



80 mL吡啶中,然后缓慢加入 38.0 g(0.2 mol)对甲苯磺酰氯,先回流 1.5 h,然后室温下反应 30 h,将反应液倒入 500 mL 水中,搅拌,有大量白色沉淀析出,过滤,水洗,甲醇重结晶,干燥,得白色粉末 37.3 g,收率84.4%。纯度: 99.1% (HPLC), m. p.: 98 ~99 °C。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.483 (s, 3H, —CH<sub>3</sub>), 2.499 (d, 6H, 苯环—CH<sub>3</sub>), 4.372 (d, 2H, —CH<sub>2</sub>—), 4.465 (d, 2H, —CH<sub>2</sub>—), 7.504 (d, 4H, 苯环 CH<sub>3</sub> 邻位—CH—), 7.749 (d, 4H, 苯环 CH<sub>3</sub> 间位—CH—)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 16.705 (—CH<sub>3</sub>), 21.097 (苯环—CH<sub>3</sub>), 69.47 (—CH<sub>2</sub>—), 87.494 (季 C), 127.721 (苯环 CH<sub>3</sub> 邻位 C), 130.294 (苯环 CH<sub>3</sub> 间位 C), 131.178 (苯环 CH<sub>3</sub> 对位 C), 145.61 (苯环 CH<sub>3</sub> 相连 C)。IR 光谱 (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 1561, 1370 (C—NO<sub>2</sub>), 2962 (—CH<sub>3</sub>), 2928 (—CH<sub>2</sub>—), 1192, 1174 (—SO<sub>2</sub>—), 1597, 832, 818, 793 (苯环), 3069 (苯环 C—H)。元素分析 C<sub>18</sub>H<sub>21</sub>NO<sub>8</sub>S<sub>2</sub> (%): 实测值(计算值): C 48.75 (48.76), H 4.694 (4.740), N 3.148 (3.160)。

### 2.3.3 2-甲基-2-硝基-1,3-二叠氮基丙烷(NMPA)合成

搅拌下,将 4.5 g(0.01 mol) NMPTs 溶于 25 mL 二甲亚砜中,然后缓慢加入 1.5 g(0.023 mol)叠氮化钠,升温至 95 °C,保温反应 24 h,将反应液倒入 100 mL水中,二氯甲烷萃取,水洗三次,干燥,蒸馏除去二氯甲烷,得淡黄色液体 1.73 g,收率 93.5%,纯度: 99.6% (HPLC), T<sub>p</sub>: 234.2 °C (DSC)。<sup>1</sup>H NMR (DMSO-d<sub>6</sub>, δ): 1.559 (s, 3H, —CH<sub>3</sub>), 3.909 (d, 2H, —CH<sub>2</sub>—), 3.999 (d, 2H, —CH<sub>2</sub>—)。<sup>13</sup>C NMR (DMSO-d<sub>6</sub>): 18.931 (—CH<sub>3</sub>), 54.328 (—CH<sub>2</sub>—), 88.814 (季 C)。IR 光谱 (KBr, ν, cm<sup>-1</sup>): 1548, 1297 (C—NO<sub>2</sub>), 862 (C—N), 2108 (—N<sub>3</sub>), 2944 (—CH<sub>3</sub>), 2883, 1455 (—CH<sub>2</sub>—)。元素分析 C<sub>4</sub>H<sub>7</sub>N<sub>7</sub>O<sub>2</sub> (%): 实测值(计算值): C 26.05 (25.95), H 3.806 (3.780), N 52.62 (52.97)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 磺酰化反应

羟基的磺酰化反应本质属于 SN<sub>2</sub> 取代反应,对甲苯磺酰氯又是一个很好的亲电试剂,因此采用非质子极性溶剂如吡啶、丙酮等,实验发现,吡啶为最佳溶剂。吡啶为溶剂时,一方面可以很好的捕捉副产物 HCl,有利于反应的进行;另一方面,吡啶对 NMP 和对甲苯磺

酰氯的溶解性都很好,可实现反应过程的均相化。

### 3.2 叠氮化反应

叠氮化反应属于饱和碳原子上的 SN<sub>2</sub> 反应<sup>[10]</sup>。磺酰基虽然是一个很好的离去基团,但由于取代中心碳原子的电正性较小和空间位阻较大,致使 N<sub>3</sub><sup>-</sup> 离子不易在进攻中凑效,因此,本文研究了反应温度、时间及介质对收率的影响。

#### 3.2.1 反应温度对叠氮化收率的影响

选取 DMSO 为反应介质,反应时间为 30 h,考察了温度对叠氮化反应收率的影响。具体实验数据见表 1。

表 1 反应温度对收率的影响

Table 1 The effect of reaction temperature on yield

reaction temperature/°C	yield/%	purity/%
73 ~75	71.2	93.5
80 ~82	80.5	92.7
88 ~90	86.7	95.6
93 ~95	93.5	99.4
98 ~100	90.7	99.1
103 ~105	88.9	99.2

