

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2013.01.001

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*

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 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇为原料经酯化和叠氮化两步反应合成了 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(BDAA),总收率为 68.8%。采用 ^1H NMR 和 IR 对目标产物及中间体的结构进行了表征。分别采用甲苯和二甲苯两种溶剂进行酯化反应,发现二甲苯为该反应的较优溶剂;通过对催化剂硫酸、磷酸和对甲苯磺酸的比较,得出对甲苯磺酸为该酯化反应的较优催化剂;通过对叠氮化反应的讨论,确定了四丁基溴化铵为该反应较优相转移催化剂。DSC 分析表明,BDAA 的分解峰温为 206.44℃。TG 分析表明,BDAA 的热分解可能分两步进行,在 500℃时,尚未分解完全。

〔关键词〕 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(BDAA) 合成 表征 含能增塑剂

〔分类号〕 TQ56 O62 TJ55

引言

叠氮化合物是一类优异的新型含能材料,由于其独特的作用和性能,已广泛应用于含能黏合剂、含能增塑剂和氧化剂等诸多方面,已成为含能增塑剂研究的一个十分重要的领域^[1-3]。

叠氮酯类增塑剂具有低蒸汽压、高沸点、低粘度和热安定性好等优点。由于酯基团具有较好的润滑作用,叠氮酯增塑剂与含能黏合剂有很好的兼容性,可应用于固体火箭推进剂中^[4]。目前的叠氮酯类增塑剂的缺点是含氮量低,对推进剂体系能量贡献小^[5]。化合物 1,4-二(叠氮乙酰氧基)-2,3-二(叠氮乙酰氧甲基)-2,3-二硝基丁烷的分子结构中同时含

有 2 个—NO₂ 和 4 个—N₃,可为推进剂体系提供较多的能量,同时分子结构对称,因此,其热安定性良好,可望成为一种具有应用前景的含能增塑剂。

本文以 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇为原料,经酯化和叠氮化两步反应合成了 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(下文用 BDAA 表示),总收率为 68.8%。合成路线见图 1。采用 ^1H NMR 和 IR 对目标产物及中间体的结构进行了表征;对酯化反应中的两种溶剂进行了比较,以对甲苯磺酸代替浓硫酸作催化剂,减少了对环境的危害;讨论了叠氮化反应的影响因素,进一步确定反应的最佳溶剂;初步研究了 BDAA

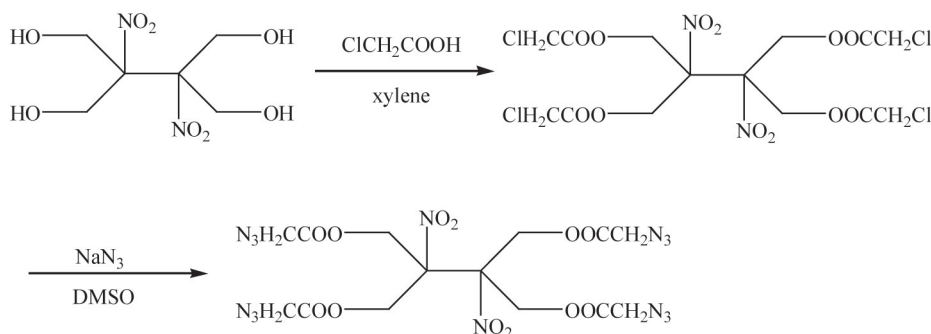


图 1 标题化合物的合成路线

Fig. 1 Synthetic procedure of the titled compound

* 收稿日期: 2012-11-05

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

通信作者: 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

的热分解性能,为其应用研究提供了基础。

1 实验部分

1.1 试剂与仪器

2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇^[6](实验室自制);NaN₃ 为工业品;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; DSC 823° 差示扫描量热仪(瑞士 METTLER TOLED 公司); TGA/SDTA 851° 热分析仪(瑞士 METTLER TOLED 公司)。

1.2 实验过程

1.2.1 1,4-二(氯乙酰氧基)-2,3-二(氯乙酰氧甲基)-2,3-二硝基丁烷的制备

2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇 4.8g (0.02 mol), 氯乙酸 11.34g (0.12mol), 二甲苯 50mL, 对甲苯磺酸 0.1g (0.5mmol), 回流, 分水器分水, 直至无水生成, 冷却, 减压蒸馏, 除去二甲苯, 产物溶于 CH₂Cl₂ 中, 用 100mL (2 × 50mL) 饱和碳酸氢钠溶液洗涤至中性, 再用盐水洗涤 3 次, 无水硫酸镁干燥, 减压浓缩, 粗品用石油醚: 丙酮为 2 : 1 的淋洗剂, 柱层析分离得 1,4-二(氯乙酰氧基)-2,3-二(氯乙酰氧甲基)-2,3-二硝基丁烷 9.13g, 收率为 83.6%。¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ 5.74 (8H, s, 4 × CH₂OOC), 4.21 (8H, s, 4 × CH₂Cl); IR (cm⁻¹): 2959 (C—H), 1747 (C=O), 791 (C—Cl)。

