

文章编号: 1006-9941(2012)05-0579-04

丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的合成及热分解

刘强强¹, 金波¹, 彭汝芳¹, 舒远杰², 楚士晋¹, 董海山²

(1. 西南科技大学材料科学与工程学院, 四川省非金属复合与功能材料重点实验室-省部共建国家重点实验室培育基地, 四川 绵阳 621010;

2. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

摘要: 以 TNT、甲醛为原料, 在弱碱性条件下反应合成得到 2,4,6-三硝基苯乙醇(PicCH₂CH₂OH); PicCH₂CH₂OH 在浓硫酸催化下和丙烯酸在甲苯中回流反应 24 h, 合成得到丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯, 产率为 62%。采用紫外可见光谱(UV-Vis)、核磁共振氢谱(¹H NMR)、红外光谱(FTIR)、质谱(MS)以及元素分析等对产物结构进行了表征。利用热重分析(TG)对产物热稳定性进行了研究, 采用 Kissinger 方法和 Ozawa 方法计算其热分解活化能 E_a 分别为 99.78, 102.96 kJ·mol⁻¹。

关键词: 有机化学; 2,4,6-三硝基苯乙醇; 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯; 热稳定性; 活化能

中图分类号: TJ55; O625.61

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.013

1 引言

2,4,6-三硝基甲苯(TNT)以其价格低廉、热稳定性好、爆速高、感度低以及容易成形等优点, 广泛应用于军用弹药和工程爆破^[1]。但是, 由于 TNT 具有毒性, 长期接触会引起再生障碍性贫血和肝脏疾病, 还会引起白内障等疾病, 美国环境保护署已将 TNT 等列为致癌物质^[2]; TNT 爆炸后产生的有毒气体含量也高于国家标准, 对周边环境包括地下水源都会造成很大的污染^[3]。随着时代的发展, 人们对健康及环境越来越关注, 并且由于 TNT 在军用领域的应用正被新型高能钝感炸药所替代, 在民用领域无梯炸药也以其高效、无污染等优点占领市场, 因而 TNT 的市场需求越来越小。但是我国 TNT 仍有很大的生产能力, TNT 严重过剩。因此如何处理过剩的 TNT, 已成为亟需解决的战略问题。为了解决这个问题, 关于 TNT 的衍生化逐渐成为研究的热点^[4-6]。

TNT 化学转化不仅能够物尽其用, 保护环境, 更重要的是能够将我国现有成熟的 TNT 生产线保留下来, 作为

工业中间体生产, 进一步转化成其他具有高附加值的产品, 实现技术产品的军民融合, 这对国防建设、节约开支、保护国有资产和促进就业等都具有重要意义。本研究以 TNT 为原料, 经亲核加成和酯化两步反应合成得到了一种目前尚未见报道的新型含能材料丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯, 并对其结构和热分解性能进行了表征。

2 实验部分

2.1 主要仪器与试剂

试剂: TNT, 中国工程物理研究院化工材料研究所提供; 无水 Na₂CO₃, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯; NaHCO₃, 天津市科密欧化学试剂有限公司, 分析纯; 丙烯酸, 阿拉丁试剂(上海)有限公司, 纯度 > 99%; 盐酸, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯; 甲苯、丙酮及乙酸乙酯, 成都市科龙化工试剂厂, 分析纯。

仪器: 美国 Nicolet 800 型红外光谱仪(KBr 压片); 瑞士 Bruker DMX-300 型核磁共振仪; 美国 Varian 1200LC/MS 液相色谱-质谱联用仪; 德国 Vario EL CUBE 元素分析仪; 北京光学仪器厂 WCR-1B 微机差热仪; 德国 UNICON UV-2102 PCS 型紫外可见分光光度计; 美国 TA 仪器公司 SDT Q600 同步热分析仪。

