

几种有机叠氮化合物的合成及性能研究

周智明 陈博仁

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要 叙述了1-叠氮-2-(2',4',6'-三硝基苯基)乙烷(I), 2,4-二(N-硝基)乙胺基-6-叠氮基-1,3,5-三嗪(II), 3-硝基-1,5-二叠氮-3-杂氮戊烷(IV)和四叠氮亚甲基甲烷(V)的合成及结构鉴定, 其中I和II未见文献报道; 改进了IV的合成方法, 并对这四个化合物的部分性能作了报道。

关键词 叠氮化物 取代 硝化 合成

1 引言

含叠氮基的硝胺化合物已大量合成, 并在其性能及应用方面作了很多工作^[1], Reed和Dolah首先开展了对这类化合物的研究。Roshier, Morton和Eimslic合成了一系列叠氮硝胺化合物, 将其用作推进剂组分, 可显著增加燃烧速度而不影响压力指数, 并提高比冲; 之后又发现了其能量与HMX相当, 而且爆轰感度较低, 因此试图应用于无烟低感度推进剂以代替HMX。叠氮基具有很高的正生成焓(ΔH_f 为355.6kJ/mol), 作为推进剂组分可使燃烧产物的平均分子量降低, 有利于提高比冲; 同时, 叠氮基的引入, 使体系的含氮量增加, 碳氢的相对含量减少, 满足了推进剂在燃烧过程中无烟少烟的要求, 因此叠氮化合物的研究工作越来越受到人们的重视。

本实验合成了四种不同类型含叠氮基化合物: 芳香烃侧链脂肪族叠氮化物、杂环芳烃叠氮化物、硝胺叠氮化物、脂肪族烷烃叠氮化物。其中化合物I、II未见文献报道, 简化了化合物IV的合成方法, 用X-射线衍射测定了化合物V的晶体结构, 并测定了它们的部分性能。

2 实验部分

2.1 仪器和试剂

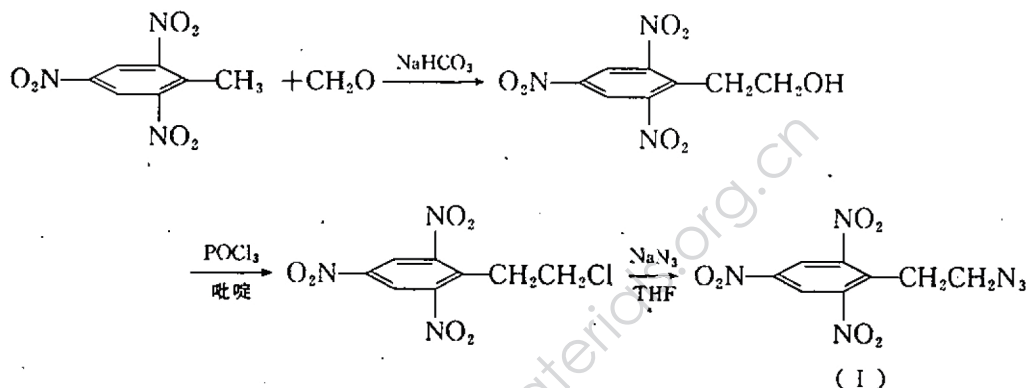
仪器: Perkin-Elmer 599B型红外光谱仪, Varian FT-82A核磁共振仪, MAT-312质谱仪。

试剂: 2,4,6-三硝基苯乙醇和1-氯-2-(2',4',6'-三硝基苯基)乙烷均按文献[2]方法制得, 2,4-二胺基-6-氯-1,3,5-三嗪和四氯亚甲基甲烷均参照文献[3]制得。

2.2. 实验

2.2.1 1-叠氮-2-(2',4',6'-三硝基苯基)乙烷(I)的制备

在搅拌下向 0.55g 1-氯-2-(2',4',6'-三硝基苯基)乙烷的 10ml 四氢呋喃(THF)溶液中分次加入 0.13g 叠氮化钠,回流 6h 左右,反应液变为棕色。冷却后倒入水中,得褐色油状物,二氯甲烷稀释,无水硫酸镁干燥 5h 后,过滤,活性炭脱色,真空抽除溶剂,得淡黄色油状物,静置后油状物凝固,产量 0.3g,产率 53%。



· 分析数据:

分子式 $C_8H_6N_6O_6$, 分子量 282

IR(KBr)(cm^{-1}): 3180(Ar-H); 1608(Ar 骨架); 2750, 410($-CH_2$); 2102($-N_3$); 1545, 1350(Ar- NO_2)

