

文章编号: 1006-9941(2009)04-0396-03

缩水甘油醚硝酸酯的合成及表征

莫洪昌, 甘孝贤, 卢先明, 邱少君, 刘 庆

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘要:为了改进缩水甘油醚硝酸酯(GN)的合成路线,以丙烯醇为原料,经间氯过苯甲酸环氧化后得到缩水甘油醇(GA),然后 GA 经硝酸/醋酐硝化后得到了 GN,硝化产物 GN 的收率为 70.2%,经过减压精馏后 GN 的纯度达到了 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。确定了最佳的硝化条件:硝酸与 GA 的摩尔比为 1.5:1.0,反应温度为 -10℃,滴加完毕后立即中和终止反应。

关键词:有机化学;缩水甘油醚硝酸酯(GN);硝化;缩水甘油;环氧化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2009.04.005

1 引 言

聚缩水甘油醚硝酸酯(PGN)是由缩水甘油醚硝酸酯(GN)经阳离子开环聚合生成的一种硝酸酯聚醚^[1]。它具有能量高(2661 kJ/kg)、密度大(1.46 g·cm⁻³)、氧含量高(53%)、与硝酸酯类增塑剂相容性好等特点,因此特别适合于作为固体火箭推进剂、混合炸药、枪炮发射药的热固性含能粘合剂^[2-3]。

GN 的合成是制备 PGN 的关键,国外对于 GN 的合成研究报道较多,按起始原料划分主要有以下几种方法^[4-6]: (1) 早期的环氧氯丙烷法。硝酸与环氧氯丙烷反应生成 1-硝酸酯-2-羟基-3-氯丙烷和 1,2-二硝酸酯-3-氯丙烷的混合物,1-硝酸酯-2-羟基-3-氯丙烷进而进行消除反应实现关环。本法的缺陷是分离复杂、收率偏低; (2) 后期的甘油法。硝酸与甘油反应生成以 1,3-二硝酸酯-2-丙醇为主成分、含少量硝化甘油的混合硝酸酯,然后前者进行消除反应实现关环。本法的缺陷是产物中含有少量的硝化甘油,有潜在工艺危险性; (3) 近期的缩水甘油醇法。用 N₂O₅ 直接对缩水甘油醇的羟基进行硝化,GN 的收率 ≥ 97%,纯度 ≥ 99%,应该说缩水甘油醇法是一条比较理想的合成路线。

然而国内目前尚无商品化的缩水甘油醇与 N₂O₅, 本文以国内能够大量提供的丙烯醇为起始原料制备了缩水甘油醇(GA),然后采用常规的硝酸/醋酐硝化体系对 GA 硝化合成出了 GN。

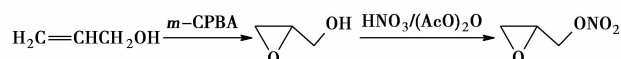
2 实验部分

2.1 试剂和仪器

试剂: 丙烯醇,化学纯,使用前重新减压蒸馏;间氯过苯甲酸(*m*-CPBA),工业品,纯度为 85%;醋酐,分析纯,使用前重新减压蒸馏;浓硝酸(98%),工业品;二氯甲烷,分析纯,加分子筛干燥。

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



2.3 合成部分

2.3.1 缩水甘油醇(GA)的合成

在装有机械搅拌、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的 250 mL 四口圆底烧瓶中依次加入 20.3 g (0.1 mol) *m*-CPBA、150 mL CH₂Cl₂,搅拌均匀,使 *m*-CPBA 全部溶解,降温至 10℃,然后开始滴加 5.8 g (0.1 mol) 丙烯醇的 CH₂Cl₂ 溶液(30 mL),滴加完毕后,保温反应 6 h,加入 8.2 g 氢氧化钙中和,过滤,滤液加入 10 g 无水硫酸镁干燥过夜,过滤,减压蒸出溶剂后,收集 38~40℃/395~656 Pa 馏分,得到无色透明的液体产品 3.2 g,收率为 43.7%,纯度 98%。¹H NMR(CDCl₃), δ: 3.97(d, 1H, —CH₂OH), 3.62(d, 1H, —CH₂OH), 3.17(m, 1H, 环上—CH—), 2.82(t, 1H, 环上—CH₂—), 2.77(dd, 1H, 环上—CH₂—), 1.75(s, 1H, —OH)。FTIR(KBr, cm⁻¹): 3387(—OH); 1041(伯醇 C—O); 955, 905(环氧基团)。元素分析(%): C₃H₆O₂ 理论值(实测值): C 48.64(48.61), H 8.16(8.19)。

收稿日期: 2008-11-21; 修回日期: 2009-02-09

基金项目: 火炸药行业青年创新基金(No. HZY01100-1)

