

文章编号: 1006-9941(2008)04-0480-01

一种 PYX 制备新技术

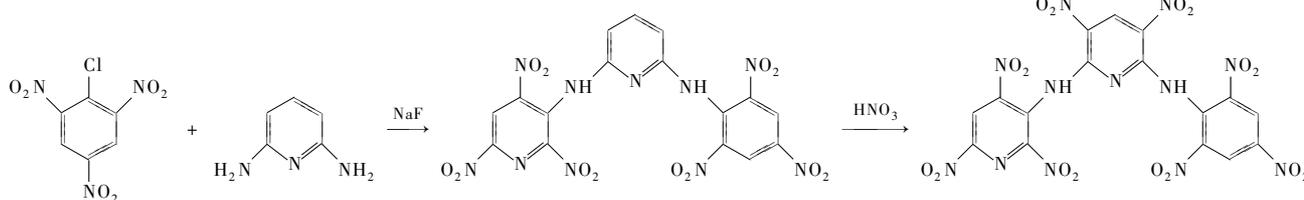
王 军, 黄靖伦, 廖龙渝, 李洪珍, 聂福德, 黄黎明, 李金山

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

2,6-二(苦氨基)-3,5-二硝基吡啶 (PYX) 为淡黄色粉末, 密度 $1.77 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, 爆速 $7448 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$, 爆压 24.2 GPa (计算值) ($\rho = 1.770 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), 爆速 $(7254 \pm 16) \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ (实测值) ($\rho = 1.695 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), $350 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下热安定性较好, 50% 爆炸特性落高 62 cm (PETN 相同条件下 11 cm), 静电火花感度 $E_{50} = 1.175 \text{ J}$ 。PYX 的耐热性和爆炸力优于六硝芪 (HNS), 是目前世界上耐热性能最好的单质炸药, 现已广泛用于石油深井射孔弹和宇宙爆炸勘探及核技术等领域。

现比较成熟的 PYX 制备方法是

以 2,6-二氨基吡啶和苦基氯为原料, 经两步反应合成, PYX 总产率约 60%。其合成路线如 Scheme 1。该法的特点是在制备中间体 2,6-二(苦氨基)吡啶时须用无水二甲基甲酰胺作溶剂, 且量较大, 反应温度高达 $115 \text{ }^\circ\text{C}$, 要用甲醇煮和洗涤 2,6-二(苦氨基)吡啶粗品; 在合成 PYX 时要用 70% 硝酸稀释反应液, 并需将该处理物冷却至 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 后过滤并须用浓硝酸洗涤, 还须先用水后用甲醇反复洗涤 PYX 粗品。整个工艺操作繁琐, 反应温度高, 安全性较差, 并且, 所用溶剂种类较多, 价格偏高, 致使 PYX 成本较高。本文报道了一种简易安全的低成本 PYX 制备方法。



Scheme 1

工艺过程如下:

(1) 2,6-二(苦氨基)吡啶的合成。将 2,6-二氨基吡啶、苦基氯、氟化钠加入装有乙醇的反应器中, 先升温至 $45 \sim 50 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 1.0 h , 再升温到 $75 \sim 80 \text{ }^\circ\text{C}$ 反应 3.0 h , 然后将反应液倾入水中, 过滤, 用水充分洗涤, 于 $55 \sim 65 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干即可, 产率高于 81.0% 。2,6-二(苦氨基)吡啶粗品为黄褐色粉末, HPLC 测得纯度 95% 以上。MS m/z : 529.9 (M—H), 482.9 (M—2H—NO₂); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz , δ): $7.1267 \sim 7.9040$ (吡啶环), 8.9413 (苯环), 10.1801 (—NH—)。由于 2,6-二(苦氨基)吡啶粗品纯度较高, 可直接用于 PYX 的合成。

(2) PYX 的合成。在 $0 \text{ }^\circ\text{C}$ 以下, 分批将 2,6-二(苦氨基)吡啶加到工业发烟硝酸中, 先在室温反应 1.0 h , 然后进行回流, 回流温度 $80 \sim 83 \text{ }^\circ\text{C}$, 回流时间 5.0 h , 冷却后用足量水稀释, 过滤, 于 $60 \text{ }^\circ\text{C}$ 烘干即可, 产率在 70.0% 以上。PYX 粗品为淡黄色粉末, HPLC 测得纯度 99.6% 。IR (KBr, cm^{-1}): 3268.55 (—NH—), 3095.91 (Ar—H),

1546.24 , 1345.96 (—NO₂); MS m/z : 619.8 (M—H), 572.9 (M—2H—NO₂); ¹H NMR (DMSO-*d*₆, 300 MHz , δ): 11.8749 (—NH—), 9.5063 (吡啶环), 9.0964 (苯环)。PYX 总产率高于 55.0% 。DSC (图 1): $348.62 \text{ }^\circ\text{C}$ 开始分解, 第一分解峰值温度 $370.06 \text{ }^\circ\text{C}$, 第二分解峰值温度 $381.55 \text{ }^\circ\text{C}$, 与文献值基本相同。

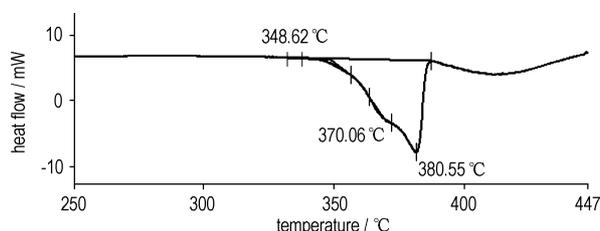


图 1 PYX 的 DSC 谱图

Fig. 1 DSC of PYX

该法反应条件较温和, 工艺操作安全, 使用廉价溶剂, 产品后处理工序简单, PYX 制备成本低, 为一种简易安全的低成本 PYX 制备方法, 适合规模生产。

关键词: 有机化学; 射孔弹; 耐热炸药; PYX; 制备
中图分类号: TJ55; O626.32

收稿日期: 2008-04-29; 修回日期: 2008-07-22

作者简介: 王军 (1970-) 男, 副研究员, 从事新型高能量密度材料的合成、性能及配方研究。