

文章编号: 1006-9941(2011)04-0388-03

1,1,1-三叠氮甲基乙烷合成与性能研究

姬月萍, 汪营磊, 刘卫孝, 陈斌, 李普瑞

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以三羟甲基乙烷为原料, 经磺化、叠氮化等反应合成了新型含能化合物 1,1,1-三叠氮甲基乙烷(TMETA)。采用红外光谱、核磁共振及元素分析对其结构进行了鉴定; 同时优化了叠氮化反应条件, 确定最佳叠氮化反应条件为: 反应温度 105 ~ 110 °C, 料比 4.5 : 1, 反应时间 48 h, 总收率为 92.25%, 纯度达 99% 以上。测得 TMETA 的一些性能如下: $\rho = 1.18 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$, $T_p(\text{DSC}) = 252.7 \text{ }^\circ\text{C}$, 摩擦感度为 20%, 撞击感度为 31.6 cm。

关键词: 有机化学; 1,1,1-三叠氮甲基乙烷(TMETA); 叠氮化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.008

1 引言

含能化合物的发展很大程度上依赖于含能基团的选择, 自 20 世纪 80 年代以来, 火炸药合成研究领域一个重要进展和特点就是叠氮基作为含能基团的应用^[1-3]。多年来的研究发现, 叠氮含能化合物具有撞击感度低、生成焓高、燃气分子量小、不产生烟雾、燃温低等诸多特点^[4-6]。因此, 叠氮基在含能粘合剂、含能增塑剂和其它添加剂研制上受到了人们极大的青睐^[7-8]。其中 1,1,1-三叠氮甲基乙烷(TMETA)是新型的小分子叠氮增塑剂, 有望在推进剂或发射药中得以应用。另外, 高氮量特征可能使该化合物还可能作为氮气发生剂。

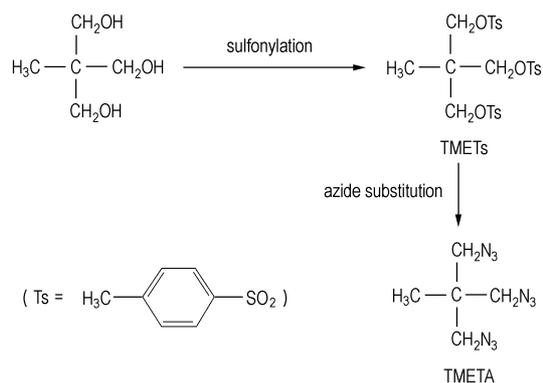
笔者自行设计了 1,1,1-三叠氮甲基乙烷(TMETA)的分子结构及合成方法, 采用三羟甲基乙烷为起始原料, 经磺化、叠氮化等反应合成出未见文献报道的含能化合物 TMETA, 并经红外光谱、核磁共振及元素分析对其结构进行了鉴定, 同时优化了反应条件。初步开展了 TMETA 的热安定性、密度、相容性、感度等性能研究。

2 实验部分

2.1 合成原理

以三羟甲基乙烷为原料, 经磺化、叠氮化等反应合

成了新型含能增塑剂 TMETA。反应路线见 Scheme 1。



Scheme 1

2.2 仪器与试剂

NEXUS870 型傅立叶变换红外光谱仪; AV500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪; GC-2010 型高效液相色谱仪; PE-2400 型元素分析仪; DSC-60 型差示扫描光谱仪; 数字熔点仪 WRS-1B。

三羟甲基乙烷、对甲苯磺酰氯、二甲基亚砜 (DMSO)、吡啶等试剂均为分析纯; 叠氮化钠为工业用品。

2.3 实验

2.3.1 TMETs 的合成

向装有搅拌器、温度计和冷凝管的 500 mL 四口烧瓶中, 加入吡啶 250 mL, 开启搅拌, 逐渐加入 24.7 g (0.20 mol) 三羟甲基乙烷溶解至透亮后, 在冰水浴冷却下保持 20 ~ 25 °C, 缓慢加入 98.5% 的对甲苯磺酰氯 174.1 g (0.90 mol), 加完后 25 ~ 30 °C 保持 87 h, 然后将反应液倒入大量冰水中, 搅拌, 即有大

收稿日期: 2010-09-15; 修回日期: 2010-12-06

基金项目: 武器装备预研基金项目 (51328050505)

作者简介: 姬月萍 (1963-), 女, 研究员, 从事含能材料合成研究。

e-mail: wyl-204@163.com

量黄白色蜡状沉淀析出,二氯甲烷萃取,洗涤至中性,减压除去二氯甲烷得白色固体,乙醇重结晶,可得白色粉末结晶 TMETs 111.0 g,收率 95.3%,纯度 98.6% (HPLC),熔点 109 ~ 110 °C。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ : 0.752 (s, 3H, —CH₃), 2.498 (d, 9H, 苯环—CH₃), 3.781 (s, 6H, —CH₂—), 7.472 (d, 4H, 苯环 CH₃ 邻位—CH—), 7.698 (d, 4H, 苯环 CH₃ 间位—CH—); IR 光谱 (KBr, ν , cm^{-1}): 2964 (—CH₃), 2924 (—CH₂—), 1190, 1178 (—SO₂—), 1600, 839, 814, 791 (苯环), 3050 (苯环 C—H); 元素分析 C₂₆H₃₀O₆S₃ (%): 实测值(计算值) C 58.38(58.43), H 5.610(5.618)。