由表 1 看出,随着温度的升高,反应收率和纯度随之提高,当反应温度达到 93 ~95 °C 时,收率最高为 93.5%,纯度 99.4%。但是,温度再升高时,收率略有下降,这可能是原料 NMPTs 在高温(≥100 °C)发生缓慢分解以及其它副反应缘故。因此,较佳反应温度为 93 ~95 °C。

#### 3.2.2 反应时间对叠氮化收率的影响

选取 DMSO 为反应介质,反应温度 93 ~95 °C,研究了反应时间对叠氮化收率的影响,具体实验见表 2。

表 2 反应时间对收率的影响

Table 2 The effect of reaction time on yield

reaction time/°C	yield/%	purity/%
10	38.4	97.5
15	50.5	97.8
20	67.8	97.4
25	82.6	98.7
30	93.5	99.4
35	93.5	99.2
40	90.5	98.5
45	88.4	97.8
50	85.6	97.6
55	84.3	98.4

由表 2 看出,随着反应时间的延长,反应收率逐渐升高,当反应时间达到 30 h 时,收率最高(93.5%),但

反应时间延长至 35 h 时,收率几乎不变,继续延长反应时间,收率呈下降趋势。主要因为含能材料在高温下,随着反应时间的延长会发生缓慢分解,且目标化合物 NMPA 分子量较小,可能存在一定的挥发性。因此,继续延长反应时间导致收率下降。较佳反应时间为 30 h。

### 3.2.3 反应介质对叠氮化收率的影响

确定了反应温度为 93 ~ 95 °C,反应时间 30 h,本实验选取了二甲基亚砷 (DMSO)、二甲基甲酰胺 (DMF)、*N*-甲基吡咯烷酮 (NMP) 为反应介质,考察了反应介质对叠氮化收率的影响。具体结果见表 3。

表 3 反应介质对收率的影响

Table 3 The effect of reaction medium on yield

reaction medium	yield/%	purity/%
DMSO	93.5	99.4
DMF	90.3	98.9
NMP	90.5	99.2

表 4 NMPA 的性能

Table 4 The properties of NMPA

materials	molecular formula	appearance	molecular formula	nitrogen content /%	oxygen balance /%	$\rho$ /g · cm <sup>-3</sup>	$T_g$ /°C (DSC)	$T_p$ /°C (DSC)	impact sensitivity /cm	friction sensitivity /%
NMPA	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>7</sub> O <sub>2</sub>	light yellow liquid	185	53.0	-82.16	1.28	-51.5	234.2	33.9	32
NNMP	C <sub>4</sub> H <sub>7</sub> N <sub>3</sub> O <sub>8</sub>	white solid	225	18.7	-24.89	1.56	-	163.3	-	-

Note: NNMP is 2-nitro-2-methyl-1,2-dinitrate-propane. The sensitivity test method is GJB772A-97-601.2.

## 4 结 论

(1) 自行设计合成了 2-甲基-2-硝基-1,3-二叠氮基丙烷 (NMPA),采用红外光谱、核磁共振、质谱和元素分析等确定其结构。

(2) 研究了反应温度、时间、介质等叠氮化反应收率的影响,确定最佳反应条件为:反应温度 93 ~ 95 °C,反应介质二甲基亚砷,反应时间 30 h,总收率为 71.5%。

(3) 测试了 NMPA 的密度为 1.28 g · cm<sup>-3</sup>,热分解温度为 234.2 °C,撞击敏感度为 33.9 cm,摩擦敏感度为 32%。

### 参考文献:

- [1] Witucki E F. Azido niteamaino ether containing solid propellants: US 4482404 [P]. 1984.
- [2] Weitz A, Yehuda H, Kiryat T. Energetic plasticizer for explosive charges: US 4482404 [P]. 2004.
- [3] Jeong K K, Jin S K, Keun D L, et al. A new energetic mixed formal

实验发现,以三种不同溶剂为反应介质时,收率和纯度均相差不大,但是,由于 DMSO 的极性和 NMPTs 较为接近,且 NaN<sub>3</sub> 在 DMSO 中的溶解度也较好,可减少溶剂用量。因此,DMSO 为溶剂时,收率和纯度均最高。此外,DMSO 在三种溶剂中有价格优势,最具工业化前景。

### 3.3 NMPA 性能研究

从分子结构特点看,NMPA 和 NNMP 具有相同的母体结构,差异在于能量基团的不同,本研究对 NMPA 和 NNMP 的性能进行了比较,具体见表 4。

从表 4 中看出,将 NNMP 中的两个—ONO<sub>2</sub> 换成—N<sub>3</sub>基后,与 NNMP 相比,NMPA 具有非常高的氮含量,高达 53.0%,较低的感受度和玻璃化温度,由于含有较多的叠氮基,致使该化合物具有适中的密度和较好的热安定性,综合可以看出,NMPA 是一种性能较为优异的小分子含能增塑剂。有望在推进剂或发射药中得以应用。此外,高氮量特征可能使其用于气体发生剂。

plasticizer, using diformal as energetic material [C] // Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego: NDIA, 2000: 421-426.

