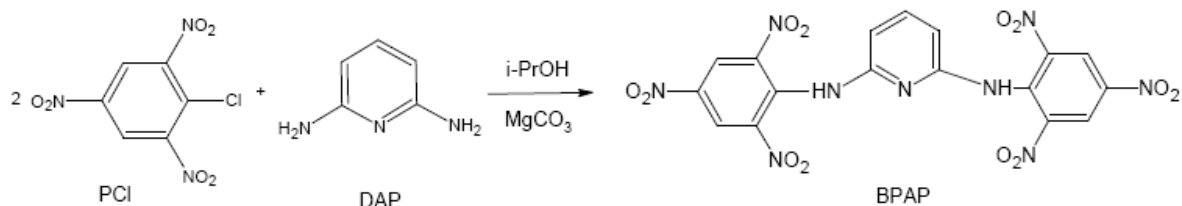
۸۲ °C) و راندمان ۸۵٪ نمود.

بیس (پیکریل آمینو) پیریدین طبق واکنش ذیل (شکل ۲) سنتز گردید:

از بلورهای بدست آمده کروماتوگراف HPLC در حلال DMSO گرفته شد.

کروماتوگراف HPLC با مشخصه زیر بدست آمد.

HPLC (DMSO): RT = 1.21 min



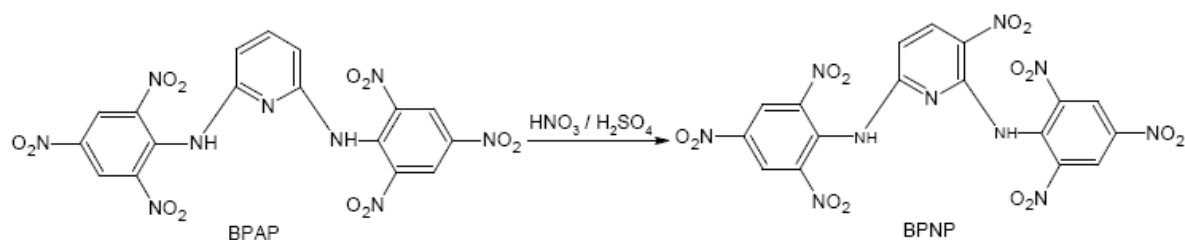
شکل ۲- فرمول واکنش سنتزی ترکیب بیس (پیکریل آمینو) پیریدین

خشک گشته و تولید رسوب با نقطه ذوب °C ۳۰۰، [۲] °C ۳۰۵، و راندمان ۹۰٪ نمود.

¹HNMR (DMSO-d₆): 10.37(2H, -NH); 8.84(4H, Picryl protons); 7.75(1H, C₄-Pyr-H); 6.33 (2H, C_{3,5}-Pyr-H)
HPLC (DMSO : RT = 22.47 min

۴- سنتز ترکیب جدید ۶،۲- بیس (پیکریل آمینو)

۳- نیتروپیریدین



شکل ۳- فرمول واکنش سنتزی ترکیب ۶،۲- بیس (پیکریل آمینو)-۳- نیتروپیریدین

۱۱ گرم (۰/۰۴۴ مول) پیکریل کلرید (با رطوبت ۱/۳٪) به درون یک بالن دو دهانه ۲۵۰ ml (حاوی ۱۰۰ ml ایزوپروپیل الکل تجاری و ۱/۶۵ گرم (۰/۰۲ مول) منیزیم کربنات همراه با همزدن ملایم ریخته شد. دمای محتویات بالن تا °C ۴۵ بالا برده شد. پس از آن، محلول ۲/۴ گرم (۰/۰۲۱۷ مول) ۶،۲- دی آمینوپیریدین در ۲۲ ml آب °C ۴۵، همراه با همزدن محتویات بالن، به درون آن اضافه شد. پس از افزایش کامل محلول فوق، دمای محتویات بالن تا دمای رفلاکس (°C ۷۶) افزایش یافت. رفلاکس به مدت ۵ ساعت ادامه یافت. بلورهای حاصل پس از صاف شدن تحت خلاء و شستشو با ایزوپروپیل الکل، تحت هوای °C ۱۰۰

ترکیب BPAP و یا امکان دستیابی به این ترکیب از واکنش پیکریل شدن ترکیب ۶،۲- دی آمینو-۳- نیترو پیریدین انجام شد. واکنش پیکریل شدن ۶،۲- دی آمینو-۳- نیترو پیریدین بعلت درگیری زوج الکترون غیر پیوندی روی یکی از گروه های آمین حلقه پیریدین انجام نگرفت. نیترو شدن ترکیب BPAP با استفاده از نیتریک اسید دود زا در شرایط استوکیومتری (سرد و گرم) دنبال شد. در این شرایط فقط یک محصول بدست آمد. این محصول خالص سازی و مورد شناسایی قرار گرفت. طیف $^1\text{HNMR}$ و کروماتوگراف HPLC آن با مشخصات زیر بدست آمد. وجود دو پیک تک در ۹/۲۱ و ۸/۹۱ ppm با انتگرال های نسبی ۱:۴ شاهد خوبی برای وجود حلقه پیریدین با یک پروتون و وجود دو گروه پیکریل در ترکیب بدست آمده می باشد. این مشخصات با مشخصات طیفی ترکیب ۶،۲- بیس (پیکریل آمینو)-۳- نیترو پیریدین (PYX) همخوانی دارد. علاوه بر آن R_f مربوط به این محصول در مقایسه با R_f ترکیب PYX خالص در مخلوط بنزن و متانول با نسبت ۱:۴ توسط روش TLC، گواه دیگری بر سنتز PYX بود.

