

مروری بر روش‌های سنتز آلکیل آزیدها و کاربردهای آنها

نگار ذکری^۱، فاطمه بذری^۲، رضا فارغی علمداری^{۳*}، حسن حذرخانی^۴

۱- دکتری، ۲- دانشجوی کارشناسی ارشد، ۳- استاد، ۴- استادیار

۱ و ۲- تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

۴- تهران - سازمان پژوهش و برنامه ریزی، مرکز آموزش علوم

*Email: reza_fareghi@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۹۶/۷/۱۰، تاریخ پذیرش: ۹۶/۹/۲۵)

چکیده

ترکیبات آزیدی کاربردهای وسیعی در صنایع نظامی و غیرنظامی دارند. از جمله کاربردهای این ترکیبات استفاده در تولید داروها یا مواد حدواسط داروها، تولید پلیمرهای حلقوی بزرگ از طریق واکنش‌های کلیک، تولید کیسه هوای خودرو، بایندرهای پیرانتری نظیر گلیسیدیل آزیدو پلیمر، نرم کننده و افزودنی‌های اصلاح‌کننده سرعت سوزش در پیشراندهای جامد مرکب را می‌توان نام برد. با توجه به تنوع کاربرد آلکیل آزیدها، سنتز این ترکیبات بسیار حائز اهمیت می‌باشد. عموماً برای سنتز آلکیل آزیدها از طریق انجام واکنش‌های SN_2 بین آلکیل هالیدهای مربوطه و سدیم آزید استفاده می‌شود؛ با این وجود روش‌های سنتز مستقیم آن‌ها از مواد اولیه الکلی که به لحاظ تجاری در دسترس می‌باشند، دارای جذابیت بیشتری می‌باشد. در این مقاله سعی شده است تا ضمن ارائه روش‌های سنتز آلکیل آزیدها، کاربردهای نظامی این ترکیبات نیز مورد بررسی قرار گیرد.

واژه‌های کلیدی: آلکیل آزید، نرم کننده آزیدی، بایندر آزیدی، پیش پلیمر آزیدی، اکسید کننده آزیدی.

Review on Synthesis Methods of Alkyl Azides and Their Applications

N. Zekri¹, F. Bazri², R. Fareghi-Alamdari^{3*}, Hassan Hazarkhani⁴

1,2,3-Malek Ashtar University of Technology- Tehran

4-Science Education Center- Tehran

(Received: 12/27/2016, Accepted: 10 /2/2017)

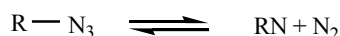
Abstract

Azide compounds have vast applications in military and civilian industries. Some of their applications include use in drug or drug intermediate production, macro cyclic polymer production through click reaction, automobile airbag production, energetic binders such as GAP, plasticizer and burning rate control additive in solid composite propellants. Due to the wide range of applications of azide compounds, the synthesis of these compounds is important. Although the SN_2 reaction between alkyl halides and sodium azide is usually used for the synthesis of alkyl azides; the direct synthesis of these compounds from alcohols, which are commercially available, is more attractive. In this paper, synthesis methods and military applications of alkyl azides have been discussed.

Keywords: Alkyl Azide, Azido Plasticizer, Azido Binder, Azido Pre polymer.

۱- مقدمه

دو پیوند N-N در RN₃ متفاوت می‌باشد. تجزیه ترکیب شیمیایی آزید آلی با آزاد شدن گاز N₂ و به صورت زیر انجام می‌شود:



نخستین دمای تجزیه برای ترکیبات آزیدی بین ۱۷۴-۱۵۹ °C می‌باشد و مقدار انرژی فعال سازی برای پیوند CN-NN، ۱۷۰-۱۶۱ می‌باشد. لازم به ذکر است که در آلکیل آزیدها، انرژی فعال سازی گروه‌های C-N₃ با افزایش اندازه گروه آلکیلی کاهش می‌یابد (جدول ۱) [۴ و ۶].

ساختارهای رزونانسی آزیدها نشان می‌دهد که آزیدها می‌توانند تحت شرایط مختلف واکنش‌های متفاوتی انجام دهند (شکل ۱)؛ بدین معنی که چنانچه در محیط الکترون دوست وجود داشته باشد، با الکترون دوست در موقعیت ۱ و اگر هسته دوست باشد، با ترکیبات هسته دوست در موقعیت ۳ واکنش می‌دهند. همچنین تحت نور و یا حرارت پیوند ساده نیتروژن-نیتروژن گسسته می‌شود و حدواسط‌های نایترنی تولید می‌شوند که از لحاظ سنتزی برای تولید ترکیبات نیتروژن دار، بسیار حائز اهمیت هستند. همچنین می‌توانند در حضور ترکیبات حاوی پیوند دوگانه یا سه گانه در واکنش‌های حلقه‌زایی شرکت کنند (واکنش‌های کلیک (شکل ۲)) [۴ و ۵].

