

文章编号: 1006-9941(2010)02-0139-04

硝解 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐制备 TNAZ

熊存良, 贾思媛, 刘 愆, 王伯周, 霍 欢

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 以 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(BDNAN)为前体制备 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ),研究了 5 种不同的硝解体系,确定了适宜的硝解体系为 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 。探讨了 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 体系的硝解机理,优化了硝解反应条件,确定了最佳反应条件为: $n(\text{Ac}_2\text{O}) : n(\text{BDNAN})$ 为 25 : 1,温度为 80 °C,收率为 83.1%,较文献值提高了 8.1%。同时初步探讨了 TNAZ 的热性能和质谱裂解机理,结果表明,TNAZ 的熔点较高(99.5 °C),分解温度为 264.68 °C,其四元骨架有一定稳定性。

关键词: 有机化学; 硝解; 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ); *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(BDNAN)

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.004

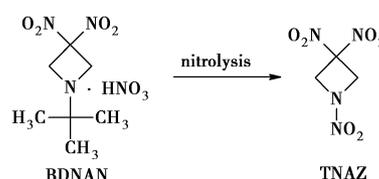
1 引言

多硝基氮杂环化合物具有稳定性好、能量高等优点,已成为含能材料合成研究领域的热点之一,尤其是四元小环化合物,由于存在环内张力,大幅度提高了该类化合物的能量。1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)是四元环结构的多硝基化合物,分子张力能对内能的贡献为 $154.7 \text{ kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$,TNAZ 密度为 $1.839 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$,能量比 HMX 高 10%,感度与以 RDX 为基的 B 炸药配方相当。TNAZ 基本上无毒,不吸潮,热稳定性好,在 240 °C 以下不分解^[1-2]。TNAZ 另一个显著特点是熔点低,便于用水蒸汽加热,浇注成型^[3]。在高性能无烟火药推进剂和炸药配方的使用方面,TNAZ 具有广泛的应用前景^[4-6]。

1990 年,Archibald 等^[1]首次进行了 TNAZ 的合成研究,以 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 体系硝解 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷(BDNA)制备出 TNAZ,收率较低,仅为 35%。1997 年,Coburn 等^[7]又报道了制备 BDNA 的新方法,并利用 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 硝解 BDNA 制备出 TNAZ,收率达到 90%,易于放大生产,但产品纯度及具体反应条件均未见报道。期间,有多条合成路线被报道,王伯周等^[8]利用 $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 体系硝解 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷三氟醋酸盐以 94% 的收率制备出 TNAZ,但这些路线均因总收率过

低或成本过高而无法进行工业化应用。Oxlcy 等^[9]于 1998 年研究了 TNAZ 的合成及波谱性质,合成路线与 Coburn 等^[7]报道的基本一致,不同之处在于将 BDNA 制成硝酸盐即 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(BDNAN),再经 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 体系硝解制备 TNAZ,硝解反应的最高收率为 75%,但与 Coburn 等^[7]报道的 90% 的收率仍有较大差距。

TNAZ 的合成成本较高,提高硝解反应的收率将有助于降低成本。选取具有工业化应用前景的合成路线,以 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(BDNAN)为前体,参考 Oxlcy 等^[9]的工作,主要研究了硝解 BDNAN 制备 TNAZ 的反应(Scheme1)。探讨了 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 、 N_2O_5 、新蒸 HNO_3 、 $\text{HNO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 、 $(\text{F}_3\text{CCO})_2\text{O}/\text{HNO}_3$ 等 5 种硝解体系对反应的影响,确定了适宜的硝解体系。探讨了 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 体系的硝解机理,对其反应条件进行了优化,确定了最佳反应条件,收率较文献^[9]有所提高。同时,初步开展了 TNAZ 热性能研究,并对其质谱裂解机理进行了探讨。



2 实验部分

2.1 试剂与仪器

仪器: 美国热电尼高力公司 NEXUS870 型傅里叶变

收稿日期: 2009-06-29; 修回日期: 2009-11-04

作者简介: 熊存良(1964-),男,工程师,从事含能材料合成及性能研究。e-mail: 1085547134@qq.com

换红外光谱仪、瑞士 BRUKER 公司 AV500 型(500 MHz) 超导核磁共振仪、岛津 DSC-60 型差示扫描光谱仪、岛津 GC-2010 型高效液相色谱仪。