2.3.2 TMETA 的合成

向装有搅拌、温度计和冷凝管的 100 mL 四口瓶中,加入 11.6 g(0.02 mol) TMETs,再加入 50 mL 二甲亚砜搅拌溶解后,缓慢加入 5.97 g(0.09 mol) NaN₃,缓慢升温至 110 °C,控制温度 105 ~ 110 °C,保温 48 h 反应结束。将反应液倒入 100 mL 水中,二氯甲烷萃取,水洗至中性,经干燥,蒸发二氯甲烷后,得到淡黄色透明液体 4.1 g,收率 96.8%,纯度 99.6% (HPLC)。

$^1\text{H NMR}$ (DMSO- d_6 , 500 MHz): δ 0.902 (s, 3H, —CH₃), 3.333 (s, 6H, 3—CH₂—); IR 光谱 (KBr, ν , cm^{-1}): 2973, 2935, 1463 (—CH); 2102 (—N₃); 1292, 918 (C—N); 元素分析 C₅H₉N₉ (%): 实测值(计算值) C 30.88(30.77), H 4.642(4.620), N 65.05(64.62)。

3 结果与讨论

3.1 叠氮化反应

叠氮化反应属于饱和碳原子上的 S_N2 反应历程^[6]。磺酸基虽然是一个很好的离去基团,但由于取代中心碳原子的电正性较小和空间位阻较大, N₃⁻ 离子不易在进攻中凑效,因此,反应要求在 N₃⁻ 亲核性提高的条件下进行,且需要在较高的温度下反应较长的时间。

3.1.1 反应温度对叠氮化收率的影响

选取二甲亚砜为溶剂,固定反应主要物料摩尔比 (TMETs : NaN₃) 为 4.5 : 1,反应时间 48 h 时,考察了反应温度对反应收率、产品纯度以及外观的影响。实验结果见表 1。由表 1 可知,随着反应温度的升高,反应收率变化规律性不强,而纯度则逐渐提高,当反应温度在 105 ~ 110 °C 时,纯度最高(98.7%),但当温度再升高时,纯度则略有下降。认为此反应为分子量减轻反应,当温度较低时,取代反应不完全,反应原料、一

叠氮化产物、二叠氮化产物、目标产物同时存在,收率指标已不能真实反映此反应的进程,为了得到纯度大于 98% 的产品,确定较佳反应温度为 105 ~ 110 °C。

表 1 反应温度对叠氮化收率的影响

Table 1 Effects of reaction temperature on yield of azide substitution

reaction temperature / °C	yield / %	purity / %
80 ~ 85	89.2	56.0
90 ~ 95	86.5	92.8
95 ~ 100	86.7	96.5
100 ~ 105	93.5	97.4
105 ~ 110	96.8	99.6
110 ~ 115	89.9	98.2

3.1.2 料比对叠氮化收率的影响

选取二甲亚砜为溶剂,固定反应温度 105 ~ 110 °C,反应时间 48 h 时,考察了反应料比 (TMETs : NaN₃) 对反应收率、产品纯度以及外观的影响。实验结果见表 2。由表 2 可知,随着反应料比的增加,反应收率变化规律性不强,纯度均相应提高,当反应料比在 4.5 : 1 时,纯度最高(99.6%),收率也达到最高。但叠氮化钠量不能过度增加,从经济性和环保出发,确定较佳反应料比为 4.5 : 1。

表 2 料比对叠氮化收率的影响

Table 2 Effects of ratio on yield of azide substitution

$n_{\text{TMETs}} / n_{\text{NaN}_3}$	yield / %	purity / %
3.0 : 1	95.2	93.5
3.3 : 1	93.5	94.7
3.6 : 1	93.1	95.1
3.9 : 1	92.5	95.4
4.2 : 1	90.7	96.3
4.5 : 1	96.8	99.6
4.8 : 1	91.0	99.2
6.0 : 1	90.2	99.6

3.1.3 反应时间对叠氮化收率的影响

选取二甲亚砜为溶剂,固定反应主要物料 $n_{\text{TMETs}} : n_{\text{NaN}_3} = 4.5 : 1$,反应温度 105 ~ 110 °C,考察了反应时间对反应收率、产品纯度以及外观的影响。实验结果见表 3。由表 3 可知,随着反应时间的延长,反应收率变化规律性不强,而纯度却逐渐升高,当反应时间达到 48 h 时,纯度最高(99.6%)。分析认为:随着反应时间的延长,反应原料与一叠氮化产物、二叠氮化产物及目标产物同时存在,收率指标已不能真实反

