

文章编号: 1006-9941 (2015)03-0218-04

2-硝酰氧基甲基四氢呋喃的绿色合成

刘亚静, 莫洪昌, 卢先明, 栗磊, 葛忠学

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要: 为了开发新型硝酸酯聚醚粘合剂, 以 2-羟甲基四氢呋喃(HMTHF)为原料, 经 N_2O_5 硝化合成出了 2-硝酰氧基甲基四氢呋喃(NMTHF), 收率为 90.6%, 产品纯度为 98.9%, 通过红外光谱、核磁共振氢谱及元素分析对产品的结构进行了表征, 表明为目标化合物。考察了反应条件对产品收率和纯度的影响, 确定了最佳的硝化条件: N_2O_5 为硝化剂, N_2O_5 与 HMTHF 的摩尔比为 1.0 : 1.0, 反应温度为 $-10^\circ C$, 滴加试剂完毕后反应 5 min 立即终止反应。

关键词: 2-硝酰氧基甲基四氢呋喃(NMTHF); 绿色硝化; N_2O_5

中图分类号: TJ55

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.003

1 引言

硝酸酯聚醚粘合剂具有与硝酸酯类增塑剂相容性好、氧含量高、燃气较为洁净等特点, 由于其本身含有能量, 可不用或少用感度较高的硝酸酯增塑剂, 提高了推进剂的使用安全性, 是国外重点研究的一类含能粘合剂^[1-3]。

硝酸酯聚醚粘合剂一般是由硝酸酯取代的氧杂环单体经阳离子开环聚合而得到。目前研究报道较多的硝酸酯取代的氧杂环单体主要是以环氧乙烷和氧杂环丁烷为母体的化合物, 比如硝酸酯缩水甘油醚、3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷等^[4-6], 而硝酸酯取代四氢呋喃单体的合成未见文献报道。相对于以环氧乙烷和氧杂环丁烷为单体开环聚合制备的聚醚而言, 聚四氢呋喃醚具有更好的低温力学性能。因此, 其对于力学性能要求较高的固体推进剂而言具有良好的应用前景。

N_2O_5 是一种绿色硝化剂, 具有以下优点: (1) 硝化过程反应热效应小, 温度易于控制; (2) 无需废酸处理; (3) 原子经济性高; (4) 产物分离简单; (5) 不会发生氧化等副反应。其中 N_2O_5 /有机溶剂体系是一种温和的硝化体系, 特别适用于对酸敏性或水敏性及多官能团的物质进行选择性的硝化^[7-8]。

本研究采用绿色硝化剂 N_2O_5 合成出了一种新型

的硝酸酯取代四氢呋喃单体——2-硝酰氧基甲基四氢呋喃。并通过红外光谱、核磁共振氢谱及元素分析表征了其结构。同时优化了硝化反应条件。

2 实验部分

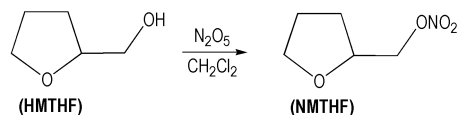
2.1 试剂与仪器

试剂: 2-羟甲基四氢呋喃, 分析纯, 阿拉丁试剂; 五氧化二氮, 按照文献[9]方法制备; 二氯甲烷, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂, 加分子筛干燥; 碳酸氢钠, 分析纯, 成都市科龙化工试剂厂。

仪器: Nexus 870 型傅里叶变换红外光谱仪, 美国 Nicolet 公司; AVANCE AV500 型核磁共振仪, 德国 Bruker 公司; Vario EL 型元素分析仪, 德国 Anlysis 公司。

2.2 合成路线

以 2-羟甲基四氢呋喃(HMTHF)为原料, 经 N_2O_5 硝化合成出 2-硝酰氧基甲基四氢呋喃(NMTHF), 合成路线见 scheme 1。



Scheme 1 Synthetic route of 2-Nitratomethyltetrahydrofuran (NMTHF)

2.3 NMTHF 的合成步骤

在一个装有电磁搅拌、回流冷凝管、温度计、滴液

收稿日期: 2014-01-04; 修回日期: 2014-04-27

基金项目: 国防科工局基础产品创新项目(JCKY39)

