

1, 3, 3-三硝基氮杂环丁烷的合成方法及性能研究

丁 黎¹, 李英勃²

(1. 西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065; 2. 长安大学, 陕西 西安 710064)

摘要: 综述了 20 世纪 90 年代以来国外关于含有偕二硝基的四元环硝胺炸药 1, 3, 3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)在合成方面所取得的进展, 并介绍了 TNAZ 的物理化学性能参数, 证实了这种高能量密度材料易损性低于其他硝胺炸药, 适于用作熔铸炸药和增塑剂。

关键词: 三硝基氮杂环丁烷; 合成; 性能

中图分类号: TQ 560; O 626

文献标识码: A

文章编号: 1007-7812(2002)04-0042-03

Novel Development of Syntheses and Properties of 1, 3, 3- Trinitroazetidine (TNAZ)

DING Li, LI Ying-bo

(Xian Modern Chemistry Research Institute, Xian 710065, China)

Abstract Review of routes for TNAZ synthesis since 1990 is presented. Properties of TNAZ such as physico-chemical properties are introduced also. It is stated that TNAZ is highly energetic material more powerful than RDX, and which is suitable for application as a castable explosive as well as a plasticizer.

Key words: trinitroazetidine; synthesis; properties

引 言

1, 3, 3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ), 一种含有偕二硝基的四元环硝胺炸药, 作为新型的含能材料备受国内外学者瞩目。该化合物于 1983 年被首次合成出来。随着研究的深入, 20 世纪 90 年代, TNAZ 因其优异的性能—熔点低(m.p. 101 °C)、热安定性好(> 240 °C)、密度高(1.84 g/cm³)及低敏感性^[1]逐渐成为最具前途的含能材料之一。TNAZ 的应变能及化学能显示出其作为熔铸炸药和增塑剂所具有的潜在特殊性能。根据计算结果, 作为 B 炸药中 TNT 的替代组分, TNAZ 能使其格林能(gurney energy)提高 20%。作为固体推进剂和发射药的组分之一, 该化合物被认为与 CL-20 水平相当^[2]。但从某些物性参数也可以发现 TNAZ 所存在的缺陷, 如蒸汽压大, 挥发性高, 并且在铸装冷凝时发生晶型转变(TNAZ I → TNAZ II), 在药柱中形成孔隙。

1990 年以来, 国内外公开发表了多种 TNAZ 的合成方法, 大体有三个分类原则: 根据合成反应原材料种类; 根据氮杂环的形成方式; 根据分子中引入硝基的方式。本文列举并分析了典型的合成方法, 提出了较为合理、工艺上较为可行的方案。

1 TNAZ 的合成方法

1) 合成方法 I: 1989 年, 美国加州氟化学公司的 Archibald 和海军研究所的 Gilavdi 等人成功制备出 TNAZ 并给出其晶体结构特征, 合成出有史以来第一个高性能四元环硝胺。该路径是在 3 位上具有官能团的氮杂环丁烷上引入 -NO₂。环氧氯丙烷与特丁胺缩合的产物 1-特丁基氮杂环丁-3-醇(2)与甲基磺酰氯生成对应的甲磺酰酯(3)。该酯与亚硝酸反应, 在 3 位碳上硝化与氧化硝化, 去掉甲磺酰酯基团, 得到相应的 3-硝基化合物(4)。在硝酸银、亚硝酸钠或亚硝酸钠、铁氰化钾、过硫酸钠作用下, 硝解掉 N-上一个特丁基, 生成目标化合物 TNAZ。

这种方法的缺点是总产率低, 原因在于化合物(3)的形成及接下来的反应中甲磺酰基位发生 S_N2 取代反应, 引入第一个硝基基团这两步反应的得率较低^[6]。

2) 合成方法 II: 1994 年, 洛斯·阿拉莫斯国家实验室的 Hiskey M A 和 Coburn M D 研发出一条新路径并获美国专利^[3], 随后, Schmid K, Kaschmieder D 又在此基础上提出 5 步法制备 TNAZ, 可重现产率为 15% ~ 20%, 大约每月产出 200 g, 使其化学成本降至每克 5 美元^[2]。另外, 澳大利亚的 Duncan S W, Matthew D C 等给出了类似的 5 步合成方法, 总产率可达 39%^[5]。

