

1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的合成*

王 娟 刘大斌 周新利

南京理工大学化工学院(江苏南京,210094)

[摘 要] 以硝基甲烷为原料合成了 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷,总收率为 37.8%。采用¹H NMR、IR 和 MS 对目标产物及中间体的结构进行了表征。在三羟甲基硝基甲烷的合成中,结合反应机理确定了氢氧化钙的用量为: $n(\text{CH}_3\text{NO}_2):n(\text{Ca}(\text{OH})_2)=100:1$;通过对催化剂浓硫酸、三氟化硼—乙醚络合物和对甲苯磺酸的比较,得出对甲苯磺酸为中间体 2,2-二甲基-5-羟甲基-5-硝基-1,3-二氧杂环己烷合成的较优催化剂;分别采用 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯和 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四对甲苯磺酸酯与 NaN_3 反应,发现磺酸酯基易离去,叠氮化反应更易进行,收率较高;叠氮化反应的较优溶剂为 DMSO。DSC 分析表明,1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的分解峰温为 223.46℃。

[关键词] 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷 合成 表征 含能增塑剂

[分类号] TQ56 O62 TJ55

引言

叠氮化合物可以作为某些推进剂的添加剂,对含能材料起增塑与粘接作用,能够提高其能量水平,改善其物理化学性能,是一类性能良好、具有潜在应用价值的含能增塑剂^[1-2]。同时,叠氮基团易被引入有机分子中,能转变为氨基、偶氮基和异氰酸酯基等功能基团,是极有价值的有机活性中间体,被广泛应用于化工、航天和生物技术等领域^[3-4]。

脂肪族叠氮化物制造简便,在很宽温度范围内为液体,感度低,热稳定性好,是一族很有发展前途的含能增塑剂^[5-6]。化合物 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷含有 2 个—NO₂ 和 4 个—N₃,其本身就是一种含能材料,由于结构对称,因此分子安定性较好,在推进剂添加剂方面具有应用前景。

本文以硝基甲烷为原料经缩合、环化、氧化耦合、水解、磺化及叠氮化等 6 步反应合成了 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷。采用¹H NMR、IR 和 MS 对目标产物及中间体的结构进行了表征;结合反应机理,讨论了目标产物的合成工艺条件,克服了以往工艺的不足^[7],既降低了反应成本,又减少了对环境的危害;初步研究了 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的热分解性能,为其应用研究奠定了基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

NaN_3 为工业品;二甲基亚砜(DMSO)经过干燥处理;其它试剂均为市售化学纯或分析纯产品,除特别说明外,不经处理直接使用。

核磁共振光谱仪:Bruker DRX 500(500 MHz);红外光谱仪:SHIMADZU;质谱仪:Finnigan TSQ Quantum ultra AM(Thermal);差示扫描量热仪:DSC 823°(Mettler—Toledo);热分析仪:TGA/SDTA 851°(Mettler—Toledo)。

1.2 实验过程^[7]

实验设计的 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的合成路线如图 1 所示。

1.2.1 三羟甲基硝基甲烷(1)的合成

$\text{Ca}(\text{OH})_2$ 溶液(3.3 mL,0.425 mol/L),硝基甲烷 6.1 g(0.1 mol),pH≈9,缓慢滴入甲醛溶液 21 mL(314 mmol),35℃搅拌 4h,10% H_2SO_4 调节 pH 为 3,静置,过滤,滤液浓缩得三羟甲基硝基甲烷 13.9 g,收率为 91.8%。¹H NMR(DMSO-*d*₆,500 MHz)δ:3.758(d,6H,CH₂),5.146(t,3H,OH);IR(KBr)*v*:3243,2942,2886,1541,1458,1338,1265 cm⁻¹;MS *m/z*:151(*M*⁺,10),137(40),123(20),104(80),89(100),73(70),57(15)。