1.2.2 BDAA 的制备

1,4-二(氯乙酰氧基)-2,3-二(氯乙酰氧甲基)-2,3-二硝基丁烷 5.46g (0.01mol), 95% 的 DMSO 水溶液 30mL, 四丁基溴化铵 0.09g (0.3mmol), 低温下缓慢分批加入叠氮化钠 3.9g (0.06mol), 室温搅拌 2h, 缓慢升温至 50℃, 反应 15h, 冷却至室温, 倒入碎冰中, 搅拌, CH₂Cl₂ 萃取, CH₂Cl₂ 相用盐水洗涤多次, 再用水洗涤, 无水硫酸镁干燥, 浓缩得 BDAA 4.71g, 收率为 82.3%。¹H NMR (DMSO-d₆, 500 MHz) δ 5.80 (8H, s, 4 × CH₂OOC), 3.67 (8H, s, 4 × CH₂N₃); IR (cm⁻¹): 2924 (C—H), 2104 (—N₃), 1748 (C=O)。

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

从图 2 中可以看出, 除了位于 2.500×10^{-6} 和 3.315×10^{-6} 处的溶剂 DMSO 和水峰外, δ 3.672 为 —CH₂N₃ 上的 H 的化学位移, δ 5.801 为 —CH₂OOC 上的 H 的化学位移。

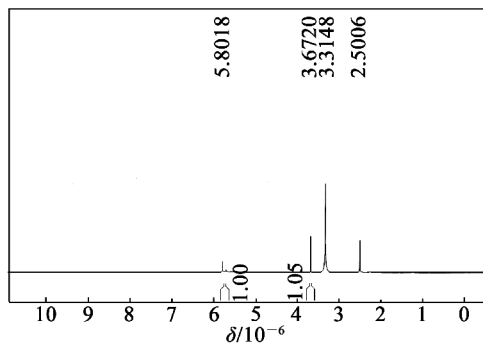


图 2 BDAA 的 ¹H NMR

Fig. 2 ¹H NMR of BDAA

2.1.2 红外光谱分析

BDAA 的红外谱图表明, 1284cm⁻¹ 为 C—N 伸缩振动峰; 1349 cm⁻¹ 和 1553 cm⁻¹ 为 —NO₂ 的对称伸缩振动和不对称伸缩振动特征峰; 2924 cm⁻¹ 为 C—H 伸缩振动峰, 2104 为 —N₃ 伸缩振动峰, 1748 cm⁻¹ 为 C=O 伸缩振动峰。与 1,4-二(氯乙酰氧基)-2,3-二(氯乙酰氧甲基)-2,3-二硝基丁烷相比, BDAA 的红外谱图中除了 791cm⁻¹ (C—Cl) 峰消失, 在 2104 cm⁻¹ 出现了一个强吸收峰(—N₃) 之外, 其它部分都相同。说明叠氮后的化合物基本骨架没有发生变化, 仅在侧链上进行了官能团的转化。该产物即为目标化合物。

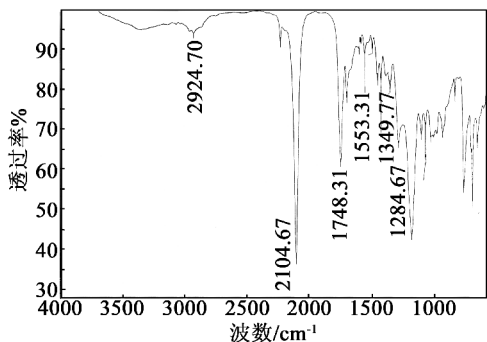


图 3 BDAA 的 IR

Fig. 3 IR of BDAA

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 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇为原料经酯化和叠氮化两步反应合成了 BDAA, 现对两个反应的主要影响因素讨论如下。

2.2.1 酯化反应溶剂的选择

本实验分别采用了甲苯和二甲苯两种溶剂分别在回流条件下进行酯化反应, 其结果见表 1。

在实验过程中发现, 以甲苯为溶剂时, 反应容器的底部有黑色粘稠物残留, 而以二甲苯为溶剂时, 无

表 1 溶剂对酯化反应的影响

Tab.1 The effects of solvent selection on the esterification

溶剂	温度/℃	时间/h	收率/%
甲苯	回流	12	74.9
二甲苯	回流	9	83.6

粘稠物出现,可能是由于二甲苯的沸点比较高,酯化反应进行得比较完全。从表 1 中可以看出,该酯化反应的较优溶剂为二甲苯。

2.2.2 酯化反应催化剂的选择

催化剂是影响酯化反应的关键因素。本文分别采用浓硫酸、磷酸和对甲苯磺酸作为催化剂,其结果见表 2。

表 2 催化剂对酯化反应的影响

Tab.2 The effects of catalyst selection on the esterification

催化剂	收率/%	纯度/%
硫酸	75.2	87.1
磷酸	—	—
对甲苯磺酸	83.6	99.4

从表 2 中可以看出,浓硫酸虽然廉价易得,但由于其具有氧化性、易发生副反应,导致反应的收率和产物的纯度有所降低。磷酸催化效能较低,反应收率很低。而对甲苯磺酸不仅价格便宜,在催化反应过程中,用量小,活性高,不易引起副反应,是比较理想的酯化反应催化剂。因此,从经济和环保角度考虑,对甲苯磺酸为此反应的较优催化剂。

2.2.3 叠氮化反应

叠氮化反应属于双分子亲核取代反应,影响该反应的主要因素是亲核基团的亲核进攻能力、离去基团的亲电能力和反应介质的特性。在本实验中,反应介质的选择是影响该反应的主控因素^[7]。

对于 SN2 反应, Nu⁻ (亲核试剂) 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^[8]。目前,叠氮化反应所用的反应介质主要是非质子性溶剂 DMF、DMSO 和 NMP 等。由于 NaN₃ 在 DMF 中的溶解性不好,导致反应体系为非均相,产率降低。NaN₃ 在 DMSO 和 NMP 中的溶解度较好,产率也较高。但 DMSO 相对 NMP 价格便宜。因此,DMSO 为该反应的首选溶剂。本实验分别采用了 DMSO 和 DMSO 的水溶液为溶剂,进一步讨论了相转移催化剂对反应的影响,结果见表 3。

从表 3 可以看出,以 DMSO 为溶剂时,反应温度

表 3 相转移催化剂对叠氮化反应的影响

Tab.3 The effects of phase transfer catalyst on the azidation

溶剂	催化剂	温度/℃	时间/h	收率/%
DMSO	—	80	15	81.6
DMSO/H ₂ O	—	50	15	69.4
DMSO/H ₂ O	—	50	30	80.9
DMSO/H ₂ O	四丁基溴化胺	50	15	82.3

需要 80℃,才能取得较好的收率。而以 DMSO/H₂O 为溶剂时,反应温度为 50℃ 时,反应需要 30h 才能取得较好的收率,当加入相转移催化剂四丁基溴化胺时,反应只需 15h,且反应收率较高。可见,相转移催化剂的加入,可大幅度地减少反应时间,提高反应速率^[9]。

2.3 BDAA 的热分解性能

2.3.1 DSC 分析

测试条件:样品质量为 0.550mg,温度范围为 50 ~ 500℃,气氛为流动氮气,气流速度为 30mL/min。升温速率为 20℃/min 时,样品的 DSC 曲线见图 4。

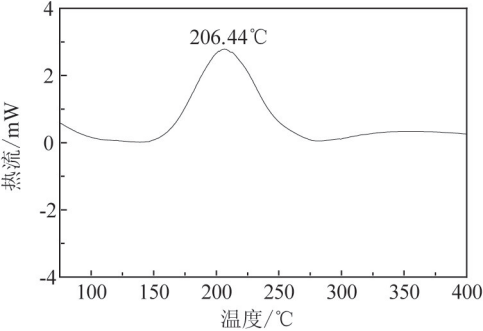


图 4 BDAA 的 DSC 曲线

Fig. 4 DSC curve of BDAA

从 DSC 曲线上可以看出,BDAA 的分解峰温为 206.44℃,放热量为 870.13 J/g,其热稳定性良好。

2.3.2 TG 分析

测试条件:样品的质量为 0.9900mg,温度范围为 50 ~ 500℃,气流速度为 30mL/min,气氛为流动氮气。升温速率为 20℃/min 时,样品的 TG 曲线见图 5。

