

文章编号: 1006-9941(2000)02-0049-03

## 叠氮亚磷酸酯及叠氮磷酰胺的合成

叶玲<sup>1</sup>, 欧育湘<sup>2</sup>, 周智明<sup>2</sup>, 陈博仁<sup>2</sup>, 郑福平<sup>3</sup>

(1. 首都医科大学化学教研室, 北京 100054;

2. 北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081;

3. 北京轻工业学院化工系, 北京 100037)

摘要: 首次合成了叠氮亚磷酸酯及叠氮磷酰胺类化合物, 并用 IR、<sup>1</sup>HNMR、FAB-MS 及元素分析对化合物结构进行了鉴定。

关键词: 叠氮亚磷酸酯; 叠氮磷酰胺; 合成

中图分类号: O623.626

文献标识码: A

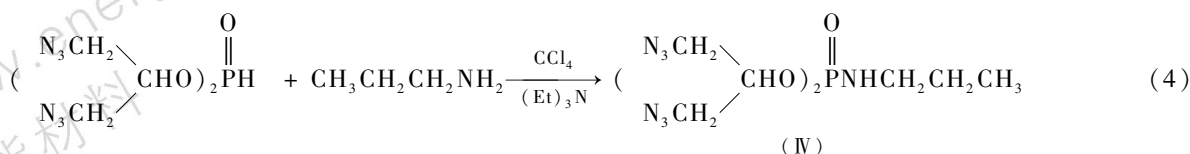
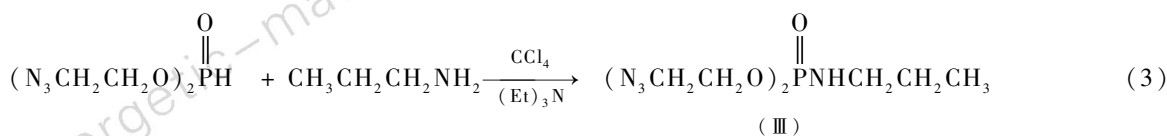
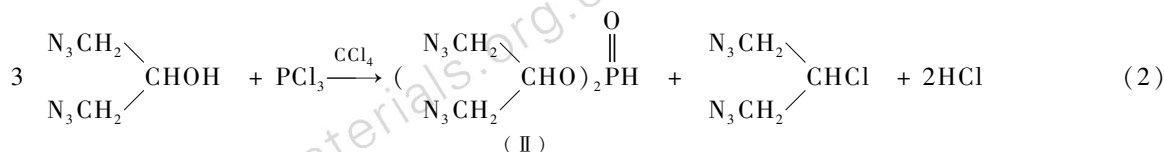
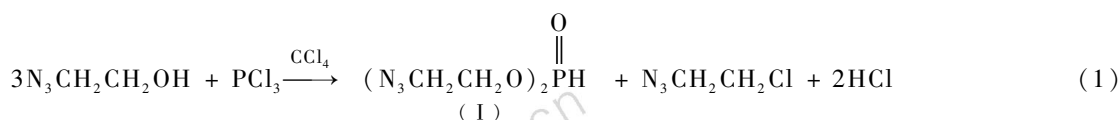
### 1 引言

含有 P=O 和 N—H 两种基团的叠氮磷酰胺类化合物的标准生成焓较高, 在室温下非常稳定, 具有键合、增塑性能<sup>[1]</sup>, 可作为含能材料的多功能添加剂和高聚物的反应型阻燃剂和增塑剂。

合成含叠氮基的磷酰胺类化合物分两步, 第一步分别用含叠氮基的伯、仲醇与三氯化磷合成含叠氮基

的亚磷酸酯, 第二步, 再以亚磷酸酯为原料与丙胺合成目标产物。

本实验以三氯化磷分别与叠氮乙醇及 1,3-二叠氮异丙醇在无缚酸剂存在下进行反应, 制备出 *O,O*-二(β-叠氮乙基)亚磷酸酯(I)、*O,O*-二(β,β'-二叠氮异丙基)亚磷酸酯(II)、再与丙胺反应制备得到两种磷酰胺类化合物。反应式见(1)~(4)。



收稿日期: 1999-10-18; 修回日期: 2000-02-24

基金项目: 高等学校博士学科点专项科研基金资助项目

作者简介: 叶玲(1963-), 女, 博士, 讲师, 发表论文 10 余篇。

## 2 实 验

### 2.1 试剂和仪器

试剂: 叠氮乙醇及 1,3-二叠氮异丙醇分别按文献 [2] 和 [3] 所叙方法合成, 其它试剂均为市售分析纯试剂。

仪器: WC-1 熔点测定仪, Shimadzu IR-408 型红外光谱仪, Varian Em-360L 型核磁共振仪, Carlo Erba-1102 型元素分析仪, Kyky Zhp-5 双聚焦质谱仪。