به دلیل اهمیت و کاربردهای فراوانی که آلکیل آزیدها در صنایع نظامی و غیرنظامی دارند، در این مقاله انواع روش‌های سنتز و کاربردهای نظامی این ترکیبات مورد بررسی قرار گرفته است.

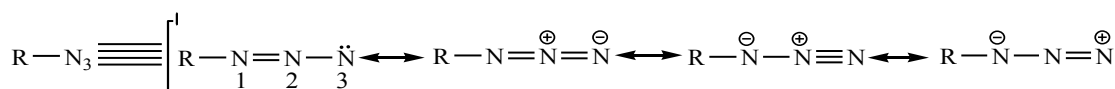
مواد پزانرژی ترکیب یا مخلوطی از ترکیبات شیمیایی هستند که در هنگام فعال شدن از طریق برخورد، ضربه، شوک، جرقه، شعله، حرارت یا هرگونه اعمال ساده پالس انرژی تحت واکنش شیمیایی قرار می‌گیرند و حجم زیادی از گرما و گاز آزاد می‌کنند [۱].

ترکیبات آزیدی به عنوان یکی از پرکاربردترین گروه در دسته مواد پزانرژی آلی و غیرآلی محسوب می‌شوند. به ازای افزایش هر گروه آزید به مولکول، انرژی آن حدود ۳۵۵ KJ/mol افزایش می‌یابد [۲]. در سال ۱۸۶۴ اولین ترکیب آزیدی با نام فنیل آزید، توسط پیترگریس از واکنش بنزن دی آزونیوم با آمونیاک سنتز شد. به دنبال آن در سال ۱۸۹۰، هیدروژن آزید توسط کورتیوس کشف شد. به دلیل طبیعت خطرناک اکثر آزیدها، بین سالهای ۱۹۵۰ تا ۱۹۶۰ سنتز این ترکیبات متوقف شد تا زمانی که دانش کافی در مورد مسئله ایمنی آزیدها فراهم شد [۳]. ترکیبات آلکیل آزید ساده، نقاط جوش و قطبیت بسیار مشابهی به آلکیل کلریدها یا برمیدها مربوطه دارند [۴].

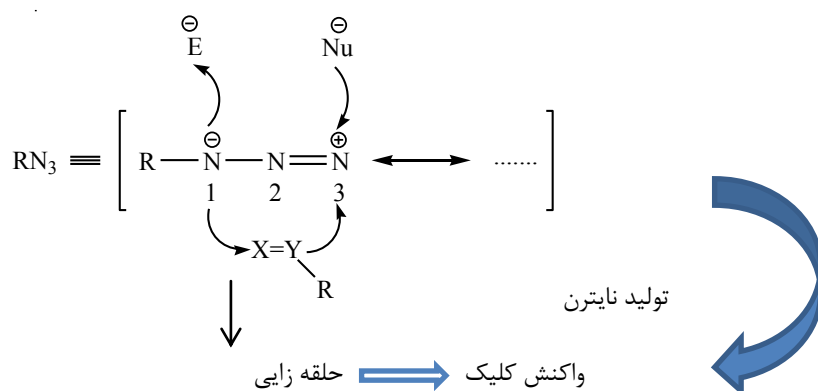
اکثر آزیدها قابلیت انفجاری داشته و به شوک گرمایی و فیزیکی حساس می‌باشند. چنانچه در آزیدها نسبت (C+O)/N (تعداد اتم‌های کربن و اکسیژن به تعداد اتم‌های نیتروژن) کمتر از مقدار ۳ باشد، احتمال انفجار بیشتر می‌شود [۵]. تجزیه حرارتی ترکیب‌های آزیدو از شکستن دو نوع پیوند یونی یا کووالانسی انجام می‌شود. بسیاری از ترکیب‌های آزید آلی، ترکیب‌هایی با پیوند کووالانسی هستند. الکترون‌گاتیویته گروه N₃- پیوند C-N را تقویت می‌کند. بنابراین طول

جدول ۱- انرژی تجزیه برخی آلکیل آزیدها [۴].

ماده	متیل آزید	اتیل آزید	نرمال پروپیل آزید	ایزوپروپیل آزید
E _a (KJ/mol)	۱۷۰/۷	۱۶۷/۸	۱۶۴/۹	۱۶۱/۱



شکل ۱- ساختارهای رزونانسی یک آلکیل آزید [۱].

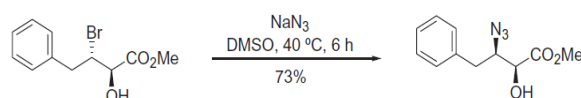


شکل ۲- واکنش آلکیل آزیدها در محیط‌های متفاوت [۴ و ۵].