1.2.2 2,2-二甲基-5-羟甲基-5-硝基-1,3-二氧杂环己烷(2)的合成

* 收稿日期:2012-03-27

作者简介:王娟(1983~),女,博士研究生,主要从事有机合成的研究。E-mail:wangjuan830508@163.com

通讯作者:周新利(1973~),男,副研究员,主要从事含能材料的研究。E-mail:xinlizhou@yahoo.com.cn

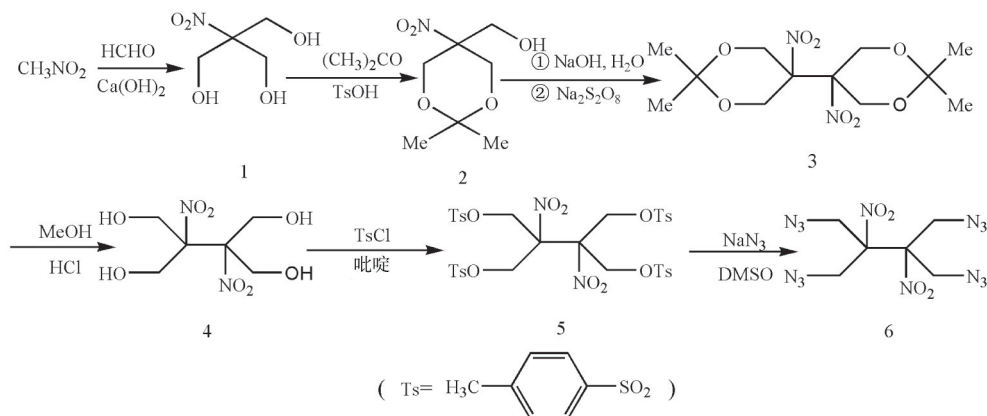


图 1 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的合成路线

化合物 1 (15.1 g, 0.1 mol), 丙酮 22 mL, 对甲苯磺酸 (0.2 g, 0.001 mol), 除水剂无水硫酸镁少量, 加热至 55℃, 反应 1 h, 冷却, 倒入冰水中, 抽滤, 冰水洗涤, 干燥得 2,2-二甲基-5-羟甲基-5-硝基-1,3-二氧杂环己烷 16.4 g, 收率为 85.7%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 1.248 (s, 3H, CH₃), 1.401 (s, 3H, CH₃), 3.723 (d, 2H, CH₂), 4.064 (d, 2H, CH₂), 4.360 (d, 2H, CH₂), 5.486 (s, 1H, OH); IR (KBr) *v*: 3427, 1542, 1443, 1387, 1351, 1266, 1061 cm⁻¹; MS *m/z*: 192 (M⁺, 10), 160 (20), 134 (15), 103 (100), 85 (5), 73 (25), 55 (50)。

1.2.3 2,2,2',2'-四甲基-5,5'-二硝基-5,5'-双(1,3-二氧杂环己烷) (3) 的合成与表征

NaOH 溶液 (250 mL, 0.8 mol/L), 化合物 2 (19.1 g, 0.1 mol), 加热至 60℃, 反应 1.5 h, 冷却, 分批加入 Na₂S₂O₈ (47.5 g, 0.2 mol), 20℃ 下反应 36 h, 用 NaOH 溶液调节 pH > 11, 过滤, 冰水洗涤, 干燥得 2,2,2',2'-四甲基-5,5'-二硝基-5,5'-双(1,3-二氧杂环己烷) 20.5 g, 收率为 64.1%。¹H NMR (CDCl₃, 500 MHz) δ: 1.368 (s, 3H, CH₃), 1.432 (s, 3H, CH₃), 4.338 (d, 2H, CH₂), 4.453 (d, 2H, CH₂); IR (KBr) *v*: 2944, 2884, 1570, 1382, 1337, 1082 cm⁻¹; MS *m/z*: 321 (M⁺, 5), 265 (8), 205 (10), 175 (100), 115 (6), 98 (10), 59 (8)。

1.2.4 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇 (4) 的合成

化合物 3 (3.2 g, 0.01 mol), 甲醇 30 mL, 缓慢滴加盐酸 1.5 mL, 升温至 55℃, 反应 6 h, 减压除去甲醇, 过夜, 将盐酸挥发掉, 残渣用温氯仿洗涤, 过滤, 风干得 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇 2.24 g, 收率为 93.3%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 4.127 (dd, 8H, CH₂), 5.428 (s, 1H, OH); IR (KBr) *v*:

3595, 2975, 1557, 1339, 1255, 1069 cm⁻¹; MS *m/z*: 241 (M⁺, 100), 208 (18), 195 (20), 185 (14), 177 (82), 149 (22), 131 (20), 105 (6)。

