

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2017.01.003

# 1,3-双(叠氮乙酰氧基)-2-乙基-2-硝基丙烷的合成与性能<sup>\*</sup>

丁 峰 刘亚静 莫洪昌 汪营磊 卢先明 姬月萍  
西安近代化学研究所(陕西西安,710065)

[摘 要] 以2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇为原料,经酯化、叠氮化两步反应,合成出了1,3-二(叠氮乙酰氧基)-2-乙基-2-硝基丙烷(ENPEA),总收率为83%。利用红外光谱、核磁共振、元素分析对ENPEA的结构进行了表征。探讨了叠氮化反应的影响因素,确定其最佳反应条件为: $n(\text{NaN}_3):n(\text{ENPE})$ 为2.2:1.0,混合溶剂中水占总体积的13%~20%,反应时间2 h;性能测试得到ENPEA的玻璃化转变温度为-43.4℃,热分解峰温为252.4℃,密度为1.34 g/cm<sup>3</sup>,特性落高为120.2 cm(落锤2 kg),爆炸概率为4%(摆角66°)。  
[关键词] 有机合成;含能增塑剂;1,3-二(叠氮乙酰氧基)-2-乙基-2-硝基丙烷;性能;酯化  
[分类号] TJ55

## Synthesis and Properties of 1, 3-di ( azido-acetoxy ) -2-ethyl-2-nitropropane

DING Feng, LIU Yajing, MO Hongchang, WANG Yinglei, LU Xianming, JI Yueping  
Xi'an Modern Chemistry Research Institute (Shannxi Xi'an, 710065)

[ABSTRACT] 1,3-di ( azido-acetoxy ) -2-ethyl-2-nitropropane ( ENPEA ) was synthesized using 2-ethyl-2-nitro-1,3-Propanediol as raw material, via two-step reactions of esterification and azidonation at a total yield of 83%. Its structure was identified by IR, NMR and elemental analysis. Influencing factors of azidonation were studied. The optimum conditions of the reactions are:  $n(\text{NaN}_3):n(\text{ENPE})=2.2:1.0$ , 13%-20% of the total volume of acetone-H<sub>2</sub>O and reaction time of 2 h. Some physicochemical properties of ENPEA were obtained by tests as the glass transition temperature of -43.4℃, the decomposition temperature of 252.4℃, the density of 1.34g/cm<sup>3</sup>,  $H_{50}$  of 120.2 cm (2 kg drop hammer), and the friction sensitivity of 4% (66° oscillation angle).  
[KEYWORDS] organic chemistry; energetic plasticizer; 1,3-di ( azido-acetoxy ) -2-methyl- 2-nitro-propane; property; lipidation

### 引言

含能增塑剂是火炸药产品中常用的一种功能助剂,不仅可以改善火炸药药料的工艺性能和物理性能,还可以提高整体配方的能量水平和降低其易损性<sup>[1-2]</sup>。其中,叠氮酯类增塑剂具有蒸汽压低、沸点高、黏度低、感度低、安定性好和与叠氮黏合剂混溶性好等优点,在固体火箭推进剂、发射药和混合炸药中显示出了良好的应用前景<sup>[3-4]</sup>。  
含硝基的叠氮酯类增塑剂是一类重要的叠氮酯

类增塑剂,其中酯基具有较好的润滑作用,硝基能够进一步提高增塑剂的能量,最近几年国内外对其进行了合成研究报道<sup>[5-8]</sup>。  
例如,Drees等<sup>[9]</sup>合成了一种叠氮酯类增塑剂三(叠氮乙酰氧甲基)硝基甲烷(TMNTA)。刘亚静等<sup>[10]</sup>对TMNTA的合成路线进行了改进,缩短了反应周期,提高了反应收率。本研究中,借鉴TMNTA的结构特点,设计合成了一种新型含硝基的叠氮酯类增塑剂1,3-双(叠氮乙酰氧基)-2-乙基-2-硝基丙烷(ENPEA),对其反应条件进行了优化,并对其结构和性能进行了表征。

