

文章编号: 1006-9941(2012)01-0022-04

## 相转移催化法合成 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯

肖玲娜<sup>1</sup>, 金波<sup>1,2</sup>, 彭汝芳<sup>1</sup>, 史文秀<sup>1</sup>, 楚士晋<sup>1</sup>, 董海山<sup>2,3</sup>

(1. 西南科技大学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. 北京理工大学化工与环境学院, 北京 100081; 3. 中国工程物理研究院化工材料研究所, 四川 绵阳 621900)

**摘要:** 以溴代二硝基甲烷钾盐和丙烯酸甲酯为原料, 在相转移催化剂的作用下, 通过 Michael 加成反应合成得到 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯。采用紫外光谱、红外光谱、核磁共振光谱、质谱以及元素分析等检测方法对目标化合物结构进行了表征。探讨了 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯的反应机理, 并考察了反应温度、反应时间以及催化剂用量等对产物产率的影响规律。确定适宜的工艺条件为: 反应物丙烯酸甲酯与溴代二硝基甲烷盐的投料摩尔比为 2:1, 四丁基溴化铵的用量为溴代二硝基甲烷钾盐质量的 12%, 反应温度为 40 °C, 反应时间为 30 min, 产物收率可达到 54%。

**关键词:** 有机化学; 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯; Michael 加成反应; 相转移催化剂

**中图分类号:** TJ55; O623.71<sup>+</sup>6; TQ226.1 **文献标识码:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.006

## 1 引言

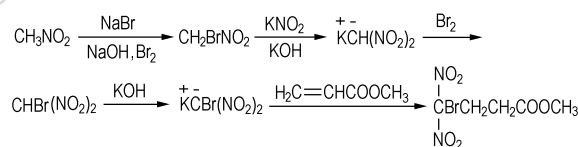
含能增塑剂是火炸药配方中的一类重要组分, 它能提高体系的能量水平、改进力学性能和加强安全特性<sup>[1-3]</sup>。目前所合成的含能增塑剂主要有以下几类: 叠氮类如 2,2-双叠氮甲基-1,3-丙二醇二硝酸酯 (PDADN)<sup>[4]</sup>; 硝酸酯类如三羟甲基甲烷三硝酸酯 (TMMTN)<sup>[5]</sup>; 偕二硝基类如 2,2-二硝基-1,2-双硝氧丙烷 (NPN)<sup>[6]</sup>。在众多含能增塑剂中, 偕二硝基类增塑剂因能量适中、稳定性突出而被研究者重视, 如双(2,2-二硝基丙基)缩甲醛 (BDNPF), 双(2,2-二硝基丙基)缩醛 (BDNPA) 增塑剂<sup>[7]</sup> 广泛应用在炸药配方中包括美国的 M900 坦克炮弹、LOVA 发射药、北极星 A3 导弹、不敏感混合炸药 PAX-2A<sup>[8]</sup>。4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯是一种重要的有机合成中间体。它可以进一步氨化为 4-氨基-4,4-二硝基丁酸甲酯, 作为一种含能增塑剂, 4-氨基-4,4-二硝基丁酸甲酯兼备偕二硝基类增塑剂的稳定持久性、增塑性能优异等优点。目前关于 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯的合成还未见文献报道。本研究以硝基甲烷为起始原料, 经过五步反应合

成得到 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯, 主要讨论了溴代二硝基甲烷钾盐, 在相转移催化剂存在下, 与丙烯酸甲酯反应得到 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯的合成工艺条件。

## 2 实验

## 2.1 合成原理

以硝基甲烷为原料, 经过四步反应得到溴代二硝基甲烷钾盐。溴代二硝基甲烷钾盐在相转移催化剂存在下与丙烯酸甲酯反应得到 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯。反应路线如下:



**Scheme 1** Synthetic routes of target compounds

## 2.2 主要仪器与试剂

仪器: 日本岛津 UV-3150 型紫外可见分光光度计; 美国 Nicolet 800 红外光谱仪; 瑞士 Bruker AVANCE300 型核磁共振波谱仪; 美国 Varian 公司 Varian 1200LC/MS 液相色谱质谱仪; 德国元素分析系统公司 Varion EL CUBE 型元素分析仪; 北京光学仪器厂 WCR-1B 微机差热仪。

药品: 硝基甲烷, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 溴化钠, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公

收稿日期: 2011-01-04; 修回日期: 2011-03-01

基金项目: 国家“973”资助项目(613830101-2); 国家自然科学基金资助项目(11076002)

作者简介: 肖玲娜(1985-), 女, 在读硕士, 主要从事含能材料研究。  
e-mail: xiaolingna112233@sina.com

司; 氢氧化钠, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 亚硝酸钾, 分析纯, 成都方舟化学试剂厂; 氢氧化钾, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 丙烯酸甲酯, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司; 亚硫酸氢钠, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂; 四丁基溴化铵, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

### 2.3 溴代硝基甲烷的合成

参考文献[9]以硝基甲烷为起始原料, 首先与氢氧化钠成盐, 再通过溴素溴代得到溴代硝基甲烷。UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\max}$ : 248 (s) nm。液膜法 FT-IR (KBr)  $\nu$ : 3061 (C—H), 3035 (C—H), 1577 ( $\text{NO}_2$ ), 1402, 1364 ( $\text{NO}_2$ ), 1334, 1310, 1256, 1219, 1158, 794, 676 (C—Br)  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.4 二硝基甲烷钾盐的合成

参考文献[10]以溴代硝基甲烷, 亚硝酸钾反应和氢氧化钾为原料合成二硝基甲烷钾盐。产物没有明确熔点, 加热到 208 °C 开始剧烈分解 (文献值<sup>[10]</sup> 208 °C 相符)。

### 2.5 溴代二硝基甲烷的合成

在装有电动搅拌器和温度计的 1000 mL 三口烧瓶中加入 68 g (1.3 mol) 二硝基甲烷钾盐, 470 mL 蒸馏水。冷却控制温度 0 ~ 5 °C, 在机械搅拌条件下逐滴滴加溴的溴化钠溶液 (93.6 g 溴素溶于 100 mL 饱和溴化钠溶液), 然后在 0 °C 的条件下搅拌 4 h。反应完毕后加入饱和亚硫酸氢钠除去过量的溴, 反应液由红棕色变成淡黄色, 分液, 水洗, 干燥后得溴代二硝基甲烷 31 g, 收率 38%。液膜法 FT-IR (KBr)  $\nu$ : 3186 (C—H), 1594, 1568 ( $\text{NO}_2$ ), 1332 ( $\text{NO}_2$ ), 1295, 896, 858, 806, 781, 742, 676 (C—Br), 596  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.6 溴代二硝基甲烷钾盐的合成

将 6 g (0.03 mol) 溴代二硝基甲烷加入到 50 mL 的三口烧瓶中, 控制温度 30 °C, 在磁力搅拌条件下逐滴滴加氢氧化钾的甲醇溶液 (2.0 g 氢氧化钾溶于 25 mL 甲醇中), 滴加完毕后继续搅拌反应 30 min, 有黄色固体生成, 抽滤, 甲醇洗, 真空干燥至恒重, 得黄色溴代二硝基甲烷钾盐固体 4.1 g, 收率约为 56%。m. p.: 50 ~ 51 °C。UV-vis ( $\text{H}_2\text{O}$ )  $\lambda_{\max}$ : 389 (s), 230 (w) nm。FT-IR (KBr)  $\nu$ : 1442 ( $\text{NO}_2$ ), 1359, 1359 ( $\text{NO}_2$ ), 1205, 816, 717, 585 (C—Br)  $\text{cm}^{-1}$ 。