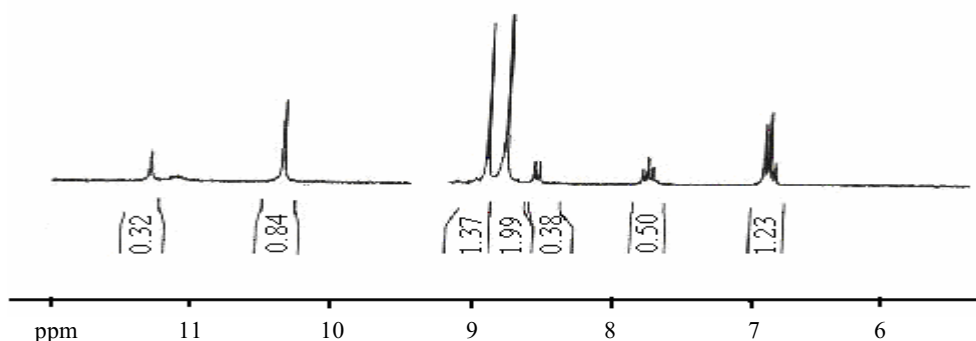
$^1\text{HNMR}(\text{DMSO}-d_6) = 9.21(1\text{H}, \text{C}_4\text{- Pyridine proton}), 8.91(4\text{H}, \text{Picryl protons})$
 HPLC (DMSO): RT(PYX) = 2.4 min

نیترو شدن ترکیب BPAP با مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید در شرایط سرد مورد مطالعه قرار گرفت. استفاده از این معرف در شرایط استوکیومتری و سرد منجر به محصول خامی گردید که طیف $^1\text{HNMR}$ آن (شکل ۴) نشان داد که این محصول مخلوطی از ماده اولیه نیترو نشده BPAP و ماده مورد نظر BPNP است.

درون یک بالن ۵۰ ml قرار داده شده در حمام یخ و مجهز به همزن مغناطیسی، مقدار ۲ گرم (0.02 mol) سولفوریک اسید ۹۸٪ ریخته شد. سپس در ضمن همزدن محتویات بالن، کم کم ۱/۰۶ گرم ($2 \times 10^{-3} \text{ mol}$) ترکیب ۶،۲- بیس (پیکریل آمینو) پیریدین افزوده شد. محلول شفاف زردرنگی بدست آمد. دمای محلول بوسیله حمام یخ و نمک تا 3°C - پائین آورده شد. سپس در حالیکه محتویات بالن هم زده شد، قطره قطره مقدار ۱۰ ml محلول از قبل تهیه شده ۰/۱ گرم (0.02 mol) HNO_3 ۶۴٪ و ۰/۱ گرم (0.02 mol) H_2SO_4 ۹۸٪ به بالن اضافه شد، بگونه ای که دمای مخلوط واکنش از 3°C - بالاتر نرود. افزایش اسید به محتویات بالن یک ساعت به طول انجامید. محتویات بالن در خاتمه افزایش مخلوط دو اسید به درون ظرف کریستالیزور که حاوی یخ خرد شده بود، ریخته شد. به محض تماس محتویات ظرف با یخ خرد شده بلورهای نارنجی رنگی ظاهر شد. بلورها صاف و با آب مقطر شستشو داده شدند شستشو آنقدر ادامه یافت تا قطرات خارج شده از قیف بوختر اسیدی نباشند. بلورها سپس با متانول شستشو داده شدند. این بلورها در مخلوط بنزن و متانول به نسبت ۴:۱ حل و با استفاده از مخلوط همین حلال ها، کروماتوگرافی لایه نازک انجام شد و دو جزء A و B جداسازی شد. نقطه ذوب این دو جزء بترتیب 305°C و 320°C بود. جزء A، ترکیب اولیه BPAP (۲۵٪) نیترو نشده و جزء B، ترکیب مورد نظر BPNP شناسایی شد.