元素分析(%): 理论值 C 34.04 H 2.13 N 29.29

 实测值 C 34.26 H 2.06 N 29.66

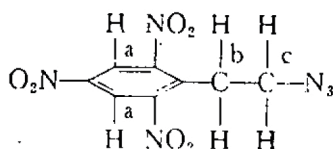
 C 34.22 H 2.10 N 29.59

MS: 分子离子峰 282m/e (100%)

1H NMR ($DCCl_3$)(δ/ppm): 单峰 8.88, 2H, a

 组峰 3.88, 3.76, 3.06, 2H, b

 3.48, 3.42, 3.35, 2H, c



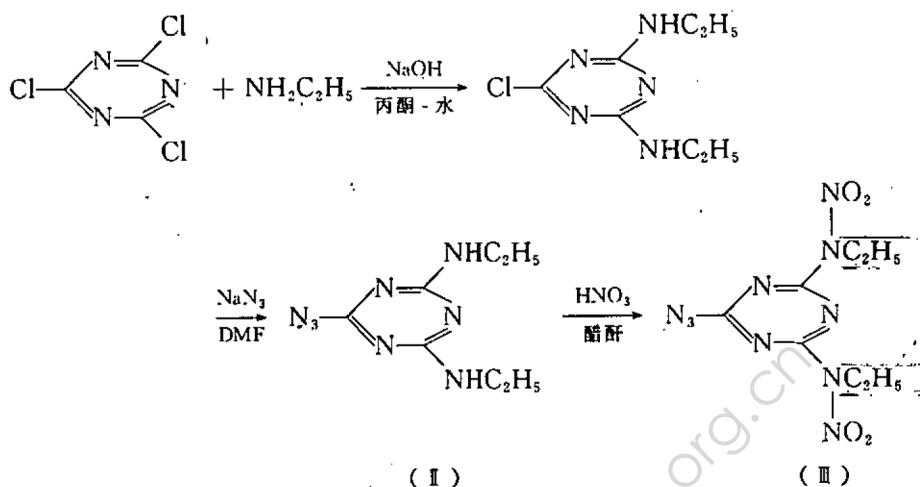
2.2.2 2,4-二氨基-6-叠氮-1,3,5-三嗪(II)制备

将 2.1g 2,4-二乙氨基-6-氯-1,3,5-三嗪加入 10ml 二甲基甲酰胺(DMF)中。在搅拌下加入 1g 叠氮化钠,90℃下加热 4~6h,冷却后倒入蒸馏水中,析出白色沉淀,过滤,水洗 2~3 次。干燥后得产品 1.5g,产率 74%。用甲苯精制。

2.2.3 2,4-二(N-硝基)乙氨基-6-叠氮基-1,3,5-三嗪(III)制备

将 0.54g 化合物 II 加入 10ml 硝酸和 20ml 醋酸酐组成的混合溶液中,边加料边搅拌,保持温度不超过 15℃。然后加入 1.0g 乙酰氯,升温至 40℃,在此温度下保温 1h,然后继续搅拌 2h。冷却后加入碎冰、乙醚提取,用硫酸镁干燥,过滤。自然蒸发浓缩得油状物,

静置后得固体产品 0.3g。



分析数据：

分子式 $C_7H_{10}N_{10}O_4$ ，分子量 298

IR(KBr)(cm^{-1}): 2950(-CH₃); 2850(-CH₂); 2160(-N₃); 1540($\begin{matrix} \diagup \\ C=N \\ \diagdown \end{matrix}$)

元素分析(%)：理论值 C 28.19 H 3.36 N 46.98

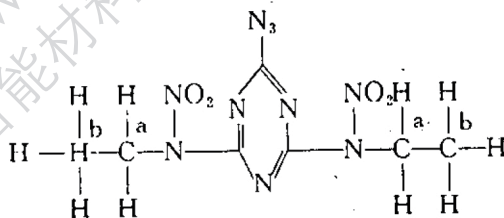
 实测值 C 28.51 H 3.40 N 46.57

 C 28.43 H 3.38 N 46.67

MS: 分子离子峰 298m/e (100%)