۲- روش‌های سنتز آلکیل آزیدها

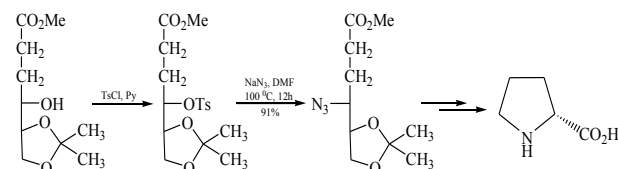
۲-۱- انجام واکنش‌های جانشینی هسته دوستی

در میان روش‌های مختلفی که برای تهیه آلکیل آزیدها وجود دارد، روش قدیمی جانشینی هسته دوستی اهمیت ویژه‌ای دارد. در این روش آزیدهای فلزی قلیایی و سدیم آزید به عنوان منبع آزید مورد استفاده قرار می‌گیرند و ترکیباتی با گروه ترک کننده خوب مانند هالیدها، سولفونات‌ها، سولفیت‌ها و کربنات‌ها به عنوان واکنشگر استفاده می‌شوند که بازده بالایی در تشکیل آلکیل آزید دارند. مکانیسم این واکنش با آلکیل‌هالیدهای نوع ۱ و ۲، S_N2 می‌باشد (شکل ۳) [۵۳].



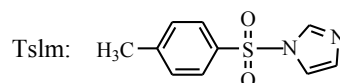
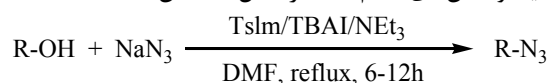
شکل ۳- شمای سنتز آلکیل آزید از آلکیل هالید به روش جانشینی هسته دوستی [۳].

همچنین می‌توان آلکیل آزیدها را از الکل‌ها طی واکنش جانشینی هسته دوستی به دو روش مستقیم و غیر مستقیم تهیه نمود. در روش غیر مستقیم، که یک روش دومرحله‌ای است، ابتدا گروه هیدروکسیل به یک ترک کننده خوب مثل توسیلات تبدیل می‌شود. سپس در مرحله دوم توسیلات حاصل با یون آزید واکنش می‌دهد تا محصول مورد نظر بدست آید (شکل ۴) [۳].



شکل ۴- شمای سنتز آلکیل آزید از الکل به روش غیرمستقیم [۳].

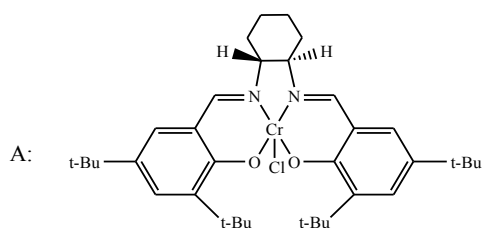
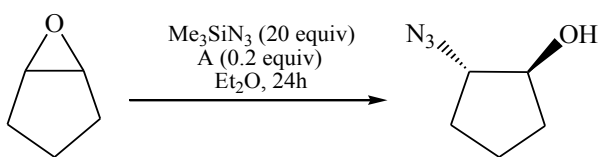
اما در روش مستقیم، الکل و سدیم آزید را همزمان با استفاده از کاتالیزگر تترا بوتیل آمونیوم یدید (کاتالیزگر انتقال فاز)، یک باز آمینی و تولوئن سولفونیل ایمیدازول در حلال DMF، به درون ظرف واکنش منتقل می‌کنند. باز بکار گرفته شده هیدروژن اسیدی را از الکل جدا می‌کند. الکل از سر اکسیژن به تولوئن سولفونیل ایمیدازول حمله کرده و همزمان یون آزید به ترک کننده حمله می‌کند و تولید آلکیل آزید می‌نماید. واکنش‌های انجام شده در شکل (۵) نشان داده شده‌اند [۳].



شکل ۵- شمای سنتز آلکیل آزید از الکل به روش مستقیم [۳].

۲-۲- باز شدن حلقه‌های اپوکسید

واکنش باز شدن حلقه‌های اپوکسید نشان‌دهنده مسیری خوب برای تشکیل بتا آزیدوالکل‌ها است، که به نوبه خود می‌تواند منتهی به تولید بتا آمینوالکل‌ها و آزیریدین‌ها شود. استفاده از کاتالیزگر فعال نوری در این واکنش برای القای کایرالیتیه محصول می‌باشد. کاتالیزگرهای انتخابی کمپلکس‌های سالن (سالن: N',N - بیس (سالیسیلیدن) اتیلن دی آمین) هستند که در آنها کروم به عنوان فلز مرکزی است. در مورد اپوکسیدهای مزو، محصول می‌تواند یک جفت انانتیومر باشد (شکل ۶) [۵].

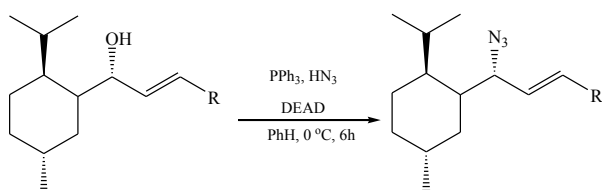


شکل ۶- واکنش تهیه آلکیل آزید با استفاده از ماده اولیه اپوکسیدی [۵].