2.2 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的合成

以 2,4,6-三硝基甲苯为原料, 首先在弱碱性条件下和甲醛发生亲核加成反应合成得到 2,4,6-三硝基苯乙醇, 2,4,6-三硝基苯乙醇和丙烯酸在浓硫酸催化

收稿日期: 2012-07-06; 修回日期: 2012-07-20

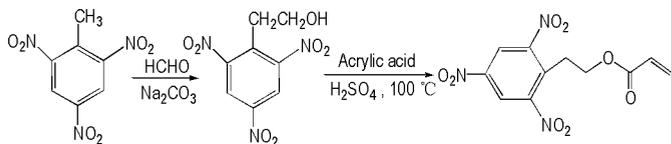
基金项目: 国家自然科学基金资助(批准号: 11076002), 碳纳米材料四川省青年科技创新研究团队(批准号: 2011JTD0017)

作者简介: 刘强强(1987-), 男, 硕士在读, 主要从事火箭推进剂催化剂研究。e-mail: 6070831@163.com

通讯联系人: 金波(1982-), 男, 博士, 主要从事含能材料和富勒烯化学方面的研究。e-mail: jinbo@swust.edu.cn; 彭汝芳(1967-), 女, 教授, 主要从事含能材料和富勒烯化学方面的研究。

e-mail: pengrufang@swust.edu.cn

下发生酯化反应合成得到目标物丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯。反应路线如 Scheme 1 所示。



Scheme 1 Synthesis route of acrylic 2,4,6-trinitrophenethyl ester

2.2.1 2,4,6-三硝基苯乙醇 (PicCH₂CH₂OH) 的合成

将 TNT (10 g, 44 mmol)、无水 Na₂CO₃ (0.1 g, 0.94 mmol)、37% 甲醛 (5 mL, 62 mmol) 加入到 100 mL 圆底烧瓶中, 在回流条件下反应 3 h。反应完毕后, 趁热将棕红色油状物倒入有 50 mL 蒸馏水的烧杯中, 并用少量丙酮洗涤烧瓶中残留物, 稀盐酸酸化后, 甲苯重结晶得到淡黄色固体, 50 °C 真空干燥至恒重, 得产物 6.4 g, 产率 60%。m. p. 108 ~ 110 °C (文献值^[7]: 108 ~ 110 °C); FTIR (KBr, cm⁻¹): 3573, 3095, 2915, 2900, 1608, 1540, 1447, 1407, 1353, 1289, 1250, 1220, 1161, 1087, 1043, 915, 777, 731, 678, 532。

2.2.2 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的合成

将 PicCH₂CH₂OH (2.6 g, 10 mmol) 用甲苯溶解抽滤除去少量不溶物, 与丙烯酸 (1 mL, 约 15 mmol) 一起加入到 100 mL 茄形瓶中, 滴加约 10 滴浓 H₂SO₄ 在 110 °C 下回流反应 24 h。反应完毕, 将混合液用过量 NaHCO₃ 洗涤, 分液, 并用乙酸乙酯萃取水相中残留的丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯。减压蒸馏去除溶剂, 甲苯溶解后柱色谱分离产物 (甲苯做洗脱剂), 50 °C 真空干燥至恒重, 得到淡黄色晶体 2.1 g, 产率 62%。m. p. 62 ~ 64 °C; UV-Vis (CH₂Cl₂) λ_{max} = 250 (s), 340 (w) nm; FTIR (KBr, cm⁻¹): 3101, 3066, 3018, 2968, 2890, 1728, 1634, 1607, 1548, 1540, 1453, 1350, 1297, 1268, 1188, 1065, 1016, 987, 936, 911, 810, 736, 720, 676; ¹H NMR (CDCl₃, 300 M) δ: 8.83 (s, 2H), 6.34 (dd, 1H, J = 1.4, 17.2 Hz), 6.00 (dd, 1H, J = 10.4, 17.2 Hz), 5.85 (dd, 1H, J = 1.4, 10.4 Hz), 4.46 (t, 2H, J = 6.0), 3.58 (t, 2H, J = 6.0); m/z: (ESI): 334 (M + Na⁺), 311 (M⁺); Anal. calcd for C₁₁H₉N₃O₈ (%): C 42.44, H 2.89, N 13.50; found C 42.40, H 2.90, N 13.48。