### 2.7 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯的合成

将 6.5 g (0.03 mol) 溴代二硝基甲烷钾盐和 20 mL 蒸馏水加入到 100 mL 单口烧瓶中, 控制温度 40 °C, 待溴代二硝基甲烷钾盐完全溶解后, 加入 4.8 g (0.06 mol) 丙烯酸甲酯和 0.8 g 四丁基溴化铵, 40 °C 恒温磁力搅拌反应 30 min, 反应完毕后用 15 mL

乙醚萃取反应液 3 次, 分液取上层乙醚层, 减压蒸馏除去乙醚, 残余物用硅胶柱分离, 用乙酸乙酯和石油醚作为淋洗剂分离得到 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯 4.2 g, 收率 54%。UV-vis ( $\text{CHCl}_3$ )  $\lambda_{\max}$ : 251 (s), 350 (s) nm。<sup>1</sup>H NMR ( $\text{CDCl}_3$ , 600 MHz),  $\delta$ : 3.73 (s, 3H), 3.23 (t, J = 7.8 Hz, 2H), 2.60 (t, J = 7.8 Hz, 2H)。液膜法 FT-IR (KBr)  $\nu$ : 3110 (C—H), 3006 (C—H), 2958 (C—H), 1742 (C=O), 1587 ( $\text{NO}_2$ ), 1441, 1350 ( $\text{NO}_2$ ), 1210, 1095, 924, 885, 832, 795, 686 (C—Br), 620  $\text{cm}^{-1}$ 。ESI-MS  $m/z$  (%): 272 ( $\text{M} + 2^+$ , 100), 270 ( $\text{M}^+$ , 100)。元素分析  $\text{C}_5\text{H}_7\text{N}_2\text{O}_6\text{Br}$  (%): 计算值 (实测值) C 22.14 (22.12), H 2.58 (2.59), N 10.33 (10.32)。

## 3 结果与讨论

### 3.1 催化剂量对产物收率的影响

由于溴代二硝基甲烷钾盐与丙烯酸甲酯的反应是非均相的有机反应, 溴代二硝基甲烷钾盐水溶液与丙烯酸甲酯处于不同的液相体系中, 反应很难发生, 产率几乎为零, 采用四丁基溴化铵作为相转移催化剂, 能将反应实体从一相转移到另一相, 加速反应。本研究将 6.5 g (0.03 mol) 溴代二硝基甲烷钾盐和 40 mL 蒸馏水加入到 100 mL 单口烧瓶中, 控制温度 35 °C, 待溴代二硝基甲烷钾盐完全溶解后, 加入 4.8 g (0.06 mol) 丙烯酸甲酯, 分别加入四丁基溴化铵 0 g, 0.04 g, 0.06 g, 0.08 g, 0.1 g (分别为溴代二硝基甲烷钾盐质量的 0%, 8%, 12%, 15%, 20%) 35 °C 恒温磁力搅拌反应 30 min。探讨相转移催化剂用量对 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯收率的影响, 结果如图 1 所示。

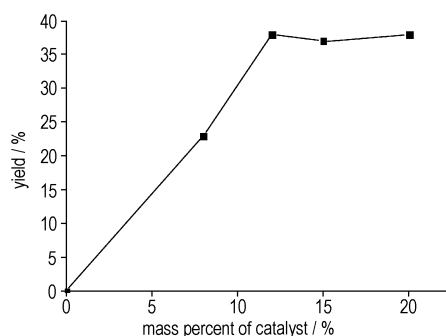


图 1 催化剂对产物收率的影响

Fig. 1 Effects of catalyst on yield

由图 1 可知, 催化剂用量对产物收率有较大的影响, 产物收率先随催化剂用量增大而增加, 四丁基溴化铵的用量为溴代二硝基甲烷钾盐质量的 12% 时, 产物收率最高, 达到 38%, 继续增加催化剂的用量, 产物收率变化不明显。

### 3.2 反应时间对产物收率的影响

将 6.5 g (0.03 mol) 溴代二硝基甲烷钾盐和 40 mL 蒸馏水加入到 100 mL 单口烧瓶中, 控制温度 35 °C, 待溴代二硝基甲烷钾盐完全溶解后, 加入 4.8 g (0.06 mol) 丙烯酸甲酯和 0.8 g (为溴代二硝基甲烷钾盐质量的 12%) 四丁基溴化铵, 35 °C 恒温磁力搅拌反应, 探讨反应时间对产物收率的影响, 结果见表 1。