### 2.2 *O,O*-二( $\beta$ -叠氮乙基)亚磷酸酯(I)的合成及结构测定

在装有温度计的 50 ml 三口烧瓶中加入 10 ml 四氯化碳和 2.61 g (30 mmol)  $\beta$ -叠氮乙醇, 室温下滴加 1.37 g (10 mmol) 三氯化磷, 加料完毕, 继续搅拌 2 h。反应结束后, 依次用乙酸乙酯、碳酸氢钠的饱和水溶液及水洗涤反应液, 用无水硫酸镁干燥有机相, 减压蒸除低沸点物质。经柱层析分离得无色液态产品 1.90 g, 收率 86.4% (以叠氮乙醇计)。

元素分析(%):  $C_4H_9N_6O_3P$ , 实测值: C 22.05, H 4.12, N 37.79; 计算值: C 21.82, H 4.09, N 38.18。IR(液膜,  $cm^{-1}$ ): 3 370 (P-H), 2 925 ( $CH_2$ ), 2 100 ( $N_3$ ), 1 250 (P=O), 1 060 (C-O), 980 (P-O (C))。 $^1H$ NMR ( $\delta_H/ppm$ ): 3.51 ~ 3.60 (t, 4H,  $J_{H-H} = 5$  Hz,  $2CH_2N_3$ ), 4.21 ~ 4.35 (m, 4H,  $2OCH_2$ ), 5.19, 8.79 (d, 1H,  $J_{H-P} = 719$  Hz, HP)。FAB-MS ( $m/z$ ): 221 ( $M^+ + 1$ )。

### 2.3 *O,O*-二( $\beta,\beta'$ -二叠氮异丙基)亚磷酸酯(II)的合成及结构测定

在 50 ml 三口烧瓶中加入 10 ml 四氯化碳, 4.26 g (30 mmol) 二叠氮异丙醇, 室温下滴加 1.37 g (10 mmol) 三氯化磷 (5 min), 继续反应 3 h, 反应结束, 依次加入乙酸乙酯、碳酸氢钠的饱和水溶液洗涤及水进行洗涤, 用无水硫酸镁干燥有机相, 减压蒸除低沸点物质, 经柱层析分离得 1.80 g 无色液态产品, 收率 54.5% (以二叠氮异丙醇计)。

元素分析(%):  $C_6H_{11}N_{12}O_3P$ , 实测值: C 21.87, H 3.66, N 50.78; 计算值: C 21.82, H 3.33, N 50.91。IR(液膜,  $cm^{-1}$ ): 3 350 (P-H), 2 925 ( $CH_2$ ), 2 100 ( $N_3$ ), 1 270 (P=O), 1 080 (C-O), 960 (P-O (C))。FAB-MS ( $m/z$ ): 278 ( $M^+ + 1$ )。

### 2.4 *O,O*-二( $\beta$ -叠氮乙基)-*N*-丙基磷酰胺(III)的合成及结构测定

在 25 ml 三口烧瓶中加入 0.27 g (4.6 mmol) 丙

胺、1.15 g (11.4 mmol) 三乙胺和 10 ml 二氯甲烷, 在冰盐浴条件下滴加含有 1.1 g (5.0 mmol) *O,O*-二( $\beta$ -叠氮乙基)亚磷酸酯的 5 ml 四氯化碳溶液, 再在室温下反应 12 h, 过滤沉淀物, 将滤液经柱层析分离得 0.71 g 无色液态产品, 收率 56.0% (以丙胺计)。

元素分析(%):  $C_7H_{16}N_7O_3P$ , 实测值: C 30.20, H 5.74, N 35.27; 计算值: C 30.32, H 5.78, N 35.38。IR(液膜,  $cm^{-1}$ ): 3 220 (N-H), 2 930 ( $CH_2$ ), 2 100 ( $N_3$ ), 1 260 (P=O), 1 050 (C-O), 960 (P-O (C))。

