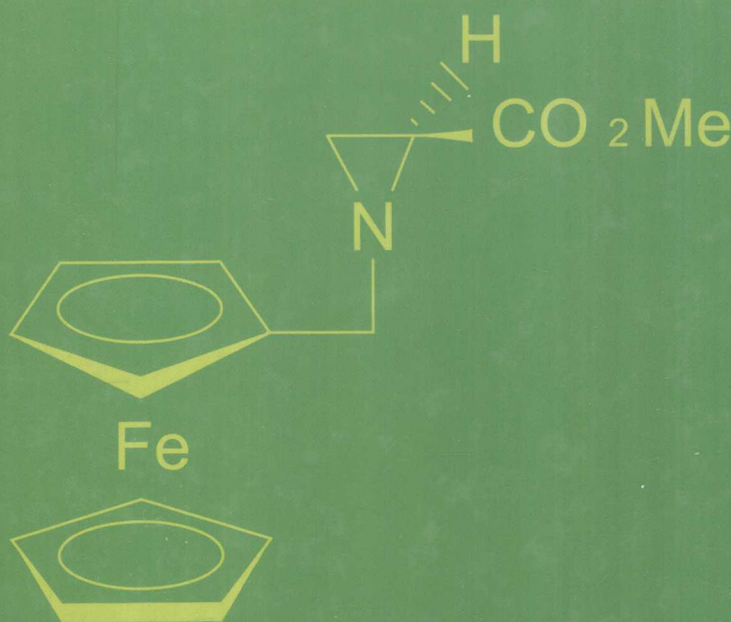


The Chemistry and Application of Aziridine Compound

氮丙啶化合物化学及其应用

王学武 张明南 主编



国防工业出版社
National Defense Industry Press

氮丙啶化合物化学 及其应用

王学武 张明南 主编

国防工业出版社

·北京·

图书在版编目(CIP)数据

氮丙啶化合物化学及其应用/王学武,张明南主编.
北京:国防工业出版社,2009.6
ISBN 978-7-118-06280-9

I. 氮... II. ①王...②张... III. 氮杂环丙烯—
研究 IV. 0626

中国版本图书馆 CIP 数据核字(2009)第 045706 号

※

国防工业出版社 出版发行

(北京市海淀区紫竹院南路 23 号 邮政编码 100048)

北京奥鑫印刷厂印刷

新华书店经售

*

开本 710×960 1/16 插页 2 印张 32 字数 580 千字

2009 年 6 月第 1 版第 1 次印刷 印数 1—3000 册 定价 118.00 元

(本书如有印装错误,我社负责调换)

国防书店:(010)68428422

发行邮购:(010)68414474

发行传真:(010)68411535

发行业务:(010)68472764

王学武



1934年生于山东省广饶县莲花村，1958年毕业于兰州化工学院，教授级高级工程师。他曾先后在兰州大学、中国科学院上海有机化学研究所、中国科学院兰州化学物理研究所、兵器工业原兰州214研究所、兵器工业西安204研究所（西安近代化学研究所）等学习、进修并进行有机和元素有机合成研究及科研管理工作。他长期担任国家重点课题负责人和学科带头人，曾任合成研究室主任、科研处处长、学术委员会和高级技术职称评审委员会委员、科学技术委员会副主任、国家含能材料长远发展规划专家组成员等职务。





1994年，王学武创建了西安宏达新型化工材料有限责任公司和广饶宏达新型化工材料有限责任公司，任董事长兼总经理。该公司先后研制成功氮丙啶系列键合剂和963燃烧调节剂，是我国第一家工业化生产此类产品的单位。其中有的产品已通过国家有关部门组织的专业专家技术鉴定，并在国家重点型号任务中得到实际应用。这也是此类产品在我国首次获得实际应用。

改革开放以来，王学武曾多次出访美、俄、法、德、意、奥等十几个国家和地区进行学术交流、技术转让和商务洽谈等活动，在有关国际会议和国内外杂志上先后发表综述、学术论文和研究报告等20余篇。



