

# 乙酸-2,2,4-三硝基-4-氮杂-1-戊醇酯 的合成及性能研究

牛福水 欧育湘 陈博仁

(北京理工大学,北京 100081)

**摘要** 以2,2,4-三硝基-4-氮杂-1-戊醇与乙酰氯反应,合成了尚未见文献报道的题称化合物,鉴定了该化合物的结构,测出 m.p. 为 54.4 ~ 55℃,密度为 1.52g/cm<sup>3</sup>,DSC 放热峰为 236℃,撞击感度为 30%,摩擦感度为 0%。

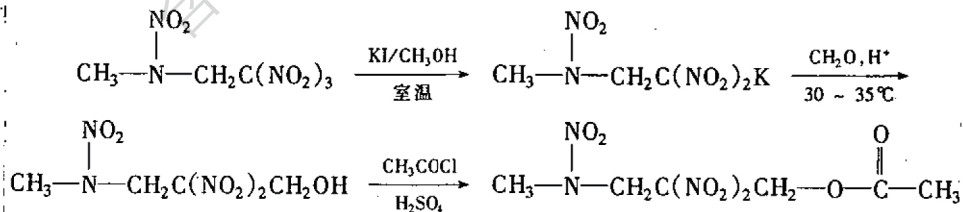
**关键词** 含能添加剂 合成 乙酸-2,2,4-三硝基-4-氮杂-1-戊醇酯

## 1 引言

低感和化学安定性优异的含能添加剂是人们关注的研究课题之一。多硝基醇及其衍生物的羧酸酯及不饱和酸酯,早在40年代就有人试图将其作为氧载体加入硝化甘油以降低后者的凝固点,或将其作为混合炸药的含能添加剂<sup>[1]</sup>。自低易损弹药受人青睐以来,美国等相继发表了一些有关各类硝基及其羧酸酯的论文<sup>[2,3]</sup>。本文合成题称化合物的目的,就在于探索这类酯的一般性能及其实用价值。

## 2 合成反应

2,2,4-三硝基-4-氮杂-1-戊醇系由三硝基乙基-N-甲基硝胺脱硝,再在酸性介质中和甲醛进行亨利(Henry)反应制得。所得醇在浓硫酸催化下和乙酰氯进行酯化反应,即得该硝基醇的羧酸酯。



## 3 性能

所得硝基醇的羧酸酯为白色固体,熔点为 54.5 ~ 55℃,密度为 1.52g/cm<sup>3</sup>(悬浮法测)

定), 100℃下热失重结果列于表 1。

表 1 热失重试验结果

Table 1 Experimental result of thermal weight loss (%)

试样	24h	48h
试样 1	0.2	0
试样 2	0.2	0
重(三硝基乙醇)缩甲醛	0.6	0.50

化合物的撞击感度为 30% (10kg, 25cm, 25 发, 药量 50mg ± 0.2mg), 摩擦感度为 0% (5MPa, 90, 25 发, 药量 20mg ± 1mg)。

将所得羧酸酯代替 8701 炸药中的 DNT 制成造型粉, 并比较了该造型粉与 8701 炸药的爆速和撞击感度, 其结果列于表 2。所用造型粉配方为: RDX/羧酸酯(或 DNT)/PVAC/硬脂酸 = 94.5/3.5 ~ 3.7/2/0.5。

表 2 硝基醇的羧酸酯与 DNT 对 PVAC 粘结 RDX 性能的影响

Table 2 Effects of nitroalcohol carboxylate and DNT on properties of RDX/PVAC

含量/(%)	添加剂 种 类	药柱密度 <sup>1)</sup> (g/cm <sup>3</sup> )	爆速 <sup>2)</sup> (km/s)	撞击感度 <sup>3)</sup> (%)
3.7	DNT	1.68	/	52
3.7	硝基醇羧酸酯	1.70	8.493	54
3.5	硝基醇羧酸酯	1.70	8.464	64
3.5	硝基醇羧酸酯(自来水为介质)	1.70	/	52
3.3	硝基醇羧酸酯(蒸馏水为介质)	1.70	/	60
3.3	硝基醇羧酸酯(自来水为介质)	1.70	/	64

注: 1) 各药柱的压药比压力相同。

2) 密度为 1.722g/cm<sup>3</sup> 的 8701 炸药的爆速为 8.425km/s。

3) 10kg, 25cm 下的爆炸百分数。

用硝基醇羧酸酯代替 8701 炸药中 DNT, 药柱密度和成型性能有所改善, 炸药的撞击感度变化不大, 但爆炸声响及火光效应增强, 撞击感度装置每组都有 3~4 个被破坏, 最多达 8 个。实验中发现, 以硝基醇羧酸酯为添加剂, 将反应介质加热至 80℃ 驱赶溶剂造型时, 水色变黄。

题称硝基醇羧酸酯与 RDX 相容性试验结果列于表 3 (DSC 法, 加热速度 10℃/min, 药量 3mg)。

表 3 相容性试验结果

Table 3 Experimental result of compatibility (°C)

试 样	吸热峰温度	放热峰温度
硝基醇羧酸酯	54.5	236
RDX	206	226
硝基醇羧酸酯 + RDX(1/1)	56.5 及 197	226

## 4 实验

### 4.1 仪器及试剂

显微熔点测定仪(未经校正); Rugaku TG-200V 热分析仪; 岛津 IR-408 红外光谱仪; ST-80A 核磁共振仪; 日立 M-80 型质谱仪; Carlo Erba 元素分析仪。