作者简介: 刘亚静(1980-), 女, 工程师, 主要从事含能化合物的合成研究。e-mail: duckling2008@163.com

漏斗的 150 mL 三口圆底烧瓶中加入含有 N_2O_5 的 CH_2Cl_2 溶液 30 mL, 搅拌均匀, 用冰盐浴降至 $-10\text{ }^\circ\text{C}$, 开始缓慢滴加 10 g HMTHF 的 CH_2Cl_2 溶液 15 mL, 滴加时间为 30 min, 滴毕, 继续反应 5 min, 加入到 3% $NaHCO_3$ 水溶液中中和, 水洗至中性, 分出油相, 无水硫酸镁干燥过夜, 过滤, 减压浓缩除去溶剂后得到淡黄色透明的液体产品, 收率为 90.6%, 纯度为 98.9% (HPLC, 归一法)。

3 结果与讨论

3.1 硝化剂的选择

对 2-羟甲基四氢呋喃的硝化属于选择性硝化, 即对羟基硝化而不破坏四氢呋喃中的环醚键, 因此应选择比较温和的硝化体系。选用 N_2O_5 、 $HNO_3/(AcO)_2O$ 、 HNO_3/MgO 、 HNO_3 四种硝化剂, 并且均采用二氯甲烷作为反应介质, 考察了它们对硝化反应的影响, 结果如表 1 所示。

表 1 硝化剂对产物纯度与收率的影响

Table 1 Effect of nitrating agent on the yield and purity of NMTHF

nitrating agent	yield/%	purity/%
N_2O_5	90.6	98.9
$HNO_3/(AcO)_2O$	81.5	96.3
HNO_3/MgO	56.2	78.2
HNO_3	59.3	57.3

从表 1 可以看出, 当选用 HNO_3/MgO 或 HNO_3 作为硝化剂时, 产品的收率较低, 并且纯度也低, 而当选用 N_2O_5 或 $HNO_3/(AcO)_2O$ 作为硝化剂时, 产品的收率均达 80% 以上, 并且产品的纯度较高, 均达 96% 以上; 表明 N_2O_5 和 $HNO_3/(AcO)_2O$ 这两种体系均适合于对 2-羟甲基四氢呋喃的硝化。相对于 $HNO_3/(AcO)_2O$ 而言, N_2O_5 具有更高的收率及纯度。因此, 选择 N_2O_5 作为硝化剂。

3.2 反应物摩尔比对产物的影响

固定反应温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间为 5 min, 考察了 N_2O_5 与 HMTHF 的摩尔比对产物收率和纯度的影响, 结果见表 2。

由表 2 可见, 随着 $n(N_2O_5) : n(HMTHF)$ 的增加, 产品的收率略有增加, 但是当 N_2O_5 与 HMTHF 的摩尔比大于 1.0 时, 产品的纯度却逐渐降低。这主要是由于当硝化剂 N_2O_5 过量时, 由于副产物硝酸的存

在会形成 N_2O_5/HNO_3 体系, 此体系是一种类似于硝/硫混酸的强硝化体系, 可与产品发生深度硝化反应而开环形成多元硝酸酯副产物。因此, N_2O_5 与 HMTHF 的最佳摩尔比为 1.0 : 1.0。

表 2 N_2O_5 与 HMTHF 的摩尔比对产物收率和纯度的影响

Table 2 Effect of $n(N_2O_5) : n(HMTHF)$ on the yield and purity of NMTHF

$n(N_2O_5) : n(HMTHF)$	yield/%	purity/%
0.9 : 1.0	81.6	99.2
1.0 : 1.0	90.6	98.9
1.1 : 1.0	91.7	96.3
1.2 : 1.0	91.9	95.8
1.3 : 1.0	92.2	93.5

3.3 反应温度对产物的影响

在硝化剂为 N_2O_5 , N_2O_5 与 HMTHF 的摩尔比为 1.0 : 1.0、反应时间为 5 min 的条件下, 考察了反应温度对产物收率和纯度的影响, 结果见表 3。由表 3 可以看出, 随着反应温度的降低, 产品的收率变化不大, 但是产品的纯度却逐渐提高。这表明在低温条件下, 相对于四氢呋喃基团而言, 硝化剂更有利于进攻羟基。这与本课题组以前采用 N_2O_5 硝化 3-羟甲基-3-甲基氧杂环丁烷的研究结果是一致的^[9], 即随着反应温度的降低, 硝化反应的选择性提高, 产品的纯度提高, 但当反应温度低于 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 时, 产品的纯度增幅不大。综合考虑, 最佳反应温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 。

表 3 反应温度对产物收率和纯度的影响

Table 3 Effect of reaction temperature on the yield and purity of NMTHF

temperature/ $^\circ\text{C}$	yield/%	purity/%
10	90.5	96.4
0	90.9	97.2
-10	90.6	98.9
-20	90.8	99.0