3 结果与讨论

3.1 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的结构表征

采用紫外可见光谱, 红外光谱, 核磁共振氢谱, 质

谱以及元素分析等现代测试手段对丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的结构进行了表征。

丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的 FTIR 谱图 (KBr 压片) 如图 1 所示。3102 cm⁻¹ 为三硝基苯环上 C—H 伸缩振动吸收峰; 3066, 3018 cm⁻¹ 分别为 CH₂= 反对称伸缩振动吸收峰和 =CH—CH 伸缩振动吸收峰; 2968, 2890 cm⁻¹ 为饱和 C—H 伸缩振动吸收峰; 由于丙烯酸酯基的 C=O 和 C=C 共轭, ν_{C=O} 和 ν_{C=C} 都向低波数方向移动, 分别在 1728 cm⁻¹ 处和 1634 cm⁻¹ 处出峰; 由于三个强吸电子基团硝基的影响, 导致在 1580 cm⁻¹ 附近苯环骨架振动峰未出现, 只在 1607, 1453 cm⁻¹ 处出现两个中强吸收峰; 1350, 1540 cm⁻¹ 分别为芳香族硝基化合物中 N=O 的对称伸缩振动和非对称伸缩振动吸收峰; 在 1297, 1188, 1065 cm⁻¹ 处的吸收峰分别为酯基的 C—O—C 反对称伸缩振动峰和对称伸缩振动峰; 在 987, 911 cm⁻¹ 处的吸收峰为 —CH=CH₂ 上的 =C—H 面外弯曲振动吸收峰; 在 810, 720 cm⁻¹ 处的吸收峰为三硝基苯环上的 C—H 面外弯曲振动吸收峰。

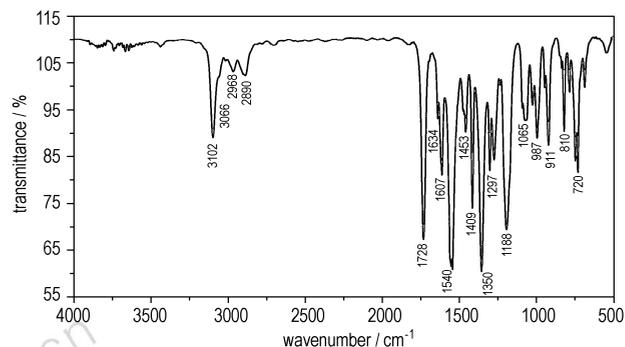


图 1 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的 FTIR 光谱图

Fig.1 FTIR spectrum of the acrylic 2,4,6-trinitrophenethyl ester

丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的 UV-Vis 光谱如图 2 所示, 在 λ_{max} = 250 nm 处有一个强的吸收峰, 为三硝基苯环的骨架吸收峰, 另外在 λ_{max} = 340 nm 处还有一微弱的吸收峰。

¹H NMR 谱图 (DMSO, 300 MHz) (图 3) 中, 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯中苯环上的两个 H 化学位移相同, 由于三个强吸电子基团硝基的影响, 在 δ 8.83 处出现单峰; 与苯环上连接的两个相邻亚甲基 —CH₂CH₂— 上的 H 由于相互之间的偶合作用, 分别在 δ 3.58 和 4.46 处出现三重峰, 其偶合常数 J = 6.0 Hz; —CH=CH₂ 上的三个氢的化学位移互不相同, 由于相互之间的偶合, 分别在 δ 6.34, 6.00, 5.85 处出现两

个双重峰,其偶合常数 $J = 1.4, 10.4, 17.2$ Hz, 分别对应为烯烃氢的同碳偶合、顺式偶合和反式偶合。MS 谱中, m/z 334 为丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯加上一个钠离子的离子峰 ($M + Na^+$, $C_{11}H_9N_3O_8Na$), m/z 311 为丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的分子离子峰 (M^+ , $C_{11}H_9N_3O_8$)。