作者简介: 莫洪昌(1981—), 男, 硕士, 现从事含能粘合剂的合成研究。

e-mail: hongchangmo@163.com

2.3.2 缩水甘油醚硝酸酯(GN)的合成

在一个装有电磁搅拌、回流冷凝管、温度计、滴液漏斗的150 mL三口圆底烧瓶中依次加入醋酐、10 mL CH_2Cl_2 , 搅拌均匀, 降温至 $10\text{ }^\circ\text{C}$, 缓慢滴加98%的浓硝酸, 滴加完毕后, 将冰盐浴降至一定温度, 开始缓慢滴加4 g 缩水甘油的 CH_2Cl_2 溶液15 mL, 滴毕, 继续反应一段时间, 加入到3% NaHCO_3 水溶液中中和, 分出油相, 水洗至中性, 无水硫酸镁干燥过夜, 过滤, 减压浓缩除去溶剂后得到粗品, 将粗品减压精馏收集 $34\sim 35\text{ }^\circ\text{C}/395\sim 656\text{ Pa}$ 馏分, 得到无色透明的液体产品4.5 g, 收率为70.2%, 纯度为98.9%。

3 结果与讨论

3.1 硝化反应条件的确定

3.1.1 反应物的摩尔比对收率的影响

对缩水甘油醇的硝化属于选择性硝化, 即对羟基硝化而不破坏环氧基团, 因此应选择比较温和的硝化体系。前人的研究表明^[7], 选用硝酸/醋酐作为硝化剂, 通过调节硝酸与醋酐的摩尔比可以获得不同的硝化能力, 当硝酸的摩尔分数小于78.5%时, 其活性硝化剂主要为乙酰硝酸酯和质子化的乙酰硝酸酯, 此时具有温和的硝化能力。固定硝酸/醋酐的摩尔比为1, 滴加时间为30 min, 反应温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$, 通过改变 HNO_3 与 GA 的摩尔比, 考察了反应物的摩尔比对产品收率的影响, 结果见表1。

表1 HNO_3/GA 摩尔比对收率的影响

Table 1 Effect of molar ratio of HNO_3/GA on the yield

$n(\text{HNO}_3) : n(\text{GA})$	yield/%
1.0 : 1.0	55.4
1.2 : 1.0	60.3
1.5 : 1.0	70.2
1.7 : 1.0	65.4
2.0 : 1.0	43.2

由表1可见, 随着硝化剂用量的增加, 产品的收率先增加而后减少, 当 HNO_3 与 GA 的摩尔比为1.5 : 1.0时, 产品收率达到了最大值70.2%。这主要是由于硝化剂用量少, 反应不完全, 而硝化剂过量很多时, 导致环破裂, 形成副产物多硝酸酯。

3.1.2 反应温度对收率的影响

表2列出了反应温度对产品收率的影响。由表2可以看出, 随着反应温度降低, 产品的收率逐渐增大, 这表明低温有利于选择性硝化反应的进行, 但当反应温度低于 $-10\text{ }^\circ\text{C}$, 产品的增幅不大, 综合考虑, 确定反

应温度为 $-10\text{ }^\circ\text{C}$ 左右。

表2 反应温度对收率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield

temperature/ $^\circ\text{C}$	yield/%
-20	71.3
-10	70.2
0	63.1
10	56.2

Note: $n(\text{HNO}_3) : n(\text{GA}) = 1$, dropping time is 30 min.

3.1.3 反应时间对收率的影响

保持其它条件不变, 考察了滴加完毕后反应时间对产品收率的影响, 结果见图1。

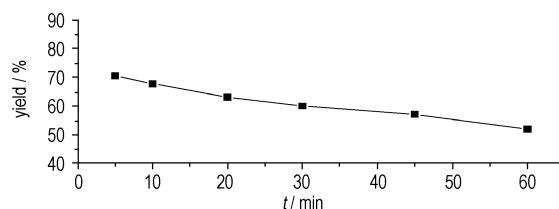


图1 反应时间对收率的影响

Fig. 1 Effect of reaction time on the yield

由图1可见, 随着反应时间的延长, 产品的收率反而降低, 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, 温度开始下降, 表明反应已趋于完成, 必须立即终止反应, 如果不及时终止, 体系中过量的硝化剂将对产品进行深度硝化形成开环副产物。

3.2 后处理及纯化

由于硝酸/醋酐是过量的, 因此, 在后处理过程中, 需经多次碱洗及水洗以除去残存的醋酐及副产物甘油二硝酸酯, 文献[8]中报道只需减压浓缩将溶剂二氯甲烷除去即可, 未进一步对粗品进行处理, 这样得到的产品纯度不高。本研究采用液相色谱及核磁共振氢谱分别对粗品进行了分析, 结果均未发现硝化甘油的痕迹。采用减压精馏的方法对粗品进行了纯化, 产品的纯度达到了98.9%。

3.3 产品表征

核磁共振氢谱图如图2所示, 结果如下, $^1\text{H NMR}$ (CDCl_3), δ : 4.73 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$), 4.35 (m, 1H, $-\text{CH}_2\text{ONO}_2$), 3.27 (m, 1H, 环上 $-\text{CH}-$), 2.91 (t, 1H, 环上 $-\text{CH}_2-$), 2.71 (m, 1H, 环上 $-\text{CH}_2-$)。

产品的红外光谱图如图3所示。

从图3可以看出, 910 cm^{-1} 处为环氧基团的特征吸收峰, 3387 cm^{-1} 处羟基的特征吸收峰已经完全消失, 取而代之的为 $1637, 1283, 860\text{ cm}^{-1}$ 处硝酸酯基