بحث و نتایج

در این تحقیق تلاش هایی به منظور دسترسی به شرایط منویتره شدن



شکل ۴- طیف $^1\text{HNMR}$ محصول خام حاصل از واکنش BPAP با مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید

مراجع

- 1- Coburn, M. D., "2,6-Bis(picrylamino)-3, 5-dinitropyridine and a Method for Its Preparation", US 3,678,061 (1971).
- 2- Coburn, M. D. and Singleton, Jannie L., "Picrylamino-Substituted Heterocycles", J. Heterocyclic Chem., Vol. 9, No. 5, 1039-44 (1972).
- 3- Hudson, F. M., "Method of Preparing Bis (picrylamino)-3, 5-dinitropyridine", EP 0104717 (1984)
- 4- Adenis, J. C., Kassel, C., Poulain, G., Sorel, J., Michaud, C., "Syntheses and Properties of Some Thermally Stable Ignition Explosives", Eur. Explos. Pyrotech. Appl. . Spat., 69-79 (1980) (Fr).
- 5- Hosoya, F., Zhou, X. X., Yoshizawa, F., Hatano, H., Tamur, A. M, Yoshida, T., "Syntheses of Heat Resistant Nitro Compound & Their Estimation of Explosion III" , Kogyo Kayaku, Vol. 52, No. 4, 278 (1991)(Japan).
- 6- Liu, S. Y., Wu, M. D., Chen, J. L., Shaw, G. S., Lin, C. H., "Syntheses of Heat Resistant Explosive PYX" , Vol. 7, No. 1, 53-9 (1991)
- 7- Pallank, R . G., "PYX Purification Technique" , US 4, 564, 405 (1989)
- 8- Riggs, R .S., "Method of Preparation of 2, 6-Bis(picrylamino)-3, 5- Dinitropyridine" , US 4,948,897 (1990).
- 9- Titove, A. I., "Hydrolysis of Amino Groups in Nitroso and Nitro Derivatives of 2,6-Diaminopyridine and 2-Amino -6-hydroxypyridine" , J. Gen. Chem., Vol. 8, 1491 (1938).
- 10- Vance, R. M. and Forest, P., " Replacing a Hydroxyl Group with a Halogen in Certain Polynitrated Phenyl Compounds", US 3,221,065 (1965).

طیف $^1\text{HNMR}$ مشخصه های این دو جزء را به شرح زیر نشان می دهد:

$^1\text{HNMR}(\text{DMSO-d}_6) = 11.31 (1\text{H, NH, BPNP}), 10.36 (2\text{H, NH, BPAP}), 8.90 (4\text{H, Picrylprotons, BPNP}), 8.77(4\text{H, Picryl protons, BPAP}), 8.57 (\text{H, C}_4\text{-Pyridineproton, BPNP}), 7.76 (\text{H, C}_4\text{-Pyridine protons, BPAP}), 6.90 (\text{H, C}_5\text{-Pyridine proton, BPNP}), 6.90 (2\text{H, C}_{3,5}\text{-Pyridine protons, BPAP } 1\text{H, C}_3\text{- Pyridine proton})$

برای جداسازی اجزاء مخلوط توسط روش کروماتوگرافی، ابتدا حلال شوینده مشخص شد. بهترین حلال برای این تفکیک، مخلوط بنزن و متانول با نسبت ۴ : ۱ انتخاب شد. اجزاء مخلوط (BPAP و BPNP) به ترتیب ۰/۹۶ و ۰/۸۵ اندازه گیری شد. از آنجائیکه لکه های این مواد روی صفحه TLC رنگی ظاهر می شوند و کاملاً قابل رؤیت هستند، نیازی به دستگاه لامپ UV برای واضح شدن لکه ها نبود. در هر حال، بلورها در استن حل و کروماتوگرافی روی صفحات نازک با استفاده از مخلوط بنزن و متانول با نسبت ۴ : ۱ انجام شد و دو جزء A و B به ترتیب با نقطه ذوب ۳۰۵ و ۳۲۰ °C جدا شدند. مشخصه های طیف $^1\text{HNMR}$ این دو جزء نشان داد که جزء A مؤید ساختار ماده اولیه نیترو نشده BPAP و جزء B مؤید ساختار BPNP است:

جزء A

$^1\text{HNMR}(\text{DMSO-d}_6) = 10.36 (2\text{H, NH}), 8.77 (4\text{H, Picryl protons}), 7.76 (1\text{H, C}_4\text{-Pyridine proton}), 6.90 (2\text{H, C}_{3,5}\text{-Pyridine protons})$

جزء B

$^1\text{HNMR}(\text{DMSO-d}_6) = 11.31(1\text{H, NH}), 8.90 (4\text{H, Picrylprotons}), 7.75 (1\text{H, C}_4\text{-Pyridine proton}), 6.90 (1\text{H, C}_5\text{-Pyridine proton})$

نتیجه گیری

نیترو شدن، ترکیب ۶،۲- بیس (پیکریل آمینو) پیریدین (BPAP) با استفاده از مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید در شرایط سرد منجر به مخلوط خامی از دو جزء شد. این دو جزء با استفاده از کروماتوگرافی لایه نازک، خالص سازی و شناسایی شد. نتایج نشان داد که یک جزء، محصول مورد نظر یعنی ترکیب جدید ۶،۲- بیس (پیکریل آمینو)-۳- نیترو پیریدین (BPNP) و جزء دیگر BPAP نیترو نشده بود.