张明南



出生 1918年,浙江省宁波市

学历 1941年毕业于上海交通大学化学系

曾任职务

- 上海化工厂 工程师
- 大连工学院 副教授
- 21届中国化学会理事
- 甘肃省化学会常务理事
- 陕西省化学会副理长、常务理事
- 北京理工大学化学工程系兼职教授/博导
- 火炸药学会第四届委员会高级顾问
- 中科院大连化物所/兰州化物所 室主任、副研究员、研究员
- 兵器工业部214所、204所 研究员、所长



从事过的主要研究工作

- 元素有机炸药及粘结剂的合成与应用
- 偶联剂在炸药和推进剂中的应用
- 稀土元素发光高分子的合成及应用
- 高能氟化物的理论计算与合成
- 玉门汽油85℃~125℃馏分单体烃的研究
- 克拉玛依汽油单体的组成
- 中国航空煤油烧蚀问题的研究
- 中国石油组成研究
- 奎宁代替辛可宁分析钨砂的研究
- 高能炸药合成及助剂在航空推进剂中的研究
- 合成含硼高效炸药的研究

获奖情况

- 以奎宁替代辛可宁分析钨砂——科技促进国家奖
- 航空煤油烧蚀问题研究——国家创造发明二等奖
- 高能炸药研究和高能炸药分析——全国科学大会奖
- 氟里昂替代物研究——兵器总公司二等奖
- 国家科技特殊贡献者津贴奖

主要著作

- 《中国石油轻馏组成研究》
- 《硝基及亚硝基化学》（译著）
- 《火炸药药基学 第四册》（主审）



前 言

氮丙啶及其衍生物是一类三元氮杂环化合物。由于氮丙啶环具有高度的反应活性,所以在有机合成中一直被广泛用作活性中间体,也被用作医药和农业化学制品的原料,更是性能良好的纺织品、纸张、皮革等的加工助剂和高分子材料的键合剂。以氮丙啶为主要组分的高聚物或其共聚物可用作油田化学品及絮凝剂,氮丙啶聚合物(也称为聚乙烯亚胺)用于废水处理和回收贵重金属有非常明显的效果。

在国外,氮丙啶化合物的发展很快,每年约生产数万吨产品。我国起步较晚,虽有一些单位进行这方面的研究,但真正工业化生产的单位不多,这可能是由于多数氮丙啶化合物具有一定的毒性,因而限制了它的发展和应用。

我们结合从事氮丙啶化合物多年研究开发的经验,并请教和聘请了有关专家学者,收集整理了国内外主要有关文献资料,编著出版本书。希望本书的出版,能对我国氮丙啶化合物研究开发和生产应用起到积极的推动作用。

参加本书相关资料收集、整理和编著的主要人员还有周鸿智、喻宗源和张海燕。此外,钱沁、丁自荣、李圣英、王一科、蒋增光、汪仲梅等也参加了部分中外文资料的收集、翻译和校对工作。

在本书的编写和出版过程中,得到中国兵器集团公司第三事业部沙恒处长、杨红梅教授、任务正教授,西安北方惠安化学工业公司严金良教授以及西安近代化学研究所覃光明所长和胡唤性原所长等的多方关心和支持。广饶宏达新型化工材料公司段丽丽、孙海洋、聂立群及西安宏达新型化工材料公司邸保安、周红梅等协助文字校对和打印工作,在此一并表示衷心的感谢!

作者主观愿望是想尽力把书写好一些,但受笔者业务水平和理论知识所限,书中不妥或疏误之处在所难免,敬希专家及广大读者提出宝贵意见和批评指正,笔者将万分感激!