- [4] Jorg M, Hans S. Military high explosives [J]. *Chimia*, 2004, 58 (6): 383-389.
- [5] Li Sheng-hua, Shi Hong-gang, Sun Cheng-hui, et al. Synthesis and crystal structure of nitrogen-rich compound: 2,5,2'-triazido-1,1'-azo-1,3,4-triazole [J]. *Journal of Chemical Crystallography*, 2009, 39(1): 1074-1542.
- [6] Weitz A, Yehuda H, Kiryat T. Energetic plasticizer for explosive charges: WO: 2006025047A2 [P]. 2006.
- [7] Paritosh R D, Raja G D, Nathaniel G, et al. Polyazido compounds: US 6998485B1 [P]. 2006.
- [8] 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): 10-20.  
WANG Jing-gang, LI Jun-xian, ZHANG Yu-qing. Research advance of azido plasticizers [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2008, 6(3): 10-20.
- [9] Vanderbilt B W, Hass H B. Aldehyde-nitroparaffin condensation [J]. *Industrial and Engineering Chemistry*, 1940, 32(1): 34-38.
- [10] 王乃兴,李纪生. 2-乙基-2-硝基-1,3-二叠氮基丙烷的合成研究 [J]. 精细化工, 1993, 10(5): 34-36.  
WANG Nai-xing, LI Ji-sheng. Synthesis of 2-ethyl-2-nitro-1,3-diazido-propane [J]. *Fine Chemicals*, 1993, 10(5): 34-36.

## Synthesis of 2-Methyl-2-nitro-1,3-diazido-propane

WANG Ying-lei, JI Yue-ping, LI Pu-rui, CHEN Bin, LAN Ying

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

**Abstract:** 2-Methyl-2-nitro-1,3-diazidopropane (NMPA) can be used as a low-molecular plasticizer of propellants and as an ingredient of gas generators. NMPA was mentioned in literatures, but its detailed synthesis procedures were not reported. The authors synthesized NMPA via a self-designing process that consists of three steps, i. e. condensation, sulfonation and azido-substitution, using nitroethane and formaldehyde as starting materials. The factors affecting the NMPA's yield, including reaction temperature, time and media for azido-substitution, were investigated. Based on this investigation, the optimal reaction conditions were determined:  $T=93 \sim 95 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $t=30 \text{ h}$ , medium DMSO, which made NMPA's yield (based on nitroethane) up to 71.5% and purity of 99%. The structure of the resulting product was identified by IR, NMR and element analysis. Some properties of NMPA were measured as follows:  $\rho 1.28 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ ,  $T_g$  (DSC)  $-51.5 \text{ }^\circ\text{C}$ ,  $T_p$  (DSC)  $234 \text{ }^\circ\text{C}$ , impact sensitivity 34 cm, friction sensitivity 32%.

**Key words:** organic chemistry; 2-methyl-2-nitro-1,3-diazido-propane (NMPA); azido

**CLC number:** TJ55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.01.004



## 专利选登

1. 发明名称: 一种浇注固化型低易损性炸药及其制备方法  
 发明人: 黄 辉; 董海山; 邹品环; 叶光培  
 专利号: ZL 031055558.3  
 专利申请日: 2003 年 2 月 10 日  
 专利权人: 中国工程物理研究院化工材料研究所  
 授权公告日: 2008 年 12 月 10 日
2. 发明名称: 一种改性熔黑梯炸药及其制备方法  
 发明人: 黄亨建; 董海山; 张 明  
 专利号: ZL 200410029210. X  
 专利申请日: 2004 年 7 月 14 日  
 专利权人: 中国工程物理研究院化工材料研究所  
 授权公告日: 2009 年 3 月 18 日
3. 发明名称: 一种聚氨酯微孔弹性体复合材料及其制备方法  
 发明人: 田春蓉; 王建华; 梁书恩; 顾 远; 周秋明; 裴丽君  
 专利号: ZL 200610021163. 3  
 专利申请日: 2006 年 6 月 13 日  
 专利权人: 中国工程物理研究院化工材料研究所  
 授权公告日: 2009 年 5 月 27 日
4. 发明名称: 实验用复合材料多温模压成型装置  
 发明人: 邓建国; 刘 勇; 纪兰香; 贺传兰; 田 勇  
 专利号: ZL 200820141438. 1  
 专利申请日: 2008 年 11 月 17 日  
 专利权人: 中国工程物理研究院化工材料研究所  
 授权公告日: 2009 年 10 月 14 日