

1,3,3-三硝基氮杂环丁烷的合成及性能初步研究

王伯周 朱春华 龙秋和

(西安近代化学研究所, 西安 710061)

摘要 介绍了从原料特丁胺和环氧氯丙烷出发, 合成 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ) 的方法, 用核磁共振等四种分析手段, 对其结构进行了鉴定并测定了熔点等物化性质。

关键词 合成 TNAZ 含能材料

1 引言

近年来, 氮杂小环化合物及其衍生物的研究引起人们很大的兴趣, 国外报道了各种类型氮杂小环化合物的合成及性能^[1], 但国内文献报道很少, 只发表了一篇量子化学计算的文章^[2]。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能, 它给分子提供 154.8 kJ/mol 的张力能, 此能量可赋予含能化合物优良的性能。美国海军研究室合成了 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷 (TNAZ) 并报道了其结构及制备方法^[3,4], Anex 等人^[5]则对 TNAZ 的热分解过程进行了深入研究, 但国内尚未见文献报道。TNAZ 熔点较低、分解点高、其密度高于 RDX、撞击感度低于 RDX^[6], 适合于铸装工艺, 预计作为高能量密度材料有重要的应用价值。

为了考查其应用前景, 我们参照文献^[3,4]方法, 合成了 TNAZ。用元素分析、质谱、红外、核磁共振等分析手段鉴定了它的结构, 并测定了其部分物理化学性质。

2 实验部分

2.1 仪器与试剂

JNMC-90 H 核磁共振仪、SP-100 红外分光光度仪、MAT-312 质谱仪、PE-2400 型元素分析仪, 所用试剂均为化学纯。

2.2 1-特丁基-3-羟基氮杂环丁烷盐酸盐的合成

将 48ml 环氧氯丙烷加入 200ml 正己烷中, 在 20~25℃时, 缓慢滴加 61.8ml 特丁胺, 滴加时间不少于 20min。室温下持续搅拌三天, 逐渐出现白色沉淀。然后在 50~60℃ (4kPa) 减压蒸出正己烷。在剩余物中加入 150ml 乙腈, 回流 6h, 冷却后析出白色晶体。过滤, 滤渣用乙醚洗涤, 干燥, 得 74.7g 白色固体, 得率 75%。用乙腈重结晶后, 测得熔点为

154~156℃; ^1H NMR(氯仿-d, 内标 TMS): δ 1.39(s, 9H), 4.0(d, 4H), 4.7(t, 1H), 5.9(s, 1H)。

2.2 1-特丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷三氟醋酸盐的合成

将三乙胺、1-特丁基-3-羟基氮杂环丁烷和二氯甲烷按一定比例混合, 搅拌。在-20℃滴加甲基磺酰氯, 加料完毕后, 去掉冷却浴, 室温连续搅拌 3h。加水后分层, 分出有机层经水洗后, 用无水 MgSO_4 干燥, 再减压蒸出二氯甲烷, 得到油状物 1-特丁基-3-甲基磺酰氧基氮杂环丁烷。将油状物溶于 Freon 113 中, 与亚硝酸钠水溶液混合, 室温下搅拌 64h 后, 静置分层, 分出有机层, 用无水 MgSO_4 干燥, 再减压蒸出溶剂后得 1-特丁基-3-硝基氮杂环丁烷。在碱性条件下, 用铁氰化钾和过硫酸钠氧化硝化得 1-特丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷。该化合物与定量三氟醋酸中和, 形成 1-特丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷三氟醋酸盐的白色固体。用 1,2-二氯乙烷重结晶后, 熔点 134℃(分解); ^1H NMR(丙酮-d₆, 内标 TMS): δ 5.04(s, 4H), 1.35(s, 9H)。