王学武 张明南
2009年1月28日

目 录

第一章 氮丙啶及其衍生物的制备	1
1.1 沿革	1
1.2 氨基的分子内取代	2
1.2.1 成环理论	2
1.2.2 影响氨基醇关环的因素	5
1.2.3 早期的立体结构	12
1.2.4 中间体连位氨基醇、连卤胺的制备	25
1.3 酰胺阴离子的分子内取代	27
1.4 负碳离子分子的内烷基化	35
1.5 消除-加成反应	37
1.5.1 亚甲基氮丙啶	37
1.5.2 2-烯基氮丙啶	40
1.5.3 2-炔基氮丙啶	42
1.5.4 氧氮丙啶	45
1.6 由氮环丙烯制备氮丙啶	46
1.6.1 格氏试剂	46
1.6.2 腈肟途径	47
1.6.3 叠氮化物的光热分解	48
1.6.4 分子内加成	51
1.6.5 内本重排	51
1.7 加成反应制备氮丙啶	53
1.7.1 氮宾对碳-碳双键加成	53
1.7.2 卡宾对碳-氮双键的加成	92
1.8 氮丙啶磷酸酯的制备	101
1.8.1 亲核取代关环	101
1.8.2 亲电反应磷酸化	105

1.8.3	与类卡宾的反应	105
1.8.4	氮宾反应	105
1.8.5	施陶丁格反应	106
1.9	电化学制备	107
1.10	光致环化反应	108
1.11	由天然物分离提取及仿生合成	110
1.11.1	抗菌素 Ficellomycin 的合成	112
1.11.2	丝裂霉素近况	113
1.12	不对称氮丙啶化近况(2001—2007)	114
1.12.1	环氧烷氮丙啶	114
1.12.2	<i>N</i> -膦酸酯氮丙啶	115
1.12.3	由吡啶热解制备氮丙啶	115
1.12.4	由环氧烷开环制备氮丙啶	116
1.12.5	缺电子烯烃与氮宾的加成	116
1.12.6	溴胺 T	117
1.12.7	砷叶立德催化氮丙啶化反应	118
1.12.8	铊叶立德氮丙啶化反应	119
1.12.9	氮-达则斯反应合成氮丙啶	121
1.12.10	金属催化氮丙啶化	122
第二章	氮丙啶的物理性质	124
2.1	物理常数	124
2.1.1	氮丙啶的物理常数	124
2.1.2	氮丙啶的热焓	125
2.1.3	氮丙啶的毒性	128
2.1.4	药典中精选的氮丙啶的物理性能	129
2.2	热力学、红外、紫外、核磁相关数据	138
第三章	氮丙啶的化学反应	154
3.1	亲核开环反应	154
3.1.1	酸催化开环	154
3.1.2	碳的亲核反应	155
3.1.3	氮的亲核反应	156
3.1.4	磷的亲核开环	159

3.1.5	氧的亲核开环	159
3.1.6	硫的亲核开环	161
3.1.7	硒的亲核开环	162
3.1.8	卤的亲核开环	163
3.2	还原开环反应	163
3.3	氧化开环反应	164
3.4	光热开环反应	164
3.5	氮丙啶氮上的亲电反应	165
3.5.1	氮丙啶与ⅢA族(硼、铝、镓、铟)亲电试剂的反应	165
3.5.2	氮丙啶与碳亲电的反应	166
3.5.3	ⅣA族(硅、锗、锡)的反应	176
3.5.4	ⅤA族(氮、磷、砷)的反应	177
3.5.5	硫、卤与氮丙啶的反应	180
3.6	氮丙啶与过渡金属化合物的反应	181
3.6.1	金属络合物	181
3.6.2	β -氨酰基络合物	181
3.6.3	环卡宾络合物	182
3.6.4	亚胺络合物	182
3.7	手性氮丙啶的反应	182
3.7.1	氮丙啶立体有择开环	182
3.7.2	手性氮丙啶的重排及扩环反应	188
3.7.3	氮丙啶作为手性配体、辅基	189
3.7.4	手性氮丙啶自由基	190
3.7.5	双氮丙啶的开环反应	190
3.8	氮丙啶的化学反应近况(2001—2007)	191
3.8.1	亚甲基氮丙啶的化学反应	191
3.8.2	班福德-史蒂文/克莱森重排	195
3.8.3	氮丙啶取代基的迁移	195
3.8.4	手性氮丙啶的化学反应	199
第四章	氮丙啶的聚合反应	258
4.1	聚合反应	258
4.1.1	氮丙啶的开环聚合	258
4.1.2	催化剂	259