映此反应的特征, 而应依纯度确定反应进程, 因此, 确定较佳反应时间为 48 h。

表 3 反应时间对叠氮化收率的影响

Table 3 Effects of reaction time on yield of azide substitution

reaction time/h	16	24	32	40	48	64
yield/%	85.7	91.8	97.4	91.3	96.8	96.9
purity/%	74.4	93.9	95.7	98.7	99.6	99.2

3.2 TMETA 性能研究

利用密度瓶法测试了 TMETA 的密度, DSC 法测试了其热安定性, 采用 GJB772A-1997 方法 601.2 测试了其摩擦感度和撞击感度, 结果见表 4。为便于比较, 将 NMPA 的有关性能也列于表 4 中。由表 4 可知, 与 NMPA 相比, TMETA 具有非常高的氮含量, 高达 64.62%, 摩擦感度较低, 由于含有较多的叠氮基, 致使该化合物具有适中的密度, 但该化合物具有较好的热安定性。综合可以看出, TMETA 是一种性能较为优异的小分子含能增塑剂, 有望在推进剂或发射药中得以应用, 其高氮量特征有可能作为气体发生剂使用。

表 4 TMETA 的性能

Table 4 Properties of TMETA

materials	NMPA ^[7] C ₄ H ₇ N ₇ O ₂	TMETA C ₅ H ₉ N ₉
appearance	light yellow liquid	light yellow liquid
molecular formula	185	195
nitrogen content/%	52.97	64.62
$\rho/g \cdot cm^{-3}$	1.28	1.18
$T_p/^\circ C$ (DSC)	234.2	252.7
impact sensitivity/cm	33.9	31.6
friction sensitivity/%	32	20

Note: NMPA: 2-methyl-2-nitro-1,3-diazido-propane.

4 结 论

(1) 研究了反应温度、时间、料比等因素对叠氮化反应收率的影响, 确定较佳反应条件为: 反应温度 105~110 °C, 料比 4.5:1, 反应时间 48 h, 全程收率为 92.25%。

(2) 测试了 TMETA 的密度为 1.18 g·cm⁻³, 热分解温度为 252.7 °C, 摩擦感度 20%, 撞击感度 $H_{50}=31.6$ cm, 为应用提供了必要的基础。

参考文献:

- [1] Witucki E F. Azido niteamaino ether containing solid propellants: US 4482404[P]. 1984.
- [2] Jeong K K, Jin S K, Keun D L, et al. A new energetic mixed formal plasticizer, using diformal as energetic materials[C]// Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium. San Diego: NDIA, 2000: 421-426.
- [3] Jorg M, Hans S. Military high explosives[J]. *Chimia*, 2004, 58(6): 383-389.
- [4] Weitz A, Yehuda H, Kiryat T. Energetic plasticizer for explosive charges: WO 2006025047A2[P]. 2006.
- [5] 王静刚, 李俊贤, 张玉清. 叠氮增塑剂研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(3): 10-20.
WANG Jing-gang, LI Jun-xian, ZHANG Yu-qing. Research advance of azido plasticizers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2008, 6(3): 10-20.
- [6] 姬月萍, 李普瑞, 汪伟, 等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 6(4): 15-18.
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2005, 6(4): 15-18.
- [7] 汪营磊, 姬月萍, 李普瑞, 等. 2-甲基-2-硝基-1,3-二叠氮基丙烷合成研究[J]. 含能材料, 2010, 18(1): 11-14.
WANG Ying-lei, JI Yue-ping, LI Pu-rui, et al. Synthesis of 2-methyl-2-nitro-1,3-diazido-propane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2010, 18(1): 11-14.
- [8] 郭绍俊, 苏天铎, 封利民, 等. 叠氮硝化甘油的合成研究[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 149-152.
GUO Shao-jun, SU Tian-duo, FENG Li-min, et al. Synthesis of 1,3-diazido-2-nitroxypropane[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 149-152.

Synthesis and Properties of 1,1,1-Tris(azidomethyl) ethane

JI Yue-ping, WANG Ying-lei, LIU Wei-xiao, CHEN Bin, LI Pu-rui

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

Abstract: A new energetic plasticizer 1,1,1-tris(azidomethyl) ethane(TMETA) was synthesized from trimethylolethane by sulfonation and azide substitution. The structures of the intermediate and the product were confirmed by IR, NMR, and elemental analysis. The factors influencing the azide substitution were investigated. TMETA's yield could be up to 92.25% and purity 99% under the conditions: molar ratio of TMETs/NaN₃ 4.5/1, temperature 105-110 °C, time 48 h. Some properties of TMETA were measured as $\rho=1.182$ g·cm⁻³, T_p (DSC)=252.7 °C, friction sensitivity 20%, impact sensitivity 31.6 cm.

Key words: organic chemistry; 1,1,1-tris(azidomethyl) ethane(TMETA); azide

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2011.04.008