

Р. З. Гильманов, И. Ф. Фаляхов, Ф. Г. Хайрутдинов,
З. Г. Ахтямова, Т. Б. Гильманова, И. С. Гайсин

СИНТЕЗ ТЕРМОСТОЙКИХ ВЗРЫВЧАТЫХ ВЕЩЕСТВ ПО РЕАКЦИИ УЛЬМАНА НА ОСНОВЕ 3-ГАЛОГЕННИТРОПИРИДИНОВ

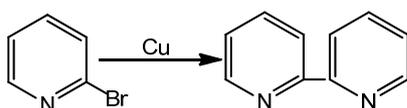
Ключевые слова: реакция Ульмана, 3-галогеннитропиридины, полиядерные нитроароматические соединения.

По реакции Ульмана были синтезированы термостойкие ВВ на основе 3-галогеннитропиридинов.

Keywords: Ullman's reaction, 3-galogenitropiridinas, polynuclear nitroaromatic connections.

On Ullman's reaction heat-resistant VV on the basis of 3-galogenitropiridinas were synthesized.

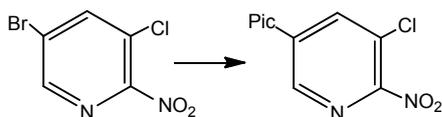
Большое число термостойких ВВ, применяемых для бурения глубоких и сверхглубоких скважин синтезировано на основе полиядерных нитроароматических соединений, включая нитропроизводные пиридина [1]. Для соединений пиридинового ряда известны реакции Ульмана. Например, 2-бромпиридин легко вступает в реакцию Ульмана с образованием 2,2-дипиридина [2]:



Для синтеза полиядерных производных пиридина по реакции Ульмана широко применяются галогеннитропроизводные [3,4].

Изучение реакции было начато с наиболее доступного галогеннитропиридина – 3-хлор-6-нитропиридина. При взаимодействии 3-хлор-6-нитропиридина с пикрилхлоридом в смеси растворителей ДМФА-толуол в присутствии меди при температуре 100°C из реакции количественно возвращается исходный галогеннитропиридин. Учитывая опыт проведения реакций Ульмана в ряду галогеннитробензолов, для которых установлено, что наибольшей активностью в этих реакциях обладают атомы брома и йода [5], нами в качестве исходных реагентов были использованы 3-бромнитропиридины.

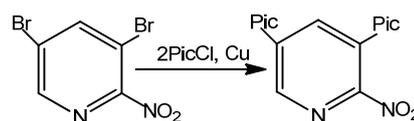
Изучение взаимодействия 3-хлор-5-бром-2-нитропиридина с пикрилхлоридом в *M*-ксилоле, в присутствии активированной меди, при температуре 110-120°C и в нитробензоле при температуре 135-140°C показало, что во всех случаях образуется высокоплавкий продукт, имеющий $T_{пл}=370^\circ\text{C}$. Элементный анализ соединения показал, что он представляет 3-хлор-5-пикрил-2-нитропиридин



Таким образом, атом хлора в 3-хлор-5-бром-2-нитропиридине в реакцию Ульмана с пикрилхлоридом также не вступает. Наиболее активным в этой реакции является атом брома.

Логично было провести реакцию Ульмана с 3,5-дибром-2-нитропиридином, в котором мы

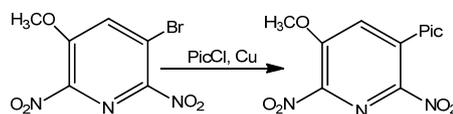
надеялись заместить оба атома брома на пикрильный остаток. Действительно, при взаимодействии 3,5-дибром-2-нитропиридина с пикрилхлоридом в смеси растворителей ДМФА-толуол, в присутствии порошка активированной меди при температуре 90-100°C был получен продукт, имеющий температуру плавления 360°C. На основании результатов элементного анализа и ИК-спектроскопии соединение идентифицировано как 3,5-дипикрил-2-нитропиридин.



