

二叠氮季戊二醇二硝酸酯的研究

王平 李顺秀 黄悦 李常青

(中国工程物理研究院化工材料研究所)

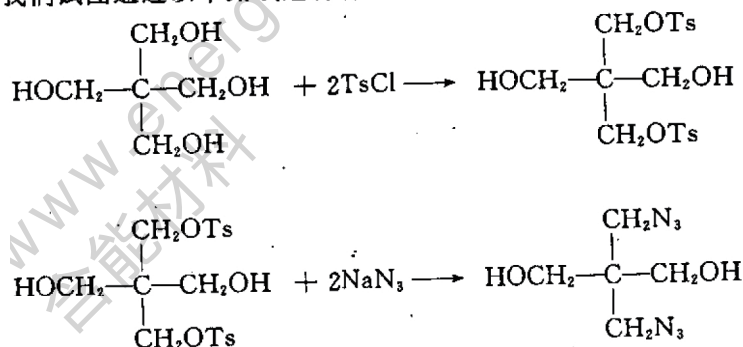
摘要 二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN)分子中有两种含能基—ONO₂和—N₃,可望作为一种良好的炸药或火箭推进剂的组分。美国的Frankel等已合成出该化合物,并报道它在常温下(22.5℃)是油状液体,但我们用相同方法合成出的产物却是熔点为39.6~39.7℃的晶体物质。本文介绍了我们的实验结果及其有关物理化学性质方面的数据。

关键词 二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN) 二叠氮季戊二醇一硝酸酯(PDAMN) 四叠氮季戊烷(TAPE) 含能增塑剂

1 前言

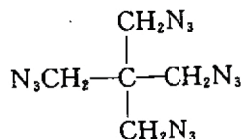
根据对四叠氮季戊烷(TAPE)^[1]和太安(PETN)的性质以及许多有关文献的分析,我们曾经设想,如果把PETN分子中的两个—ONO₂用—N₃取代,有可能得到一个化学性质比较安定的低熔点化合物或液体化合物,以用作塑料粘结炸药的含能增塑剂。

1990年,我们试图通过以下路线进行合成^[2]:

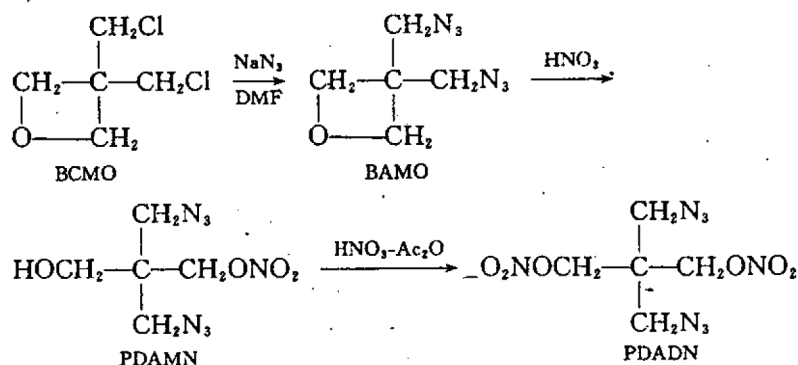


将上述反应的产物硝化以制取PDADN。式中的TsCl代表甲苯磺酰氯或苯磺酰氯。

有趣的是,无论我们如何降低TsCl或NaN₃的用量以期部分保留季戊四醇母体上的—OH,都没有成功,除了降低反应产率外,所得到的都是熔点45℃的TAPE:



后来我们从美国专利得知, Frankel等已经通过另外的途径合成出了PDADN^[3]:



Frankel 的实验结果认为: PDADN 在常温下是几乎无色的油状物, 折光率为 $n_{22.5}^{D1.5161}$, 红外光谱符合预期的结构, 其强吸收峰为 2083 cm^{-1} ($-\text{N}_3$) 和 1626 cm^{-1} ($-\text{ONO}_2$)。

我们仿照 Frankel 的方法合成的结果却表明, PDAMN 与他的报道相符, 是浅黄色油状物, 但是 PDADN 却是近乎无色的晶体, 熔点 $37\sim 39^\circ\text{C}$, 即使我们把硝化条件作了些改变, 结果仍然相同。

2 合成

2.1 二(叠氮亚甲基)氧丁环(BAMO)