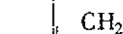


$\text{CH}_3\text{NCH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$  按文献[4]制备,其他试剂均为市售,化学纯。

### 4.2 合成

#### 4.2.1 $\text{CH}_3\text{—N}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{K}$ 的合成

取 KI 30g 加入 210ml  $\text{CH}_3\text{OH}$  中,于室温下搅拌至 KI 完全溶解,然后往此溶液中逐渐加入 20g  $\text{CH}_3\text{—N}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$ ,加完后在室温下继续搅拌 40min,再放置 4~5h,过滤,用  $\text{CH}_3\text{OH}$  多次洗涤滤出物,直至洗涤液无色。得产品 13.5g,得率 70% (按



$\text{CH}_3\text{—N}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_3$  计),产物的熔点为 142℃(分解)。

#### 4.2.2 $\text{CH}_3\text{—N}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{OH}$ 的合成

取上步制得的钾盐 12g,溶于 140ml  $\text{H}_2\text{O}$  中,在搅拌下逐滴加入 35% 左右的  $\text{CH}_2\text{O}$  溶液 24ml,加料温度为室温。搅拌反应物几分钟后,在 20~25℃ 下逐滴加入 30% 的硫酸 12ml。此时反应物是乳浊状,将其温度升至 35℃,并保温 5~10min,然后冷却,即有结晶或块状颗粒析出。过滤,洗涤,得产品 10g,得率 86%,产物熔点 75~76℃。

#### 4.2.3 $\text{CH}_3\text{—N}(\text{CH}_3)\text{—CH}_2\text{C}(\text{NO}_2)_2\text{CH}_2\text{—O—C(=O)CH}_3$ 的合成

将上步合成的硝基醇 14g 在 15℃ 下逐量加入 32ml  $\text{CH}_3\text{COCl}$  中,加完后反应物温度可上升至 22℃,此时慢慢加入 12ml 浓硫酸,加酸时物料会冒泡,且温度可升至 25℃。酸加毕,令物料升温至 50℃,并保温 40min。降温后往物料中加入适量细碎冰,固体物即析出。过滤水洗,得粗产物 14g,得率 84% (以硝基醇计),产物熔点为 54.0~55.0℃。粗产品用  $\text{CH}_3\text{COCH}_3$  溶解,以活性炭脱色,再加水稀释,所得产品熔点为 54.5~55℃。

IR (KBr,  $\text{cm}^{-1}$ ): 1750 (—CO—), 1585, 1240 (  $\text{N—NO}_2$  ); 1540, 1300 (  $\text{C}(\text{NO}_2)_2$  )。

$^1\text{H NMR}$  ( $\text{CDCl}_3$ , TMS, ppm): 2.10 (s, 3H), 3.40 (s, 3H), 4.90 (s, 4H)。

MS (FD, m/e): 267 (M+1)<sup>+</sup>。

元素分析 (%): 计算值 N, 21.05; C, 27.07; H, 3.76; 实测值 N, 20.26; C, 27.06;

H, 3.68。

#### 4.3 选型粉的制备

取 PVAC 2g 及硬脂酸 0.5g 加入至 50ml  $\text{CH}_3\text{COOC}_2\text{H}_5$  中, 在室温下放置 24h, 再加热至 55℃ 并保持 5~6h。待 PVAC 及硬脂酸完全溶解后, 往溶液中加入所需量的硝基醇羧酸酯。

在 60ml 烧杯中加入 220~250ml  $\text{H}_2\text{O}$ , 置于恒温槽内。往水中加入 0.1g 明胶及 94.5g RDX。搅拌物料, 升温至  $70 \pm 2^\circ\text{C}$ , 在此温度下往烧杯中加入上述配得的含硝基醇羧酸酯的溶液, 加完后保温 20min, 再升温至 80℃, 驱赶溶剂 20~30min, 直至药粒变硬。缓慢降温至 40℃ 以下, 过滤, 用水将滤出物洗至中性, 再在 65℃ 下干燥 4h (选型粉为自然颗粒, 未进行粒度及含量分析)。

#### 参 考 文 献

- 1 PB 155 534, 1951.
- 2 Koppes W M, et al. J. Chem. Eng. Data, 1986, 31(1): 119~123
- 3 Zhang Tingli, et al. Proceedings of the 17th International Pyrotechnics Seminar Combined with the 2nd Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 1991.
- 4 Thomas N H. USP 3 288 863, 1966.

## SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 2,2,4-TRINITRO-4-AZA-1-PENTYL ACETATE

Niu Fushui Ou Yuxiang Chen Boren

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

**ABSTRACT** The title compound was synthesized by the reaction of 2,2,4-trinitro-4-aza-1-pentol with acetyl-chloride. Its structure was identified and some of its properties were determined as below: m.p.:  $54.4 \sim 55^\circ\text{C}$ ,  $\rho$ :  $1.52\text{g}/\text{cm}^3$  and exothermal peak in DSC  $236^\circ\text{C}$ .

**KEYWORDS** 2,2,4-trinitro-4-aza-1-pentyl acetate, energetic additives, synthesis.