* 收稿日期: 2002-02-08

硝基甲烷与 3 mol 甲醛在氢氧化钠催化下进行曼尼希(Mannich)缩合生成三羟甲基硝基甲烷(1),向(1)中滴加特丁胺,再与 1 mol 甲醛进行第二个缩合反应,闭环生成 3-叔丁基-5-羟甲基-5-硝基四氢化-1,3-氧氮杂茛(2)。核磁分析表明^[5],该产物的纯度大于 95%,能够直接参与下一步反应。在甲醇中将(2)加入盐酸生成相应的络合物,加热后脱去一分子甲醛,在络合物的 3 号位开环,得到 2-叔丁胺甲基-2-硝基-1,3-丙二醇盐酸盐(3)。该盐酸盐在丁酮中与二异丙基偶氮乙二酸酯 DIAD、三苯基磷发生 Mitsunobu 反应,生成中间体(4),用氢氧化钠处理(4)的溶液,中和掉其中的盐酸,并脱去乙酰基生成一种钠盐(5)。该钠盐经亚硝酸钠、铁氰化钾和过硫酸钠氧化硝化得到化合物(6),这是合成 TNAZ 极为重要的中间体。在硝酸醋酸酐及硝酸胺的作用下,(6)被硝化成目标化合物 TNAZ。

Hiskey 等人的方法有两点非常可取:使用三羟甲烷(1)使制得的母环(2)一经生成便在 5 号位的碳上带有一个硝基,从而避免了方法 I 中引入第一个硝基时的低产率。该法不仅为合成 TNAZ 提供了新途径,也为制备 DNAZ 的其他含能盐提供了可能。该法具有潜在的工业价值,获得了两项美国专利。

3) 合成方法 III: Axenrod T 等人于 1993 年提出了一种新的合成 TNAZ 的方法(见图 3),其关键环节在于保护起始反应物 3-氨基-1,2-丙二醇上第二个羟基,使氮杂环闭合,并通过氧化硝化同时在母环上引入 $N-NO_2$ 和 $C(NO_2)$ 官能团。此法最值得一提的是所有的含能硝基均在反应的最后一步同时引入,从安全角度来讲是最为理想的一种方法。

反应过程有 3-氨基-1,2-丙二醇与对甲苯磺酰氯生成化合物 3,用 $t-BDMSCl$ (叔丁基二甲基甲硅氯)保护羟基,在氢化锂作用下闭环生成母环 5,用醋酸水解去掉保护基生成(6),其上羟基经 CrO_3 氧化成羰基,即生成 1-(对甲苯磺酰基)氮杂环丁-3-酮(7),与羟胺(NH_2OH)发生加成-脱水反应,生成 1-(对甲苯磺酰基)氮杂环丁-3-酮肟(8),最后,在二氯甲烷和硝酸混合液中(8)被氧化硝化,同时引入三个硝基,制备出 TNAZ。

上述反应路线中,各中间体可行的制备方法并不唯一,能够通过其它多种方法合成。例如:1,3-二溴丙-2-醇用 $t-BDMSCl$ 保护羟基,对甲苯磺酰胺诱发其发生闭环,可生成化合物(5)。二苯甲胺与环氧丙烷缩合成 1-二苯甲基氮杂环丁-3-醇,氢解该化合物,其产物与对甲苯磺酰氯反应生成化合物(6)。此外,1-二苯甲基氮杂环丁-3-醇经 CrO_3 氧化后得到 1-二苯基氧氮杂环丁-3-酮,氢解该化合物后与对甲苯磺酰氯反应可生成化合物(7)^[8]。另外,化合物(7)亦可由下面的方法制得^[6]。