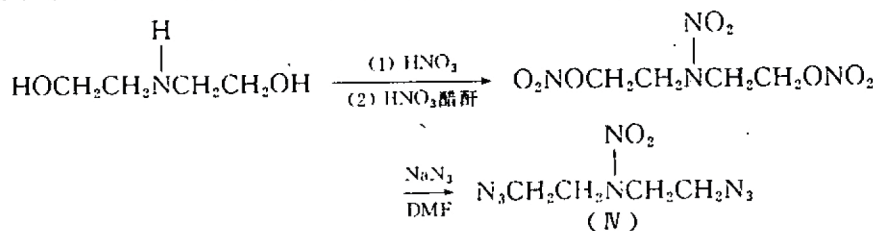
¹HNMR (D_3CCOCD_3)(δ/ppm): 组峰 4.54, 4.48, 4.40, 4.33, 4H, a

 组峰 1.44, 1.40, 1.36, 1.29, 6H, b



2.2.4 3-硝基-1,5-二叠氮-3-杂氮戊烷(IV)制备

吉那(DINA)7.2g, 叠氮化钠 7.8g, DMF 25ml 组成的混合物, 在 80℃ 以上回流至清亮。冷却后倒入蒸馏水中, 倾去上层水, 得下层油状物, 加入二氯乙烷, 用无水硫酸镁干燥 5h, 滤去干燥剂, 用活性炭脱色, 得淡黄色油状物, 产量 4.09g, 产率 67%。



分析数据:

分子式 $C_4H_8N_6O_2$, 分子量 200

IR (cm^{-1}): 2860, 1420, 1450 ($-CH_2$); 2200 ($-N_3$); 1517, 1270 ($N-NO_2$)

元素分析(%): 理论值 C 24.00 H 4.00 N 56.00

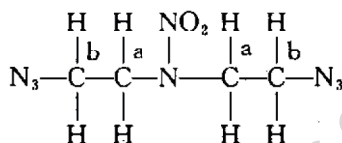
实测值 C 24.19 H 4.03 N 56.35

C 24.03 H 4.00 N 56.32

MS: 分子离子峰 200m/e (20%)

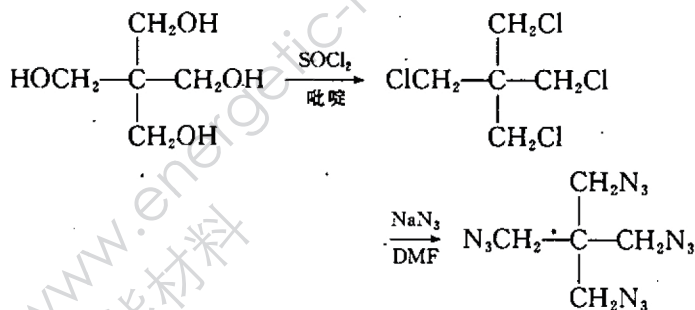
1H NMR ($DCCl_3$) (δ/ppm): 组峰 4.13, 4.07, 4.02, 4H, a

组峰 3.80, 3.75, 3.69, 4H, b



2.2.5 四叠氮亚甲基甲烷(V)的制备

在单颈圆底烧瓶中加入 30ml DMF, 13g 叠氮化钠, 10.3g 四氯亚甲基甲烷, 加热回流至溶液清亮为止, 冷却后倒入水中得微黄色固体。用二氯甲烷重结晶得无色固体, 产率 92%。



(V)

分析数据:

分子式 $C_5H_8N_{12}$, 分子量 236

IR (KBr) (cm^{-1}): 2935, 1452 ($-CH_2$); 2190 ($-N_3$)

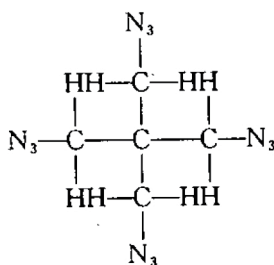
元素分析(%): 理论值 C 25.42 H 3.38 N 71.19

实测值 C 26.16 H 3.39 N 70.77

C 26.20 H 3.39 N 70.64

MS: 分子离子峰 236m/e (20%)

1H NMR ($DCCl_3$) (δ/ppm): 3.10, 8H



晶体结构: 单晶属四方体心格子, 空间群 I_{41} , $Z=4$ 。其晶胞参数为: $a=10.404(2)\text{Å}$, $b=10.403(2)\text{Å}$, $c=9.872(2)\text{Å}$, $\alpha=90^\circ$, $\beta=90^\circ$, $\gamma=90^\circ$, $V=1068.5(6)\text{Å}^3$ 。

