

文章编号: 1006-9941(2013)01-0133-02

## 2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺的合成与性能

马卿, 王军, 张晓玉, 舒远杰

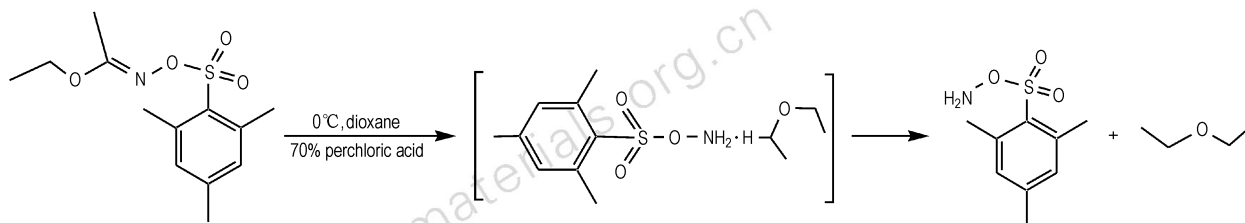
(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

### 1 引言

2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺(MSH)作为一种胺化试剂,主要用于含缺电子基团氮杂环化合物的氮胺化反应,是制备新型氮杂环含能材料的重要催化剂。

国外文献报道显示,目前MSH有两种制备方法:方法一<sup>[1]</sup>是以O-(2,4,6-三甲基苯磺酰基)乙酰羟胺酯为起始原料,在高氯酸溶液中低温反应得到;方法二<sup>[2]</sup>是以三甲基苯磺酰氯为起始物,通过与叔丁氧羰基氨基(NHBoc)反应制得叔丁氧羰基-三甲基苯磺酰羟胺(Boc-MSH),再经过三氟乙酸脱除N-Boc保护基方可获得MSH。其中方法二的过程较为繁琐,实用性有限。

该化合物制备方法已有相关文献,但其具体性质、形貌等还未见报道。另外,该化合物结构中具有含能基团(N—O),其保存和使用可能存在一定的危险,因此,很有必要对其热稳定性、机械感度等开展深入、详细的研究,为该化合物的进一步应用提供数据支撑。



Scheme 1

元素分析(%),  $C_9H_{13}NO_3S$ , 理论值(实测值): C 50.21(50.34), H 6.09(5.95), N 6.51(6.48), O 22.30(22.42), S 14.90(14.61); IR(KBr,  $cm^{-1}$ ):

本文即参考方法一,率先在国内制备得到了MSH,测试了热稳定性、机械感度、表面形貌等。

### 2 制备方法

将7.5 g(0.026 mol)原料O-(2,4,6-三甲基苯磺酰基)乙酰羟胺酯溶于15 mL 1,4-二氧六环中。一次降温至10 °C,缓慢滴加9 mL高氯酸(质量分数70%),二次降温至0 °C。维持在0 °C下反应10~15 min,将混合溶液倾入300 mL冰水中,析出大量白色固体,常温真空抽滤,水洗。将固体溶于30 mL二氯甲烷,萃取分离后用30 mL乙醚和石油醚(1:1)重结晶后得到白色针状晶体6.8 g,得率95%。将产品密封在塑料瓶中,冷藏保存。

由于二氧六环在常温下具有高挥发性,且在0 °C容易凝固,较难控制反应物与加料的间隔时间,本实验采用二次降温法,改进了文献中的操作步骤,降低了加料难度,产物易得。

3431, 3137, 1474, 1401, 1210, 1188, 1095, 1023, 687; MS(ESI)  $m/z$ : 215(M+, Na+/23)。

### 3 热性能

采用DTA-TG研究了其热性能。样品质量为4.670 mg,加热速率为10 °C·min<sup>-1</sup>;工作气氛为氮气,氮气流量30 mL·min<sup>-1</sup>。如图1所示,熔点为59.9 °C,热分解峰温为70.5 °C;30~300 °C范围内总热失重为

收稿日期: 2012-08-16; 修回日期: 2012-11-19

基金项目: 中国工程物理研究院预研课题(426030201, KZ-10)

作者简介: 马卿(1983-),男,博士研究生,主要从事新型含能材料的制备与性能研究。e-mail: mqcaep@gmail.com

通讯联系人: 舒远杰(1969-),男,博士,研究员,主要从事含能材料的合成与理论研究工作。e-mail: syjfree@sohu.com

75.57%, 出现了多个失重阶段, 残留质量分数为 24.43%, 说明该化合物在 30 °C 以上较不稳定, 同时也证实了需在低于室温的条件下进行储存和使用。