<sup>\*</sup> 收稿日期:2016-03-01  
基金项目:总装预研项目资助(批准号:40406030101)  
作者简介:丁峰(1982-),男,工程师,主要从事功能材料的合成研究。E-mail:m-top@163.com  
通信作者:莫洪昌(1981-),男,高级工程师,主要从事功能材料的合成研究。E-mail:hongchangmo@163.com

## 1 试验部分

### 1.1 试剂与仪器

试剂: 2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇, 自制; 氯乙酸, 分析纯; 对甲苯磺酸, 化学纯; 叠氮化钠 ( $\text{NaN}_3$ ), 工业品; 其他试剂均为化学纯。

仪器: 红外光谱仪, 超导共振核磁仪, 高效液相色谱仪 (归一化法), 元素分析仪, 差示扫描量热仪, TA2950 热重仪。具体型号见参考文献[8]。

### 1.2 合成路线

1,3-双(叠氮乙酰氧基)-2-乙基-2-硝基丙烷 (ENPEA) 的合成路线见图 1。

### 1.3 试验过程

#### 1.3.1 1,3-二(氯乙酰氧基)-2-乙基-2-硝基丙烷 (ENPE) 的制备

搅拌, 温度范围为 20 ~ 25 °C, 反应瓶中依次加入 0.50 mol 2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇、1.50 mol 氯乙酸、0.03 mol 对甲苯磺酸、300 mL 甲苯, 110 ~ 115 °C 回流脱水, 至分水器中溶剂透明, 冷却至室温, 多次水洗至中性, 减压蒸馏除去甲苯, 得到亮棕黄色液体 133.1 g, 收率 88.2%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2 978, 2 890 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 1 774 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1 547, 1 348 ( $-\text{NO}_2$ ), 1 166, 1 017 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 791 ( $\text{C}-\text{Cl}$ );  $^1\text{H}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 500 Hz)  $\delta$ : 4.61 ~ 4.70 (4H, s,  $2\text{CH}_2$ ), 4.08 (4H, s,  $2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.03 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 0.971 (3H, s,  $\text{CH}_3$ ), 0.971 (3H, s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR (DMSO- $d_6$ , 125 Hz)  $\delta$ : 166.68 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 87.71 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 65.66 (C), 40.74 ( $\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 17.56 ( $\text{CH}_3$ )。

元素分析: 分子式  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6\text{Cl}_2\text{N}$ ; 计算值为 C 36.76, H 4.31, N 4.64; 实测值为 C 36.71, H 4.35, N 4.68。

#### 1.3.2 ENPEA 的制备

搅拌下, 温度为 20 ~ 25 °C, 反应瓶中依次加入 0.03 mol 1,3-二(氯乙酰氧基)-2-乙基-2-硝基丙烷、20 mL 丙酮-水混合溶剂、0.066 mol  $\text{NaN}_3$ , 55 ~ 60 °C

回流反应 2 h, 冷却, 然后加入适量水, 使反应瓶底析出的固体溶解, 二氯甲烷提取两次, 合并有机相, 用 pH 值为 8 ~ 9 的碱液洗涤一次, 多次水洗至中性, 减压除去二氯甲烷, 得亮黄色透明液体 8.9 g, 收率 94.1%。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ),  $\nu$ : 2 982, 2 946 ( $-\text{CH}_2\text{CH}_3$ ), 2 110 ( $-\text{N}_3$ ), 1 758 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 1 553, 1 354 ( $-\text{NO}_2$ ), 1 184, 1 019 ( $\text{C}-\text{O}-\text{C}$ ), 554 ( $\text{C}-\text{N}$ );  $^1\text{H}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 500 Hz)  $\delta$ : 4.62 ~ 4.71 (4H, s,  $2\text{CH}_2$ ), 3.92 (4H, s,  $2\text{CH}_2\text{Cl}$ ), 2.04 (2H, s,  $\text{CH}_2$ ), 0.98 (3H, s,  $\text{CH}_3$ );  $^{13}\text{C}$  NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 125 Hz)  $\delta$ : 167.39 ( $\text{C}=\text{O}$ ), 89.87 ( $\text{CH}_2\text{O}$ ), 62.80 (C), 50.36 ( $\text{CH}_2\text{N}_3$ ), 25.93 ( $-\text{CH}_2-$ ), 7.45 ( $\text{CH}_3$ )。