表 1 反应时间对产物收率的影响

Table 1 Effects of reaction time on yield

reaction time/min	yield/%	reaction time/min	yield/%
10	11	60	36
30	38	90	35

由表 1 可以看出, 随着反应时间增加反应收率增加, 反应时间为 30 min 时产物收率最高, 继续延长反应时间产物收率变化不大, 收率趋于平衡。这是因为开始一段时间反应进行不完全, 随着反应时间的增加, 反应进行程度增大, 产物量增多, 收率增大。但当反应进行到一定程度达到平衡后, 继续延长反应时间对产物收率的影响不大。因此, 确定最佳反应时间为 30 min。

### 3.3 反应物料比对产物收率的影响

反应物丙烯酸甲酯和溴代二硝基甲烷钾盐物料比是影响反应平衡的重要条件之一, 它将直接影响目标产物的收率。增加反应物配比有利于反应向产物方向进行, 从而使产物收率增加。将 6.5 g (0.03 mol) 溴代二硝基甲烷钾盐和 40 mL 蒸馏水加入到 100 mL 单口烧瓶中, 控制温度 35 °C, 待溴代二硝基甲烷钾盐完全溶解后, 加入不同量的丙烯酸甲酯和 0.8 g (为溴代二硝基甲烷钾盐质量的 12%) 四丁基溴化铵, 35 °C 恒温磁力搅拌反应 30 min, 改变反应物物料比考察其对产物收率的影响, 结果见表 2。

表 2 反应物料比对产物收率的影响

Table 2 Effects of the molar ratio of methacrylate and bromodinitromethane potassium salt on yield

ratio <sup>1)</sup>	yield/%	ratio <sup>1)</sup>	yield/%
1.5 : 1	13	3 : 1	33
2 : 1	38	5 : 1	30

Note: 1)  $n(\text{methacrylate}) : n(\text{bromodinitromethane potassium salt})$ .

由表 2 可知, 随着  $n(\text{丙烯酸甲酯}) : n(\text{溴代二硝基甲烷钾盐})$  的增大, 产物收率快速增加, 在 2 : 1 时达到峰值, 之后随着丙烯酸甲酯物料比的增加, 产物收率反而略有下降。 $n(\text{丙烯酸甲酯}) : n(\text{溴代二硝基甲烷钾盐})$  为 2 : 1 时反应收率最大, 即物料比为 2 : 1 时为最佳配比。

### 3.4 反应温度对产物收率的影响

反应的速率控制步骤是溴代二硝基甲烷钾盐碳负离子对丙烯酸甲酯的加成, 但实际反应时由于不是均相反应, 使得相转移的速率决定了总的反应速率。温度能够增加分子动能, 从而提高溴代二硝基甲烷钾盐负离子相转移的速率, 进而提高反应速率和反应收率。本研究将 6.5 g (0.03 mol) 溴代二硝基甲烷钾盐和 20 mL 蒸馏水加入到 100 mL 单口烧瓶中, 待溴代二硝基甲烷钾盐完全溶解后, 加入 4.8 g (0.06 mol) 丙烯酸甲酯和 0.8 g (为溴代二硝基甲烷钾盐质量的 12%) 四丁基溴化铵, 反应时间为 30 min,  $n(\text{丙烯酸甲酯}) : n(\text{二硝基乙烷钾}) = 2 : 1$  考察反应温度对产物收率的影响, 结果见表 3。

表 3 反应温度对收率的影响

Table 3 Effects of reaction time on yield

temperature/°C	yield/%	temperature/°C	yield/%
5	10	40	54
25	26	50	34
35	38		

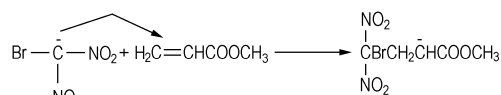
由表 3 可知, 开始随着反应温度的升高产物收率逐渐增加, 当温度升高到 40 °C 产物产率达最高, 为 54%, 之后继续升高反应温度, 产物产率反而会逐渐降低。这可能是因为温度低、反应速度慢, 随着温度的上升, 反应速度逐渐加快, 反应越完全, 故产物产率逐渐增加, 但温度过高又会导致副反应增多, 产率降低。综合考虑, 实验选择 40 °C 为最佳反应温度。

### 3.5 反应机理

相转移催化剂在合成 4-溴-4,4-二硝基丁酸甲酯的过程中起着关键作用。在反应过程中, 溴代二硝基甲烷碳负离子先与相转移催化剂反应生成油溶性的中间体, 然后进入油相与丙烯酸甲酯反应生成目标产物, 相转移催化剂得到释放后进入水相继续参与反应。

初步探讨了反应机理如下:

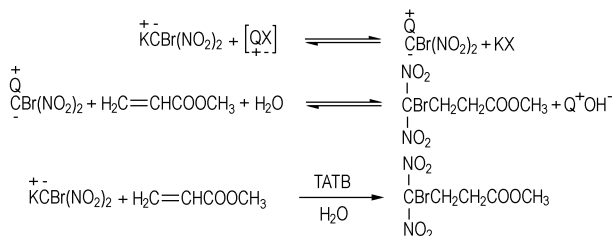
溴代二硝基甲烷与丙烯酸甲酯的反应属于 Michael 加成反应, 反应是溴代二硝基甲烷碳负离子进攻丙烯酸甲酯的碳碳双键, 见 Scheme 2。



Scheme 2

由于溴代二硝基甲烷负离子本身非常稳定, 易溶于水, 但油溶性较差, 而丙烯酸甲酯为油相, 二者非均相, 因此反应活性较低。如 Scheme 3 所示, 当加入相转移

催化剂后,溴代二硝基甲烷碳负离子首先与相转移催化剂反应生成油溶性的中间体,然后进入油相与丙烯酸甲酯反应生成目标产物,相转移催化剂得到释放后返回水相继续参与反应。由于相转移催化剂加速了界面之间的传质速率,因此能够大幅度提高反应速率<sup>[11]</sup>。



Scheme 3

## 4 结论

(1) 以硝基甲烷为起始原料经五步合成了溴代偕二硝基丁酸甲酯,通过核磁、质谱、红外光谱、紫外可见光谱以及元素分析等检测技术确定了产物的结构。

(2) 初步探讨了溴代偕二硝基丁酸甲酯合成工艺条件:以四丁基溴化铵为相转移催化剂,反应温度为 40 °C,  $n$ (丙烯酸甲酯): $n$ (溴代二硝基甲烷钾盐)为 2:1,反应时间为 30 min,四丁基溴化铵的用量为溴代二硝基甲烷钾盐质量的 12%,收率为 54%。

### 参考文献:

- [1] Provatias A. Energetic Polymers and Plasticisers for Explosive Formulations: A Review of Recent Advances[M]. Melbourne Victoria: DSTO Aeronautical and Maritime Research Laboratory, 2000.
- [2] 王庆法,石飞,米镇涛,等. 硝酸酯的绿色合成[J]. 含能材料, 2007, 15(4): 416-420.  
WANG Qing-fa, SHI Fei, MI Zhen-tao, et al. Review on green synthesis of nitrate esters[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 15(4): 416-420.

