

文章编号: 1006-9941(2010)05-0541-03

二叠氮新戊二醇二硝酸酯的“一锅法”合成

张丽洁, 崔军民, 张川, 崔荣, 马玲

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 研究了以二溴新戊二醇、叠氮化钠和硝酸为原料, 经过取代反应和硝化反应合成二叠氮新戊二醇二硝酸酯 (PDADN) 的一锅法, 通过红外、核磁及元素分析对产物结构进行了表征, 并分析测试了相关性能, 考察了料比、硝化反应温度等对反应的影响。结果表明, 合成的最佳条件是: 反应物料比为 $n(\text{二溴新戊二醇}) : n(\text{叠氮化钠}) : n(\text{浓硝酸}) = 1.0 : 2.1 : 8.0$, 硝化反应温度 $15 \sim 19 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 18 min, 收率达到 84%, 气相色谱分析纯度不小于 98%。

关键词: 有机化学; 硝化反应; 二叠氮新戊二醇二硝酸酯; 一锅法

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.014

1 引言

美国在 20 世纪 80 年代末期报道了叠氮多元醇硝酸酯结构, 并推荐用作推进剂的含能增塑剂。我们曾以季戊四醇、氯化亚砷为原料, 经过卤代、环化、取代、硝解、硝化五步反应合成了二叠氮季戊四醇二硝酸酯 (PDADN)^[1]。PDADN 是一种集叠氮基和硝酸酯基于一体的新型含能增塑材料, 其较传统混合硝酸酯性能有改善和提高^[2-5], 应用于实测比冲为 $2254 \text{ N} \cdot \text{s} \cdot \text{kg}^{-1}$ 的螺压改性双基推进剂。PDADN 在配方中使用, 工艺性能良好, 能提高能量, 降低特征信号, 改善力学性能^[6-7]。

PDADN 的合成, 一般采用以季戊四醇、氯化亚砷为原料, 经过卤代、环化、取代、硝解、硝化多步操作, 工艺过程复杂、危险, 产率较低, 总收率为 32%^[8]。

为了提高收率, 简化操作, 解决扩试生产中的安全问题, 本课题组研究了以原料易得的二溴新戊二醇经过取代、硝化“一锅法”合成 PDADN, 对合成反应条件进行了研究, 取得了较佳的工艺参数。

2 实验部分

2.1 试剂及仪器

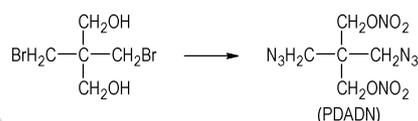
试剂: *N,N*-二甲基甲酰胺 (DMF), 碳酸氢钠均

为化学纯, 二溴新戊二醇 (苏州市晶华化工有限公司), 叠氮化钠 (上海传信化工有限公司), 二氯甲烷, 98% 硝酸均为工业品。

仪器: 瑞士 Bruker-AV500 核磁共振仪; 美国 Nicolet 公司 6SXR-FTIR 型红外光谱仪; 德国 EXEMENTAR 公司 VARIO-EL-3 型元素分析仪; 日本岛津 GC-14C 型气相色谱仪。

2.2 PDADN 的合成^[9]

PDADN 的合成路线为:



在装有搅拌器、冷凝器、温度计的三口瓶中, 加入 49.78 g (0.19 mol) 二溴新戊二醇、26.00 g (0.40 mol) 叠氮化钠, 300 mL DMF, 在搅拌下加热到 $120 \text{ }^\circ\text{C}$, 反应 3 h。减压蒸除溶剂, 冷却加入水和二氯甲烷, 静置分出水层。在 $17 \text{ }^\circ\text{C}$ 时, 向有机层中滴加 64 mL (1.52 mol) 浓硝酸, 搅拌反应 20 min。倒入冰水中, 分出有机层, 用水洗、碱洗、再水洗。将有机层减压蒸除二氯甲烷, 得到白色固体, m. p. $38 \sim 40 \text{ }^\circ\text{C}$, 即为目标物 PDADN, 重量 45 g, 收率为 84%。气相色谱 (GC) 分析纯度为 98.98%。IR 光谱 (KBr 压片, ν/cm^{-1}): 2940 ($-\text{CH}_2$), 2110 ($-\text{N}_3$), 1730 ($-\text{ONO}_2$), 1645, 1275 ($-\text{NO}_2$), 852 ($-\text{C}-\text{CH}_2$)。¹H NMR (CDCl_3 δ): 3.52 ($-\text{CH}_2-\text{ONO}_2$), 4.43 ($-\text{CH}_2-\text{N}_3$)。元素分析 $\text{C}_5\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_6$ (%) 实测值 (计算值): C 21.93 (21.74), H 2.95 (2.92), N 40.45 (40.58)。

收稿日期: 2010-01-18; 修回日期: 2010-04-08

基金项目: 国防科工委“九五”项目 (12060251855)

作者简介: 张丽洁 (1963-), 女, 副研究员, 主要从事含能材料及精细化工研究。e-mail: cui_zhe@163.com

2.3 主要性能测试

差示扫描量热法(DSC)按 GJB772A-97.502.1 方法(升温速率 $5\text{ }^{\circ}\text{C}\cdot\text{min}^{-1}$), 熔点 $38\sim 40\text{ }^{\circ}\text{C}$, 最大放热峰 $200\text{ }^{\circ}\text{C}$; 密度 $\rho = 1.51\text{ g/cm}^3$; 阿贝尔试验按 GJB770B-2005.503.2 方法($72\text{ }^{\circ}\text{C}$) $>30\text{ min}$; 真空安定性试验按 GJB772A-97.501.2 方法, 温度 $90\text{ }^{\circ}\text{C}$, 时间 48 h , 5.0 g 药量, 放气量 $1.07\text{ mL}\cdot\text{g}^{-1}$; 撞击感度按 GJB772A-97.601.2 方法, 2 kg 落锤, 30 mg 药量, H_{50} 23.4 cm ; 摩擦感度按 GJB772A-97.602.1 方法, 表压 2.45 MPa , 摆角 66° , 药量 20 mg , 爆炸百分数 100% ; 燃烧热为 $12978.4\text{ J}\cdot\text{g}^{-1}$ 。

3 结果与讨论

3.1 “一锅法”与分步法工艺比较

“一锅法”工艺是以二溴新戊二醇、叠氮化钠和硝酸为原料, 经过取代反应和硝化反应合成 PDADN 产品, 中间体二叠氮新戊二醇不需要分离处理, 直接硝化, 该工艺扩试制备安全性得以提高, 简化了操作步骤, 提高了产品收率, 收率达到 84% 。

分步法工艺^[7]是以季戊四醇、氯化亚砷为原料, 经过卤代、环化反应, 得到淡黄色油状物中间体 I (3,3-二氯甲基环氧丁烷); 中间体 I 再和叠氮化钠进行取代反应, 得到中间体 II (3,3-二叠氮甲基环氧丁烷); 中间体 II 再和 68% 的硝酸进行硝解、开环, 得到中间体 III (二叠氮新戊二醇单硝酸酯); 中间体 III 再以浓硝酸-醋酐为硝化剂进行硝化反应, 得到 PDADN 产品, 该工艺反应步骤多, 多步反应需要分离中间体, 而中间体稳定性差, 容易引起危险, 产率低, 总收率为 32% 。

3.2 物料比对产品收率的影响

根据反应原理, 本合成中二溴新戊二醇、叠氮化钠的理论摩尔比为 $1.00:2.00$; 而在硝化反应中^[9], 醇与含氧无机酸作用时, 在分子间脱水生成酯, 这种反应实质上是醇类的酯化, 酯化反应具有可逆性, 因而, 制备硝酸酯时需采用较大过量的硝酸。为了使收率达到理想水平, 考察了物料比对产品收率的影响关系, 结果见表 1。