2.3 TNAZ 的合成

将 14.2ml 无水三氟醋酐溶于 18.9ml 二氯甲烷中, 冷却至-10℃, 滴入 3.82ml 纯硝酸, 保持温度不超过-5℃。将上述溶液搅拌 10min 后, 分份加入 4.0g 固体 1-特丁基-3,3-二硝基氮杂环丁烷三氟醋酸盐, 加完料 5min 后, 可以观察到白色固体出现。在-5℃反应 2h。过滤得白色固体 TNAZ 1.8g。滤液加水稀释, 静置分层, 用无水 MgSO_4 干燥, 蒸出溶剂后又得到 0.45g 淡黄色固体 TNAZ。总共得到 2.25g TNAZ, 得率为 94%。用二氯甲烷重结晶, 所得产品的熔点为 99.7~100.7℃。

元素分析(%): $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_3\text{O}_6$ 。理论值, C 18.76, H 2.10, N 29.17; 实测值, C 18.92, H 2.06, N 29.09。IR(KBr 压片): 3037 (C-H); 1590, 1427(NO_2) cm^{-1} 。 ^1H NMR(氯仿-d, 内标 TMS): δ 5.2(s)。 ^{13}C NMR(氯仿-d, 内标 TMS): δ 63.34, 103.4。质谱 (m/e): 193 ($\text{M}+1$) $^+$ 。

2.4 TNAZ 的部分物化性质

外观: 白色晶体。

熔点(温台法): 99.7~100.7℃(101℃^[4])。

密度(Q/AR/180-91): $d_4^{20}=1.839\text{g}/\text{cm}^3$

(1.84 g/cm^3 ^[4])。

热安定性(DSC)(图 1):

$T_m=252.0^\circ\text{C}$, $T_{dp}=97.25^\circ\text{C}$,

$E=136.5\text{kJ}/\text{mol}$ 。

撞击感度: 爆炸概率为 44%(落锤 10kg, 落高 25cm, 药量 50mg)。

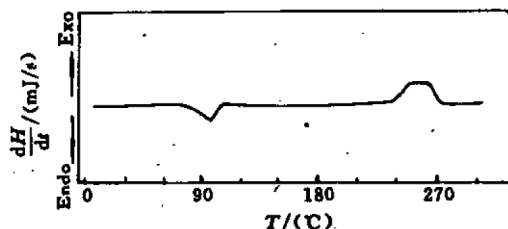


图 1 TNAZ 的 DSC 曲线
Fig. 1 DSC Curve of TNAZ

3 结 论

按本文介绍的方法制得了 TNAZ 并测定了其部分物化性质, 结果初步表明 TNAZ 具有熔点低、分解点高、密度较大、感度较低等优点, 适合于铸装工艺, 是一种很有应用前

景的新型高能材料,但合成方法还有待进一步改进,其它性质也有待进一步测定。

致谢:本文分析测试工作由本所四部和二部完成,表示衷心感谢。

参 考 文 献

- 1 Norman H G, Barry P. Chemical Reviews, 1979, 79(4): 331~357
- 2 Chen Guangju, Fu Xiaoyuan, Tang Aoqing. Chinese Journal of Chemistry, 1992, 10(3): 193~199
- 3 Archibald T G, Gilard R, Baum K, George C. J. Org. Chem., 1990, 55: 2920~2924
- 4 AD-A 192 953, 1988.
- 5 Olah G A, Squire D R. Chemistry of Energetic Materials. California: Academic Press, 1991. 27~54
- 6 胡庆贤, 吕子剑. 钝感高能炸药撞击敏感度测试方法的探讨. 含能材料, 1994, 2(1): 39~44

A PRELIMINARY STUDY ON SYNTHESIS AND PROPERTIES OF 1,3,3-TRINITROAZETIDINE

Wang Bozhou Zhu Chunhua Long Qiuhe

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710061)

ABSTRACT 1,3,3-Trinitroazetidine (TNAZ) was prepared from t-butylamine and epichlorohydrin. Its structure was identified and some of the properties were determined as m. p. 99.7~100.7°C, decomposition point 252°C, density 1.839g/cm³, impact sensitivity is 44%.

KEYWORDS synthesis, TNAZ, energetic materials.