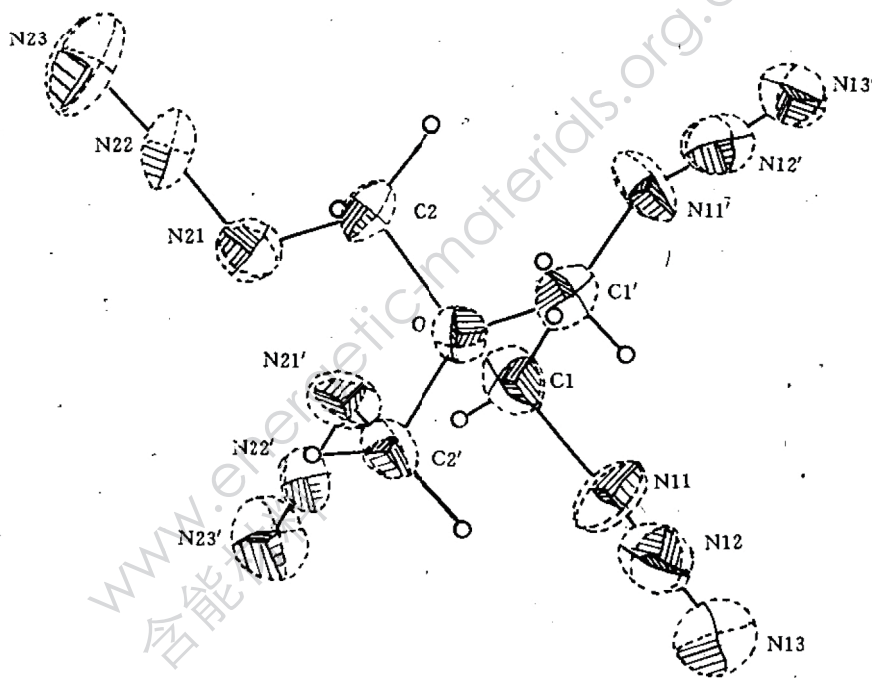


图1 化合物V分子热椭球图

Fig. 1 Thermal ellipse graph of compound V

3 结果与讨论

一般来说, 引入叠氮基是用含 N_3^- 的亲核试剂中 N_3^- 取代卤素、磺酸酯基、硝酸酯基、硝酸酯基等可离去基团, 本实验选择了卤素和硝酸酯基作离去基团合成目标化合物。

化合物 I 的合成从 TNT 出发, 羟甲基化后再卤化, 最后叠氮化。曾考虑将羟甲基化所得的 1,3,5-三硝基苯乙醇硝化成硝酸酯再叠氮化, 未获成功。

化合物 III 的合成有两条路线: 2,4-二乙胺基-6-氯-1,3,5-三嗪叠氮化后再硝化或先硝化后再叠氮化。如果先硝化, 在下一步叠氮化时两个硝胺基都有可能与氯离子一起被叠氮基团取代, 不但得不到目标分子, 而且很可能产生感度很高的三叠氮三嗪, 给实验带来危

险。因此,在实验中选择了第一条合成路线。

对化合物 *N* 的合成,文献[6]曾作了报道,其反应条件苛刻,需在氮气保护下操作,而且反应液后处理工作繁琐,需用层析柱分离。本实验采用一般的反应操作条件,用活性炭后处理,得到的产物经液相色谱分析测定,纯度达 99% 以上。由于偶极非质子溶剂有利于提高阴离子亲核试剂的反应活性,所以选择了 DMF 和 THF 作叠氮化反应溶剂。

就叠氮化速度而言,实验结果是 $V < N < II < I$ 。造成 *V* 叠氮化反应最慢的可能原因是空间位阻效应。硝酸酯基是一个比卤离子难离去的基团,叠氮化反应较慢。2,4-二乙基-6-氯-1,3,5-三嗪分子中 Cl 原子与芳香氮杂环相连,可能有共轭效应存在,加强了 C—Cl 键的电子云密度,反应活性下降,表现出比 *I* 慢的叠氮化反应速度。

表 1 给出了化合物 *I*、*II*、*III*、*IV*、*V* 的部分性能数据,密度用悬浮法测得,撞击感度为落锤 10kg, 25cm 落高时的爆炸百分数。化合物的 *IV* 的生成焓为实测值^[4],其余为计算值^[5]。