表 1 结果表明, 硝酸用量是影响 PDADN 收率的关键因素之一, 叠氮化钠影响不大。在一定范围内, 增加硝酸用量收率明显增加, 但是硝酸增加到一定量时, 收率增加不明显。这是由于硝化反应实质上是醇类的酯化反应, 具有可逆性。在硝化反应中增大硝酸用量时, 提高了硝酰阳离子浓度, 使反应物之间的有效碰撞及碰撞频率增大, 反应有利于向正方向进行, 产物收率

也随之提高。考虑到叠氮化钠的毒性以及减少废酸量等问题, 选择投料比为 $1.0:2.1:8.0$ 较适宜。

表 1 物料比对产品收率的影响

Table 1 Effects of molar ratio of monomer on yields

No.	D : A : N/mol	reaction temperature/ $^{\circ}\text{C}$ (substitution /nitration)	reaction time /min (substitution /nitration)	yield /%
PDADN-1	1.0 : 2.0 : 4.0	120/15 ~19	180/18	48
PDADN-2	1.0 : 2.0 : 6.0	120/15 ~19	180/18	77
PDADN-3	1.0 : 2.0 : 8.0	120/15 ~19	180/18	83
PDADN-4	1.0 : 2.0 : 10.0	120/15 ~19	180/18	83
PDADN-5	1.0 : 2.1 : 8.0	120/15 ~19	180/18	84
PDADN-6	1.0 : 2.3 : 8.0	120/15 ~19	180/18	84
PDADN-7	1.0 : 2.5 : 8.0	120/15 ~19	180/18	83

Note: D : A : N is ratio of 1, 3-dibromo-2, 2-dimethoxypropane to sodium azide and nitric acid.

3.3 硝化反应温度对产品收率的影响

硝化温度在整个硝化(酯化)过程中是一个很重要的因素, 反应中要放出酯化热, 能否及时顺利地将酯化热分散和转移, 是能否控制酯化速度及安全的关键。因而, 选取不同的温度区间进行合成实验, 来研究温度对硝化反应的影响, 结果见表 2。

表 2 结果表明, 随着反应温度的升高, 产品的收率也随之增加, 但是当硝化反应温度大于 $20\text{ }^{\circ}\text{C}$ 时, 产品的色泽和收率均受影响。分析认为由于硝酸具有两重作用, 即硝化性和氧化性, 在一定温度范围内, 升高温度有利于硝化反应, 温度进一步升高, 硝酸氧化作用增强, 收率降低。酯化反应具有可逆性, 温度进一步升高, 水解作用增强, 收率降低。升高温度时除了增加硝化作用外, 也会使氧化和水解等副反应的发生, 使产物收率降低。因此, 选取适宜的温度为 $15\sim 19\text{ }^{\circ}\text{C}$ 。

表 2 反应温度对产品收率的影响

Table 2 Effects of reaction temperatures on yields

No.	D : A : N/mol	reaction temperature / $^{\circ}\text{C}$	reaction time/min	yield /%	appearance
PDADN-1	1.0 : 2.1 : 8.0	0~5	18	52	white solid
PDADN-2	1.0 : 2.1 : 8.0	5~10	18	75	white solid
PDADN-3	1.0 : 2.1 : 8.0	11~14	18	82	white solid
PDADN-4	1.0 : 2.1 : 8.0	15~19	18	84	white solid
PDADN-5	1.0 : 2.1 : 8.0	20~25	18	81	white yellow
PDADN-6	1.0 : 2.1 : 8.0	30	18	78	white yellow

4 结论

(1) 合成 PDADN 的较佳反应条件为: 物料比为

$n(\text{二溴新戊二醇}) : n(\text{叠氮化钠}) : n(\text{浓硝酸}) = 1.0 : 2.1 : 8.0$, 取代反应温度为 $120\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 3 h ; 硝化反应温度 $15 \sim 19\text{ }^{\circ}\text{C}$, 反应时间 18 min ; 收率达到 84% , 气相色谱分析纯度为 98.98% 。

