

文章编号: 1006-9941(2002)04-0174-04

# 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)的工业合成 现状及其应用进展

张光全

(中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 综述了国内外有关 TNAZ 两种工业合成(中试)方法及其最新进展, 归纳了 TNAZ 的物理化学性能、感度及与其它炸药的熔融性, 并介绍了它的应用状况。

**关键词:** 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ); 合成; 性能; 感度

**中图分类号:** O159; TQ560.71

**文献标识码:** A

## 1 引言

氮杂环丁烷多硝基衍生物是四元环化合物, 具有潜在的分子张力, 它可给分子提供  $154.8 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$  的内能<sup>[1]</sup>, 此内能可赋予该类化合物优良的性能。因此氮杂环丁烷多硝基化合物一直是高能量密度材料领域关注的热门课题。自从 1984 年, 美国海军研究室的 Archibald 和 Baum<sup>[2]</sup> 第一次合成出 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)以后, 有关 TNAZ 研究的文章就层出不穷。1994 年 Hiskey 和 Coburn<sup>[3]</sup> 利用易得的甲醛和硝基甲烷为起始原料合成出 TNAZ, 降低了 TNAZ 的成本。TNAZ 熔点低, 分解点高、其密度高于 RDX、撞击感度低于 RDX, 熔铸性好, 能与其它炸药形成低共熔混合物<sup>[1]</sup>, 适于铸装成型, 在武器上的应用前景十分广阔。

由于 TNAZ 的合成步骤较多, 总得率很低, 成本高, 制约了 TNAZ 的应用。在 TNAZ 的应用研究方面, 美国一直处于领先地位, 德国在 1997 年也成立了专门的研究室<sup>[4]</sup>, 期望在 TNAZ 的工业化方面取得突破。笔者仅就 TNAZ 合成工业化及其应用的最新进展进行了归纳和总结。

## 2 TNAZ 的工业合成方法

自 1984 年 TNAZ 首次合成出来至今, 报道过的合成路线超过了十六种, 这在文献[5]里已有详细的介绍, 但真正能应用于工业合成(也仅处于中试阶段)的

只有两种方法。

### (1) 硝基甲烷法<sup>[3,4,6,7]</sup>

首先用甲醛和硝基甲烷在氢氧化钠催化下反应得到三羟甲基硝基甲烷(1), 再把它与叔丁胺和另一分子甲醛反应制得化合物(2)。把(2)加入含有等摩尔 HCl 的甲醇溶液中脱掉一分子甲醛, 开环, 得到化合物(3)。(3)继续与 Mitsunobu 试剂二异丙基偶氮二羧酸酯(DIAD)和三苯基膦( $\text{Ph}_3\text{P}$ )<sup>[4]</sup>在 2-丁酮中关环得到 1-叔丁基-3-羟基甲基-3-硝基氮杂环丁烷(4)。用氢氧化钠中和化合物(4)溶液, 除去一分子甲醛制得 1-叔丁基-3-硝基氮杂环丁烷(5), 并用亚硝酸钠、铁氰化钾和过硫酸钠氧化硝化得到 1-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷(6)。用硝酸与化合物(6)成盐得到 1-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(7), 再把化合物(7)与硝酸铵在醋酐中常温下硝解, 得到 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(8)。由于 TNAZ 容易升华, 通常把它合成为硝酸盐, 便于贮存。若把化合物(6)与氯甲酸甲酯反应制得化合物(9), 用氢氧化钠水解(9)得到化合物(10), 再把(10)用硝酸处理, 就得到 3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(11)。