元素分析: 分子式  $\text{C}_9\text{H}_{13}\text{O}_6\text{N}_7$ ; 计算值为 C 34.28, H 4.13, N 31.11; 实测值为 C 34.24, H 4.14, N 30.89。

总收率为  $88.2\% \times 94.1\% = 83.0\%$ 。

## 2 结果与讨论

### 2.1 叠氮化反应条件优化

叠氮化反应一般采用强极性非质子溶剂 (如二甲甲酰胺、二甲基亚砜) 为反应介质, 但是本试验采用此类溶剂并未制得产物。借鉴文献[7]中叠氮化方法, 选用成本低的丙酮-水混合溶剂为反应介质, 成功制备 ENPEA, 并对叠氮化条件进行了优化。

#### 2.1.1 反应物的摩尔比

考察  $\text{NaN}_3$  和 ENPE 的摩尔比对产品收率和纯度的影响, 结果见表 1。反应温度为 55 ~ 60 °C, 反应时间为 2 h, 混合溶剂中  $V(\text{CH}_3\text{COCH}_3) : V(\text{H}_2\text{O})$  为 24 : 6。

由表 1 可以看出, 随着  $\text{NaN}_3$  和 ENPE 的摩尔比增加, 产品收率和纯度也随之提高。分析原因, 从微观看,  $\text{NaN}_3$  加入量的增加提高了反应物浓度, 使反应物间的碰撞频率及有效碰撞均增大, 有利于反应向正方向进行, 产品收率和纯度提高。当  $\text{NaN}_3$  和 ENPE 的摩尔比大于 2.2 : 1.0 时, 产品的收率和纯

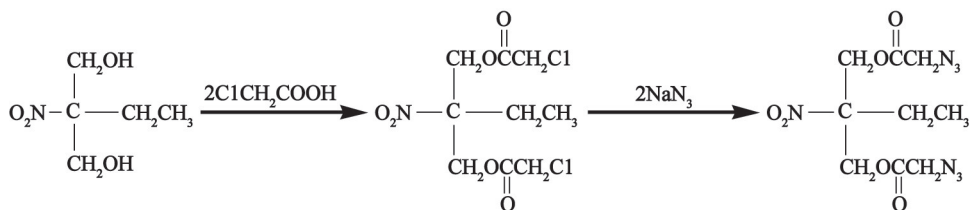


图 1 ENPEA 的合成路线

Fig. 1 Synthesis route of ENPEA

表 1 NaN<sub>3</sub> 和 ENPE 的摩尔比对 ENPEA 收率的影响

Tab.1 Effect of NaN<sub>3</sub> amount on the yield of ENPEA

$n(\text{NaN}_3) : n(\text{ENPE})$	收率/%	纯度/%
2.0 : 1.0	91.7	94.2
2.2 : 1.0	94.1	98.3
2.4 : 1.0	94.2	98.4
2.6 : 1.0	94.4	98.5

度并没有太大的变化。考虑 NaN<sub>3</sub> 的毒性、成本等因素,确定 NaN<sub>3</sub> 和 ENPE 的摩尔比为 2.2 : 1.0。

2.1.2 反应时间

考察反应时间对产品收率和纯度的影响,结果见表 2。NaN<sub>3</sub> 和 ENPE 的摩尔比为 2.2 : 1.0,反应温度为 55 ~ 60 ℃,混合溶剂中 V(CH<sub>3</sub>COCH<sub>3</sub>) : V(H<sub>2</sub>O)为 24 : 6。

表 2 反应时间对 ENPEA 收率的影响

Tab.2 Effect of the reaction time on the yield of ENPEA

$t/\text{h}$	收率/%	纯度/%
0.5	87.8	88.4
1.0	91.2	96.6
2.0	94.2	98.3
3.0	92.3	92.9
5.0	86.6	87.3

由表 2 可见,随着反应时间的延长,产物的收率和纯度均先增加后减少,当反应时间为 2 h,产物的收率和纯度均达到最大值。再延长反应时间,产品的收率和纯度均呈下降趋势,这可能是由于连在叔碳原子上的硝基不稳定,长时间受热易于分解。因此,较佳的反应时间为 2 h。