1.2.5 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四对甲苯磺酸酯 (5) 的合成

吡啶 15 mL, 化合物 4 (2.4 g, 0.01 mol), 冰浴下, 分批加入对甲苯磺酰氯 (12 g, 0.06 mol), 0℃ 下反应 2.5 h, 缓慢升温至 15℃, 反应 72 h, 反应液倒入碎冰中, 搅拌, 固体析出, CH₂Cl₂ 萃取, 减压浓缩, 水洗, 干燥得 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四对甲苯磺酸酯 8.06 g, 收率为 94.1%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 2.459 (d, 12H, 苯环—CH₃), 4.665 (dd, 8H, CH₂), 7.511 (d, 8H, 苯环—CH₃ 邻位—CH—), 7.701 (d, 8H, 苯环—CH₃ 间位—CH—); IR (KBr) *v*: 2924, 1598, 1576, 1295, 1193, 1179, 1094, 837, 814 cm⁻¹; MS *m/z*: 857 (M⁺, 95), 825 (8), 765 (26), 732 (6), 636 (6), 571 (100), 480 (6), 399 (16), 327 (34), 303 (14)。

1.2.6 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷 (6) 的合成

化合物 5 (8.56 g, 0.01 mol), 干燥的 DMSO 15 mL, 缓慢分批加入 NaN₃ (3.25 g, 0.05 mol), 85℃ 反应 36 h, 冷却至室温, 倒入 30 g 冰水中, 搅拌, 二氯甲烷萃取, 合并有机相, 水洗, 无水硫酸镁干燥, 浓缩得终产物为油状液体 2.9 g, 收率 85.3%, 产物总收率为 37.8%。¹H NMR (DMSO-*d*₆, 500 MHz) δ: 5.759 (s, 8H, CH₂); IR (液膜) *v*: 2931, 2873, 2358, 2108, 1285, 1258 cm⁻¹; MS *m/z*: 339 (M⁺, 55), 294 (50), 285 (80), 183 (100), 132 (8), 99 (15), 81 (7)。

DSC 测试条件: 样品质量为 3.190 mg, 温度范围为 50 ~ 350℃, 气氛为流动氮气, 气流速度为

30mL/min。升温速率为 20℃/min。

2 结果与讨论

2.1 目标产物的结构表征

2.1.1 核磁谱分析

从¹H NMR(图 2)中可以看出除了位于 δ 2.500 ppm 处的溶剂 DMSO 峰外,δ 5.759 ppm 为—CH₂上的 H 的化学位移,C—2 和 C—3 上的—NO₂使—CH₂上的 H 的化学位移向低场偏移。

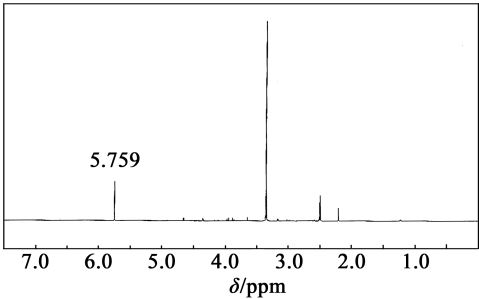


图 2 目标产物¹H NMR 图谱

2.1.2 红外光谱分析

红外谱图(图 3)表明 1284cm⁻¹为 C—N 伸缩振动峰;1334 cm⁻¹和 1658 cm⁻¹为—NO₂的对称伸缩振动和不对称伸缩振动特征峰;2931 cm⁻¹和 2873 cm⁻¹为—CH₂—的碳氢伸缩振动峰;1465 cm⁻¹为—CH₂—弯曲振动峰;2108cm⁻¹为—N₃ 伸缩振动峰。

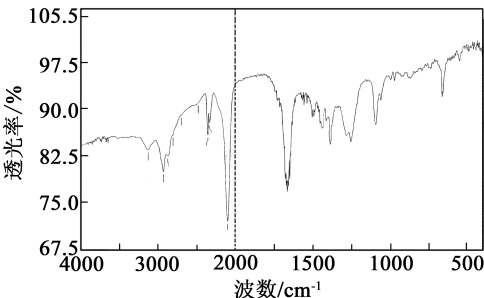


图 3 目标产物的 IR 图谱

2.1.3 质谱分析

图 4 为化合物 6 的质谱图,分子离子峰约为 m/z340,与 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝

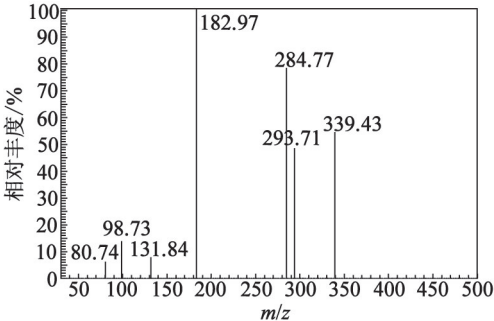


图 4 目标产物的 MS 图谱

基丁烷的分子量 340 相符,分子量为偶数,与分子中含有偶数个氮原子一致。

以上分析结果表明,合成产物的结构与理论分析相吻合,说明该化合物为目标产物。

2.2 合成工艺的研究

以硝基甲烷为原料合成了 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷,现对关键反应的主要影响因素讨论如下。

2.2.1 缩合反应

硝基甲烷与甲醛在碱性条件下缩合得化合物 1,表 1 讨论 Ca(OH)₂ 用量对反应收率的影响。

表 1 Ca(OH) ₂ 的量对反应收率的影响 %	
$n(\text{CH}_3\text{NO}_2) : n(\text{Ca}(\text{OH})_2)$	收率
100 : 1.0	79.4
100 : 1.2	86.7
100 : 1.4	91.8
100 : 1.6	89.3
100 : 1.8	81.5

表 1 中,随着 Ca(OH)₂ 用量的增加,收率先升高后降低。原因可能是硝基甲烷的 α-活泼氢与 Ca(OH)₂ 中的 OH⁻ 生成水离去后,碳负离子易与甲醛发生缩合反应。随着 Ca(OH)₂ 用量的增加,收率逐渐升高,但当 Ca(OH)₂ 的加入量过多时,甲醛会发生歧化反应^[8],产物收率下降。当 $n(\text{CH}_3\text{NO}_2) : n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 100 : 1$ 时,反应的收率最高。

2.2.2 环化反应

化合物 1 与丙酮在酸催化下反应,得到环状缩酮即化合物 2。本文分别采用浓硫酸、三氟化硼—乙醚络合物和对甲苯磺酸作为催化剂,结果见表 2。

表 2 催化剂对反应收率和产物纯度的影响 %		
催化剂	收率	纯度
浓硫酸	75.2	92.7
三氟化硼—乙醚络合物	86.1	99.2
对甲苯磺酸	85.7	99.4

浓硫酸廉价易得,但其作为催化剂时,产物颜色偏黑,且反应后倒入冰水中溶液粘稠,可能是发生了磺化、氧化等副反应,且后期处理中含有大量的酸性废水,易造成三废污染。三氟化硼—乙醚络合物和对甲苯磺酸为催化剂时,产物颜色为白色,且产物收率也较高,但三氟化硼—乙醚络合物在反应过程中会产生有毒、有腐蚀性的烟雾,对人体和环境造成一定的危害。而对甲苯磺酸不仅价格便宜,且使用时对设备腐蚀及环境污染小,催化反应过程中,用量

小,活性高,不易引起副反应,是一种“绿色”工业催化剂^[9]。因此,从反应收率、产物纯度、经济和环保等角度考虑,对甲苯磺酸为此反应的较优催化剂。

2.2.3 叠氮化反应

2.2.3.1 离去基团对叠氮化反应的影响

叠氮化反应为饱和碳原子上的 S_N2 反应,通常引入叠氮基是用含 N_3^- 的亲核试剂中的 N_3^- 取代卤素、磺酸酯基、硝胺酯基、硝酸酯基等可离去基团。本文参考文献[10]合成了 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯,使其和 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四对甲苯磺酸酯分别与 NaN_3 反应来合成化合物 6,结果见表 3。

表 3 离去基团对反应的影响

酯	时间/ h	温度/ ℃	收率/ %
2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯	48	90	71.7
2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四对甲苯磺酸酯	36	85	85.3

表 3 中二者均能获得化合物 6,但硝酸酯法反应时间长,收率低;且硝酸酯是在酸性体系中制得的,后处理过程即使大量水洗涤,但若有残余的酸存在,进行叠氮化反应,会很危险。而磺酸酯在碱性体系制得,且磺酸酯基较硝酸酯基是更好的离去基团,叠氮化反应容易进行,反应时间较短,收率较高。

2.2.3.2 反应介质对叠氮化反应的影响

溶剂对 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四磺酸酯与 NaN_3 反应的影响很大。本实验分别采用丙酮回流、DMSO、DMF 和 N-甲基吡咯烷酮(NMP)在 85℃ 下,均反应 36 h,结果如表 4 所示。