۲-۳- واکنش میتسونوبو

آلکیل آزیدها را می‌توان از طریق واکنش میتسونوبو^۱ الکل‌ها در حضور هیدروژن آزید به دست آورد. این تبدیل شامل واکنش الکل نوع اول یا دوم با هیدروژن آزید، تری‌فنیل فسفین و دی‌اتیل آزودی‌کربوکسیلات می‌باشد که در آن شیمی فضایی محصول بدون تغییر باقی می‌ماند (شکل ۷) [۳].

سمیت و هزینه بالای دی اتیل آزودی‌کربوکسیلات و هیدرازوبیک اسید، کاربرد این واکنش را محدود می‌کند.



شکل ۷- واکنش میتسونوبو برای سنتز آلکیل آزیدها [۳].

۲-۴- استفاده از ماده اولیه آمینی

آمین‌های آلیفاتیک نوع اول توانایی تبدیل به آزید متناظر خود را بوسیله‌ی واکنش انتقال دی‌آزو دارند. عمده‌ترین عامل انتقال دی‌آزو

مصارف نظامی این ترکیبات شامل بایندر [۱۷ و ۱۶]، نرم کننده [۱۷، ۱۸] و افزودنی‌های کنترل کننده سرعت سوزش [۱۹] می باشد. همچنین مایعات یونی هایپرگول آزیدی به عنوان جایگزین مناسبی برای سوخت‌های متداول فعلی معرفی و گزارش شده اند [۲۰، ۲۱، ۲۲]. در ادامه نقش ترکیبات آزیدی در مصارف نظامی به تفصیل توضیح داده شده است.

۳-۱- آلکیل آزیدها به عنوان سوخت

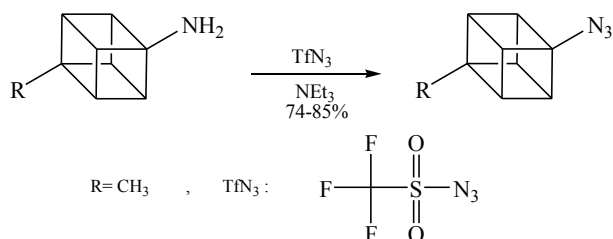
۳-۱-۱- ترکیب ۲- آزیدو- N,N- دی متیل اتان آمین (DMAZ) به عنوان سوخت مایع

ترکیب ۲- آزیدو- N,N- دی متیل اتان آمین (DMAZ)، ترکیب مایعی با ساختار نشان داده شده در شکل (۱۶) می باشد. انتظار می رود که این ترکیب بدلیل عملکرد پیشرانشی مناسب و سمیت پایین، به عنوان جایگزین سوخت‌های مایع هیدرازینی مثل مونومتیل هیدرازین (MMH) و دی متیل هیدرازین (DMH) در پیشراندهای مایع مورد استفاده قرار بگیرد. محققان کشورهای اروپایی و آمریکا و ایران توجه ویژه‌ای به این ماده دارند. تامپسون از ارتش آمریکا از DMAZ به همراه برخی افزودنی‌ها به عنوان پیشرانده دوتایی و تکی در موتورهای راکت‌ها استفاده کرده است [۲۳ و ۲۴]. همچنین ترکیب سوخت DMAZ و اکسیدکننده‌های H_2O_2/N_2O برای استفاده در موتورهای تنظیم مدار ماهواره‌های کوچک، معرفی شده است [۲۳]. دکتر قنبری پاکدهی و همکارانش شرایط بهینه برای خالص سازی DMAZ در مقیاس آزمایشگاهی را معرفی کرده و نشان دادند که ترکیب DMAZ- N_2O_4 می تواند برای برنامه‌های فضایی مناسب باشد [۲۵].

۳-۱-۲- مایعات یونی آزیدی به عنوان سوخت‌های هایپرگول

مایعات یونی آزیدی از جمله ترکیباتی هستند که پتانسیل استفاده به عنوان سوخت هایپرگول^۴ در صنایع نظامی جایگزین سوخت های سمی و متداول فعلی را دارند. مایع یونی عبارتی برای توصیف کلی نمک‌هایی با دمای ذوب پایین (کمتر از ۱۰۰ درجه سانتیگراد) که در محدوده وسیع دمایی به صورت مایع هستند، می باشد [۲۱]. مایعات یونی هایپرگول، مایعات پیرانژی هستند که به صورت خود به خود و سریع در تماس با اکسیدکننده (بدون منبع خارجی احتراق مانند جرقه) مشتعل می شوند [۲۲]. مایعات یونی آزیدی می توانند دارای کاتیون آزیدی یا آنیون آزیدی باشند (جدول ۲ و شکل ۱۲) [۲۰ و ۲۲].