2.1.3 混合溶剂比例

考察混合溶剂的比例对产品收率和纯度的影响,结果见表 3。NaN<sub>3</sub> 和 ENPE 的摩尔比为 2.2 : 1.0,反应温度为 55 ~ 60 ℃,反应时间为 2 h。

表 3 结果表明,当丙酮与水体积比为 26 : 4 ~ 24 : 6(水占总体积的 13% ~ 20%)时,产物的纯度和收率均达到较高值,继续增加水的含量反而有所降低。这是因为在此混合溶剂的比例下,反应物 ENPE 和 NaN<sub>3</sub> 均具有良好的溶解性,反应呈均相反应,增加了反应体系的均一性,有利于反应向正方向进行。所以混合溶剂中水占总体积的比例为13% ~ 20%。

表 3 混合溶剂比例对 ENPEA 收率的影响

Tab.3 Effect of the ratio of mixed solvent

on the yield of ENPEA

$V(\text{CH}_3\text{COCH}_3) : V(\text{H}_2\text{O})$	收率/%	纯度/%
28 : 2	66.1	70.4
26 : 4	94.1	98.2
24 : 6	93.9	98.3
22 : 8	91.2	97.4
20 : 10	88.5	95.8
15 : 15	84.8	92.9

2.2 ENPEA 的热行为

采用 DSC 测定了 ENPEA 的玻璃化转变温度为 -43.4℃,分解峰温为 252.4℃。

图 2 为 ENPEA 的 DSC 曲线,表明其具有良好的低温性能和热稳定性。

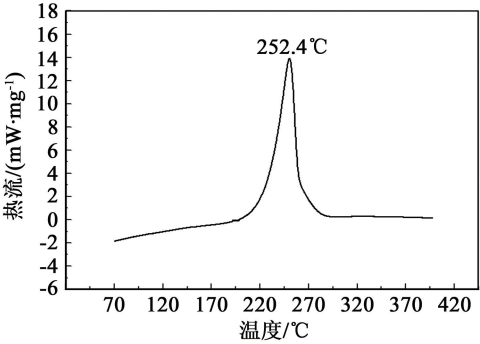


图 2 ENPEA 的 DSC 曲线

Fig.2 DSC curve of ENPEA

ENPEA 的 TG-DTG 曲线如图 3 所示。可以看出,ENPEA 的热分解有 2 个阶段,第 1 阶段峰型较尖,ENPEA 从 138.0 ℃开始分解,失重出现在233.6 ℃,259.8 ℃时已失重 73.01%;第 2 阶段失重出现在 271.1 ℃,460.3 ℃时失重87.88%。

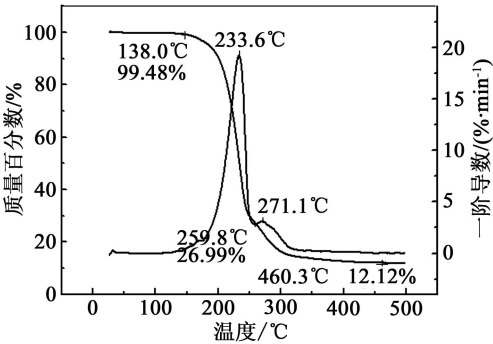


图 3 ENPEA 的 TG-DTG 曲线

Fig.3 TG-DTG curve of ENPEA

2.3 ENPEA 的物化性能

2.3.1 基本物化特性

ENPEA 为亮黄色透明液体,实际测量的密度为

1.34 g/cm<sup>3</sup>,不溶于水,可溶于丙酮、二氯甲烷、乙酸乙酯、二甲基亚砷、二甲基甲酰胺等溶剂。ENPEA 样品在 100 ℃,48 h 试验条件下放气量为 0.23 mL/g,表明其具有良好的真空安定性。

2.3.2 感度特性

按国标<sup>[11]</sup>测定了 ENPEA 撞击感度的特性落高为 120.2 cm(落锤 2 kg,药量 30 mg),摩擦感度的爆炸概率为 4%(表压 2.45 MPa,摆角 66°,药量 20 mg)。可认为 ENPEA 是比较钝感的含能增塑剂。