- [3] 王进,李疏芬. 含能增塑剂 PDADN 合成及性能研究[J]. 固体火箭技术, 1999, 22(3): 42-45.  
WANG Jin, LI Shu-fen. Study on synthesis and properties of energetic plasticizer PDADN[J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 1999, 22(3): 42-45.
- [4] 孙亚斌,周集义. 含能增塑剂研究进展(续)[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(6): 5-8.  
SUN Ya-bin, ZHOU Ji-yi. Advance in research of energetic plasticizers[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2003, 1(6): 5-8.
- [5] 姬月萍,李普瑞,汪伟,等. 含能增塑剂的研究现状及发展[J]. 火炸药学报, 2005, 28(4): 47-51.  
JI Yue-ping, LI Pu-rui, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [6] 陈斌,张志忠,姬月萍. 偕二硝基类含能增塑剂的合成及应用[J]. 火炸药学报, 2007, 30(2): 67-74.  
CHEN Bin, ZHANG Zhi-zhong, JI Yue-ping. Synthesis and application of geminal dinitro energetic plasticizers[J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2007, 30(2): 67-74.
- [7] 王文浩,周集义. BDNPA/F 增塑剂的合成及其发展[J]. 含能材料, 2007, 15(1): 91-93.  
WANG Wen-hao, ZHOU Ji-yi. Review on synthesis of BDNPA/F plasticizer and its development[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(1): 91-93.
- [8] Guy A. Synthesis of a diazido terminated energetic plasticizer: US 5124463[P]. 1992.
- [9] 姚录田,伦绍普,王国华,等. 溴代硝基甲烷的合成研究[J]. 盐业与化工, 2007, 36(6): 14-16.  
YAO Lu-tian, LUN Shao-pu, WANG Guo-hua, et al. Study on the synthesis of bromonitromethane[J]. *Journal of Salt and Chemical Industry*, 2007, 36(6): 14-16.
- [10] Feuer H, Bachman G B, Kispersky J P. A new preparation of potassium dinitromethane and its conversion to 2,2-dinitro-1,3-propanediol[J]. *J Am Chem Soc*, 1951, 73(3): 1360-1361.
- [11] 谢国华,战风涛,朱丽萍,等. 相转移催化法合成十六烷值改进剂 4,4-二硝基戊酸甲酯[J]. 石油炼制与化工, 2007, 38(9): 58-61.  
XIE Guo-hua, ZHAN Feng-tao, ZHU Li-ping, et al. Synthesis of methyl-4,4-dinitropentanoate by phase transfer catalysis used as diesel cetane improver[J]. *Petroleum Processing and Petrochemicals*, 2007, 38(9): 58-61.

## Synthesis of Methyl-4-bromo-4,4-dinitrobutyrate by Phase Transfer Catalysis

XIAO Ling-na<sup>1</sup>, JIN Bo<sup>1,2</sup>, PENG Ru-fang<sup>1</sup>, SHI Wen-xiu<sup>1</sup>, CHU Shi-jin<sup>1</sup>, **DONG Hai-shan**<sup>2,3</sup>

(1. State Key Laboratory Cultivation Base for Nonmetal Composites and Functional Materials, Southwest University of Science and Technology, Mianyang 621010, China; 2. School of Chemical Engineering and Environment, Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China; 3. Institute of Chemical Materials, China Academy of Engineering Physics, Mianyang 621900, China)

**Abstract:** Methyl-4-bromo-4,4-dinitrobutanoate was synthesized by Michael addition reaction of bromodinitromethane and methacrylate, and the effects of the ratio of raw materials, temperature and reaction time on its yield were studied. The optimum synthetic technology conditions with 54% yield are: molar ratio 2:1 of methacrylate to bromodinitromethane potassium salt, reaction temperature 40 °C, reaction time 30 min, tetrabutyl ammonium bromide (TBAB) as phase transfer catalyst. The quantity of TBAB is equivalent to 12% of bromodinitromethane potassium salt. The structure of the product methyl-4-bromo-4,4-dinitrobutanoate was identified by infrared spectroscopy (IR), nuclear magnetic resonance (<sup>1</sup>H NMR), ultraviolet and visible spectroscopy (UV-Vis), mass spectroscopy (MS) and elemental analysis.

**Key words:** organic chemistry; methyl-4-bromo-4,4-dinitrobutanoate; Michael addition reaction; phase transfer catalyst

**CLC number:** Tj55; O623.71<sup>+</sup>6; TQ226.1 **Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2012.01.006