3.4 反应时间的影响

在硝化剂为 N_2O_5 , N_2O_5 与 HMTHF 的摩尔比为 1.0 : 1.0、反应温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 的条件下, 考察了滴加完毕后反应时间对产物收率和纯度的影响, 结果如表 4 所示。

由表 4 可以看出, 随着反应时间的延长, 产品的收率变化不大, 但是产品的纯度却有所下降, 表明此反应速度很快, 几乎是瞬时完成的, 滴加过程中的持续放热

现象也证实了这一点。当滴加完毕后, 继续反应 5 min, 温度降至最低 ($-10\text{ }^{\circ}\text{C}$), 表明反应已完成, 必须立即终止反应, 如果不及时终止, 体系中生成的副产物硝酸将对产品进行深度硝化形成开环副产物, 从而导致产品的纯度降低。在本实验条件下, 最佳的反应时间为 5 min。

表 4 反应时间对产物收率和纯度的影响

Table 4 Effect of reaction time on the yield and purity of NMTHF

reaction time/min	yield/%	purity/%
5	90.6	98.9
20	90.7	98.2
60	90.2	97.2
120	90.9	96.3

3.5 产品的表征

产品的红外光谱图见图 1。

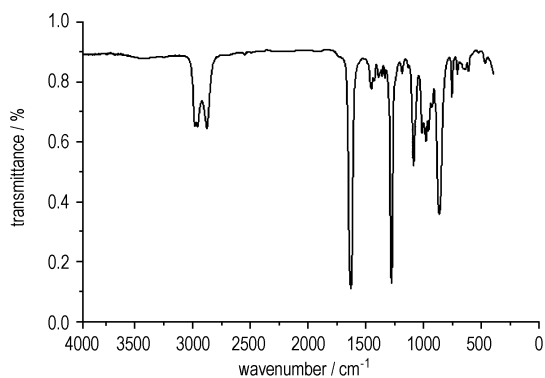


图 1 NMTHF 的红外光谱图

Fig. 1 IR spectrum of NMTHF

从图 1 可以看出, 982 cm^{-1} 处为四氢呋喃中的环醚键的特征吸收峰, 3387 cm^{-1} 处羟基的特征吸收峰已经完全消失, 取而代之的为 $1633, 1281, 867\text{ cm}^{-1}$ 处硝酸酯基的特征吸收峰。

NMTHF 的核磁共振氢谱图如图 2 所示, 结果如下, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 1.65 ~ 2.10 (m, 4H), 3.69 ~ 3.83 (m, 2H), 4.15 (m, 1H), 4.47 ~ 4.51 (dd, $J = 3.5, J = 6.9, 1\text{H}$), 4.57 ~ 4.60 (dd, $J = 3.5, J = 6.9, 1\text{H}$)。

元素分析 ($\text{C}_5\text{H}_9\text{NO}_4, \%$), 理论值, C 40.82, H 6.12, N 9.52; 实测值, C 40.79, H 6.15, N 9.55。实测值与理论值相符。

表征结果表明所得的目标化合物为 NMTHF。

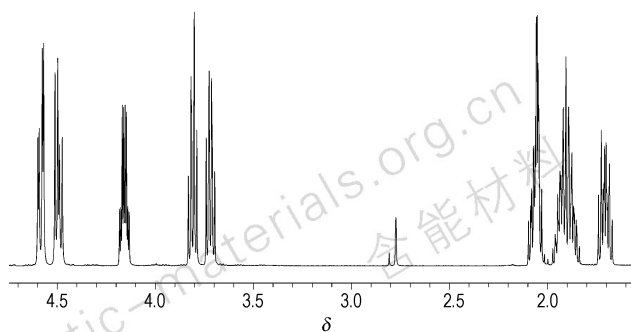


图 2 NMTHF 的核磁共振氢谱图

Fig. 2 $^1\text{H NMR}$ spectrum of NMTHF

4 结论

(1) 以 2-羟甲基四氢呋喃为原料, 经 N_2O_5 硝化合成出了 2-硝酰氧基甲基四氢呋喃 (NMTHF)。经红外光谱、核磁共振氢谱及元素分析确认了所得物质为目标化合物。

(2) N_2O_5 对 2-羟甲基四氢呋喃的硝化具有较高的收率及选择性, 反应速度很快, 并且随着反应温度的降低, 硝化反应的选择性提高, 产品的纯度提高。

(3) 硝化反应的最佳条件: N_2O_5 为硝化剂, 硝化剂与 HMTHF 的摩尔比为 1.0 : 1.0, 反应温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, 滴加完毕后反应 5 min 立即中和终止反应, 此时, 目标物收率为 90.6%, 纯度为 98.9%。