استفاده شده، تری فلایت آزید (TfN_3) است، که آن را می توان با استفاده از تری فلوئورومتان سولفونیک و سدیم آزید تهیه کرد. مکانیسم واکنش از نوع S_N1 می باشد و با حفظ شیمی فضایی ماده اولیه همراه است (شکل ۸) [۳ و ۷].



شکل ۸- شمای تهیه آلکیل آزید از آمین [۳].

۲-۵- افزایش یون آزید به کمپلکس‌های π -آلیل پالادیم

این واکنش که واکنش تسوجی- تراست^۱ نامیده می شود و در شکل (۹) آمده است، یک واکنش جانشینی کاتالیست شده توسط پالادیم می باشد. این واکنش شامل یک واکنشگر با گروه ترک کننده در موقعیت آلیلی است. ابتدا کاتالیزگر پالادیم با عدد اکسایش صفر با گروه آلیلی کوئوردینه شده و با افزایش عدد اکسایش پالادیم به دو، کمپلکس π تشکیل می شود. سپس کمپلکس π حاصله تحت تاثیر نولکثوفیل آزید، منتهی به محصول جانشینی می شود [۸].

۲-۶- انجام واکنش افزایشی ۴،۱ روی ترکیبات α و β غیراشباع کربونیلی

ترکیبات کربونیل غیراشباع آلفا و بتا با یون آزید واکنش افزایشی ۴،۱ انجام می دهند. مثالی از این روش جهت سنتز آلکیل آزیدها، در سال ۱۹۹۹ ورکر و همکارانش شرح داده شد که منبع یون آزید مخلوطی از تری متیل سیلیل آزید و استیک اسید می باشد (شکل ۱۰). آمین های نوع سوم نقش کاتالیزگر را ایفا می کنند. این واکنش افزایشی از نوع هسته دوستی می باشد [۵].

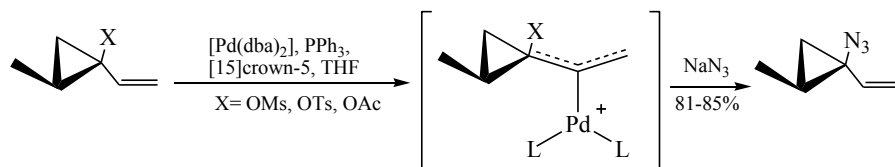
۳- کاربردهای ترکیبات آزیدی

کاربردهای آلکیل آزیدها به دو دسته نظامی و غیرنظامی تقسیم بندی می شود.

کاربردهای غیرنظامی آنها شامل مصارف دارویی [۹]، بیولوژی [۱۰، ۱۱، ۱۲]، ایجاد اتصالات عرضی^۲ در پلیمرها [۱۳]، تولید پلیمرهای حلقوی بزرگ از طریق واکنش های کلیک^۳ [۱۴ و ۱۵] و تولید کیسه هوا در صنعت خودروسازی [۴] می باشد.

4- Hypergol

1- Tsuji-Trost
2- Cross-Linking
3- Click Chemistry



شکل ۹- واکنش افزایش یون آزید به کمپلکس‌های π -آلیل پالادیم برای سنتز آلکیل آزیدها [۸].

نفوذ بین الیاف زنجیرهای پلیمر، بین آنها فاصله انداخته و نیروهای بین مولکولی را کاهش داده و حرکت زنجیرها روی یکدیگر را آسان تر می‌کنند [۱۷].

نرم کننده‌ها به دو دسته خنثی و پرانرژی طبقه بندی می‌شوند که ترکیبات آزیدی جزء نرم کننده‌های پرانرژی هستند.

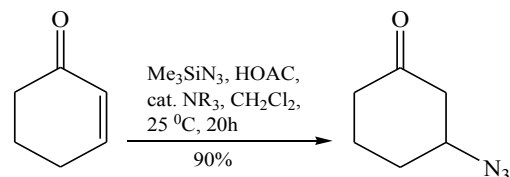
از مهمترین زیر مجموعه نرم کننده‌های پرانرژی بر پایه آزید، نرم کننده‌های آزیدواستری می‌باشند. مهم ترین ویژگی جذابی که استفاده از این نرم کننده‌ها را توجیه می‌کند، گرمای تشکیل بالای آنهاست [۱۸]. تجزیه گرمای ترکیبات آزیدی آلی، محصولات احتراق غنی از نیتروژن بدون دود تولید می‌کند.

نرم کننده‌های آزیدواستری همانند سایر نرم کننده‌های آزیدی دارای فشاربخار پایین، نقطه جوش بالا و ویسکوزیته پایین می‌باشند و به دلیل کمک به افزایش بارگیری جامد و بهبود فرآیندپذیری بایندهای پلیمری بر پایه آزید توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. گروه آزید علاوه بر انرژی زایی باعث پایداری حرارتی و همچنین کاهش مؤثر در میزان دود پیشرانه می‌شود، بدون این‌که کارایی آن کاهش یابد. به علاوه این نرم کننده‌ها به عنوان کاهش دهنده مقدار شعله در گازهای خروجی پیشرانه تفنگی و موشکی شناخته می‌شوند و همچنین باعث بهبود رفتار حرارتی پیشرانه می‌شوند (شکل ۱۳) [۱۸ و ۲].