另外,采用元素分析对丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯结构进行了确认。元素分析 ($C_{11}H_9N_3O_8$, %): 理论值(实测值), C 42.44 (42.40), H 2.89 (2.90), N 13.50 (13.48), 理论值与实测值结果一致。

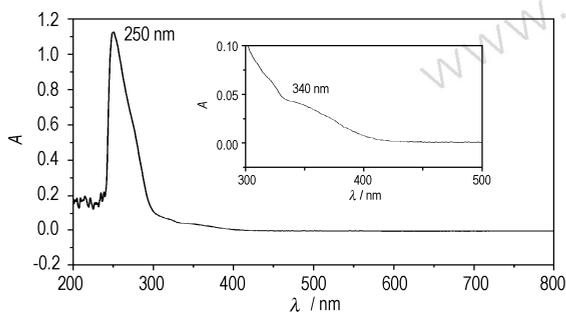


图2 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的 UV-Vis 光谱图
Fig.2 UV-Vis spectra of the acrylic 2,4,6-trinitrophenethyl ester

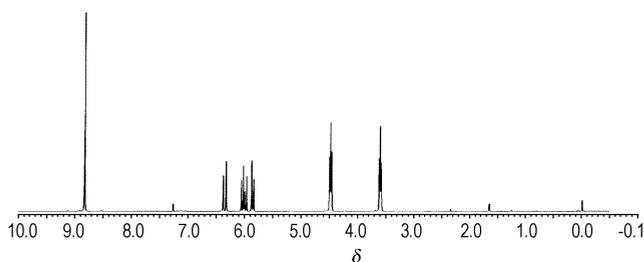


图3 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的 1H NMR
Fig.3 1H NMR spectra of the acrylic 2,4,6-trinitrophenethyl ester

3.2 丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的热分解性能

采用 TG 对丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的热稳定性进行了研究。试样量约为 5 mg, 升温速率为 3, 5, 10, 20 $^{\circ}C \cdot min^{-1}$, 空气气氛, 结果如图 4 所示。由图 4 可见, TG 曲线上只有 1 个台阶, 质量损失接近 100%, 说明丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的分解是一个剧烈、完全、连续的过程。表 1 为不同升温速率下 DTG 曲线的峰温数据, 采用 Kissinger 方法^[8] 和 Ozawa 方法^[9-10] 分别计算得到丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的活化能 E_a 。

用 Kissinger^[8] 方法计算:

$$\ln [\beta / T_p^2] = \ln [AR / E_a] - [E_a / RT_p]$$

式中, β 为升温速率, $K \cdot min^{-1}$; T_p 为分解峰温, K ; E_a 为表观活化能, $J \cdot mol^{-1}$; A 为指前因子, s^{-1} ; R 为气体常数, $8.314 J \cdot K^{-1} \cdot mol^{-1}$ 。

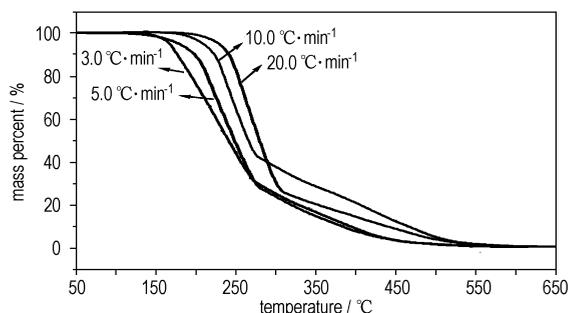
对 $\ln(\beta / T_p^2)$ 和 $1/T_p$ 作线性回归分析, 如图 5 所示, 由直线的斜率计算出丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的活化能 $E_a = 99.78 kJ \cdot mol^{-1}$, 指前因子 $A = 107.67 s^{-1}$, 线性相关系数 $r = 0.9998$ 。

同样, 根据 Ozawa^[9,10] 方法计算:

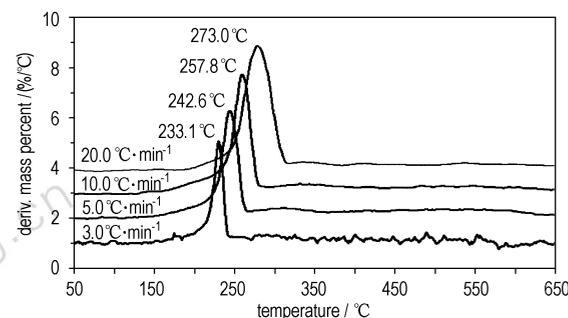
$$\lg \beta = C - 0.4567 E_a / RT$$

式中, $C = \lg [AE_a / RG(\alpha)] - 2.315$, $G(\alpha)$ 为机理函数的积分式。

参考文献 [9-10] 质量损失 30% 的温度接近分解峰值温度 T_p , 而且质量损失相同条件下反应深度近似相等。故取不同升温速率下质量损失 30% 左右的温度值 T , 见表 1, 则此时 $\lg \beta - 1/T$ 呈线性关系, 如图 6 所示。由斜率计算得到 $E_a = 102.96 kJ \cdot mol^{-1}$, 线性相关系数 $r = 0.9966$ 。



a. TG curves



b. DTG curves

图4 不同升温速率下丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的 TG 曲线和 DTG 曲线

Fig.4 TG and DTG curves of the acrylic 2,4,6-trinitrophenethyl ester at different heating rates

表1 不同升温速率下丙烯酸-2,4,6-三硝基苯酯的 DTG 特征参数
Table 1 DTG data of acrylic 2,4,6-trinitrophenethyl ester at different heating rates

$\beta / K \cdot min^{-1}$	$T_p / ^{\circ}C$	temperature of mass loss 30% / $^{\circ}C$
3	233.1	237.2
5	242.6	244.8
10	257.8	259.7
20	273.0	277.5

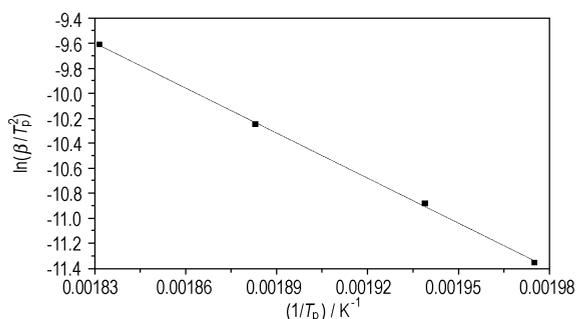


图5 $\ln(\beta/T_p^2)$ 与 $1/T_p$ 间的线性关系

Fig. 5 Linear relationship of $\ln(\beta/T_p^2)$ and $1/T_p$

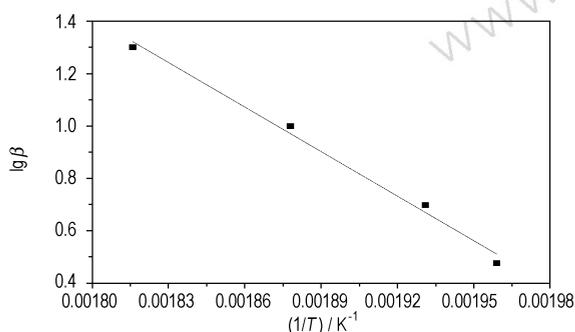


图6 $\lg\beta$ 与 $1/T$ 间的线性关系

Fig. 6 Linear relationship of $\lg\beta$ and $1/T$

4 结论

(1) 以 TNT 为起始原料, 通过两步反应合成得到了一种未见报道的新型含能材料——丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯, 产率 62%。并通过核磁共振氢谱、红外光谱、紫外可见光谱、质谱以及元素分析等对其结构进行了表征。结果表明, 其结构式和表征结果一致。