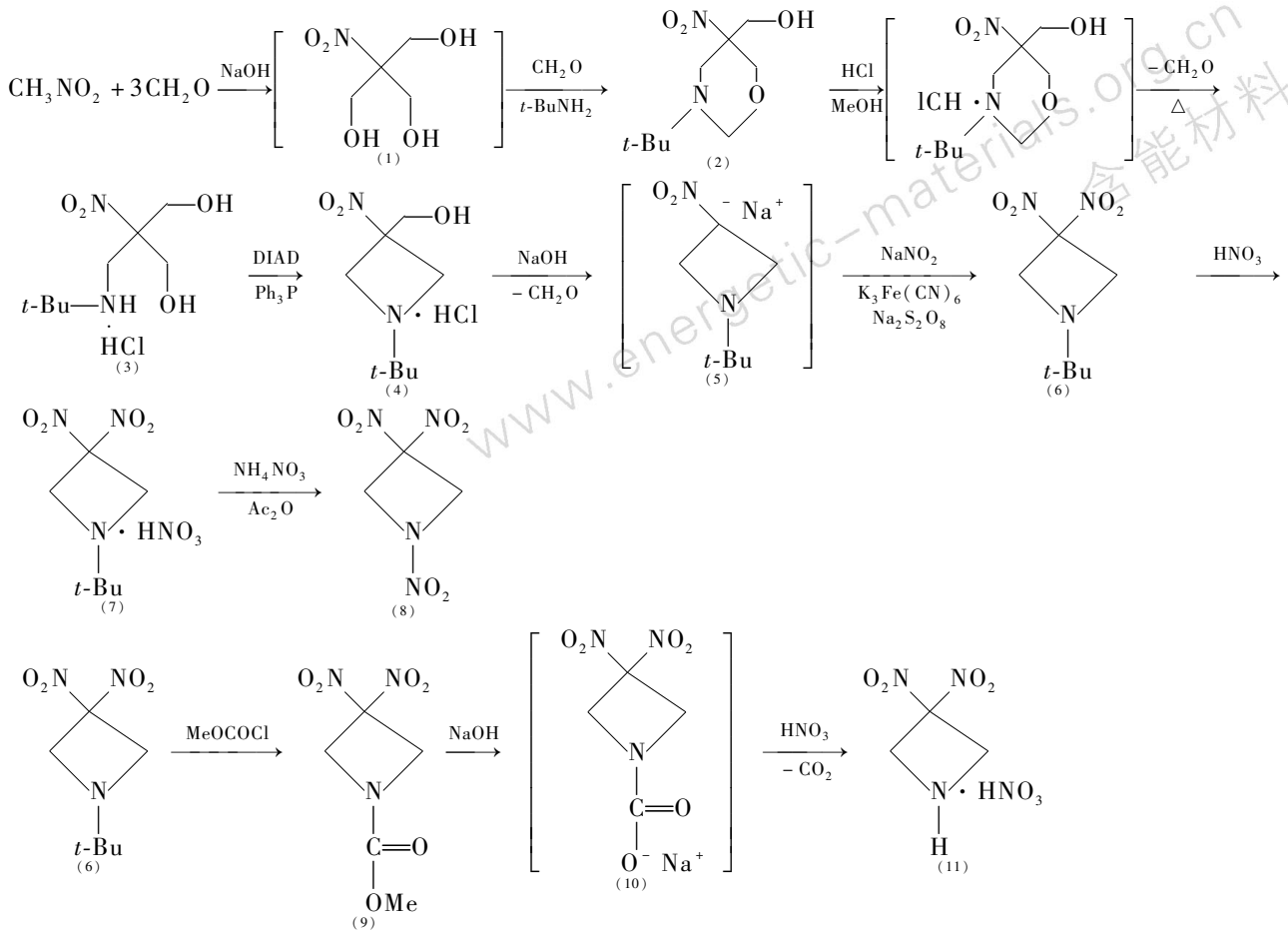
### (2) 氯代环氧丙烷法<sup>[1,5,8]</sup>

首先用正己烷<sup>[1]</sup>或甲苯<sup>[8]</sup>作溶剂、酸作催化剂, 3-氯环氧丙烷与叔丁胺反应制得 1-叔丁基-3-羟基氮杂环丁烷(12)。用二氯甲烷作溶剂, 化合物(12)和甲基磺酰氯反应得到油状物 1-叔丁基-3-甲基磺酰基氮杂环丁烷(13)<sup>[1]</sup>。化合物(13)与甲醛和亚硝酸钠反应制得化合物(4)。最后用第一种介绍的方法就可以从化合物(4)得到 TNAZ。

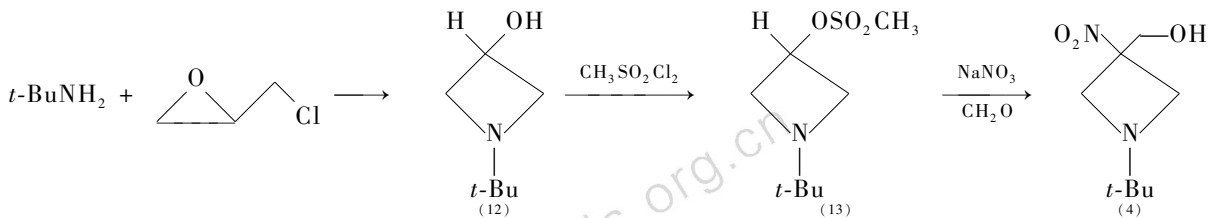
硝基甲烷法<sup>[3,4,6,7]</sup>的反应方程式如下:

收稿日期: 2002-03-19; 修回日期: 2002-06-26

作者简介: 张光全(1970-), 男, 工程师, 从事科技情报工作。



氯代环氧丙烷<sup>[1,5,8]</sup>的反应路线如下:



从 1997 年开始,德国 ICT 就成立了独立的研究室来集中研究 TNAZ 的工业化合成,他们采用第一种方法经化合物(7)制得 TNAZ,总得率为 15% ~ 20%,每个月能制备 200 g TNAZ,成本大约为 5 美元/g<sup>[4]</sup>。美国采用同样的方法,用原材料循环技术,不但解决了废水问题,还提高了得率,每千克 TNAZ 产生废料量从原来的 1 200 kg 降为 15.7 kg,总得率从 20% 提高到 57%<sup>[9]</sup>。

### 3 TNAZ 的性能

#### 3.1 物理化学性能

TNAZ 是白色晶体,可溶于丙酮、甲醇、乙醇、四氯甲烷和环己酮<sup>[5]</sup>,熔点 99 ~ 101℃ (各种文献数据不

一样)。表 1 给出了 TNAZ 和其它含能材料一些性能参数的对比<sup>[4]</sup>。TNAZ 从熔融态(液相)到固态体积收缩率较大<sup>[10]</sup>,并形成收缩孔(孔隙率 10% ~ 12%)<sup>[11]</sup>。

表 1 TNAZ 和其它含能材料物理化学参数的对比

Table 1 Comparison of TNAZ with other energetic materials

含能材料	TNAZ	CL-20	HMX	RDX	TNT
密度/g · cm <sup>-3</sup>	1.84	2.04	1.96	1.82	1.64
熔点/℃	101	247	> 240	204	80.8
分解温度/℃	> 240	约 213	> 240	204	300
生成热/kJ · kg <sup>-1</sup>	280	1049	353	416	185
爆热/kJ · kg <sup>-1</sup>	1900	2200	5711	5757	3335
氧平衡/%	-16.7	-10.9	-21.6	-21.6	-73.5

TNAZ 具有很高的蒸汽压,容易升华,且挥发和升华速度很快,如在 75 °C 时,升华速度为 0.134%/min,全部升华完毕需要 750 min;在 85 °C 时,升华速度为 0.276%/min,全部升华完毕需要 400 min;在 105 °C 时,其挥发速度为 1.88%/min,全部挥发完毕只需要大约 50 min<sup>[12]</sup>。因此除了加热速度以外,测试样品的重量和样品密封与否都会影响到 TNAZ 的 DSC 测试数据。

图 1 是 TNAZ 在各种条件下的 DSC 图<sup>[12]</sup>。曲线 1 和 4 的样品均为密封但重量不同,曲线 2 3 和 4 重量相同,曲线 2 的样品盖住未密封,曲线 3 的样品是敞开的。图中 DSC 图的差异都是因为 TNAZ 易于升华和挥发所造成的。

另外,有文献报道 TNAZ 能与  $\beta$ -环链淀粉和二硝胺的铵盐和钠盐能形成配位化合物<sup>[5]</sup>。

### 3.2 感度

TNAZ 比 RDX 更稳定,其能量相当于 HMX 的 96% 或 TNT 的 150%<sup>[13]</sup>。

TNAZ 的 50% 爆炸特性落高  $\bar{H}_{50} = 28 \sim 29$  cm<sup>[5]</sup>;当落锤 10 kg,落高 25 cm,药量 50 mg,爆炸概率为 44%<sup>[1]</sup>。静电火花感度  $E_{ES} = 8.76$  J<sup>[5]</sup>。无杂质的 TNAZ 的撞击感度高于 HMX 为基的炸药,低于 PETN 为基的混合炸药<sup>[14]</sup>。