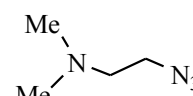
۳-۳- بایندهای پرانرژی آزیدی

بایندها، چسبندگی بین ذرات سوخت و اکسیدکننده را افزایش می‌دهند و موجب می‌شوند که پیوستگی ذرات به یکدیگر بهتر و خواص مکانیکی بهتری در انتهای فرآیند ایجاد شود. همچنین این مواد سرعت سوزش و عملکرد را اصلاح می‌نمایند و در عین حال موجب کاهش حساسیت به ضربه و اصطکاک می‌شوند. بایندها به دو دسته پرانرژی و خنثی تقسیم بندی می‌شوند [۱۶].

پلی اکستانها با نام‌های ۳،۳- بیس (آزیدومتیل) اکستان (BAMO)، ۳- آزیدومتیل-۳- متیل اکستان (AMMO) و ۳- نیترا-تومتیل-متیل اکستان (NIMMO)، به دلیل گرانبوی کم و داشتن خواص مکانیکی خوب بعد از پخت برای استفاده در بایندها مناسب هستند (شکل ۱۴) [۱۷].



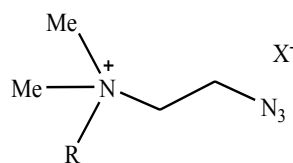
شکل ۱۰- واکنش آنیون آزید با ترکیب کربونیل غیراشباع [۵].



شکل ۱۱- ساختار DMAZ.

جدول ۲- مایعات یونی هایپرگول با آنیون آزید [۲۰ و ۲۲].

	N ₃
	N ₃
	N ₃



R = CH₃, X⁻ = N(CN)(NO₂) (1), N(CN)₂ (2)
R = CH₂CH₂N₃, X⁻ = N(CN)(NO₂) (3), N(CN)₂ (4)

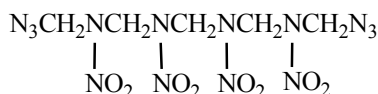
شکل ۱۲- برخی از مایعات یونی آزیدی به عنوان مایعات یونی هایپرگول [۲۰ و ۲۲].

۲-۲- نرم کننده آزیدواستری

نرم کننده‌ها اجزای مهمی در فرمولاسیون‌های مواد منفجره و پیشرانه هستند. در واقع این مواد مولکول‌های کوچکی هستند که با

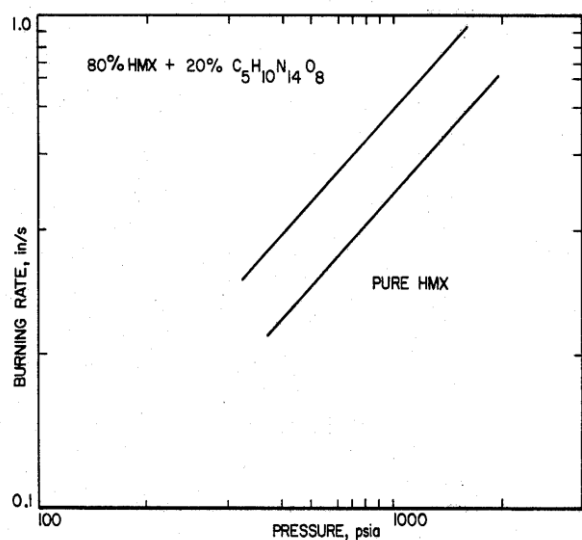
۳-۴- افزودنی‌های کنترل‌کننده سرعت سوزش

هنری و همکارانش سنتز ترکیب ۱،۰۹- دی آزیدو-۸،۶،۴،۲- تترانیترو-۸،۶،۴،۲- تترازا نونان (شکل ۱۶) را گزارش کردند و نشان دادند که این ترکیب می‌تواند به عنوان اصلاح‌کننده سرعت سوزش برای HMX عمل کند.



شکل ۱۶- ساختار ترکیب ۱،۰۹- دی آزیدو-۸،۶،۴،۲- تترا نیترو-۸،۶،۴،۲- تترازا نونان به عنوان افزودنی کنترل‌کننده سرعت سوزش [۱۹].