表 4 溶剂对反应收率和产物纯度的影响 %

溶剂	反应体系	收率	纯度
丙酮	非均相	—	—
DMF	非均相	80.2	96
DMSO	均相	85.3	98
NMP	均相	81.7	98

表 4 中,在丙酮介质中,没有产物生成,可能因为磺酸基虽然是一个很好的离去基团,但由于 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四磺酸酯的空间位阻较大,导致 N_3^- 离子进攻受阻,需要较高的反应温度;还可能是对于 S_N2 反应, N_3^- 易与质子传递型溶剂形成氢键,使反应活性降低,反应宜在非质子传递型溶剂中进行^[11]。而 DMF、DMSO 和 NMP 均为非质子溶剂,且沸点高,可以在较高温度下进行反

应,但由于 NaN_3 在 DMF 中的溶解性不好,导致反应在非均相体系中进行,产率略低。 NaN_3 在 DMSO 和 NMP 中的溶解度较好,产率也较高。但 DMSO 价格较便宜。因此,DMSO 为较优溶剂。

2.3 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的 DSC 分析

目标产物的 DSC 曲线见图 5。

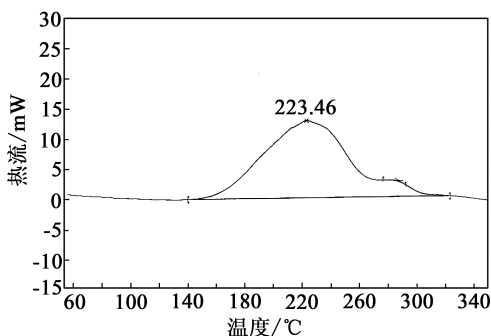


图 5 目标产物 DSC 曲线

DSC 曲线表明,1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的分解峰温为 223.46℃,放热量为 855.01 J/g。从其分子结构看,叠氮基与吸电子基团— NO_2 被— CH_2 隔开,减弱了叠氮基与分子内部吸电子基团间的相互作用,因此其热稳定性良好。

3 结论

1)合成并表征了 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷。

2)三羟甲基硝基甲烷的合成中 $Ca(OH)_2$ 的用量为 $n(CH_3NO_2) : n(Ca(OH)_2) = 100 : 1$;采用对甲苯磺酸为中间体 2,2-二甲基-5-羟甲基-5-硝基-1,3-二氧杂环己烷合成的催化剂;2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四对甲苯磺酸酯与 NaN_3 在 DMSO 中反应合成了 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷,此工艺条件下总收率为 37.8%。

3)1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的热分解峰温为 223.46℃,其热稳定性良好。

参考文献

- [1] 崔军民,黄凤臣,马玲,等. 叠氮硝酸酯类含能增塑剂研究现状[J]. 飞航导弹,2010(10): 84-87.
- [2] Drees D., Löffel D., Messmer A., et al. Synthesis and Characterization of Azido Plasticizer[J]. Propell. Explos. Pyrot., 1999, 24(3): 159-162.
- [3] Scriven E. F. V., Turnbull K. Azides: Their Preparation and Synthetic Uses[J]. Chem. Rev., 1988, 88(2): 297-368.
- [4] Norcliffe J. L., Conway L. P., Hodgson D. R. W. Reduction of Alkyl and Aryl Azides with Sodium Thiophos-

- 合成新工艺[J]. 天津化工, 2008, 22(2): 28-29.
- [5] 王伯周, 霍欢, 李吉祯, 等. 4,6-二硝基-5,7-二氨基苯并氧化呋咱 (CL—14) 的合成与表征[J]. 有机化学, 2011, 31(1): 132-135.
- [6] Norris W. P. Insensitive High Density Explosive; US, 5039812[P]. 1991-08-13.
- [7] 陆明. 六硝基芪 II 型的直接合成[J]. 兵工学报, 1994 (2): 46-50.
- [8] 郭圣延, 徐永胜. 影响石油射孔弹穿孔深度的几个主要因素[J]. 测井技术, 2005, 29(增刊): 52-54.
- [9] 苗艳玲, 张同来, 乔小晶, 等. 4, 6-二硝基苯并氧化呋咱的制备、晶体结构及热分解机理[J]. 有机化学, 2004, 24(2): 205-209.
- [10] 王晨晨, 王伯良, 黄菊, 等. 混合炸药中 RDX 对其热安全性的影响研究[J]. 爆破器材, 2012, 41(2): 8-15.

