

文章编号: 1006-9941(2000)03-0097-03

三(β -叠氮乙基)磷酸酯的合成

叶玲¹, 欧育湘², 陈博仁², 周智明²

(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)

摘要: 以 β -氯乙醇与叠氮化钠反应制得的 β -叠氮乙醇经三氯氧磷酯化, 合成了新化合物三(β -叠氮乙基)磷酸酯(无色液体)。经 IR、¹HNMR、FAB-MS 及元素分析鉴定, 其含氮量 41.3%, 密度 1.337 g·cm⁻³ (25 °C), n_D^{25} 1.484 0, DSC (升温速率 10 K·min⁻¹, 氮气氛) 起始分解温度 199 °C, 分解峰温 248 °C, 撞击感度 (10 kg 落锤, 25 cm 落高, (50 ± 1) mg 试样) 25 发爆炸概率为 20%。

关键词: 叠氮磷酸酯; 添加剂; 合成

中图分类号: O623.626

文献标识码: A

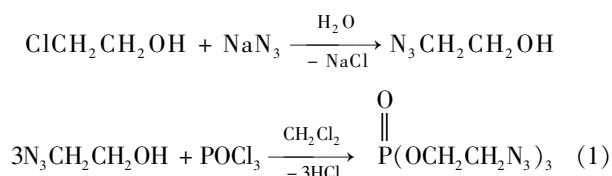
1 引言

磷酸酯是一类广泛使用的增塑剂和阻燃剂, 具有增塑、阻燃、缓燃、降感等作用。例如三(β -氯乙基)磷酸酯 (TCEP) 曾用作高聚物粘结炸药 (PBX) 的增塑剂^[1]。以三个叠氮基取代 TCEP 中三个氯原子形成的三(β -叠氮乙基)磷酸酯 (TAEP) 是一种新型叠氮磷酸酯^[2], 将其用作添加剂, 可提高火炸药的能量和含氮量, 减少烟雾对环境的污染, 避免卤素带来的毒害和腐蚀问题。

叠氮烷基磷酸酯可用两种方法合成^[3,4], 第一种是先制得饱和碳原子上带有可离去基团的磷酸酯, 再通过饱和碳原子上的亲核取代反应以叠氮基置换离去基团。第二种是先制得叠氮醇, 再与氧氯化磷进行酯化反应合成叠氮烷基磷酸酯。

作者曾采用第一种方法, 将 TCEP 与 NaN₃ 在多种介质中于 100 °C 反应, 但经过近 80 h 反应, TAEP 的得率也很低。这说明 TCEP 中的氯原子不易被叠氮基取代。若将氯原子先转换成离去能力更强的基团, 如对甲苯磺酰氧基 (CH₃C₆H₄SO₃⁻) 或三氟甲基磺酰氧基 (CF₃SO₃⁻), 则亲核取代反应可能较易进行^[5,6], 但作者未进行这方面的研究。后来发现将叠氮乙醇用三氯氧磷进行酯化合成 TAEP 的反应条件温和, 产品收率高,

而合成叠氮乙醇所用的氯乙醇与叠氮化钠价廉易得, 故采用了第二种合成方法制备 TAEP。反应见式(1)。



2 实验

2.1 仪器和试剂

仪器: Kyky Zhp-5 双聚焦质谱仪 (FAB-MS), Shimadzu IR-408 红外光谱仪 (IR), Varian EM-360L 核磁共振仪, Carlo Erba 1102 型元素分析仪。

试剂: 柱层析所用硅胶 H (60 型) 和薄层层析 (TLC) 板均为青岛海洋化工厂产品。实验中使用的试剂均为化学纯。

2.2 β -叠氮乙醇的合成及结构测定

将 30 g (0.46 mol) 叠氮化钠溶解在 80 ml 水中, 在室温下于 30 min 内滴加 30 g (0.37 mol) β -氯乙醇, 溶液逐渐变成橙色。在冰水浴冷却下再缓慢滴加 5.2 g (0.13 mol) 氢氧化钠的 20 ml 水溶液, 溶液立即变成白色, 继而又缓慢变成橙色。逐渐升温至 50 °C, 在此温度下反应 6 h 后自然冷却至室温。加入 200 ml 二氯甲烷, 提取产物, 合并提取液, 用无水硫酸镁干燥。先减压除去低沸点物, 再在 1 kPa 压力下真空蒸馏, 收集 60 ~ 61 °C 馏分, 得 20.2 g 无色液态产品, 收率 62.3% (以氯乙醇计)。