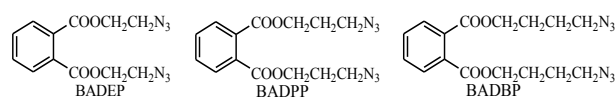
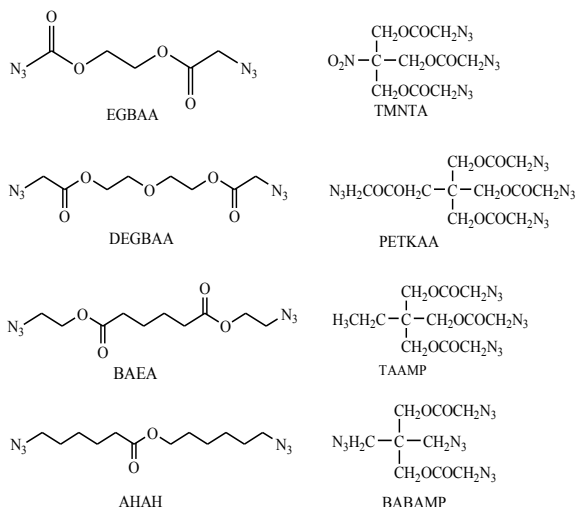
نحوه تاثیر این ترکیب بر روی نمودار سرعت سوزش HMX در شکل (۱۷) نشان داده شده است. همانطور که این شکل نشان می‌دهد، افزایش این ترکیب به HMX باعث افزایش سرعت سوزش بدون تغییر در رژیم سوزش آن شده است [۱۹].



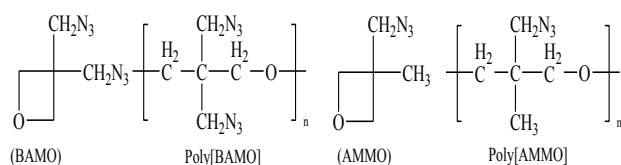
شکل ۱۷- روند تغییرات سرعت سوزش HMX با افزودن اصلاح‌کننده سرعت سوزش ۱،۰۹- دی آزیدو-۸،۶،۴،۲- تترانیترو-۸،۶،۴،۲- تترازا نونان [۱۹].

۴- نتیجه گیری

الکیل آزیدها بدلیل دارا بودن گروه آزیدی (N_3) در ساختار خود، انرژی بالایی داشته و پایداری کمتری در مقایسه با بسیاری از ترکیبات آلی دارند. بر همین اساس با اضافه کردن این گروه به ساختار بایندها و نرم‌کننده‌های مرسوم، آن‌ها را به ترکیبات پراثری تبدیل می‌کنند تا انرژی سیستم‌های پیشرانده افزایش یابد.

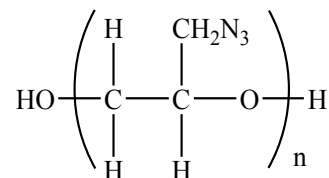


شکل ۱۳- ساختار تعدادی از نرم‌کننده‌های آزیدواستری [۱۸،۲].



شکل ۱۴- ساختار چند نمونه باینده پلی اکستانی [۱۷].

همچنین پلیمر گلیسیدیل آزید (GAP) که یک پلیمر پراثری است، به عنوان باینده در پیشرانده‌ها مورد استفاده قرار می‌گیرد. GAP یک پلیمر منحصر به فرد با چگالی بالا و گرمای تشکیل مثبت برابر با ۴۹۰/۷ KJ/mol است. الیگومرهای GAP با جرم مولکولی ۴۰۰-۵۰۰ به عنوان نرم‌کننده به کار می‌روند. در مقابل الیگومرهای با وزن مولکولی بین ۳۰۰۰ و ۳۵۰۰، به عنوان باینده برای پیشرانده‌ها استفاده می‌شوند و در اثر پخت با ایزوسیانات مخلوط پلیمرهای پراثری پلی اتر-کاربامات را تشکیل می‌دهند (شکل ۱۵) [۱۷].



شکل ۱۵- ساختار پلیمر گلیسیدیل آزید (GAP) [۱۷].

نشان داد که روش سنتز مستقیم این ترکیبات از مواد اولیه الکلی، که به لحاظ تجاری دردسترس می‌باشند، می‌تواند برای تولید آلکیل‌آزیدها در مقیاس بالا مناسب‌تر باشد.

با توجه به اهمیت تولید این ترکیبات، روش‌های متعددی برای سنتز آن‌ها وجود دارد. اکثر این واکنش‌ها شامل انجام یک واکنش جانشینی نوکلئوفیلی S_N2 بین یون آزید (N_3^-) با مواد اولیه آلکیل‌هالید مربوطه و یا اپوکسیدها می‌باشد. مقایسه نتایج روش‌های سنتز