где Pic = 2,4,6-тринитрофенил

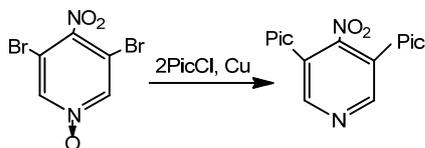
Если проводить реакцию в *M*-ксилоле, выход 3,5-дипикрил-2-нитропиридина увеличивается до 33%. Максимальный выход 3,5-дипикрил-2-нитропиридина (55-60%) был получен в нитробензоле. Реакция проводится при 155-160°C в течение 1-1,5 часов. 3,5-Дипикрил-2-нитропиридин представляет собой кристаллическое вещество серого цвета, растворимое только в кипящем нитробензоле и в концентрированной азотной кислоте.

Легко вступает в реакцию Ульмана с пикрилхлоридом и атом брома в 3-бром-5-метокси-2,6-динитропиридине. Реакция проходит в кипящем *M*-ксилоле, выход 3-пикрил-5-метокси-2,6-динитропиридина составил 65%:



Удается провести реакцию Ульмана между *N*-окисью 3,5-дибром-4-нитропиридина и пикрилхлоридом. Реакция проходит в среде ДМФА и толуола, взятых в соотношении 1:6 при температуре 90-100°C. В результате образуется продукт, имеющий $T_{пл}=340^\circ\text{C}$ с разложением. В ИК-спектре этого соединения отсутствует полоса поглощения *N*-оксидной группы в области 1280 см^{-1} , что говорит о восстановлении *N*-оксидного фрагмента до незамещенного азациклического азота. Элементный анализ и ИК-спектр соединения позволяют идентифицировать его как 3,5-дипикрил-4-нитропиридин. Следовательно, при

взаимодействии N-оксида 3,5-дибром-4-нитропиридина с пикрилхлоридом происходит замещение на пикрильный остаток атомов брома и одновременное элиминирование атома кислорода N-оксидной группы:



Синтезированные 3,5-дипикрил-2-нитропиридин и 3,5-дипикрил-4-нитропиридин являются термостойкими взрывчатыми веществами, по строению аналогичные ТВВ гептаниту [1], представляющего практический интерес для создания термостойких зарядов.

Экспериментальная часть

К суспензии 3,1 г (0,048 м) медного порошка в 3 мл нитробензола при 140°C приливают раствор 1,7 г (0,006 м) 2-нитро-3,5-дибромпиридина и 3 г (0,012 м) пикрилхлорида в 6 мл нитробензола. Перемешивают массу при температуре 140-150°C в

течение 1-1,5 часа, охлаждают до комнатной температуры, добавляют 10 мл изопрпилового спирта и отфильтровывают осадок. Выход 3,5-дипикрил-2-нитропирида 1,8 г (55%). Т_{пл} 360°C (из 98% азотной кислоты высаживанием слабой азотной кислотой). Найдено, %: С 37,2; N 20,4; H 1,06. С₁₇H₆N₈O₁₄. Вычислено, %: С 37,4; N 20,5; H 1,09. ИК-спектр (см⁻¹): $\nu_{C=C, C=N}$ 1600, 1605, ν_{CH} 3100, ν_{NO_2} 1320, ν_{asNO_2} 1520.

Литература

1. Справочник по взрывчатым веществам / Хмельницкий Л.И. – Академия им. Дзержинского, 1961. - 842 с.
2. Михайлов, Г.И. О получении α , α' – дипиридила из α -бромпиридина / Г.И. Михайлов // ЖПХ. - 1955. - №28. - С. 114.
3. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, З.Г. Ахтямова. Вестник КТУ. №10, 43-45 (2012).
4. И.Ф. Фаляхов, Р.З. Гильманов, Ф.Г. Хайрутдинов, О.А. Ларионова, Г.Н. Пестерников. Вестник КТУ. 13 ,86-88 (2012).
5. Fanta, P.E. The ullman synthesis of biaryls / Fanta P.E. // Chem. Rev. - 1964. – V.64 - V. 6. – P. 613.

© Р. З. Гильманов – док. хим. наук, проф. каф. химической технология органических соединений азота КНИТУ; И. Ф. Фаляхов – док. хим. наук, проф. той же кафедры; Ф. Г. Хайрутдинов – кан. хим. наук, доцент той же кафедры; З. Г. Ахтямова – канд. хим. наук, доц. той же кафедры, zuhra-aprel@mail.ru, Т. Б. Гильманова – канд. тех. наук, асс. той же кафедры; И. С. Гайсин – канд. хим. наук.