4) 合成方法 IV: Funke 于 1969 年合成出一种特殊的环状物(8)。1995 年,Alan PM 等人以 2-氨基-1,3-戊二醇为原料合成出 TNAZ。其合成路线中,关键中间体(8)见诸报导的合成方法至少有四种:2-氨基-1,3-戊二醇经溴化反应后在碱性环境中双环化生成(8)^[7];N-氯琥珀酸亚胺和烯丙胺经一步反应制得(8)且这两种原材料容易获取且价格越低^[9]。1-乙酰基-3-乙酰氧基氮杂环丁烷在硫酸中氢解,之后在氢氧化钾溶液中双环化生成(8)^[11]。1-特丁基-氮杂环丁-3-醇在四氯化碳和三苯基磷中发生氯化反应得到 1-特丁基-3-氯化氮杂环丁烷,将其乙酰化,在碱性环境中双环化生成(8)^[11]。

在反应路径中,中间体(8)制得后,将其从反应介质中共沸蒸馏出,馏出液直接在接收器中与 $NaNO_2-HCl$ 反应生成(9),以(7)到(9)的产率反仅有 1%。另外,原材料(5)虽然可以购买到,但价格昂贵,为解决这些问题,Alan PM 等人又摸索出另一种方法^[7]。三(羟甲基)氨基甲烷(11)在酸性介质中溴化后在氢氧化钠中双环化得到 1-氮杂-3-溴甲基双环丁烷(13),采用与上述方法相似的路径,将其从介质中共沸蒸馏出,并直接在馏出物的接收器中与 $NaNO_2-HCl$ 反应生成两种硝基氮杂环丁烷(14)、(15),这两种物质在 100% HNO_3 和三氟醋酸酐中氧化,分别得到相应的 N-硝基衍生物如(16)、(17),并经 X-晶体衍射确定了结构。氢解(17)以 78% 的高产率生成对应的醇(18),最后在反应器中直接进行氧化硝化反应,合成出 TNAZ,最后一步反应的产率为 38%。

5) 合成方法 V^[11,12,13]: Dave P R 对 Gaertner V R 等人的研究成果作了更深入的探索,主要针对在 3 位含有取代基的氮杂环丁烷及其他一些重要的氮杂环丁烷的合成进行大量的实验。他在这一领域的成功大大提高了氮杂双环丁烷的得率,解决了方法 IV 中存在的瓶颈问题。

N-特丁基-3-羟基氮杂环丁烷与醋酸酐在三氯化硼作硝化剂条件下反应 6 h, 以 95% 的得率生成 N-乙酰基-3-乙酰氧氮杂环丁烷(6), 其分离采用真空蒸馏, 蒸馏出的(6)在 10% 的 K_2CO_3 的水溶液中水解, 得到 3-羟基衍生物(8), (8)在二氯乙烷中回流, 氨基被氧化成相应的酮(9), 该酮与羟胺酸发生 1-乙酰基氮杂环丁-3 酮肟(10)。在二氯甲烷中与 N_2O_5 进行氧化硝化反应, 合成出 TNAZ, 另一种方法是将(6)在硝酸铵和醋酐的作用下, 生成 1-硝基-3-乙酰氧氮杂环丁烷, 经水解, 氧化得到 1-硝基氮杂环丁-3 酮(12)。用类似前面的方法制备出相应的酮肟, 最后得到 TNAZ。

以硝基甲烷和甲醛作原材料合成 TNAZ(方法 II), 原料和废液的再循环问题已得到解决, 而特丁胺与氧氯丙烷按方法 I 合成出化合物(3), 将其与甲醛和硝酸钠生成 1-特丁基-3-硝基羟甲基氮杂环丁烷的盐酸盐, 再按照方法 I 合成出 TNAZ, 这种制备方法已经能够达到工业化的规模, 以上所有合成路径中, 得率最高不超过 30%, 而剩下的方法还只停留在实验室合成阶段, 因产率较低还不能扩大到实验室生产的规模。

目前实验室制备 TNAZ 的价格一般停留在每克 5 美元, 这极不利于军事上大规模使用 TNAZ, 寻找更好的 TNAZ 的合成方法, 减少生产成本是今后这一领域研究的核心课题。