将二(氯亚甲基)氧丁环(BCMO) 61.5g (0.4mol) 溶于 200ml 二甲基甲酰胺(DMF), 在常温搅拌下逐步加入 56.3g NaN_3 (0.86mol), 有中度放热, 温度升至 80°C 无明显放热后, 再加热到 $90\sim 100^\circ\text{C}$ 反应 2h。过滤, 滤液用水洗去 DMF、残留 NaN_3 及 NaCl , 用二氯甲烷(MC) 萃取得到产物(BAMO)。经水洗, 分离干燥, 蒸出 MC。产物为淡黄色液体, 红外光谱分析(图 1)符合文献报道的 BAMO 结构。

2.2 二叠氮亚甲基季戊二醇一硝酸酯(PDAMN)

将 51g BAMO 溶于 61ml MC 中, 在常温搅拌下缓慢滴加浓度为 70% 的硝酸 43ml, 有较明显的放热, 控制反应温度在 $22\sim 30^\circ\text{C}$, 加完硝酸后继续搅拌 69h, 然后分别用水、 NaHCO_3 稀溶液洗涤、分离, 将下层淡黄色液体洗至中性, 真空蒸馏出 MC, 所得产物(PDAMN)为微粘稠的油状液体, 红外光谱分析(图 2)符合文献报导的结果: 强吸收峰位于 3333 cm^{-1} ($-\text{OH}$)、 2083 cm^{-1} ($-\text{N}_3$) 和 1626 cm^{-1} ($-\text{ONO}_2$)。

2.3 二叠氮季戊二醇二硝酸酯(PDADN)

将醋酐 32g 与 168ml MC 混合, 温度控制在 $0\sim 5^\circ\text{C}$, 在搅拌下缓缓加入 13.1g 发烟硝酸(98%), 保持在此温度范围内再滴加 42g BAMO 和 48ml MC 的混合液, 加完料后继续反应 5min, 升温至 $20\sim 30^\circ\text{C}$, 搅拌 10min。

反应物用水稀释, 将有机相分离出后, 用 NaHCO_3 稀溶液和水洗涤至呈中性, 再用无水 MgSO_4 干燥, 用中性 Al_2O_3 色谱柱纯化, 真空浓缩, 冷至常温后即变成白色蜡状固体。

为了观察 PDAMN 被硝酸酯化时反应温度对题称产物可能产生的影响, 在硝化投料完成后, 我们取消了 $20\sim 30^\circ\text{C}$ 反应 10min 这一步, 但各种分析测试的结果表明, 所得的产物仍为固体。