$^1H$ NMR ( $\delta_H/ppm$ ): 4.05 ~ 4.10 (q, 4H,  $J = 6.1$  Hz,  $2OCH_2$ ), 3.52 ~ 3.62 (t, 4H,  $J = 6.1$  Hz,  $2N_3CH_2$ ), 2.82 ~ 2.98 (m, 2H,  $NHCH_2$ ), 1.48 ~ 1.62 (q, 2H,  $J = 7.7$  Hz,  $CH_2(CH_3)$ ), 0.84 ~ 0.98 (t, 3H,  $J = 7.7$  Hz,  $CH_3$ )。FAB-MS ( $m/z$ ): 278 ( $M^+ + 1$ )。

### 2.5 *O,O*-二( $\beta,\beta'$ -二叠氮异丙基)磷酰胺(IV)的合成及结构测定

在 25 ml 三口烧瓶中加入 0.18 g (3 mmol) 丙胺、0.76 g (7.5 mmol) 三乙胺和 10 ml 二氯甲烷, 在冰盐浴条件下滴加含有 1.2 g (3.6 mmol) *O,O*-二( $\beta,\beta'$ -二叠氮异丙基)亚磷酸酯的 5 ml 四氯化碳溶液, 滴加过程有白色沉淀生成, 加毕, 将温度升至室温, 维持此温度 16 h, 过滤沉淀物, 将滤液经柱层析分离得 0.49 g 无色液态产品, 收率 41.5% (以丙胺计)。

元素分析(%):  $C_9H_{18}N_{13}O_3P$ , 实测值: C 28.20, H 4.60, N 46.30; 计算值: C 27.91, H 4.65, N 47.03。IR(液膜,  $cm^{-1}$ ): 3 200 (N-H), 2 930 ( $CH_2$ ), 2 100 ( $N_3$ ), 1 260 (P=O), 1 080 (C-O), 990 (P-O (C))。

$^1H$ NMR ( $\delta_H/ppm$ ): 4.44 ~ 4.58 (m, 2H, 2CH), 3.42 ~ 3.78 (m, 10H,  $4N_3CH_2$ ,  $NHCH_2$ ), 2.85 ~ 3.05 (s, 1H, NH), 1.50 ~ 2.25 (q, 2H,  $J_{H-H} = 8$  Hz,  $CH_2(CH_3)$ ), 0.85 ~ 1.00 (t, 3H,  $J_{H-H} = 8$  Hz,  $CH_3$ )。FAB-MS ( $m/z$ ): 388 ( $M^+ + 1$ )。

## 3 结果与讨论

(1) 三氯化磷与醇的反应常在冰盐浴条件下进行, 本实验发现三氯化磷与叠氮乙醇即使在室温下反应, 对产物 I 的产率影响不大。

(2) 三氯化磷与叠氮乙醇反应生成产物 I 的收率较高。试验中发现不分离产物 I, 在蒸除低沸点溶剂后直接与丙胺进行反应, 对产物 IV 的收率影响不大。

(3) 四种目标化合物在快原子质谱 FAB-MS 上的裂解有规律可循, 一般都能给出较强的质子化分子离子峰  $[MH^+]$ , 断裂容易发生在碳氧键上, 对于叠氮亚

磷酸酯, 其最小的裂解碎片为  $(HO)_2P^+H$ 。对于叠氮

磷酰胺, 最小的裂解碎片为  $(HO)_2PN=CH_2$ 。

#### 参考文献:

- [1] Hasegaawa K. Bonding agents for AP and Nitramine /HT-PB composite propellants[R]. AIAA-83-1199.
- [2] Forster M O. The triazo-group, triazoethyl alcohol and triazoacetaldehyde[J]. J. Chem. Soc., 1908, 93: 1865.
- [3] Forster M O. The triazo-group, azoimides of the propane series[J]. J. Chem. Soc., 1912, 101: 493.

## Synthesis of Phosphite Ester and Phosphoramidate Containing Azido Groups

YE Ling<sup>1</sup>, OU Yu-xiang<sup>2</sup>, ZHOU Zhi-ming<sup>2</sup>, CHEN Bo-ren<sup>2</sup>, ZHENG Fu-ping<sup>3</sup>

(1. Capital University of Medical Science, Beijing 100054, China;

2. School of Chemical Engineering and Materials Science, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China;

3. Chemical Engineering Department, Beijing Institute of Light Industry, Beijing 100037, China)

**Abstract:** Four compounds of phosphite ester and phosphoramidate containing azido groups were synthesized. The molecular structure of the products has been confirmed by IR, <sup>1</sup>HNMR, FAB-MS and elemental analysis.

**Key words:** phosphite ester azide; triazo-phosphoramidate; synthesis