مراجع

- [1] Olah, G. A.; Squire, D. R. "Chemistry of Energetic Materials"; 1st, Academic Press Inc., United States of America, 1991.
- [2] Agrawal, J. P.; Hodgson, R. "Organic Chemistry of Explosives"; 1st, Wiley, Chichester, 2007.
- [3] Brase, S.; Banert, R. "Organic Azides: Synthesis and Application"; 1st, Wiley, Chichester, 2010.
- [4] Scriven, E. "Azides and Nitrenes: Reactivity and Utility"; 1st, Academic Press, New York, 1984.
- [5] Brase, S.; Gil, C.; Knepper, K.; Zimmermann, V. "Organic Azides: An Exploding Diversity of a Unique Class of Compounds"; Angew. Chem. Int. Ed. 2005, 44, 5188-5240.
- [6] Liu, J. "Liquid Explosives"; Springer, Berlin, 2015.
- [7] Pandiakumar, A. K.; Sarma, S. P.; Samuelson, A. G. "Mechanistic Studies on The Diazo Transfer Reaction"; Tetrahedron Lett. 2014, 55, 2917-2920.
- [8] Tsuji, J.; Takahashi, H.; Morikawa, M. "Organic Syntheses by Means of Noble Metal Compounds XVII. Reaction of π -Allyl Palladium Chloride with Nucleophiles"; Tetrahedron Lett. 1956, 6, 4387-4388.
- [9] Kuzmann, J.; Medgyes, G.; Andrays, F. "1,4,3,6-Dianhydro-2,5-Diazo-2,5-Dideoxy-Hexitols"; US Patent 4,332,818, 1982.
- [10] Mix, K.A.; Arnoff, M. R.; Roines, R. T. "Diazo Compounds: Versatile Tools for Chemical Biology"; ACS Chem. Biol. 2016, 11 (12), 3233-3244.
- [11] Singer, M.S. "N-(1-Azido-(2,2,2-Trihaloethyl)Sulfonamides"; US Patent 3,700,699, 1972.
- [12] Henrick, C.A.; Siddall, J.B. "Azides"; US Patent 3,832,361, 1974.
- [13] Li, Sh.X.; Feng, L.R.; Guo, X.J.; Zhang, Q. "Application of Thermal Azide-Alkyne Cycloaddition(TAAC) Reaction as a Low Temperature Cross-Linking Method in Polymer Gate Dielectrics for Organic Field-Effect Transistors"; J. Mater. Chem. C, 2014, 2, 3517-3520.
- [14] Singh, M. S.; Chowdhury, S.; Koley, S. "Advances of Azide-Alkyne Cycloaddition-Click Chemistry over the Recent Decade"; Tetrahedron 2016, 72, 5257-5283.
- [15] Laurent, B. A.; Grayson, S. M. "An Efficient Route to Well-Defined Macrocyclic Polymers via "Click" Cyclization"; J. Am. Chem. Soc. 2006, 128, 4238-4239.
- [16] Agrawal, J. P. "High Energy Materials: Propellants, Explosives and Pyrotechnics"; 1st, Wiley-VCH, Weinheim, 2010.
- [17] Ang, H. G.; Pisharath, S. "Energetic Polymers"; 3rd, Wiley-VCH, Weinheim, 2012.
- [۱۸] ناصر شیبانی؛ نرگس زهری "مروری بر خواص نرم‌کننده‌های پراترزی برپایه آزیدواستر"؛ نشریه تحقیق و توسعه مواد پراترزی، سال یازدهم، شماره ۲، شماره پیاپی ۲۶، پاییز و زمستان ۱۳۹۴.
- [19] Henry, R.A.; Norris, W.P. "1,9-Diazo-2,4,6,8-Tetranitro-2,4,6,8-Tetraza Nonane"; US Patent 4,362,583, 1982.
- [20] Zhang, O.; Shreeve, J. M. "Energetic Ionic Liquids as Explosives and Propellant Fuels: A New Journey of Ionic Liquid Chemistry"; Chem. Rev. 2014, 114, 10527-10574.
- [۲۱] رضا فارغی علمداری؛ فائزه قربانی زمانی "مایعات یونی به عنوان مواد پراترزی جدید"؛ مجله تحقیق و توسعه مواد پراترزی، سال هفتم، شماره ۳، شماره پیاپی ۱۵، زمستان ۱۳۹۰.
- [22] Zhang, Y.; Gao, H.; Joo, Y.; Shreeve, J. M. "Ionic Liquids as Hypergolic Fuels"; Angew. Chem. Int. Ed. 2011, 50, 9554-9562.
- [23] Thompson, D.M. "Tertiary Amine Azides in Hypergolic Liquid or Gel fuels Propellant System"; US Patent 6,013,143, 2000.
- [24] Thompson, D.M. "Amine azides used as Monopropellants"; US Patent 6,210,504, 2001.
- [۲۵] حسین روهنده؛ شهرام قنبری پاکدهی؛ حمیدرضا صناعی؛ معصومه خدایی "شرایط بهینه برای خالص سازی DMAZ به روش تقطیر در خلاء در مقیاس آزمایشگاهی"؛ مجله تحقیق و توسعه مواد پراترزی، سال هفتم، شماره ۳، شماره پیاپی ۱۵، زمستان ۱۳۹۰.