2 TNAZ 的性质

1) 物理化学性质。TNAZ 是一种白色晶体, 溶于丙酮 甲醇 乙醇 四氯化碳 环己酮。该化合物的蒸汽压较高, 从熔融液冷却为固态时, 体积变小并且会形成孔隙, 孔隙率为 10% ~ 12%^[14]。向熔融的 TNAZ 中加入适量的 N-甲基-4-硝基苯胺可降低过高的蒸汽压和孔隙率。TNAZ 晶体具有两种晶型: I 型较 II 型稳定且密度高。饱和的 TNAZ 溶液析出晶体时使用超速离心机可以获得所需的晶体尺寸, 同时减少了晶体中疵点的形成。

2) 爆炸性质。TNAZ 与其他含能材料性质对比见表 1。根据爆轰测试结果, TNAZ 的能量是 HMX 的 96%, 是 TNT 的 150%, 适合作熔铸炸药。可作为固体推进剂和发射药的组分, 且与 HN W 的相容性良好。TNAZ 与一些重要炸药的热、机械及电敏感性参数列于表 2。

TNAZ 的摩擦感度与 HMX (11.6 kg) 相当, 与 HMX 基的炸药相比, TNAZ 的撞击感度更高一些, 而比起 PETN, 其撞击感度则偏低。在 TNAZ 中加入质量百分比为 5% ~ 25% 的硝基芳族胺能够降低其熔铸炸药的撞击感度, 这是由于添加剂在 TNAZ 熔融液冷却固化时有助于 TNAZ 晶核的生成。

3 结束语

TNAZ 作为第一种被合成出的高性能四元环硝胺炸药, 其各种合成方法中不乏构思精巧、操作简便易行者, 但作为可工业化生产的方法尚不能确定, 仍需作进一步探索。本文总结并列举了五种典型的合成方法, 其中以硝基甲烷和甲醛及以 3-1, 2-环氧丙烷和特丁胺为原料, 经过中间体 1-特丁基-3-羟甲基-3-硝基氮杂环丁烷的方法有可能大规模制备。目前在文献所涉及的各种制备 TNAZ 的方法中, 其总收率都不超过 30%, 因此, TNAZ 的总成本仍然偏高。

(下转第 65 页)

表 1 TNAZ 与其他含能材料性质比较

	TNAZ	CL-20	HMX	RDX	TNT
密度/($\text{g} \cdot \text{cm}^{-3}$)	1.84	2.04	1.96	1.82	1.64
熔点/	101	247	7240	204	80.8
分解温度/	> 240	ab213	> 240	204	300
生成热/($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	280	1049	353	416	185
爆热/($\text{kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$)	1900	2200	5711	5757	3335
氧平衡/%	-16.7	-10.9	-21.6	-21.6	-73.5

表 2 TNAZ 及其他炸药敏感性参数表

	临界温度 $T/$	撞击程度 H_{50}/cm	E_{dv}/J	静电火花 感度 E_{es}/J
TNT	214	160	39.2	4.10
RDX	214	24	5.9	2.49
HMX	258	26	6.4	2.92
X-HN W	203	20.7	10.2	6.23
E-HN W	221	24.2	11.9	4.70
TNAZ	238	28~29	6.9~7.1	8.76

改曾经输入的记录, 只需通过 data 控件的两侧的三角标志即可轻松实现。

3 结束语

在软件的试用过程中, 发现经过合理简化的数学模型的计算所得值与理论值之间的误差很小, 在工业化过程中完全可以忽略, 此软件如果用于实际生产, 将极大地减少原材料的耗费, 增加配酸一次成功的准确率, 促进硝化棉的生产工艺改革。相信随着科学技术的不断发展和多媒体制作工具的日益完善, 计算机在化工行业中的应用也会越来越广泛, 发挥越来越重要的作用。