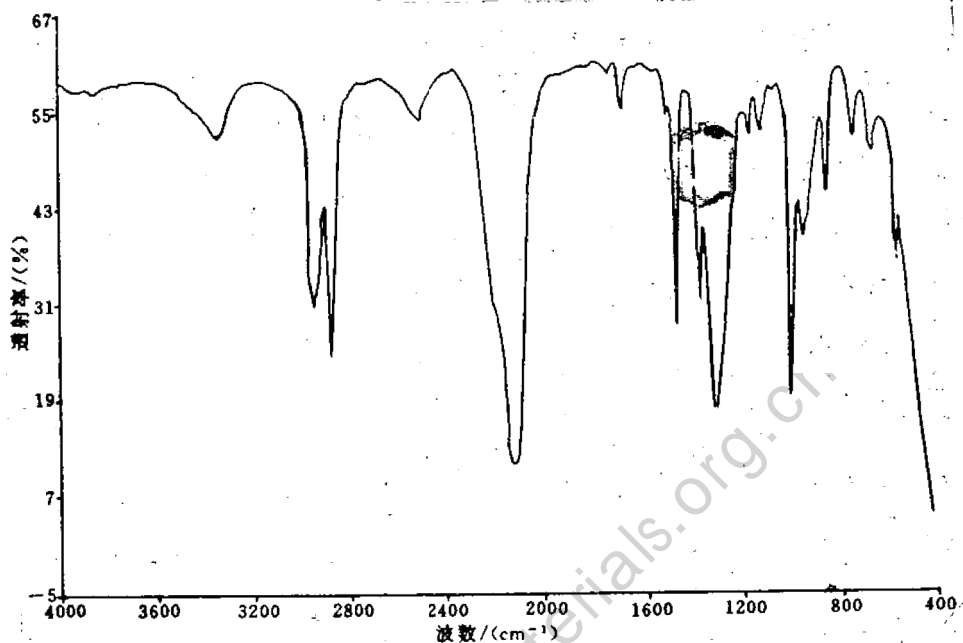


图 1 BAMO 的红外光谱

Fig. 1 Infrared spectrum of BAMO

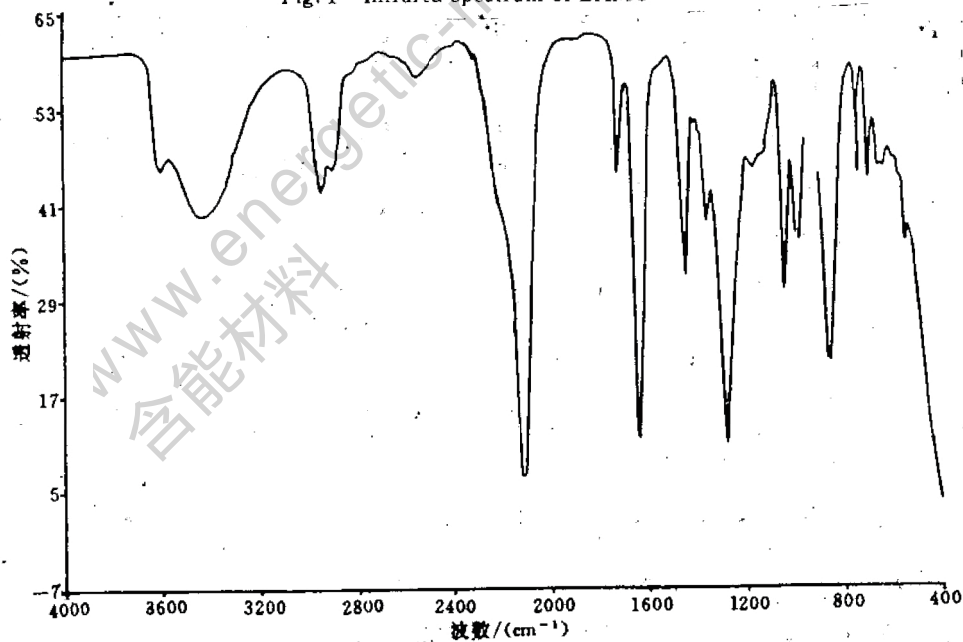


图 2 PDAMN 的红外光谱

Fig. 2 Infrared spectrum of PDAMN

3 PDADN 的性质

3.1 物理性质

PDADN 在常温下是晶体,熔点 39.6~39.7℃、折光率 n_D^{20} 1.5082(实测),熔融后,

在冷却过程中有明显过冷现象,20℃时完全凝固。

图3是PDADN晶体放大90倍的显微照相,3(a)是其溶液中溶剂MC完全挥发后所形成的完整结晶图象,3(b)是从结晶皿中取出的样品的图象。

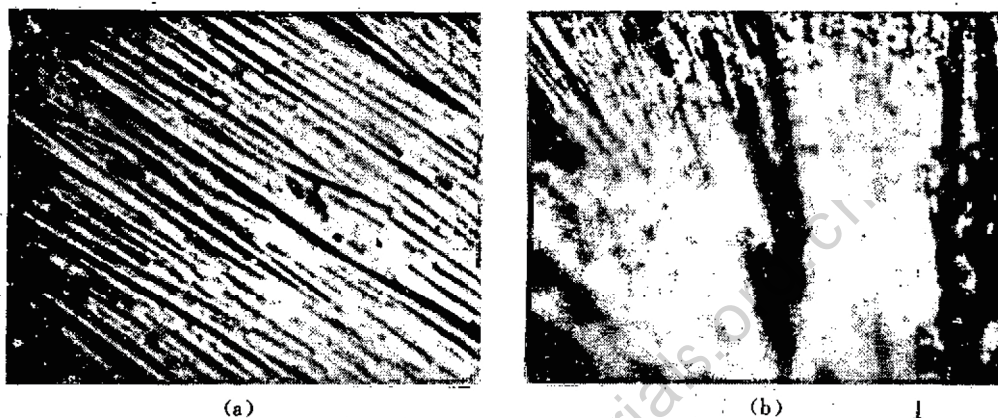


图3 PDADN的90倍显微照相

Fig. 3 Microphotograph (90 times) of PDADN

3.2 元素分析结果

表1中的反应条件稍有差别,所得的五个PDADN样品的元素分析数据,表明它们的元素组成与理论值基本符合。

表1 PDADN的元素分析数据

Table 1 Elemental analysis data of PDADN

编号	C/(%)	H/(%)	N/(%)
1	22.52	2.98	40.74
2	22.57	2.98	40.80
3	22.63	2.93	39.95
4	22.87	2.98	40.33
5	22.54	2.99	40.14
平均	22.63	2.97	40.39
理论值	21.74	2.90	40.58
偏差/(%)	+4.1	+2.4	-0.47