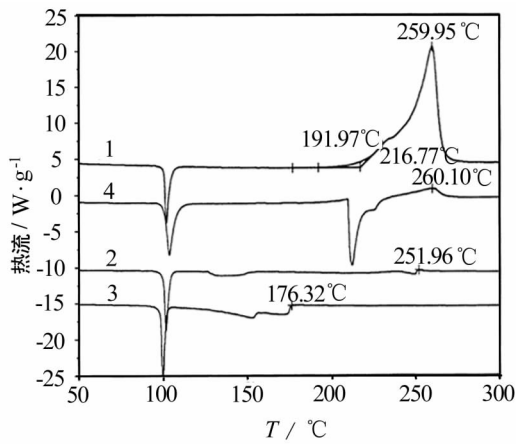


图 1 不同测试条件下 TNAZ 的 DSC 曲线  
(加热速度 10 °C/min, 样品质量 0.5 ~ 3 mg, 氮气, 常压)  
1—0.5 mg 密封样品, 2—2 mg 未密封样品,  
3—2 mg 敞开式样品, 4—2 mg 密封样品

Fig. 1 DSC curves of TNAZ obtained under different testing conditions (heating rate 10 °C/min, sample mass 0.5 ~ 3 mg, nitrogen atmosphere)

1—0.5 mg sealed sample pan, 2—2 mg unherm closed pan,  
3—2 mg opened sample pan, 4—2 mg sealed sample pan

## 4 应用

TNAZ 具有较低的熔点和较低感度,其性能良好,在液相时具有一定的稳定性,还能与其它炸药形成低共熔混合物<sup>[1,5,13]</sup>,所以 TNAZ 既可单独熔铸成型,也可与其它炸药混合熔铸成型。在武器上的应用前景十分广阔,是 TNT 理想的替代炸药。表 2 列出了 TNAZ 与其他炸药形成低共熔混合物的物理化学参数<sup>[5]</sup>。从表 2 可知,TNAZ 与其它炸药形成低共熔混合物时,其熔融物的熔点明显降低。

表 2 TNAZ 的熔融混合物  
Table 2 Eutectic mixtures of TNAZ

添加物	添加物 熔点 /°C	熔融混合物 熔点 /°C	熔融 TNAZ 的含量 /mol·%
TNT	80.6	60.6	35.3
Tetryl	129.5	81.5-81.6	63.3-65.0
HMX	284.1	95.9	97.8
2,4-二硝基咪唑	277.9	约 96.2	97.67
N-乙酰基-3,3-二硝基氮杂环丁烷	111.0-114.4	74.2-78.6	61.7-66.0
TNDAZ <sup>(1)</sup>	171-173	90	87.5

注:(1) TNDAZ 是 1,3-二硝基-3-(1',3'-二硝基氮杂环丁烷-3'-基)-氮杂环丁烷。

如果以 TNAZ 替代 TNT 为基的熔铸炸药,如 B 炸药,塑性更好,爆速和爆压可提高 30% ~ 40%<sup>[13]</sup>。除了作为熔铸炸药以外,TNAZ 也可用作增塑剂,还可以用作固体火箭推进剂和枪炮推进剂的主要成分,其性能可与 HNIW 媲美<sup>[4]</sup>。另外,与其他炸药的相容性也是 TNAZ 应用中的重要性能,我国科研人员已做过这方面的研究,他们发现 TNAZ 与硝胺类炸药如 RDX 和 HMX 相容性好,与 NC 及二甲基二苯脲的相容性差,与 NG 不相容<sup>[15]</sup>。

TNAZ 作为熔铸炸药除了成本高以外,还有液相蒸汽压高、容易升华和固化时体积收缩率较大、易形成孔隙等缺点。在熔融的 TNAZ 加入一定量的 N-甲基-4-硝基苯胺可以降低过高的蒸汽压和减小装药孔隙率<sup>[11]</sup>。用结构相似的 1,3-二硝基-3-(1',3'-二硝基氮杂环丁烷-3'-基)-氮杂环丁烷(TNDAZ)与 TNAZ 形成二元低共熔物也可以降低蒸汽压,减小升华和降低熔点<sup>[16]</sup>。

## 5 结论

TNAZ 的合成方法很多,但真正能应用于工业生

产或在工业上有前景的只有两种方法。美国和德国都采用从硝基甲烷和甲醛开始合成的方法,原材料从3-氯环氧丙烷和叔丁胺开始合成的方法也有报道。从最先进的美国合成方法来看,利用循环技术使总得率达到57%,但单向合成得率仍没有超过20%,合成价格仍很高,限制了TNAZ的应用。