参考文献:

- [1] 罗运军, 王晓青, 葛震. 含能聚合物[M]. 北京: 国防科技出版社, 2011.
- [2] 罗运军, 葛震. 含能黏合剂合成研究新进展[J]. 火炸药学报, 2011, 34(2): 1-5.
LUO Yun-jun, GE Zhen. New research progress in the synthesis of energetic binders[J]. *Chinese Journal of Explosive and Propellants*, 2011, 34(2): 1-5.
- [3] 王庆法, 米镇涛, 张香文, 等. 硝酸酯类含能黏合剂绿色合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2008, 6(2): 11-15.
WANG Qing-fa, MI Zhen-tao, ZHANG Xiang-wen, et al. Research progress in green synthesis of energetic binders of nitrate Esters[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2008, 6(2): 11-15.
- [4] Jin Rai Cho, Jin Seuk Kim, Young Gu Cheun. An improved method of Poly(NIMMO) and PGN Prepolymers[C]// International Symposium on Energetic Materials Technology Proceedings, Phoenix Arizona, ADPA. 1995, 62-67.
- [5] Millar, Ross W, Paul, et al. Preparation of epoxy nitrate: USP 5136062[P], 1992.
- [6] 张续柱, 经德齐. 聚 NIMMO 的合成及在火药中的应用[J]. 含能材料, 2002, 10(4): 189-191.
ZHANG Xu-zhu, JIN De-qi. PolyNIMMO and its application in

- propellants[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials(Hanneng Cailiao)*, 2002, 10(4): 189-191.
- [7] 钱华, 吕春绪, 叶志文. 绿色硝化剂五氧化二氮及其在硝化反应中的应用[J]. *精细化工*, 2006, 23(6): 620-624.
- QIAN Hua, Lü Chun-xu, YE Zhi-wen. Clean nitrating agent dinitrogen pentoxide and its application in nitration[J]. *Fine Chemicals*, 2006, 23(6): 620-624.
- [8] 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)*, 2007, 15(4): 416-420.
- [9] 莫洪昌, 甘孝贤. 3-硝酸酯甲基-3-甲基氧杂环丁烷的合成及表征[J]. *火炸药学报*, 2006, 29(6): 58-60.
- MO Hong-chang, GAN Xiao-xian. Synthesis and characterization of 3-nitatomethyl-3-methyloxetane[J]. *Chinese Journal of Explosive & Propellants*, 2006, 29(6): 58-60.

Green Synthesis of 2-Nitratomethyltetrahydrofuran

LIU Ya-jing, MO Hong-chang, LU Xian-ming, LI Lei, GE Zhong-xue

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

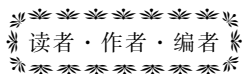
Abstract: In order to develop new nitratopolyether binders, 2-nitratomethyltetrahydrofuran (NMTHF) was synthesized with 2-hydroxymethyltetrahydrofuran (HMTHF) as starting material and dinitrogen pentoxide (N_2O_5) as nitrating agent with yield of 90.6% and purity of 98.9%. The structure of NMTHF was characterized by IR, 1H NMR and element analysis. The effects of synthetic conditions on nitration reaction were discussed. The optimized synthetic conditions are as follows: $n(N_2O_5) : n(HMTHF) = 1.0 : 1.0$, reaction temperature $-10\text{ }^\circ\text{C}$, and keeping reaction for only 5 min when the CH_2Cl_2 solvent of HMTHF was dropped over.

Key words: 2-nitratomethyltetrahydrofuran (NMTHF); green nitration; dinitrogen pentoxide (N_2O_5)

CLC number: TJ55

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2015.03.003



读者·作者·编者

《含能材料》"观点"征稿

为了丰富学术交流形式,及时传递含能材料领域同行们的学术观点和思想,《含能材料》开设了"观点"栏目。"观点"栏目的来稿应观点鲜明、内容新颖、形式上短小精悍。欢迎含能材料各领域的专家积极来稿。来稿时请附个人简介及主要研究工作介绍。

《含能材料》固体推进剂专栏征稿

高能量、低特征信号、低易损、低成本、低污染、灵活能量管理和高可靠性成为当前固体推进剂面临的紧迫课题,为促进其研究,本刊将于2015年开设推进剂研究专栏,以专题报道固体推进剂研究的最新研究进展。欢迎广大学者投稿,来稿时请选择对应的专栏。

《含能材料》编辑部