收稿日期: 1999-11-22; 修回日期: 2000-01-12

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 (1964 -), 女, 博士, 讲师, 发表论文 10 余篇。

IR(液膜, cm^{-1}): 3 300(—OH), 2 910(—CH₂), 2 100(—N₃)。¹HNMR(CDCl₃, δ_{H} /ppm): 5.30(s, 1H, OH), 4.20~4.40(t, 2H, OCH₂), 3.50~3.79(t, 2H, CH₂N₃)。

2.3 TAEP的合成及结构测定

在氮气保护的三口烧瓶中加入 41.1 g(0.27 mol) 三氯氧磷和 500 ml 二氯甲烷, 另将 70.2 g(0.81 mol) β -叠氮乙醇与 50 ml 二氯甲烷及适量三乙胺(缚酸剂)混合。在冰盐浴冷却下极其缓慢滴加混合液, 有大量白烟生成。随着反应的进行, 白烟减少, 反应激烈程度变缓, 滴加速度可逐渐加快。但滴加温度应控制在 5 °C 以下, 滴加总时间为 6 h。随着混合液的加入, 溶液变为淡黄色。滴加 2 h 左右, 有白色沉淀生成, 再缓慢变为土黄色。加毕, 逐渐将反应混合物升温至室温, 继续搅拌 10 h。过滤出三乙胺的盐酸盐, 将二氯甲烷滤液用层析柱过滤, 并用 100 ml 乙酸乙酯洗脱层析柱上吸附的产品。减压蒸馏溶液, 得粗产品, 然后在硅胶减压层析柱用梯度洗脱法提纯粗产物, 得 60.1 g 三(β -叠氮乙基)磷酸酯, 收率 73.5% (以 β -叠氮乙醇计)。

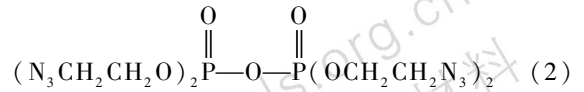
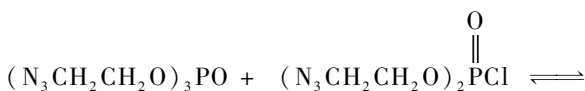
元素分析(%): C₆H₁₂N₉O₄P 实测值: C 24.22, H 4.18, N 41.41; 计算值: C 23.61, H 3.93, N 41.31; IR(液膜, cm^{-1}): 2 950(CH₂), 2 100(N₃), 1 280(P=O), 985(P—O); ¹HNMR(CDCl₃, δ_{H} /ppm): 3.52~3.58(m, 6H, 3CH₂N₃), 4.21~4.32(m, 6H, 3OCH₂); MS(m/z): 306(M+1)⁺。

2.4 TAEP的物性表征及性能测试

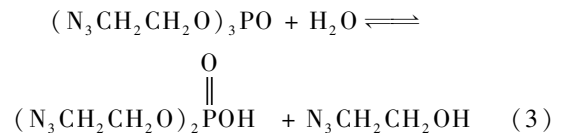
TAEP 在常温下为无色液体, 理论含氮量 41.3%, 25 °C 下的密度 1.337 g·cm⁻³, n_{D}^{25} 1.484 0, DSC(升温速度 10 K·min⁻¹, 氮气氛)起始分解温度为 199 °C, 放热峰温为 248 °C, 撞击感度(10 kg 落锤, 25 cm 落高, (50 ± 1) mg 试样, 25 发)20%。

3 讨论

β -叠氮乙醇与三氯氧磷反应合成三(β -叠氮乙基)磷酸酯时, 产品收率与加料的顺序有关。往 β -叠氮乙醇中加三氯氧磷时, 产品的收率约为 48%, 而把醇滴加至三氯氧磷中则可得约 73% 的收率。滴加速率也影响收率, 如果加料速度过快, 反应温度升高, 可导致生成焦磷酸酯的机率增大。反应见式(2)。