(2) 以二溴新戊二醇、叠氮化钠和浓硝酸为原料进行取代反应, 再进行硝化反应制备 PDADN 的一锅法方法可行。该合成工艺可控性强、条件温和、操作简单、产物收率高, 原料易得, 易于工业化生产。

参考文献:

- [1] 郭绍俊, 苏松芹, 张丽洁. 新型含能增塑剂叠氮硝酸酯的合成研究[J]. 兵工学报(火化工分册), 1995(1): 28-29.
GUO Shao-jun, SU Song-qin, ZHANG Li-jie, et al. A research into the synthesis of new energetic plasticizer azide trite[J]. *Acta Armamentarii (The Fascicule of Explosives and Propellants)*, 1995(1): 28-29.
- [2] Edgar R Wilson, Milton B Frankel. Synthesis of novel energetic compounds[J]. *J Chem Eng Data*, 1982, 27: 472-473.
- [3] Edward F Wltuckl, Edgar R Wilson, Joseph E Flanagan. Synthesis of novel energetic compounds[J]. *J Chem Eng Data*, 1983, 28: 285-286.
- [4] Wilson, Edgar R Frankel, Milton B. Synthesis of novel energetic compounds. 7. azido derivatives of pentaerythritol[J]. *J Org Chem*, 1985, 50(17): 3211-3212.
- [5] Milton B Frankel, Edgar R Wilson. Energetic azido monomers[J]. *J Chem Eng Data*, 1981, 26: 219.
- [6] LIU Zi-ru, LIU Yan, ZHAO Feng-qi, et al. Thermal decomposition kinetics of PDADN-RDX-CMDB propellant at high pressure[C] // Proceedings of the NATAS Annual Conference on Thermal Analysis and Applications, 2003, 31st, 063/1-063/4 (Eng).
- [7] 王进, 李疏芬, 张晓宏, 等. 叠氮硝酸酯对硝胺改性双基推进剂燃烧性能的影响[J]. 炸药学报, 2001, 24(2): 22-25.
WANG Jin, LI Shu-fen, ZHANG Xiao-hong, et al. Effect of azide nitrate ester on combustion behaviour of nitramine modified double base propellant[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2001, 24(2): 22-25.
- [8] Frankle Milton B, Wilson Edgar R. Azido derivatives of pentaerythritol: US 4683086[P]. 1987.
- [9] ZHANG Li-jie, GUO Shao-jun, SU Tian-duo, et al. A method for preparation of pentaerythritol diazido dinitrate (PDADN) [C] // 32nd International Annual Conference of ICT, 2001: 53-54.

One-pot Synthesis of Neopentyl Glycol Diazo Dinitrate

ZHANG Li-jie, CUI Jun-min, ZHANG Chuan, CUI Rong, MA Ling

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

Abstract: Neopentyl glycol diazo dinitrate (PDADN) was synthesized by one-pot process which consisted of two steps, i. e. nucleophilic substitution of 1,3-dibromo-2,2-dihydroxymethylpropane (DBDMP) with sodium azide (SA), and nitration of the substituted intermediate (1,3-diazido-2,2-dihydroxymethylpropane) with nitric acid (NA), but carried out in one pot without separating the intermediate. The factors affecting the yield and purity of PDADN, such as ratio of DBDMP/SA/NA, nitration temperature (T) and time (t) were investigated. The optimized process conditions were: DBDMP/SA/NA (molar ratio) = 1.0/2.1/8.0, $T = (15 \sim 19)\text{ }^{\circ}\text{C}$, and $t = 18\text{ min}$. The yield and purity of the resulting PDADN could be up to 84% and 98% respectively, and the product's structure was identified with IR, NMR and elemental analysis. To compare with the traditional preparation of PDADN, the one-pot process simplifies the procedures, improves PDADN's yield and purity, mildens the reaction conditions, and is easy to be industrialized.

Key words: organic chemistry; nitration; neopentyl glycol diazo dinitrate (PDADN); one-pot process

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.014