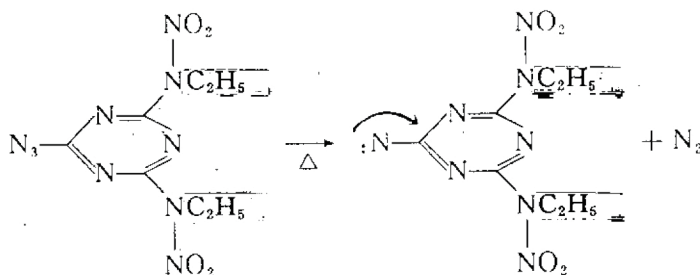
表 1 化合物 *I*、*II*、*III*、*IV*、*V* 的部分性能数据

Table 1 Some properties of compound *I*, *II*, *III*, *IV* and *V*

化合物	熔点 (C)	密度 (g/cm ³)	生成焓 (kJ/mol)	DSC 分解峰值 (C)	撞击感度 (%)
<i>I</i>	60~61	1.635	447.2	215	30
<i>II</i>	112~114	1.665	686.3		0
<i>III</i>	40~41	1.362	628.8	207	20
<i>IV</i>	fp3.5~4.2	1.375	540.2	235	80
<i>V</i>	48~50	1.444	1260.9	250	100

化合物 *I*、*II*、*III* 为低熔点固体,*IV* 为液体,这是由于分子内部均存在柔性 C—C 键所致。化合物 *II* 存在分子内氢键,表现出较高的熔点和密度,经硝化氢键消失,*III* 的熔点和密度与 *II* 相比有所下降。

Anderson 等^[7]于 1981 年报道化合物 *V* 熔点为 45 C,密度为 1.45g/cm³,分解峰值 250 C;黄悦、李常青等^[8]于 1990 年合成出此化合物,测得的分解峰、熔点及密度均与之相符。本实验所合成的四个叠氮化合物的 DSC 分解峰值均在 200 C 以上。从分子结构看,*I*、*IV*、*V* 分子中叠氮基与吸电子基团之间均被两个以上 C 原子隔开,大大减弱了叠氮基与分子内部吸电子基团间的相互作用,从而表现出较高的热安定性。化合物 *V* 分子中的叠氮基分别被三个碳原子隔开,与前四个化合物相比,分子内部基团间的相互作用最小,因而热安定性最高。一般地说,叠氮化物的热分解首先是生成氮烯(Nitrene)放出氮气。化合物 *III* 分解后生成的氮烯与芳香环之间的共轭作用使自由基本身稳定,因此,分解过程较容易进行,其热安定性比一般脂肪族叠氮化物的要差一些。



本实验参照某炸药配方,选用化合物Ⅳ作增塑剂,实验结果表明其相容性及增塑效果均佳,且新配方的爆速明显提高^[6]。

4 结论

4.1 通过卤化物的叠氮化反应得到了未见文献报道的两个化合物Ⅰ和Ⅲ,对化合物Ⅳ的合成方法作了改进。

4.2 化合物Ⅰ、Ⅲ、Ⅳ和Ⅴ具有较好的热稳定性,除Ⅴ以外,都有适中的撞击感度,且熔点低,生成焓高,适合在炸药和推进剂中作增塑剂使用。

参 考 文 献

- 1 AIAA-84-1434.
- 2 Bonek Z, Urbanski T. Bull. Abacl. Sec. Ser. Sci. Chim., 1961(9):469
- 3 Mooradian A, et al. J. Am. Chem. Soc., 1945(67):942
- 4 U. S. P. 4450110, 1984.
- 5 周发岐主编. 炸药合成化学. 北京:国防工业出版社, 1984.
- 6 陈博仁, 周智明. 兵工学报(火炸药专集), 1987(1)
- 7 Anderson W S, et al. Some New Aliphatic Polyazides Derived from Pentaerythritol. AD-A 103844, 1981.
- 8 黄悦, 李常青等. 四叠氮季戊四醇合成研究. 中国兵工学会火炸药第三届年会, 无锡, 1992.

SYNTHESIS AND PROPERTIES OF SOME ORGANIC AZIDO COMPOUNDS

Zhou Zhiming Chen Boren

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT Synthesis of 1-azido-2-(2', 4', 6'-trinitro phenyl) ethane, 2, 4,-bis (N-nitro)ethylamino-6-azido-1, 3, 5-triazine and tetraazido methylene methane, and the improved preparation of 3-nitro-1, 5-diazido-3-azapentane are described. Some properties of the four compounds are discussed as well.

KEYWORDS azide, nitration, substitution, synthesis.



作者简介 周智明(Zhou Zhiming), 35岁, 副教授, 我国与意大利联合培养的含能材料专业博士研究生, 在意大利学习两年期间, 于国际权威刊物上发表过有关有机合成及有机反应机理的论文多篇。1994年回国后已获部级成果奖一项, 完成了专著《炸药合成化学》, 并被选定为北京理工大学青年学术带头人, 任课题组副组长。