TAEP 容易水解, 特别是在碱性条件下。如用水洗涤 TAEP 以纯化, 则产品的损失很大。减压蒸馏提纯产品, 应当可行, 但因 TAEP 含有三个叠氮基, 对其热稳定性尚缺乏足够了解, 故作者采用柱色谱分离粗产品中的杂质。在乙酸乙酯/石油醚为 1/1(体积比, 下同)的展开剂中, 粗 TAEP 的薄层层析图中除目标产物外, 还有三种杂质, 它们可能为未反应的 β -叠氮乙醇、聚合磷酸酯及少量水解产物叠氮乙氧基磷酸, 后者是由反应(3)生成的。



分离用的减压硅胶层析柱采用梯度洗脱法, 即逐渐增大洗脱剂的极性。非极性石油醚洗至石油醚/乙酸乙酯的比例为 5/1 时, 第一种杂质被除掉; 洗脱剂中石油醚/乙酸乙酯的比例为 3/1 时, 第二种杂质也被除去; 洗脱剂中石油醚/乙酸乙酯为 2/1 时, 洗出目标产物, 其比移值 $R_f = 0.33$ 。

4 结论

以易得而价廉的 β -氯乙醇、叠氮化钠及三氯氧磷为原料, 三乙胺为缚酸剂, 在温和的反应条件下可合成三(β -叠氮乙基)磷酸酯, 它是无色液体, 密度高, 热安定性好, 撞击感度低, 可望作为含能材料的增塑剂。反应得到的粗产物中含有三种杂质, 但可用柱色谱分离提纯, 提纯后的产物经 TLC 分析无可见杂质。

参考文献:

- [1] 孙业斌, 惠君明, 曹欣茂. 军用混合炸药[M]. 北京: 兵器工业出版社, 1995.
- [2] 叶玲. 叠氮磷化物的合成[D]. 北京理工大学, 1999.
- [3] Wilson E R, Frankel M B. Synthesis of novel energetic compounds: azido derivatives of pentaerythritol[J]. J. Org. Chem., 1985, 50: 3211.
- [4] Frankel M B, Wilson E R. Energetic azido monomers[J]. J. Chem. Eng. Data, 1981, 26: 219.
- [5] 夏世勇. 叠氮含能材料的合成研究[D]. 北京理工大学, 1991.
- [6] 阎红. 叠氮有机化合物的合成[D]. 北京理工大学, 1994.

Synthesis of Tri(β -azidoethyl) phosphate

YE Ling¹, OU Yu-xiang², CHEN Bo-ren², ZHOU Zhi-ming²

(1. Department of Chemistry, Capital University of Medicine Sciences, Beijing 100054, China;

2. College of Chemical Engineering and Material Sciences, Beijing 100081, China)

Abstract: Reaction of β -chloroethanol with sodium azide gives β -azidoethanol which in turn reacts with phosphorus oxychloride (triethylamine as an acid-trapping agent) to form a novel compound—tri(β -azidoethyl) phosphate (TAEP). The structure of TAEP has been identified by IR, ¹HNMR, MS and elemental analysis. TAEP is a colorless liquid with theoretical nitrogen content 41.3%, density (25 °C) 1.337 g · cm⁻³, n_D^{25} 1.484 0. The onset and peak temperature of TAEP decomposition measured by DSC (heating rate 10 K · min⁻¹, nitrogen atmosphere) are 199 °C and 248 °C respectively. Impact sensitivity of TAEP is 20% (hammer 10 kg, height 25 cm, sample mass (50 ± 1) mg, 25 tests).

Key words: azidophosphate; additive; synthesis

本刊加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”的声明

为适应我国信息化建设需要,扩大作者学术交流渠道,本刊已加入《中国学术期刊(光盘版)》和“中国期刊网”,其作者著作权使用费交中国版权保护中心统一分配。如作者不同意将文章编入该数据库,请在来稿时声明,本刊将做适当处理。