试剂: *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐(自制)^[10]、 N_2O_5 (自制)、新蒸硝酸(自制); 浓硝酸为工业品; 醋酐、硝酸铵、二氯甲烷、三氟醋酐、碳酸钠、乙醇等均为分析纯。

2.2 实验步骤

2.2.1 NH_4NO_3/Ac_2O 硝化剂

向烧瓶中加入硝酸铵 1.6 g(0.02 mol), 然后加入 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐 5.0 g(0.018 mol) 以及 20 mL 醋酐, 加热至 80 °C, 0.5 h 后硝酸铵完全溶解, 体系呈浅黄色。反应 3 h 后, 冷却至室温, 向反应液中加入 46 mL 水, 室温反应 16 h, 再加入 100 mL 水并冷却至 5 °C, 过滤, 水洗, 得白色固体 3.0 g, 收率为 83.1%, m. p.: 99.7 ~ 100.7 °C。

1H NMR ($CHCl_3-d_6$, δ): 5.2 (s, 4H, 2CH₂); ^{13}C NMR ($DMSO-d_6$, δ): 63.34, 103.4; IR (KBr, ν/cm^{-1}): 3037 (C—H); 1590, 1427 (—NO₂); MS (EI) m/z (%): 30 (96.46), 41 (47), 46 (100), 99 (70.15), 146 (70.18); Anal. Calcd. for $C_4H_2O_4N_{10}$ (%): N 29.17, C 18.76, H 2.10; Found: N 29.09, C 18.92, H 2.06。

2.2.2 N_2O_5 硝化剂

向烧瓶中加入 50 mL 乙腈, 以冰盐水浴冷却至 -5 °C, 加入 N_2O_5 20.0 g(0.19 mol), 然后再加入 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐 5.0 g(0.018 mol), 加料完毕, 在 -5 ~ 0 °C, 保温 6 h 后, 将体系倾入冰水中, 搅拌, 有沉淀析出, 过滤, 水洗, 得白色固体 2.8 g 收率为 78%, m. p.: 99 ~ 101 °C。

2.2.3 新蒸 HNO_3 硝化剂

将新蒸 HNO_3 8 mL 在冰水浴中冷却至 5 °C 后, 加入 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐 5.0 g(0.018 mol), 加料完毕, 升温至 50 °C, 保温 3 h 后, 将反应液倒入碎冰中, 过滤, 洗涤得白色粉末状固体, 经检测并非 TNAZ。

2.2.4 HNO_3/Ac_2O 硝化剂

将醋酐 20 mL、二氯甲烷 30 mL 混合并冷却至 -10 °C, 滴加浓硝酸, 温度控制在 -5 °C 以下, 然后分批加入 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐 5.0 g(0.018 mol), 升温至 30 °C, 保温 20 h 后, 将其倾入冰水混合物中, 析出沉淀, 过滤, 水洗得 TNAZ 2.4 g 收率为 66%, m. p.: 97 ~ 99 °C。

2.2.5 $(F_3CCO)_2O/HNO_3$ 硝化剂

将 28.4 mL 三氟醋酐溶于 37.8 mL CH_2Cl_2 中, 冷却至 -10 °C。缓慢滴加 7.6 mL 新蒸硝酸, 滴加温度不超过 -5 °C。搅拌 10 min 后, 分批加入 5.0 g(0.018 mol) *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐。在 -5 °C 反应 2 h, 过滤得白色固体 3.3 g, 收率为 91.0%, m. p.: 98 ~ 100 °C。

3 结果与讨论

3.1 硝解体系

研究了 NH_4NO_3/Ac_2O 、 N_2O_5 、新蒸 HNO_3 、 HNO_3/Ac_2O 、 $(F_3CCO)_2O/HNO_3$ 五种硝解体系, 实验结果见表 1。从表 1 可看出, 由于纯 HNO_3 硝化能力较弱, 没有得到目标产品 TNAZ; 采用 N_2O_5 、 HNO_3/Ac_2O 硝解体系时, TNAZ 收率不高, 采用 $(F_3CCO)_2O/HNO_3$ 体系硝解收率最高, 达到了 91%, 但是三氟醋酐成本较高, 工业化应用前景有限; 采用 NH_4NO_3/Ac_2O 体系收率较高, 合成工艺较为安全, 因此适宜的硝解体系为 NH_4NO_3/Ac_2O 体系。