附录: 参考符号

Q —传热速率, kJ/h ; A —传热面积, m^2 ; G_1, G_2 —热、冷流体的质量流, kg/h ; $T_{1\alpha}, T_{2\alpha}$ —热、冷流体的出口温度, K 或 $^{\circ}\text{C}$; C_1, C_2 —热、冷流体的定压热容, $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot \text{K})$ 或 $\text{kJ}/(\text{kg} \cdot ^{\circ}\text{C})$; W_{i1}, W_{i2} —组分 i 输入和输出控制体的质量流率; M —硝化酸的数量, kg ; X —浓硝酸的数量, kg ; Z —杂酸的数量, kg ; n_1, s_1 —废酸中硝酸和硫酸的百分含量; b —浓硫酸中硫酸的百分含量; K —总传热系数, $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot \text{K})$ 或 $\text{kJ}/(\text{m}^2 \cdot ^{\circ}\text{C})$; ΔT_m —两流体的平均温度差, K 或 $^{\circ}\text{C}$; $T_{1\beta}, T_{2\beta}$ —热、冷流体的进口温度, K 或 $^{\circ}\text{C}$; M_i —组分 i 在某瞬间的质量; W —废酸的数量, kg ; Y —浓硫酸的数量, kg ; n_0, s_0 —硝化酸中硝酸和硫酸的百分含量; a —浓硝酸中硝酸的百分含量; n_2, s_2 —杂酸中硝酸和硫酸的百分含量。

参考文献

- [1] 张端庆 火药用原材料性能与制备 北京: 北京理工大学出版社, 1993
- [2] 王志魁 化工原理 北京: 化学工业出版社, 1991
- [3] 岳清 开发工具专家 Visual Basic 6.0 培训教程 北京: 电子工业出版社, 2000
- [4] 李罡, 丁莉 Visual Basic 6.0 编程实例详解 北京: 电子工业出版社, 2000

(上接第 44 页)

参考文献

- [1] IYERS, et al [R]. ARAED-TR-89010
- [2] SCHMID K, KASCHMIEDER D. Synthesis and Properties of TNAZ[A]. 31th ICT [C]. 2000, 10/1-10/12
- [3] HISKEY M A, COBURN M D. [P] USP: 5336784, 1994
- [4] COBURN M D, et al Synthesis and Spectra of Some ^1H -, ^{13}C -, ^{15}H -Labeled isomers of 1, 3, 3-trinitroazetidine and 3, 3-Dinitroazetidinium nitrate[J]. J Energ Mat, 1998, 16: 73-99
- [5] DUNCAN SW, MATTHEW D C. Evaluation of 1, 3, 3-Trinitroazetidine (TNAZ)-A High Performance Melf-Castable Explosive[A]. [R]. AD-A 383074
- [6] AXEROD T, et al Synthesis of 1, 3, 3-Trinitroazetidine[J]. Tetrahedron Letters, 1993, 34(42): 6677-6680
- [7] ALAN P M, et al A Novel Approaches the Synthesis of 1, 3, 3-Trinitroazetidine [J]. J Org Chem, 1995, 60: 4943-4946
- [8] ALAN R K, et al Novel Syntheses of 1, 3, 3-Trinitroazetidine [J]. J Heterocyclic Chem, 1994, 31: 271
- [9] BARTNIK R, CAL D. New method for the generation and trapping of 1-azabicyclo [1, 1, 0] butane Application to the synthesis of 1, 3, 3-dinitroazetidine [J]. Synthetic Communication, 1998, 28(21): 3949-3954
- [10] JALOVY Z, et al 1, 3, 3-trinitroazetidine [J]. J Energ Mat, 2001, 19: 219-239
- [11] SACHS A M C. [P] Wop: 9636602
- [12] DAVE P R. [P] USP: 5580988
- [13] PAVE P R. Acylative Dealkylation of N-tert-Butyl-3-Substituted Azetidines: Facile Access to [1, 1, 0] Azabicyclobutane, 3-Hydroxyazetidinium Hydrochloride and 3-Azetidiones [J]. J Org Chem, 1996, 61: 5453-5455
- [14] AUBERT S A, et al [P] USP 5997668
- [15] JALOVY Z, et al 1, 3, 3-Trinitroazetidine [J]. J Energ Mat, 2001, 19: 219-239