4.1.3	低聚物	259
4.1.4	线性聚合物	263
4.1.5	共聚与交联	265
4.2	聚合物	274
4.2.1	纯化和分级及相对分子质量	274
4.2.2	聚氮丙啶质子化	275
4.2.3	过渡金属聚氮丙啶络合物	276
4.2.4	甲基化、酰化、荧光极化及水解	277
4.2.5	聚氮丙啶胶体及降解	277
第五章	氮丙啶的工业应用	280
5.1	商业进展	280
5.2	氮丙啶聚合物	284
5.2.1	概述	284
5.2.2	单体	285
5.2.3	均聚物	289
5.2.4	改性聚合物	299
5.2.5	共聚物	305
5.2.6	聚合物的性质和应用	319
5.2.7	结束语	337
5.3	氮丙啶在造纸工业上的应用	338
5.3.1	造纸化学品	338
5.3.2	氮丙啶造纸化学品	339
5.4	氮丙啶在纺织化学中的应用	342
5.4.1	概述	342
5.4.2	活性染料	343
5.4.3	织物的染色和印染	344
5.4.4	抗皱和外形稳定性	351
5.4.5	阻燃性	353
5.4.6	憎水性	355
5.4.7	纺织物的柔软剂	357
5.4.8	各类纺织物的改性	357
5.4.9	氮丙啶在纺织整理中的应用	359
5.5	氮丙啶在塑料中的应用	375

5.5.1	概述	375
5.5.2	聚合和塑料的改性剂	377
5.5.3	聚合物的链扩展	378
5.6	氮丙啶类化合物在离子交换介质中的应用	383
5.7	氮丙啶类化合物及其衍生物在胶黏剂中的应用	388
5.8	氮丙啶类化合物及其衍生物在涂料中的应用	395
5.9	氮杂环丙烷在照相技术方面的应用	399
5.10	氮丙啶衍生物在表面活性剂方面的应用	400
5.11	氮丙啶衍生物在燃料方面的应用	403
5.12	氮丙啶衍生物在润滑剂方面的应用	408
5.13	氮丙啶衍生物的非生物应用	408
5.14	水处理和絮凝剂	410
5.15	离子交换与螯合	411
5.16	固定化作用	411
5.17	膜和渗透性	412
5.18	其他应用	412
第六章	氮丙啶的生物特性和应用	413
6.1	引言	413
6.2	氮丙啶的诱变作用	414
6.2.1	对微生物的诱变作用	414
6.2.2	对植物和动物的诱变作用	416
6.3	氮丙啶的致癌作用	419
6.4	抗菌作用	420
6.5	除草作用和杀虫作用	425
6.6	氮丙啶作为性化学绝育剂的应用	427
6.7	氮丙啶的毒理学	434
6.7.1	概述	434
6.7.2	毒性研究	435
6.8	氮丙啶作为抗癌药物	448
6.9	氮丙啶作为促肾上腺素拮抗剂	467
6.10	氮丙啶作为抗辐射试剂	468
6.11	用氮丙啶合成其他药物	468