Properties and Application of DADNBF Based Composite Explosive

DONG Yan, LIU Zuliang

School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] It researched the properties and application in perforating charge of 5,7-diamino -4,6-dinitrobenzenefuroxan (DADNBF, CL—14 in USA) based composite explosive. A composite explosive composed of CL—14, polymer binders F₂₃₁₁ and plasticizer dimethyl phthalate was prepared. The properties tests were conducted by measuring the explosion energy, heat resistance and penetration power. Results show that the gaseous products generated from CL—14 based composite explosive over 48 h at 200 °C is 1.02ml/g. Its heat resistance is similar to hexanitrostilbene (HNS). The detonation velocity of CL—14 composite explosive is 7842 m/s ($\rho = 1.813 \text{ g/cm}^3$) and its perforating depths is $\varnothing 12.0 \times 170 \text{ mm}$, which are better than HNS.

[KEY WORDS] 5,7-diamino -4,6-dinitrobenzenefuroxan, explosion properties, heat resistance, penetration properties

(上接第 4 页)

- phate in Aqueous Solutions [J]. Tetrahedron Lett., 2011, 52(21): 2730-2732.
- [5] Min B. S., Park Y. C. A Study on the Aliphatic Energetic Plasticizers Containing Nitrate Ester and Nitramine [J]. J. Ind. Eng. Chem., 2009, 15(4): 595-601.
- [6] Ghosh K., Pant C. S., Sanghavi R., et al. Studies on triple base gun propellant based on two energetic azido esters[J]. J. Eng. Mater., 2008, 27(1): 40-50.
- [7] 毕福强, 姚君亮, 王伯周, 等. 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四硝酸酯的合成、晶体结构及性能研究[J]. 有机化学, 2011, 31(11): 1893-1900.
- [8] 高鸿宾. 有机化学[M]. 第 4 版. 北京: 高等教育出版社, 2005.
- [9] 文瑞明, 游沛清, 俞善信. 合成环己酮乙二醇缩酮的催化剂研究进展[J]. 化工进展, 2007, 26(11): 1587-1595.
- [10] Chavez D. E., Hiskey M. A., Naud D. L., et al. Synthesis of an Energetic Nitrate Ester[J]. Angew. Chem., 2008, 120(43): 8431-8433.
- [11] 王乃兴, 李纪生. 2-硝基-2-乙基-1,3-二叠氮基丙烷的合成研究[J]. 精细化工, 1993, 10(5): 34-36.

Synthesis of 1, 4-Diazo-2, 3-Bis-Azidomethyl-2, 3-Dinitro-Butane

WANG Juan, LIU Dabin, ZHOU Xinli

School of Chemical Engineering; Nanjing University of Science and Technology (Jiangsu, Nanjing, 210094)

[ABSTRACT] The 1,4-diazo-2,3-bis-azidomethyl-2,3-dinitro-butane was synthesized from nitromethane. The overall yield is 37.8%. The characterization methods of ¹H NMR, IR and MS were applied to confirm the structures of the intermediates and the product. Based on the reaction mechanism, the best process condition for synthesizing tris-(hydroxymethyl)-nitromethane was determined as $n(\text{CH}_3\text{NO}_2) : n(\text{Ca}(\text{OH})_2) = 100 : 1$; Comparing three different catalysts including concentrated sulfuric acid, boron trifluoride etherate and p-toluenesulfonic acid, p-toluenesulfonic acid served the best catalyst for forming the intermediate, 2,2-dimethyl-5-hydroxymethyl-5-nitro -1,3-dioxane; Both the reactants, 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro -1,4-butanediol tetranitrate and 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol etrasulphonate, were used for the azide reaction with NaN_3 , and the phenomena is observed that it is easy for the leaving of sulphonate group and azide substitution with high yield in comparison with the methods using nitrate with sulphonate; A better solvent of azide reaction is DMSO. The results of DSC show that the temperature peak of decomposition of 1,4-diazo-2,3-bis-azidomethyl -2,3-dinitro-butane is 223.46°C.

[KEY WORDS] 1, 4-diazo-2, 3-bis-azidomethyl-2, 3-dinitro-butane, synthesis, characterization, energy plasticizer