的特征吸收峰。元素分析(%) $C_3H_5NO_4$ 理论值(实测值): C 30.26 (30.22), H 4.23 (4.24), N 11.76 (11.79)。实测值与理论值相符。核磁共振氢谱、红外光谱、元素分析表明产品即为缩水甘油醚硝酸酯。

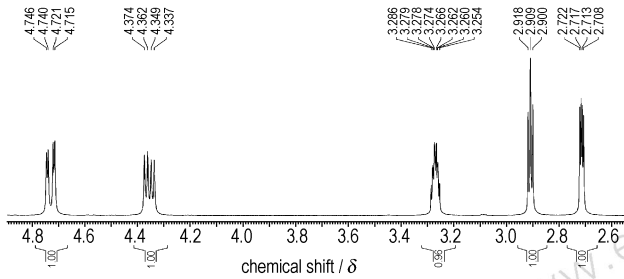


图2 GN的核磁共振氢谱图

Fig. 2 1H NMR spectra of GN

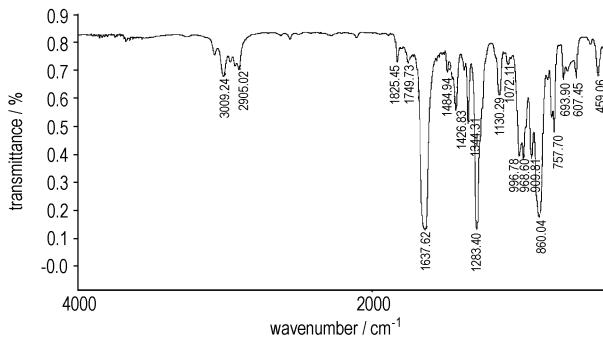


图3 GN的红外光谱图

Fig. 3 IR spectra of GN

4 结论

(1) 以丙烯醇为原料,经过 *m*-CPBA 环氧化合成了缩水甘油醇,收率为 43.7%。

(2) 以缩水甘油醇为原料、硝酸/醋酐为硝化剂,合成了GN,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。

(3) 硝化反应的最佳条件:硝酸与GA的摩尔比为 1.5 : 1.0,反应温度为 $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$,滴加完毕后立即中和终止反应,收率为 70.2%。

参考文献:

- [1] Jin Rai Cho, Jin Seuk Kim, Young Gu Cheun. An improved method of poly(NIMMO) and PGN prepolymer[C] // International Symposium on Energetic Materials Technology Proceedings, 1999: 62-67.
- [2] 冯增国. 含能粘合剂合成研究新进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 1999(4): 1-10.
FENG Zeng-guo. Research progress on synthesis of energetic binder [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 1999(4): 1-10.
- [3] Arthur Provatas. Formulation and performance studies of polymer bonded explosives (PBX) containing energetic binder systems[R]. DSTO-TR-1397, 2003.
- [4] 韩琳, 王新德, 王波, 等. 含能黏合剂聚缩水甘油醚硝酸酯合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2007, 5(3): 19-22.
HAN Lin, WANG Xin-de, WANG Bo, et al. Research progress in synthesis of energetic binder poly(glycidyl nitrate) [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2007, 5(3): 19-22.
- [5] 周劲松, 于海成, 冯渐超. 聚缩水甘油醚硝酸酯合成研究进展[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(6): 9-12.
ZHOU Jin-song, YU Hai-cheng, FENG Jian-chao. Research progress on synthesis of the polyglycidyl ether nitrate [J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2003, 1(6): 9-12.
- [6] QIU Shao-jun, GAN Xiao-xian, FAN Hui-qing. One-pot synthesis of glycidyl nitrate[J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2005, 13(4): 211-213.
- [7] 吕春绪. 硝化理论[M]. 南京: 江苏科学技术出版社, 1993.
Lü Chun-xu. Theory of Nitration [M]. Nanjing: Jiangsu Science and Technology Press, 1993.
- [8] Millar, Ross W, Paul, et al. Preparation of epoxy nitrate: USP 5136062 [P], 1992.

Synthesis and Characterization of Glycidyl Nitrate

MO Hong-chang, GAN Xiao-xian, LU Xian-ming, QIU Shao-jun, LIU Qing

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

Abstract: The synthetic route of glycidyl nitrate (GN) was improved. Glycidol was synthesized by the cyclization process from allyl alcohol and *m*-CPBA, then glycidyl nitrate was synthesized with glycidol as raw materials and $HNO_3/(AcO)_2O$ as nitrating agent. Results show that the yield of GN is 70.2%, and after vacuum distillation, the purity of GN is 98.9%. The product was characterized by IR, 1H NMR and elemental analysis. The optimal nitration conditions are as follows: the molar ratio of HNO_3/GA is 1.5 : 1.0, reaction temperature is $-10\text{ }^{\circ}\text{C}$, and reaction is quenched when addition is finished.

Key words: organic chemistry; glycidyl nitrate (GN); nitration; glycidol; epoxidation