3 结 论

1)以 2-乙基-2-硝基-1,3-丙二醇为原料,经酯化、叠氮化两步反应合成出 ENPEA,利用常规手段对 ENPEA 的结构进行表征,验证了其分子结构的正确性。

2)叠氮化反应的最佳条件为: $n(\text{NaN}_3):n(\text{ENPE})$ 为 2.2:1.0, $V(\text{CH}_3\text{COCH}_3):V(\text{H}_2\text{O})$ 为 26:4~24:6,55~60 ℃下反应 2 h。此叠氮方法具有反应时间短、成本低等优点。

3)ENPEA 的玻璃化转变温度为 -43.4 ℃,分解峰温为 252.4 ℃,表明 ENPEA 具有较好的低温性能和热稳定性。

4)ENPEA 的感度测试表明:特性落高为 120.2 cm,爆炸概率为 4%,表明 ENPEA 是比较钝感的含能增塑剂。

参 考 文 献

[1] 张杏芬.国外火炸药原材料性能手册[M].北京:兵器工业出版社,1991.  
ZHANG X F. Foreign explosive materials performance manual[M]. Beijing: Ordnance Industry Press,1991.

[2] 姬月萍,李普瑞,汪伟,等.含能增塑剂的研究现状及发展[J].火炸药学报,2005,28(4):47-51.  
JI Y P,LI P R,WANG W,et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005,28(4):47-51.

[3] 刘亚静,莫洪昌,丁峰,等.三叠氮三乙酸甘油酯的合成及表征[J].含能材料,2014,22(6):732-735.

LIU Y J, MO H C, DING F, et al. Synthesis and characterization of triazidotriacetin [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2014,22(6):732-735.

[4] 汪伟,李普瑞,兰英,等.新型叠氮增塑剂 EGBAA 的合成研究[J].含能材料,2004(增刊):208-211.  
WANG W,LI P R,LAN Y, et al. Synthesis of the azido plasticizer EGBAA [J]. Chinese Journal of Energetic Materials,2004(Suppl.):208-211.

[5] 王娟,刘大斌,周新利.1,4-二(叠氮乙酰氧基)-2,3-二(叠氮乙酰氧甲基)-2,3-二硝基丁烷的合成[J].爆破器材,2013,42(1):1-4.  
WANG J, LIU D B, ZHOU X L, Synthesis of 1,4-di (azidoacetoxymethyl)-2,3-di (azidoacetoxymethyl)-2,3-dinitrobutane[J]. Explosive Materials,2013,42(1):1-4.

[6] 王静刚,李俊贤,张玉清.叠氮增塑剂研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2008,6(3):10-19.  
WANG J G,LI J X,ZHANG Y Q. Research advance of azido plasticizers[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2008,6(3):10-19.

[7] 孙亚斌,周集义.含能增塑剂研究进展[J].化学推进剂与高分子材料,2003,1(5):20-25.  
SUN Y B,ZHOU J Y. Advance in research of energetic plasticizers[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials,2003,1(5):20-25.

[8] 刘亚静,莫洪昌,汪营磊,等.含能增塑剂 DAMNP 的合成与性能[J].含能材料,2015,23(7):712-714.  
LIU Y J, MO H C, WANG Y L, et al. Synthesis and properties of energetic Plasticizer DAMNP [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015,23(7):712-714.

[9] DREES D, LÖFFEL D,MESSMER A, et al. Synthesis and characterization of azido plasticizer[J]. Propellants, Explosives,Pyrotechnics,1999,24(3):159-162.

[10] 刘亚静,莫洪昌,陈斌,等.三(叠氮乙酰氧甲基)硝基甲烷的合成与性能[J].固体火箭技术,2015,38(3):392-395  
LIU Y J,MO H C,CHEN B,et al. Synthesis and properties of tri ( azido-acetoxymethyl ) nitromethane [ J ]. Journal of Solid Rocket Technology, 2015,38(3):392-395.

[11] 炸药试验方法:GJB772A-1997[S/DL].北京:中国标准出版社,1997-05-23. [2016-03-01]. <http://www.docin.com/p-292499639.html>.