表 1 硝解体系对 TNAZ 收率的影响

Table 1 Effect of nitrolysis system on the yield of TNAZ

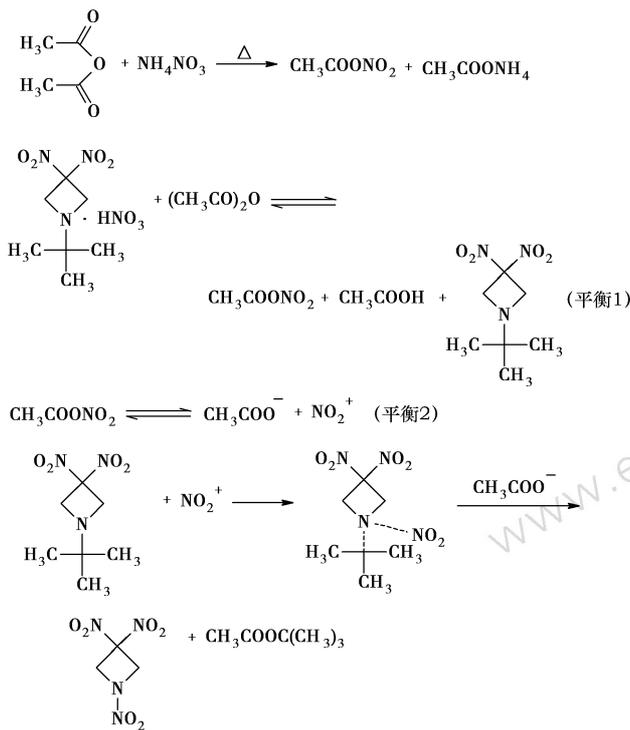
nitrolysis system	yield/%	solvent	melting point/°C
NH_4NO_3/Ac_2O	83.1	—	99.7 - 100.7
N_2O_5	78	CH_3CN	99 - 101
HNO_3	—	—	—
HNO_3/Ac_2O	66	CH_2Cl_2	97 - 99
$(F_3CCO)_2O/HNO_3$	91	CH_2Cl_2	98 - 100

3.2 NH_4NO_3/Ac_2O 硝解机理探讨

对 NH_4NO_3/Ac_2O 体系的硝解机理进行了探讨, 推测反应机理见 Scheme 2。

硝酸铵与 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐分别和醋酐作用, 生成醋酸硝酸酯, 同时得到 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷。醋酸硝酸酯是一种活化的硝化剂, 在酸性条件下进一步生成硝酰阳离子。硝酰阳离子进攻 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷中的 N 原子, 生成过渡态 (I), 随后脱去叔丁基生成 TNAZ 和乙酸叔丁酯。

可见, 硝酸铵的作用在于其与醋酐生成醋酸硝酸酯, 进而使反应液中硝酰阳离子的浓度增加, 因此硝解的收率较高。



3.3 反应条件优化

为了获得较高的硝解收率,降低合成 TNAZ 的成本,以 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 为硝解体系,对反应条件进行了优化,考察了醋酐与 BDNAN 的摩尔比、反应温度对硝解反应的影响。

3.3.1 醋酐与 BDNAN 的摩尔比对硝解反应的影响

当反应温度为 80 °C 时,硝酸铵用量不变,反应时间不变,考察醋酐与 BDNAN 的摩尔比对 TNAZ 收率及纯度的影响,实验结果见表 2。

从表 2 可以看出,随着 Ac_2O 用量的不断增加,收率不断提高,产品纯度也不断提高,当料比为 25 : 1 时,收率最高达到 83%,产品纯度也达到了 98%,继续增加 Ac_2O 的量收率逐渐下降。这是由于硝酸铵与 BDNAN 均可与醋酐反应生成醋酸硝酸酯,增加 Ac_2O 的用量,有助于促进醋酸硝酸酯的生成,进而使硝酰阳离子的浓度增加,因此 TNAZ 的收率及纯度均有所提高。但当 Ac_2O 的量继续增加时,过量的 Ac_2O 可以溶解部分产品使反应收率降低。因此适宜的醋酐与 BDNAN 的摩尔比为 25 : 1。