TNAZ与其它炸药有良好的低共熔性,其熔融物的熔点基本低于100℃,便于熔铸成型。除了液相蒸汽压高、容易升华、固化时体积收缩率较大、形成孔隙等缺点以外,作为熔铸炸药,其性能优于TNT。TNAZ也可用作增塑剂,还可以用作固体火箭推进剂和枪炮推进剂的主要成分,其性能可与HNIW媲美。

#### 参考文献:

- [1] 王伯周,朱春华,龙秋和. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的合成及性能初步研究[J]. 含能材料,1995,3(1):7-9.
- [2] Archibald T G, Baum K. Synthesis and x-ray crystal structure of 1,3,3-trinitroazetidine[J]. J. Org. Chem., 1990, 55: 2920-2924.
- [3] Hiskey M A, Coburn M D. US P 5336784[P]. Secretary of the Air, Washington, 1994.
- [4] Schmid Konrad, Kaschmieder Doris. Synthesis and properties of TNAZ [A]. Proc. 31st Int. Annual Conf. ICT [C], Karlsruhe, June, 2000: 10/1-10/12.
- [5] Zdeněk Jalový, Svatopluk Zeman, Muhamed Sućeska. 1,3,3-TRINITROAZETIDINE(TNAZ)——Part I. Syntheses and Properties[J]. J. Energet. Mat., 2001, 19: 219-239.
- [6] Hiskey M A, Coburn M D. A more efficient method of preparing 3,3-dinitroazetidine [R]. LA-12587-MS (1993).
- [7] Coburn M D, Hiskey M A. Synthesis and spectra of some <sup>2</sup>H-, <sup>13</sup>C-, and <sup>15</sup>N-labeled Isomers of 1,3,3-trinitroazetidine and 3,3-dinitroazetidinium Nitrate [J]. J. Energet. Mat., 1998, 16: 73-99.
- [8] Chung kyoo-Hyun, Pyun Doo-Hyuk, Chu-Kook. A study on the synthesis of a key intermediate for TNAZ[J]. Kongop Hwahak, 2001, 12(2): 224-228 (Korea).
- [9] Coburn M D, Hiskey M A, Archibald T G. Scale-up and waste-minimization of the Los Alamos process for 1,3,3-trinitroazetidine(TNAZ)[J]. Waste Manag., 1997, 47: 143-146.
- [10] Dudek K, Mareček P, Vávra P. Laboratory testing of HNIW mixtures [A]. Proc. 31st Int. Annual Conf. ICT [C], Karlsruhe, June, 2000, 110/1-110/6.
- [11] Aubert S A, McKenny R L, Jr., Reich R F. US P 5997668, 1999.
- [12] Muhamed Sućeska, Maša Rajić. 1,3,3-TRINITROAZETIDINE(TNAZ)——Part II. Study of thermal behaviour [J]. J. Energet. Mat., 2001, 19: 241-254.
- [13] Pavel Mareček, Kamil Dudek, Pavel Vávra. Laboratory testing of TNAZ mixtures [A]. Proc. 32nd Int. Annual Conf. ICT, Karlsruhe (C), June, 2001, 90/1-90/8.
- [14] Simpson R L, Utriev P A, Tarver C M. AIP Conf. Proc., Pt. 2, 370(1996) 883-886.
- [15] 张教强,胡荣祖. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷与几种材料的相容性[J]. 含能材料,2001,9(2):57-59.
- [16] Robert L, Mckenny Jr, Thomas G, et al. Synthesis and thermal properties of 1,3-dinitro-3-(1',3'-dinitroazetidino-3'-yl)azetidine (TNDAZ) and its admixture with 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) [J]. J. Energet. Mat., 1998, 16: 1-22.

## Technological Synthesis and Application Advance of 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ)

ZHANG Guang-quan

(Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 610003, China)

**Abstract:** After review of the literature on 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ), two routes for TNAZ synthesis on technological scale are presented, and physico-chemical properties, sensitivity and eutectic mixtures with other energetic materials for TNAZ are outlined. Application advance of TNAZ in the explosive field are also introduced according to the literature.

**Key words:** 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ); synthesis; property; sensitivity