(2) 利用热失重分析对丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯热稳定性进行了研究, 结果表明, 其在空气中具有较好的热稳定性。利用 Kissinger 法和 Ozawa 法计算丙烯酸-2,4,6-三硝基苯乙酯的热分解活化能 E_a 分别为 99.78, 102.96 $\text{kJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ 。

参考文献:

- [1] 董海山, 周芬芳等. 高能炸药的相关物性能[M]. 北京: 科学出版社, 1989: 267.
- [2] 常元勋, 我国三硝基甲苯中毒研究现状[J]. 卫生毒理学杂志, 2000, 14(3): 136.
CHANG yuan-xun. Research status of poisoning of trinitro toluene in our country[J]. *J Health Toxicology*, 2000, 14(3):136.
- [3] 丁秀珍, 杨红红, 刘大斌. 梯恩梯爆炸后有毒气体生成量的测定[J]. 爆破器材, 2006, 34(3): 8.
DING Xiu-zhen, YANG Hong-hong, LIU Da-bin. Measurement of the content of poisonous gas after TNT explosion[J]. *Explosive Materials*, 2006, 34(3): 8.
- [4] Plekhanova N G, Ovchinnikov D V, Glibin E N. *N*-Methylcarbazole-3-carboxylic acid and its amides[J]. *Russ J Org Chem*, 2004, 40(3): 402-405.
- [5] Mezhev V V, Dutov M D, Sapozhnikov O Y, et al. Synthesis of 5,7-dinitroquinolines from 2,4,6-trinitrotoluene [J]. *Mendeleev Commun*, 2007, 17(4): 234-236.
- [6] Kuvshinov A M, Gulevskaya V I, Rozhkov V V, et al. Synthesis of 2-substituted 4,6-dinitro-2H-indazoles (IX) from 2,4,6-trinitrotoluene[J]. *Synthesis*, 2000, 10: 1474-1478.
- [7] Gilbert E E. The reaction of TNT, and related compounds, with formaldehyde[J]. *J Energetic Mater*, 1984, 2: 215-228.
- [8] Kissinger H E. Reaction kinetics on differential thermal analysis [J]. *Anal Chem*, 1957, 29(11): 1702-1706.
- [9] 胡荣祖, 史启祯. 热分析动力学[M]. 北京: 科学出版社, 2001.
- [10] 刘子如. 含能材料热分析[M]. 北京: 国防工业出版社, 2008.
- [11] HU Rong-zu, YANG Zheng-quan, LIANG Yan-jun. The determination of the most probable mechanism function and three kinetic parameters of exothermic decomposition reaction of energetic materials by a single non-isothermal DSC curve [J]. *Thermochim Acta*, 1988, 123: 135-151.

Synthesis and Thermal Decomposition Performance of Acrylic 2,4,6-Trinitrophenethyl Ester

LIU Qiang-qiang¹, JIN Bo¹, PENG Ru-fang¹, SHU Yuan-jie², CHU Shi-jin¹, **DONG Hai-shan**²

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010; 2. Institute of Chemical Materials, CAEP, Mianyang 621900, China)

Abstract: 2,4,6-Trinitrophenyl ethanol (PicCH₂CH₂OH) was prepared through the reaction of TNT and formaldehyde used as starting materials under the weak base condition, and the target product acrylic 2,4,6-trinitrophenethyl ester with a yield of 62% was synthesized through the reaction of acrylic acid and PicCH₂CH₂OH under the conditions of concentrated sulfuric acid as catalyst, toluene as solvent and reflux for 24 h. The product was characterized by ¹H NMR, FTIR, UV-Vis, MS and elemental analysis. The thermal stability of the product was studied by thermogravimetric analysis (TG), and the kinetic parameters (activation energy and pre-exponential factor) for decomposition reaction were obtained by Kissinger's method and Ozawa's method.

Key words: organic chemistry; 2,4,6-trinitrophenyl ethanol; acrylic 2,4,6-trinitrophenethyl ester; thermal stability; activation energy

CLC number: TJ55; O625.61

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.05.013