3.3 红外光谱

图4的(a)和(b)分别是在0~5℃反应15min和0~5℃反应5min,接着在30℃反应10min后所得产物的红外吸收光谱。比较两图,看不出它们之间有明显的差别,其强峰位置与Frankel报道的一致;但与图2的PDAMN红外吸收光谱相比,其它的强吸收峰都未改变,唯独-OH的强吸收峰消失了,这说明PDAMN已转化为二硝酸酯。

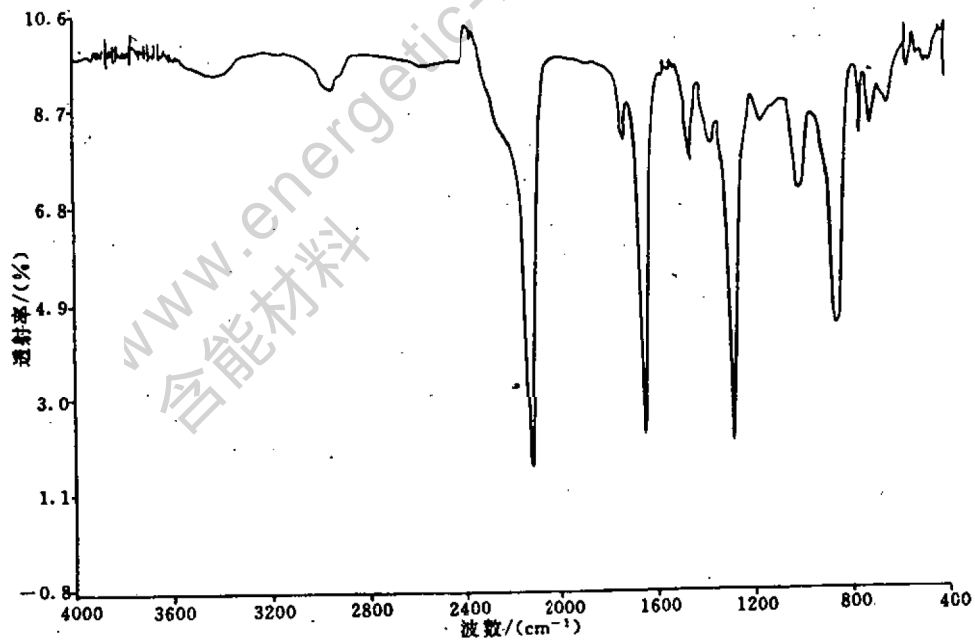
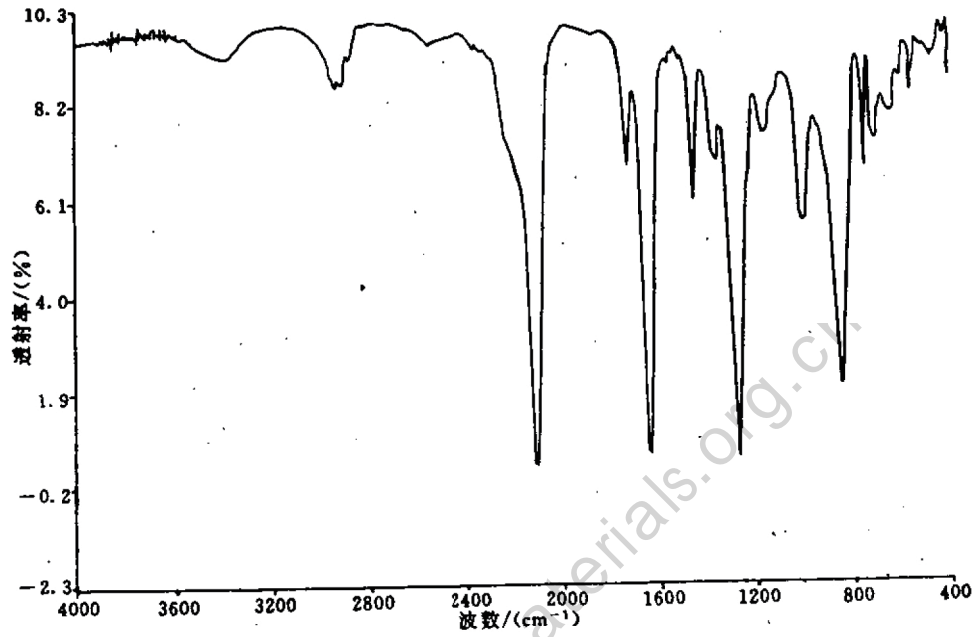


图4 PDADN 的红外光谱

Fig. 4 Infrared spectrum of PDADN

3.4 热性质

表2、图5和图6是BAMO、PDAMN和PDADN的DSC分析结果。可以看出，

BAMO 分子中除 $-N_3$ 以外,其它化学键都比它更稳定,所以在 DSC 曲线中只出现 $-N_3$ 分解的特征放热峰。而 PDAMN 和 PDADN 分子中的 $-ONO_2$ 比 $-N_3$ 的稳定性低,所以峰值在 200°C 左右,正好是硝酸酯基的特征分解放热区。

表 2 BAMO、PDAMN 和 PDADN 的 DSC 分析结果

Table 2 DSC results of BAMO, PDAMN and PDADN

编号	样品	外推初始分解温度/ $(^\circ\text{C})$	放热峰/ $(^\circ\text{C})$	分解热/ (J/g)
1	BAMO	214.6	271.2	—
2	PDAMN-1	182.3	199.5	-2572
3	-2	181.1	199.7	-2667
4	PDADN-2	190.9	204.3	-2587
5	-5	192.3	204.6	-2570
6	-6a	188.1	204.1	-2199
7	-6b	187.4	203.2	-2207
8	-7	187.7	203.5	-2025

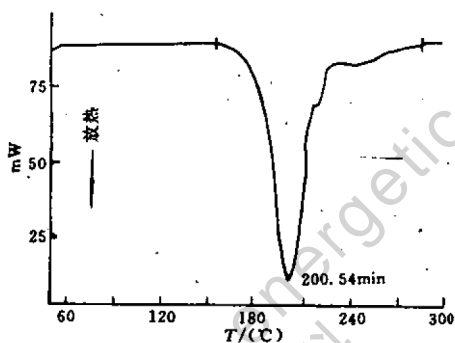


图 5 PDAMN 的 DSC 曲线

Fig. 5 DSC Curve of PDAMN

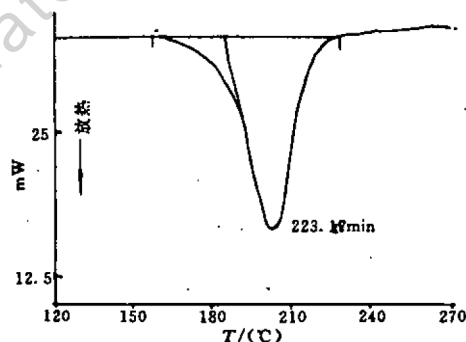


图 6 PDADN 的 DSC 曲线

Fig. 6 DSC curve of PDADN

3.5 PDADN 的机械感度

PDADN 在 10kg 落锤、25cm 落高条件下的撞击感度为 100%,爆炸特性落高 10cm, 90°C 摆角条件下的摩擦感度 80%,比预想的感度高得多。

4 结论

分析鉴定的结果证明,PDADN 是低熔点结晶化合物,红外光谱及元素分析数据与题称产物的化学结构基本符合,但与 Frankel 的“在常温下是油状液体”的报道相悖。这两种结论的正误尚有待用更精确的结构分析作定论。

致谢:浦钧鹞、王照明、张正兰、张孝仪、胡庆贤、王友莲、吕子剑、王晓川、陈捷、裴丽君等同志对本研究工作的分析测试给予了热情帮助,谨致谢意。

参 考 文 献

- 1 Anderson W S, et al. Some New Aliphatic Polyazides Derived from Pentaerythritol. AD-A103 844, 1981.
- 2 黄悦, 李常青等. 四叠氮季戊烷的合成研究. 中国兵工学会火炸药学会第三届年会论文集, 1991.
- 3 Frankel M B, et al. Azido Derivatives of Pentaerythriol. USP 4 683 086, 1987.

INVESTIGATION OF PENTAERYTHRITOL DIAZIDO DINITRATE

Wang Ping Li Shunxiu Huang Yue Li Changqing
(Institute of Chemical Materials, CAEP)

ABSTRACT Pentaerythritol diazido dinitrate (PDADN) was synthesized and characterized. The results show that PDADN is a crystalline compound at ambient temperature and melts at 39.6~39.7°C, which is disagreed with the report of Frankel who concluded that PDADN is a colorless oil with $n_{D}^{22.5}$ 1.5165.

KEY WORDS pentaerythritol diazido dinitrate (PDADN), pentaerythritol diazido mononitrate (PDAMN), tetrazido pentaerythritol (TAPE), energetic plasticizer.