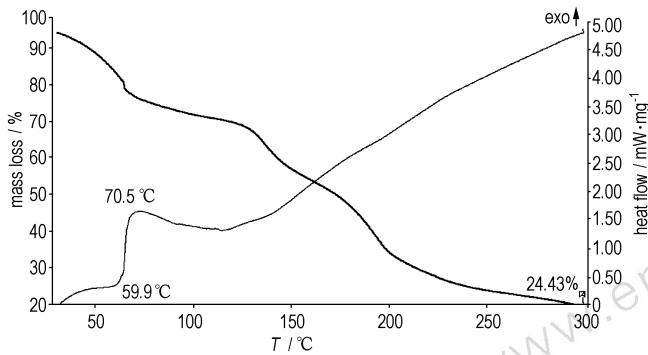


图 1 MSH 的 DTA-TG 曲线

Fig. 1 DTA-TG curves of MSH

#### 4 表面形貌

在扫描电镜下可以观测到样品形貌呈短棒状(见图 2), 提高放大倍数可看到相互间有融化交联的现象, 这可能与该化合物在室温以上状态不稳定有关。实验中也发现, 将样品放置在 25 ~ 30 °C 的环境下会发生缓慢分解(最终完全分解), 也有报道<sup>[2]</sup>提及到干燥后的 MSH 即使在常温下避光保存, 仍然会逐渐发生分解。

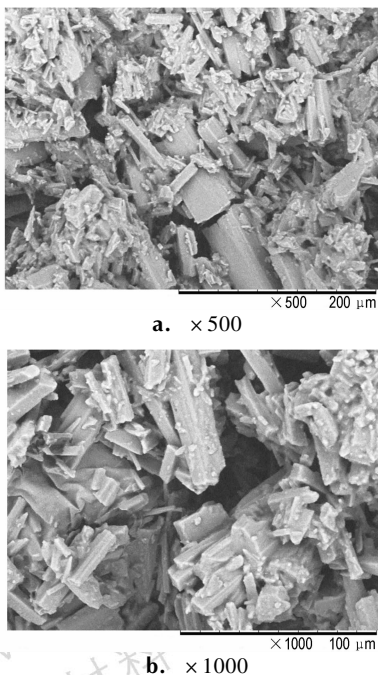


图 2 2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺的扫描电镜照片

Fig. 2 SEM photographs of 2,4,6-trimethylbenzenesulfonic hydroxylamine

#### 5 机械感度

采用 GJB772A - 1997 方法 601.1 (撞击感度, 爆炸概率法), GJB772A - 1997 方法 601.2 (撞击感度, 特性落高法), GJB772A - 1997 方法 602.1 (摩擦感度, 爆炸概率法), 分别测试 2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺 (MSH) 的撞击感度和摩擦感度, 结果列于表 1。为了比较, 同时给出了 TATB 和 LLM-105 的文献结果。

表 1 MSH 与 TATB、LLM-105 的感度对比

Table 1 Sensitivities of MSH, TATB and LLM-105

sample	MSH	TATB <sup>[3]</sup>	LLM-105 <sup>[3]</sup>
impact sensitivity/%	0	0	-
friction sensitivity/%	50	0	>36
$H_{50}$ /cm	>112	>320	117

#### 6 结论

制得了一种重要的胺化试剂 MSH, 其表面形貌为短棒状结构, 在高于 1000 放大倍数下观测到颗粒间熔融交联的现象。对其结构进行了鉴定, 综合评估了文献未报道的热性能、表面形貌和机械感度。结果表明: 其熔点为 59.9 °C, 热分解峰温为 70.5 °C; 30 ~ 300 °C 范围内热失重为 75.57%; MSH 的撞击感度与 TATB 和 LLM-105 相当, 摩擦感度比 TATB 高, 与 LLM-105 相当。可见, 该化合物是制备新型高能低感炸药的含能中间体, 同时也是一种新型的含能材料。

#### 参考文献:

- [1] Tamura Y, Minamikawa J, Sumoto K, et al. Synthesis and some properties of *O*-acyl- and *O*-nitrophenylhydroxylamines [J]. *J Org Chem*, 1973, 38(6): 1239 - 1241.
- [2] Mendiola J, Rincon J A, Meteos C, et al. Preparation, use, and safety of *O*-mesitylenesulfonylhydroxylamine [J]. *Organic Process Research & Development*, 2009, 13: 263 - 267.
- [3] 董海山, 周芬芬. 炸药及相关物性能 [M]. 北京: 科学出版社, 2005.

关键词: 有机化学; 含能材料; 胺化试剂; 2,4,6-三甲基苯磺酰羟胺 (MSH)

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.01.028