第七章 氮丙啶及其衍生物的分析方法	471
7.1 化学方法	471
7.1.1 沉淀法	471
7.1.2 滴定法	471
7.1.3 比色法	473
7.1.4 极谱分析法	475
7.2 物理方法	475
7.2.1 色谱法	475
7.2.2 光谱测定法	478
7.2.3 其他方法	478
7.3 氮丙啶的分析	478
第八章 氮丙啶的运输与储存	480
8.1 毒性	480
8.2 预防与急救措施	480
8.2.1 预防	480
8.2.2 急救措施	481
8.3 其他危险	481
8.4 氮丙啶衍生物的危险性	482
8.5 结构材料	482
8.6 稳定性与稳定方法	484
8.7 工业储运	485
附录	486
附录 1 常用氮丙啶化合物俗用语、商品名、化学式、化学文摘索引名称及 CA 号	486
附录 2 仅在配方中使用的符号	490
参考文献	491

第一章 氮丙啶及其衍生物的制备

1.1 沿革

氮丙啶是最小的环亚胺,也是人们最为关注的三元氮杂环。1888年 Gabriel 等首次在实验室制得氮丙啶;1899年经 Marckwald 等验证;1935年 Wenker 以 α -氨基醇的硫酸盐经碱加热得到第一个氮丙啶商业产品;1938年德国染料工业公司首次工业规模合成。第二次世界大战后德国的巴斯福公司(BASF)及美国的 Chemirad 公司、Dow 公司、Cordova 化学公司等开始工业规模生产。20世纪60年代德国联合化学公司、碳化物公司开始大规模生产制造氮丙啶及其衍生物(如2-甲基氮丙啶;1-(2-羟乙基)氮丙啶)。巴斯福公司是最大的氮丙啶制造商,它的子公司及厂家遍布德国和美国。日本的触媒有限公司也是很重要的生产厂商。20世纪八九十年代中国的一些厂家(如:上海海曲化工有限公司、山东广饶宏达新型化工材料有限责任公司、武汉强龙化工新材料有限公司)也生产氮丙啶及其衍生物。

人们曾注意到在氮丙啶形成过程中的空间结构,但直到1952年才有人正式报道 L(-)-2,3-二甲基氮丙啶结构。因手性氮丙啶能迅速翻转消旋,致使这方面的研究进展缓慢。直到20世纪60年代苏联 Kostyanovskii、意大利 Annunziata 等才正式报道光活性氮丙啶的制备过程。1977年 Kostyanovskii 等以 (S)-2,2-二甲基-1-芳基氮丙啶与丁酰氯在 -35°C 作用得到 R-(+)-1-氯-2,2-二甲基氮丙啶(20°C 外消旋化时间较长达数十天)。1983年他们又制备了1-烷氧取代-2,2-二氟甲基氮丙啶的非对映异构体,经 X 射线及 CD 确定了其构型。1998年 Sen 等人及 Amdtsen 等人几乎同时报道了经氮丙啶开环与一氧化碳共聚得到 α -多肽的制备方法,2001年 LiJia 又报道了经氮丙啶开环与一氧化碳共聚得到 β -多肽的制备方法,自此,模拟生物材料受到世人瞩目。

在氮丙啶的研究和开发进程中,创记录的成果比比皆是、层出不穷。近来,以手性氮丙啶为配体、辅以不对称合成进展尤为迅速。氮丙啶及其衍生物的应用已涉及国计民生的众多领域,氮丙啶化合物已成为当今化学界的热点之一。

1.2 氨基的分子内取代

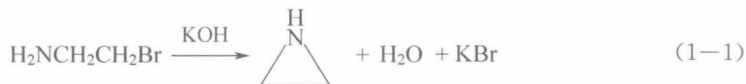
1.2.1 成环理论

成环的方法虽然很多,但总的形式,无非两种,其一就是分子内取代,其二是分子间取代。分子内取代是一个碳链链端的两个基团,在一定条件下,彼此进行关环反应。分子间反应是两个分子各用两端彼此反应,进行关环。分子中关环时,随着碳链的增长,两头相遇的机会越来越少,所以合成一个三元环要比合成一个六元环容易。在关环反应通过某一过渡态时,分子的排列要比未反应时更为有序才有利于形成环。从热力学分析即是需要熵降低,三元氮杂环(氮丙啶)小环过渡态的熵比形成大环的有利,但另一方面,三元环角张力却比大环大,所以其过渡态的能量就比相应无张力的能量要高,因此活化焓也就比较高,焓的因素对形成小环化合物是不利的。过渡态的熵和焓二者结果之和决定反应的自由能,从而决定了反应的进程。