3.3.2 反应温度对硝解反应的影响

当 $n(\text{Ac}_2\text{O}) : n(\text{BDNAN}) = 25 : 1$ 时,硝酸铵用量不变,反应时间不变,考察反应温度对 TNAZ 收率及纯度的影响,实验结果见表 3。

表 2 醋酐与 BDNAN 的摩尔比对 TNAZ 收率的影响

Table 2 Effect of the molar ratio of Ac_2O to BDNAN on yield of TNAZ

$n(\text{Ac}_2\text{O}) : n(\text{BDNAN})$	yield/%	purity/%
1: 1	65	95
10: 1	75	96
15: 1	82	97
25: 1	83	98
35: 1	78	98
45: 1	72	98

表 3 反应温度对 TNAZ 收率的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on yield of TNAZ

temperature/°C	yield/%	purity/%
20	16	75
50	32	97
70	64	97
80	83	98
85	82	98
90	81	98

从表 3 可以看出,当温度为 20 °C 时,不能完全反应,收率和产品纯度均较低。随着反应温度的升高,收率不断提高,当反应温度为 80 °C 时,收率最高,达到了 83%,产品纯度为 98%。这是由于 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 体系是比较弱的硝解体系,较高的反应温度将有助于醋酸硝酸酯的生成,增加硝酰阳离子的浓度,从而提高反应速度,获得较高的收率和纯度。继续提高反应温度,收率和产品纯度没有明显的提高,反而会增加能耗。因此,适宜的反应温度为 80 °C。

3.4 TNAZ 的热性能分析

从 DSC 曲线(图 1)可以看出,TNAZ 有一个吸热峰和一个放热峰,其熔点为 99.5 °C,分解温度 264.68 °C,说明 TNAZ 熔点较低,热稳定性较好。

3.5 TNAZ 的质谱分析

TNAZ 的热解碎片迁移谱和硝基化合物的质谱特点,TNAZ 的裂解过程可描述如 Scheme 3。

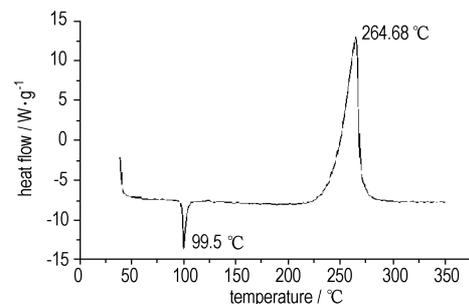
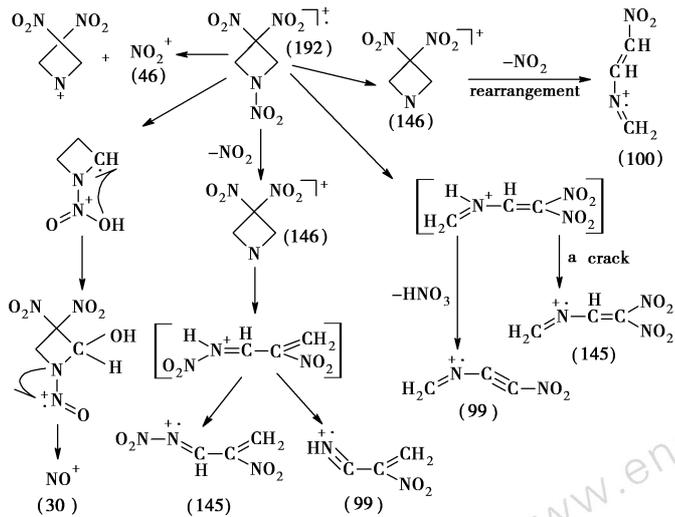


图 1 TNAZ 的 DSC 曲线

Fig. 1 DSC curve of TNAZ



Scheme 3

从裂解过程看出： m/e 30, m/e 46, m/e 146 都是环未破裂形成的离子碎片,而且上述三离子 m/e 30, m/e 46, m/e 146 离子碎片的丰度分别是 96.46%, 100%, 70.18% 是所有离子峰中丰度最大的三个,这说明 TNAZ 的四元骨架具有一定的稳定性。