从 TG 曲线上可以看出,BDAA 的分解可能分为两步,首先是—N₃ 基团的分解,有 43.4679% 的失重率,第二步是—CH₂OCO—基团的分解,有 18.7049% 的失重率。在 500℃ 的条件下,BDAA 尚未分解完全,这能进一步说明其热安定性较好。

3 结论

1) 合成了 BDAA,采用¹H NMR 和 IR 对目标产物及中间体的结构进行了表征。

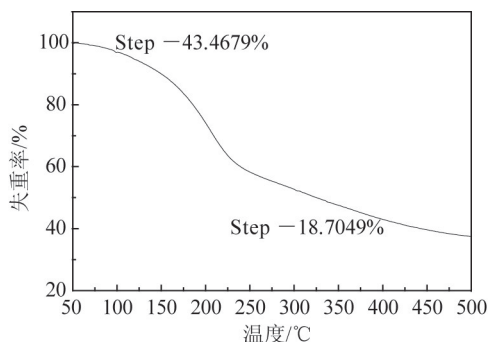


图 5 BDAA 的 TG 曲线

Fig. 5 TG curve of BDAA

2) 采用对甲苯磺酸为该酯化反应的催化剂, 酯化反应和叠氮化反应的较优溶剂分别为二甲苯和 DMSO, 此工艺条件下总收率为 68.8%。

3) DSC 分析表明, BDAA 的分解峰温为 206.44°C。TG 分析表明, BDAA 的热分解可能分为两步进行, 500°C 时, 尚未分解完全, 进一步说明其热安定性较好。

参 考 文 献

- [1] 欧育湘. 炸药学[M]. 北京: 北京理工大学出版社, 2006.
Ou Yuxiang. Explosive learn[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press, 2006.
- [2] Dress D, Löffel D, Messmer A, et al. Synthesis and characterization of azido plasticizer[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1999, 24(3): 159-162.
- [3] Jennifer L N, Louis P C, David R W H. Reduction of alkyl and aryl azides with sodium thiophosphate in aqueous solutions[J]. Tetrahedron Letters, 2011, 52(21):

2730-2732.

- [4] Kala P C R, Aarun K S, Mahadev A K, et al. Studies on n-butyl nitroxyethylnitramine (n-BuNENA): synthesis, characterization and propellant evaluations[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2004, 29(2): 93-98.
- [5] Qiu Shaojun, Fan Huiqing, Gao Chao, et al. An azido ester plasticizer, 1,3-di(azidoacetoxymethyl)-2,2-di(azidomethyl) propane (PEAA): synthesis, characterization and thermal properties[J]. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 2006, 31(3): 205-208.
- [6] 王娟, 刘大斌, 周新利. 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的合成[J]. 爆破器材, 2012, 41(4): 1-4.
Wang Juan, Liu Dabin, Zhou Xinli. Synthesis of 1,4-diazido-2,3-bis-azidomethyl-2,3-dinitro-butane[J]. Explosive Materials, 2012, 41(4): 1-4.
- [7] 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 Jinggang, Li Junxian, Zhang Yuqing. Research advance of azido plasticizers[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2008, 6(3): 10-19.
- [8] 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.
Wang Naixing, Li Jisheng. Synthesis of 2-ethyl-2-nitro-1,3-diazido-propane[J]. Fine Chemicals, 1993, 10(5): 34-36.
- [9] Wanger R I, Wilson E R, Grant L R, et al. Glycidyl azide polymer and method of preparation: US, 4937361[P]. 1990-06-26.

Synthesis of 1,4-Di(azidoacetoxymethyl)-2,3-Di(Azidoacetoxymethyl)-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 target compound 1,4-di(azidoacetoxymethyl)-2,3-di(azidoacetoxymethyl)-2,3-dinitro-butane was successfully synthesized by esterification and azidation from 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol with a total yield of 68.8%. The Structure of the target product and its intermediate was characterized by ^1H NMR and IR. Toluene and xylene were used as solvents respectively during esterification, and the latter was confirmed to be much more appropriate for the reaction. Optimal catalysts p-toluenesulfonic acid was determined for esterification compared with sulfuric acid and phosphoric acid. 1,4-di(azidoacetoxymethyl)-2,3-di(azidoacetoxymethyl)-2,3-dinitro-butane was decomposed at 206.44°C according to the result of DSC measurement. TG examination result show that the target product is featured by a two step thermal decomposition process, which is incomplete until 500°C.

[KEY WORDS] 1,4-di(azidoacetoxymethyl)-2,3-di(azidoacetoxymethyl)-2,3-dinitro-butane, synthesis, characterization, energy plasticizer