分子间的成环反应,虽然从熵的角度考虑是不利的,但人们往往为其提供有利的反应条件,使其形成一个比较稳定的过渡态,也可以使成环反应顺利进行。

三元氮杂环(氮丙啶)经典的成环方法是氨基的分子内取代即分子内的烷基化反应。分子内取代的关键是在分子中具有一个容易离去的基团,如卤素、磺酸酯基等。

Gabriel-Marckwald 等以脂肪溴化胺用碱脱溴化氢首次合成得到氮丙啶:



1938 年从 2-氯乙胺和氢氧化钠经改进的 Gabriel 法,首先制得了商品氮丙啶:



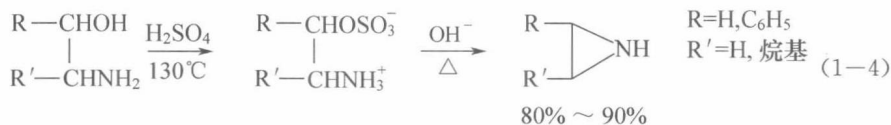
1960 年—1970 年 Dow 化学公司以二氯乙烷—氨工艺生产氮丙啶:



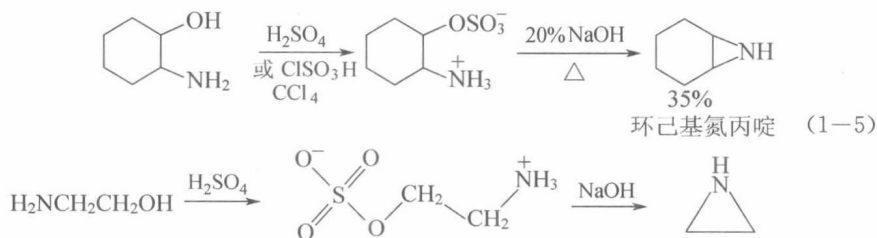
Ham(美国 Dow 化学公司职员)称 2-甲基氮丙啶可以用上述工艺进行生产。

以上合成工艺,存在的问题是:在反应物或中间过程中,不仅仅有腐蚀性的盐产生,而且有可能产物含有 2-氯乙胺。2-氯乙胺可以使氮丙啶脱 HCl 而伴生聚合。

Wenker 以 α -氨基醇的硫酸盐经碱加热生成各种取代的氮丙啶,巴斯福及其他公司从 20 世纪 60 年代末一直采用此工艺并不断地进行了改进,见式(1-4)、式(1-5)。



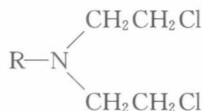
该工艺明显的改进是:乙醇胺硫酸盐是不挥发的晶体,代替了碱环化过程中的挥发性 2-氯乙胺。该反应也可以在压力下进行。



1990 年日本触媒化学公司开始用在气相中催化单乙醇胺脱水(无盐)生产氮丙啶的新工艺。



依据上述经典的制备方法,人们合成了数以百计的氮丙啶衍生物。第二次世界大战期间在研究氮芥的生理作用时,人们已注意到经分子内烷基化的氮丙啶形成过程。氮芥类药物是 N,N -二氯乙基胺类,其通式:



通式中的 R 代表芳基、烷基、多肽、甾体等,作为载体。载体不同,药效也不同,选择不同载体的目的,是为了提高药物的选择性和疗效,并降低毒性。发现这类氮芥能抑制生发性组织的细胞核分裂。生发愈快的组织对其敏感性愈高;据此作为抗肿瘤药物。据称脂肪氮芥在 pH(7.4)时,容易引起分子内成环作用,形成高度活泼的氮丙啶鎓离子:

