

文章编号: 1006-9941(2014)06-0732-04

## 三叠氮三乙酸甘油酯的合成及表征

刘亚静, 莫洪昌, 丁峰, 张丽洁, 高福磊, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

**摘要:** 以丙三醇为原料, 经酯化、叠氮化两步反应, 合成了三叠氮三乙酸甘油酯(TAA)。总收率为 84.1%。用红外光谱、核磁共振、元素分析表征了中间体和目标化合物的结构。探讨了酯化反应和叠氮化反应的影响因素。结果表明, 叠氮化反应的最佳条件为:  $\text{NaN}_3$  摩尔加入量为理论值的 1.10 倍, 混合溶剂中水占总体积的 5%~25%, 反应时间为 10 h。TAA 的收率为 95.0%, 纯度不小于 96.8%。

**关键词:** 有机化学; 有机合成; 三叠氮三乙酸甘油酯(TAA); 表征

**中图分类号:** TJ55; O62

**文献标志码:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.003

### 1 引言

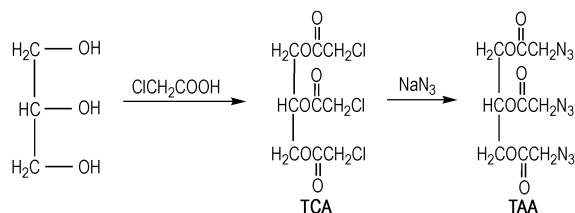
三乙酸甘油酯, 又称为三醋精, 无色油状物, 可燃, 带有苦味和脂肪香味, 是一种军民两用的传统溶剂或增塑剂。常用作醋酸纤维素的溶剂, 并对醋酸纤维素有较好的塑化能力, 在单基药和浇铸双基推进剂中用作增塑剂和消焰剂, 也可作为混合炸药中的增塑剂<sup>[1]</sup>。但是, 其非能特性制约了在高能火炸药中的应用, 为此, 笔者提出了对其进行能量化改性的技术思想。

以三乙酸甘油酯为母体, 将叠氮基引入其分子中, 自行设计了合成路线, 合成出具有对称结构的化合物三叠氮三乙酸甘油酯(TAA), 对其结构和性能进行了表征, 获得了基础数据。迄今为止, 目标化合物并未见文献报道。

### 2 实验部分

#### 2.1 合成路线

根据相关文献<sup>[2-5]</sup>, 笔者设计了以丙三醇为原料, 先于氯乙酸进行酯化反应生成三氯代三乙酸甘油酯(TCA), 再与  $\text{NaN}_3$  经叠氮化反应直接生成三叠氮三乙酸甘油酯(TAA)的合成路线。反应式见 Scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of triazidotriacetin

#### 2.2 试剂与仪器

试剂: 丙三醇, 分析纯, 纯度  $\geq 99.0\%$ , 天津市红岩化工试剂厂; 氯乙酸, 分析纯, 纯度  $\geq 99.5\%$ , 天津市科密欧化学试剂开发中心; 对甲苯磺酸, 化学纯, 纯度  $\geq 99.0\%$ , 西安化玻站化学厂;  $\text{NaN}_3$ , 工业品, 纯度  $\geq 99.0\%$ , 西安近代化学研究所; 其它试剂均为化学纯。

仪器: NEXUS 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; AV 500 型(500MHz) 超导共振核磁仪, 瑞士 Bruker 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪(归一化法), 日本岛津公司; Vario-EL-3 型元素分析仪, 德国 EXEMENTAR 公司; Q-200 型差示扫描量热仪, 美国 TA 公司; TA2950 热重仪, 美国 Nicolet 公司; DSC2910 型差示扫描量热仪, 美国 TA 公司。

差示扫描量热(DSC)测定: 美国 TA 公司 Q-200 型差示扫描量热仪, 动态氮气气氛, 压力 1 MPa, 升温速率  $10\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 试样量 0.5~1.0 mg, 试样皿为铝盘。

玻璃化温度( $T_g$ )测试: 美国 TA 公司 DSC2910 型差示扫描量热仪, 动态氮气气氛, 升温速率  $20\text{ }^\circ\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ , 试样量约 22.53 mg, 试样皿为铝盘。

热重(TG)测试: 美国 Nicolet 公司 TA2950 热重

收稿日期: 2013-10-14; 修回日期: 2014-02-12

基金项目: 总装预研项目资助(51328050505)

作者简介: 刘亚静(1980-), 女, 工程师, 主要从事含能材料合成及性能研究。e-mail: duckling2008@163.com

仪,动态氮气气氛,温度范围 25 ~ 450 °C,升温速率 10 °C · min<sup>-1</sup>,试样量约 5.09 mg,试样皿为陶瓷盘。

真空安定性测试:按 GJB772A-1997 方法 501.2,样品量 5.0 g,试验温度 100 °C,试验时间 48 h。

### 2.3 合成实验及表征

#### 2.3.1 TAA 前驱体三氯代三乙酸甘油酯(TCA)的合成

100 mL 四口瓶,加装搅拌、温度计、分水器及冷凝器,加入 7.4 g(0.08 mol)丙三醇,26.1 g(0.276 mol)氯乙酸,适量对甲苯磺酸,甲苯 110 ~ 115 °C 回流脱水,至分水器中溶剂透明,冷却,Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> 水溶液洗涤一次,然后多次水洗至中性,无水 MgSO<sub>4</sub> 干燥,减压除去甲苯得淡黄色透明油状液体 22.8 g,收率 88.5%,纯度 96.3% (GC)。

IR(KBr,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 1761(C=O), 1167(COC), 699(CH<sub>2</sub>Cl); <sup>1</sup>H NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 500 MHz),  $\delta$ : 5.29 ~ 5.33(m, *J*=20Hz, 1H, CH), 4.41 ~ 4.42(d, *J*=5Hz 4H, 2CH<sub>2</sub>), 4.38(s, 6H, 3CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(DMSO-*d*<sub>6</sub>, 125 MHz),  $\delta$ : 167.27(2C=O), 166.85(C=O), 66.20(2CH<sub>2</sub>O), 63.04(CHO), 41.10(2CH<sub>2</sub>Cl), 40.92(CH<sub>2</sub>Cl)。

#### 2.3.2 三叠氮三乙酸甘油酯的合成

100 mL 四口瓶,加装搅拌、温度计和冷凝管,依次加入 5 g(0.015 mol)TCA,30 mL 丙酮-水混合溶剂,3.3 g(0.046 mol)NaN<sub>3</sub>,回流反应之拟定时间,冷却后加入适量水使反应瓶底析出的固体溶解,二氯甲烷提取两次,合并有机相,pH=8 ~ 9 碱液洗涤一次,然后多次水洗至中性,减压除去二氯甲烷得亮黄色透明油状液体约 5.0 g,收率 95.0%,纯度 96.8% (HPLC)。

IR(KBr,  $\nu$ /cm<sup>-1</sup>): 2106(—N<sub>3</sub>), 1747(C=O), 1180(COC); <sup>1</sup>H NMR(CDCl<sub>3</sub>, 500MHz),  $\delta$ : 5.41 ~ 5.45(m, *J*=20Hz, 1H, CH), 4.30 ~ 4.34, 4.52 ~ 56(d, *J* = 20Hz 4H, 2CH<sub>2</sub>) 3.93(s, 6H, 3CH<sub>2</sub>); <sup>13</sup>C NMR(CDCl<sub>3</sub>, 125MHz),  $\delta$ : 167.94(2C=O), 167.71(C=O), 65.98(2CH<sub>2</sub>O), 62.93(CHO), 50.23(2CH<sub>2</sub>), 50.18(CH<sub>2</sub>)。元素分析(C<sub>9</sub>H<sub>11</sub>O<sub>6</sub>N<sub>3</sub>, %): 理论值(实测值)C31.67(31.74), H3.22(3.17), N36.95(36.36); HPDSC(10 °C · min<sup>-1</sup>): 247.4 °C(分解温度)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 酯化反应

丙三醇和氯乙酸在 110 ~ 115 °C 下,以对甲苯磺

酸为催化剂,发生酯化反应生成三氯代三乙酸甘油酯(TCA)。实验过程中考察了催化剂加入量、不同料比、反应时间对酯化反应的影响。

#### 3.1.1 催化剂加入量对 TCA 收率和纯度的影响

醇酸脱水法合成的关键技术之一是催化剂的选择,依据文献[6]和相应化学知识,选择对甲苯磺酸作为催化剂。主要考察了其用量(占反应原料丙三醇的质量分数)对 TCA 收率和纯度的影响,结果见表 1。

表 1 对甲苯磺酸加入量对 TCA 收率和纯度的影响

Table 1 Effect of the amount of toluene-*p*-sulfonic acid on the yield and purity of trichlorotriacetin(TCA)

catalyst/%	0.8	2	3	5	6.8
yield/%	79.8	84.4	86.8	88.5	83.2
purity/%	91.7	96.2	96.0	96.3	95.4

表 1 结果表明,催化剂用量太少,导致收率偏低,过多则收率和纯度并未进一步提高,有可能因为催化剂用量过多导致副反应的发生,因此,确定催化剂最佳用量为 2% ~ 5%。

#### 3.1.2 料比对 TCA 收率和纯度的影响

本研究中丙三醇与氯乙酸的理论摩尔比  $n_1 : n_2 = 1 : 3$ ,但要确保酯化反应产物的纯度和收率,就要尽可能得使反应进行完全,氯乙酸相对过量是确保酯化反应完全的必要条件。因此,分别以不同的料比进行实验,结果见表 2。

表 2 不同料比对 TCA 收率和纯度的影响

Table 2 Effect of molar ratio on the yield and purity of TCA

$n_1 : n_2$	1 : 3.0	1 : 3.15	1 : 3.30	1 : 3.45	1 : 3.60
yield/%	69.3	79.9	84.6	88.5	85.9
purity/%	80.3	90.0	94.9	96.3	92.1

从表 2 结果可看出,但当料比大于 1 : 3.45 时,继续增加氯乙酸的量,纯度和收率均在降低,这是因为氯乙酸酸性较强,不断增加其用量,当体系中存在适量水时会加快发生水解反应,直接影响了产物的收率和纯度,因此,实验选择丙三醇和氯乙酸的投料摩尔比为 1 : 3.45。

#### 3.1.3 反应时间的影响

为选择合适的酯化反应时间,在 110 ~ 115 °C 时考察了不同反应时间对反应产物收率和纯度的影响,结果见表 3。

表 3 反应时间对 TCA 收率和纯度的影响

Table 3 Effect of reaction time on yield and purity of TCA

t/h	8	16	20	24	28	32
yield/%	53.1	77.8	82.3	88.5	87.4	86.0
purity/%	74.7	92.2	93.7	96.3	95.5	93.8

表 3 结果说明, 延长反应时间可以提高收率和纯度, 但当反应时间大于 24 h 后, TCA 收率和纯度稍有降低, 综合考虑最佳反应时间应为 24 h。

### 3.2 叠氮化反应

三氯代三乙酸甘油酯与  $\text{NaN}_3$  反应生成三叠氮三乙酸甘油酯, 实验中发现  $\text{NaN}_3$  摩尔加入量与理论加入量的比值 ( $n_{\text{exp}} : n_{\text{theo}}$ )、混合溶剂比例和反应时间对产物的收率和纯度影响较大, 因此考察了这三个条件对反应结果的影响, 结果见表 4~6 所示。

表 4  $\text{NaN}_3$  的用量对 TAA 收率和纯度的影响Table 4 Effect of the amount of  $\text{NaN}_3$  on the yield and purity of TAA

$n_{\text{exp}} : n_{\text{theo}}$	1.05 : 1	1.10 : 1	1.15 : 1	1.20 : 1
yield/%	88.4	95.0	94.7	95.1
purity/%	93.0	96.8	97.2	96.3

随着  $\text{NaN}_3$  加入量的增加, 产物收率和纯度也随之提高, 这是由于  $\text{NaN}_3$  量的增加, 一方面提高了反应物浓度, 使反应物间的有效碰撞及碰撞频率增大, 另一方面使反应有利于向正方向进行, 宏观表现为产物收率和纯度的提高, 由表 4 可以看出, 当  $n_{\text{exp}} : n_{\text{theo}}$  大于 1.10 : 1 时, 继续增加  $\text{NaN}_3$  的量, 收率和纯度并没有太大的变化。但考虑到  $\text{NaN}_3$  的毒性、成本、环境等因素, 因此, 实验过程中  $\text{NaN}_3$  的摩尔量控制在理论值的 1.10 倍。

表 5 混合溶剂比例对 TAA 收率和纯度的影响

Table 5 Effect of the volume ratio of mixed solvent on the yield and purity of TAA

V (acetone) : V ( $\text{H}_2\text{O}$ )	yield/%	purity/%
35 : 0	67.3	77.4
28.5 : 1.5	94.5	96.1
25.5 : 4.5	95.0	96.8
22.5 : 7.5	94.8	96.6
15 : 15	84.7	90.4

表 5 表明, 丙酮作为反应溶剂时, 产率和纯度都比

较低。当丙酮与水体积比为 28.5 : 1.5 ~ 22.5 : 7.5 (水占总体积的 5%~25%) 时, 纯度和产率相当, 继续增加水的含量反而有所降低。这是因为丙酮和水为互溶体系, 三氯代三乙酸甘油酯溶于丙酮,  $\text{NaN}_3$  溶于水, 丙酮中加入适量水增加了反应体系的均一性, 使反应物呈均相反应, 有利于反应向正方向进行。所以混合溶剂比例为水占总体积的 5%~25% 合适。

表 6 反应时间对 TAA 收率和纯度的影响

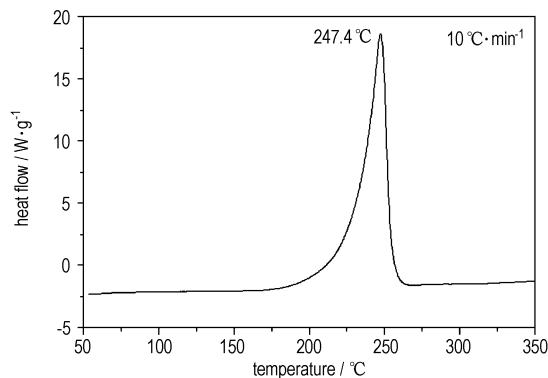
Table 6 Effect of reaction time on the yield and purity of TAA

t/h	6	8	10	12	15
yield/%	85.2	89.3	95.0	95.2	94.9
purity/%	93.0	95.6	96.8	95.9	96.0

表 6 结果表明, 随着反应时间的延长, 产物的收率和纯度也随之变化, 当反应时间大于 10 h 时, 收率和纯度变化不大, 因此较佳的反应时间为 10 h。

### 3.3 TAA 的性能

TAA 为浅黄色透明油状液体, 可溶于丙酮, 二氯甲烷, 乙酸乙酯, 二甲基亚砷 (DMSO), 二甲基甲酰胺 (DMF) 等溶剂, 不溶于水, 乙醚等; 通过高压 DSC 测出 TAA 的热分解温度为 247.4 °C (图 1)。由于 DSC 法多次测定 TAA 的玻璃化温度 ( $T_g$ ) 时, 从 -70 °C 至室温未出现基线的突跃, 所以认为 TAA 的  $T_g < -70$  °C。由 TG 曲线 (图 2) 可知 TAA 在 202.83 °C 失重 2.89%, 256.01 °C 时已失重 92.88%, 437.09 °C 时基本完全失重; 真空安定性实验结果为 5 g TAA 样品 100 °C 持续 48 h 后放气量为 4.2 mL。采用 Gaussian 98 程序中的 MP3 方法及 Kamlet 公式<sup>[7-8]</sup> 对其性能进行预估: 密度 1.545 g · cm<sup>-3</sup>, 生成焓 149.17 kJ · mol<sup>-1</sup>, 爆速 6654 m · s<sup>-1</sup>, 爆压 17.83 GPa, 爆热 4634 kJ · kg<sup>-1</sup>。

图 1 TAA 的 DSC 曲线 (10 °C · min<sup>-1</sup>)Fig. 1 DSC curve for TAA at a heating rate of 10 °C · min<sup>-1</sup>

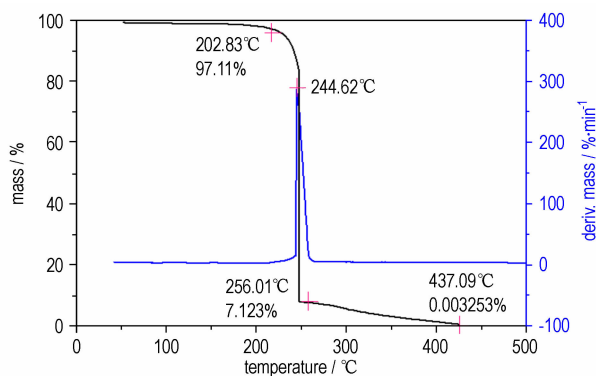


图2 TAA的TG曲线( $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$ )

Fig.2 TG curve for TAA at a heating rate of  $10\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$

## 4 结论

(1) 以丙三醇为原料,经酯化、叠氮化两步反应合成出三叠氮三乙酸甘油酯(TAA),利用红外光谱、核磁共振、元素分析等手段对中间体与目标化合物的结构进行表征,验证了其分子结构的正确性。

(2) 酯化反应的最佳条件为:催化剂加入量为2%~5%,丙三醇和氯乙酸的投料摩尔比为1:3.45,110~115 $^{\circ}\text{C}$ 时反应24h;叠氮化反应的最佳条件为: $\text{NaN}_3$ 摩尔加入量为理论值的1.10倍,丙酮-水混合溶剂中水占总体积的5%~25%,60 $^{\circ}\text{C}$ 下反应10h。

(3) TAA的热分解温度为247.4 $^{\circ}\text{C}$ ,其热稳定性良

好,具有低的玻璃化温度( $T_g < -70\text{ }^{\circ}\text{C}$ ),是一种很有前途的含能增塑剂。

### 参考文献:

- [1] 张杏芬. 国外火炸药原材料性能手册[M]. 北京: 兵器工业出版社,1991.  
ZHANG Xing-fen. Foreign Explosive Materials Performance Manual[M]. Beijing: Ordnance Industry Press,1991.
- [2] 樊能廷. 有机合成事典[M]. 北京: 北京理工大学出版社,1995.  
ZHANG Neng-ting. Encyclopedia of Organic Synthesis[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Press,1995.
- [3] 樊能廷. 有机合成单元过程试验[M]. 北京: 北京理工大学教材,1988.  
ZHANG Neng-ting. Organic synthesis unit test process[M]. Beijing: Beijing Institute of Technology Materials Division,1988.
- [4] Zalkow L H, Oehlschlager A C. The reaction of benzenesulfonyl azide with bicyclo[2,2,1]-2-heptene[J]. *J Org Chem*,1963, 28(12): 3303.
- [5] Detlef D, Dieter L, Angelika M. Synthesis and characterization of azido plasticizer[J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 1999,24: 159-162.
- [6] 汪伟, 李普瑞, 兰英, 等. 新型叠氮增塑剂 EGBAA 的合成研究[J]. 含能材料,2004(增刊): 208-211.  
WANG Wei, LI Pu-rui, LAN Ying, et al. Synthesis of the azido plasticizer EGBAA[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2004(Suppl.): 208-211.
- [7] Frisch M J, Trucks G W, Schlegel H B, et al. GAUSSIAN 98 (Revision A.11)[CP]. Gaussian, Inc, Pittsburgh, PA, 2001.
- [8] 吴雄, 龙新平, 何碧, 等. VLW 爆轰产物状态方程[J]. 中国科学 B 辑,2008,38(12):1129-1132.  
WU Xiong, LONG Xin-ping, HE Bi, et al. The VLW equation of state for detonation products[J]. *Science in China*, 2008, 38(12): 1129-1131.

## Synthesis and Characterization of Triazidotriacetin

LIU Ya-jing, MO Hong-chang, DING Feng, ZHANG Li-jie, GAO Fu-lei, JI Yue-ping

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

**Abstract:** Triazidotriacetin (TAA) was synthesized via esterification and azidation using propanetriol as raw material. The overall yield was 84.1%. The structures of intermediates and target compound were characterized by IR, NMR and elemental analysis. The factors affecting esterification and azidation reactions were discussed. Results show that the optimum conditions of azidation reaction are determined as: the dosage of  $\text{NaN}_3$  is 1.10 times of theoretical value, i. e.  $n_{\text{exp}} : n_{\text{theo}} = 1.10$  (molar ratio), the dosage of water is 5% ~ 25% of the total volume of acetone-water mixed solvent, and the reaction time is 10 h. The yield of TAA is 95.0% and its purity more than 96.8%.

**Key words:** organic chemistry; organic synthesis; triazidotriacetin(TAA); characterization

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.11943/j.issn.1006-9941.2014.06.003