4 结论

(1) 以硝解 *N*-叔丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷硝酸盐制备 TNAZ 的反应为研究对象,研究了 5 种不同的硝解体系,确定了最佳体系为 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 。

(2) 探讨 $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$ 体系硝解机理,优化硝解反应条件,确定适宜反应条件为: $n(\text{Ac}_2\text{O}) : n(\text{BDNAN})$ 为 25 : 1,温度为 80 °C,收率为 83.1%。

(3) 初步探讨了 TNAZ 的热性能和质谱裂解机理。结果表明,TNAZ 熔点较低,热稳定性较好,四元环骨架具有一定的稳定性。

参考文献:

- [1] Archibald T G, Gilardi R, Baum K, et al. Synthesis and X-ray crystal structure of 1,3,3-trinitroazetidine [J]. *J Org Chem*, 1990, 55 (9): 2920-2924.
- [2] Axenrod T, Watnick C. Synthesis of 1,3,3-trinitroazetidine via the oxidative nitrolysis of *n-p*-tosyl-3-azetidinone oxime [J]. *J Org Chem*, 1995, 60 (7): 1959-1964.
- [3] Marchand A P, Rajagopal D. A novel approach to the synthesis of 1,3,3-trinitroazetidine [J]. *J Org Chem*, 1995, 60 (15): 4943-4946.
- [4] 范敏. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷研究进展 [J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1 (4): 24-28.
FAN Min. Research progress of 1,3,3-trinitroazetidine [J]. *Chemical Propellant and Polymers*, 2003, 1 (4): 24-28.
- [5] 丁黎, 李英勃. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的合成方法及性能研究 [J]. 火炸药学报, 2002, 49 (12): 42-44.
DING Li, LI Ying-bo. Novel development of syntheses and properties of 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2002, 49 (12): 42-44.
- [6] 李吉祯, 樊学忠, 王伯周. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的性能及应用研究进展 [J]. 含能材料, 2004, 5 (10): 305-308.
LI Ji-zhen, FAN Xue-zhong, WANG Bo-zhou. A study on compatibility of 1,3,3-trinitroazetidine with some materials [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 2004, 5 (10): 305-308.
- [7] 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 Management*, 1997, 17 (2-3): 143-146.
- [8] 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.
WANG Bo-zhou, ZHU Chun-hua, LONG Qiu-he. A preliminary study on synthesis and properties of 1,3,3-trinitroazetidine [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials*, 1995, 3 (1): 7-9.
- [9] Oxley J C, Smith J L. Synthesis and spectra of some ^2H -, ^{13}C - and ^{15}N -labeled isomers of 1,3,3-trinitroazetidine and 3,3-dinitroazetidinium nitrate [J]. *Journal of Energetic Material*, 1998, 16 (3): 73-99.
- [10] 张教强, 朱春华, 马兰. 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷炸药合成 [J]. 火炸药学报, 1998, 16 (3): 25-26.
ZHANG Jiao-qiang, ZHU Chun-hua, MA Lan. A new method of synthesizing 1,3,3-trinitroazetidine [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 16 (3): 25-26.

Preparation of TNAZ from Nitrolysis of *N*-Tert-butyl-3,3-dinitroazetidinium Nitrate

XIONG Cun-liang, JIA Si-yuan, LIU Qian, WANG Bo-zhou, HUO Huan

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

Abstract: Taking *N*-tert-butyl-3,3-dinitroazetidinium nitrate (BDNAN) as precursor, 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ) was synthesized by five different nitrolysis systems. The optimal nitrolysis system was $\text{NH}_4\text{NO}_3/\text{Ac}_2\text{O}$. At the same time, the reaction conditions were optimized, and the optimal reaction conditions are as follows: $n(\text{Ac}_2\text{O}) : n(\text{BDNAN}) = 25 : 1$, reaction temperature is 80 °C and yield is 83.1%. The thermal characteristics and the split mechanism of TNAZ were studied. Results show that TNAZ having a stable four-membered ring skeleton melts at 99.5 °C with decomposition at 264.68 °C.

Key words: organic chemistry; nitrolysis; 1,3,3-trinitroazetidine (TNAZ); *N*-tert-butyl-3,3-dinitroazetidinium nitrate (BDNAN)

CLC number: TJ55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.02.004