

文章编号: 1006-9941(2010)06-0623-04

绿色方法合成 2,2-二硝基-1,3-丙二醇

刘亚静, 陈 斌, 刘卫孝, 高福磊, 徐若千, 姬月萍

(西安近代化学研究所, 陕西 西安 710065)

摘 要: 以硝基甲烷、甲醛为原料, 采用过硫酸钠、铁氰化钾氧化体系取代传统硝酸银氧化剂, 经过缩合、氧化硝化两步反应合成了 2,2-二硝基-1,3-丙二醇, 全程收率 >24.1%, 纯度 >97% (LC)。通过正交试验研究了氧化硝化过程中氧化体系摩尔数、反应温度、时间等对产物收率的影响, 并确定最佳反应条件是: $K_3Fe(CN)_6$ 用量为 0.1 mol, $Na_2S_2O_8$ 为 0.25 mol, 反应温度为 $-5 \sim 0 \text{ } ^\circ\text{C}$, 反应时间为 4 h。

关键词: 有机化学; 2,2-二硝基-1,3-丙二醇; 氧化硝化; 正交试验

中图分类号: Tj55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.003

1 引 言

2,2-二硝基-1,3-丙二醇, 熔点 $146 \sim 147 \text{ } ^\circ\text{C}$, 白色或淡黄色长针晶^[1], 是制备 2,2-二硝基类富能增塑剂的中间体。2,2-二硝基即偕二硝基, 是各类含能基团中较具特色的含能基团, 它能量适中, 安定性适宜, 一直被含能增塑剂或粘合剂选为研究对象^[2-3]。2,2-二硝基-1,3-丙二醇 (DNPDOH) 是偕二硝基类化合物的典型代表。据文献报道^[4-5], 合成 DNPDOH 的方法主要为 $AgNO_3$ 法, 但 $AgNO_3$ 比较昂贵, 导致生产成本较高。随后 Lee^[4,6] 等用 $Na_2S_2O_8$ 作氧化剂合成了 DNPDOH, 但 $NaNO_2$ 用量较大, 对环境污染严重, Grakauskas 等^[7] 发现, 用过硫酸盐为氧化剂, 铁氰化钾为催化剂可以合成 2,2-二硝基丙醇 (DNPOH)。

本文借鉴 Grakauskas 等合成 DNPOH 的方法, 对 DNPDOH 的合成进行了改进, 即在碱性条件下, 硝基甲烷与甲醛经羟甲基化后, 与亚硝酸钠亚硝化, 最后用过硫酸钠和铁氰化钾氧化得到 2,2-二硝基-1,3-丙二醇, 并通过正交试验 $L_9(3^4)$ ^[8] 研究了氧化硝化过程中氧化体系、反应温度、时间等对产物收率的影响, 确定出较佳的反应条件, 得到目标化合物的合成新方法。本方法反应过程中 $NaNO_2$ 不过量, $Na_2S_2O_8$ 和

$K_3Fe(CN)_6$ 用量适中, 对环境污染相对较小, 为 DNPDOH 的绿色合成及降成本提供了技术途径。

2 实验部分

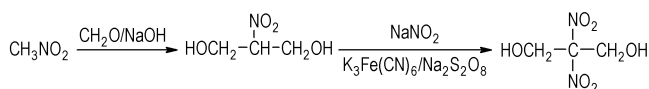
2.1 仪器与试剂

NEXUS 870 型傅立叶变换红外光谱仪, 美国热电尼高力公司; AV 500 型 (500 MHz) 超导核磁共振仪, 瑞士 BRUKER 公司; VARIO-EL-3 型元素分析仪, 德国 ELEMENTAR 公司; LC-2010A 型高效液相色谱仪, 日本岛津公司; 204 HP 型高压差示扫描量热仪 (PDSC), 德国 Netzsch 公司; 熔点用毛细管法测定。

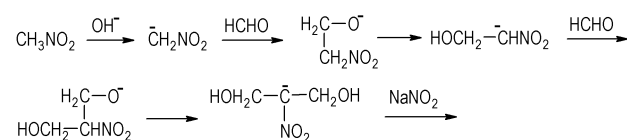
硝基甲烷、 $NaOH$ 、 $NaNO_2$ 、 $Na_2S_2O_8$ 、二氯甲烷, 均为分析纯, 成都科龙化工试剂厂; $K_3Fe(CN)_6$, 分析纯, 郑州派尼化学试剂厂; 37% ~ 40% 甲醛溶液, 分析纯, 西安化学试剂厂; 无水乙醚, 分析纯, 西安化学试剂厂; 无水硫酸镁, 分析纯, 天津市科密欧化学试剂有限公司。

2.2 反应原理

2.2.1 合成路线设计



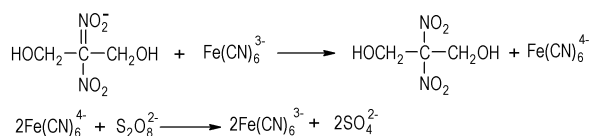
2.2.2 反应机理



收稿日期: 2010-08-10; 修回日期: 2010-11-06

基金项目: 武器装备预先研究项目 (51328050505)

作者简介: 刘亚静 (1980-), 女, 硕士, 助理工程师, 主要从事含能材料及功能材料合成研究。e-mail: duckling2008@163.com



2.3 合成实例

将 6.4 g (0.105 mol) 硝基甲烷, 15.6 g 38.5% (0.21 mol) 甲醛溶液加入装有机械搅拌器、温度计、回流冷凝管以及滴液漏斗的 250 mL 四口圆底烧瓶中, 冰盐浴冷却至 $-5\text{ }^\circ\text{C}$, 快速搅拌下缓慢滴加 4.2 g (0.105 mol) NaOH 溶于 25 mL 水的溶液, 控制滴加速度使反应温度维持在 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 约 30 min 加完, 反应 1 h 后, 将 7 g (0.1 mol) NaNO_2 溶于 10 mL 水的溶液滴加入缩合反应液中, 约 15 min 加完 (也可以较快的迅速加入), 加完后再搅拌 30 min。

将 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 溶于 120 mL 水的溶液加入到装有机械搅拌器、温度计、冷凝管及滴液漏斗的 500 mL 圆底烧瓶中加入, 冰盐浴冷却至 $-5\text{ }^\circ\text{C}$, 然后滴加上述反应液, 30 min 加完再反应若干小时, 无水乙醚萃取, 合并萃取液, 无水硫酸镁干燥, 过滤, 回收试剂, 得黄绿色油状物, 置于培养皿上慢慢析出铁红色或奶白色蜡状物与结晶的混合物, 二氯甲烷 $46\text{ }^\circ\text{C}$ 回流下重结晶, 得白色或浅黄色长针晶。m. p. $144\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $145\text{ }^\circ\text{C}$, 纯度 $>97\%$ (LC), 总收率 $>24.1\%$ 。 $^1\text{H NMR}$ (D_2O , δ): 4.54 (s, 4H, $-\text{CH}_2-$)。IR (KBr), cm^{-1} : ν_{OH} 3273 (s), ν_{NO_2} 1567 (s), 1350 (m), 1321 (m), $\delta_{\text{C-O}}$ 1069 (s), 1038 (s)。元素分析 $\text{C}_3\text{H}_6\text{N}_2\text{O}_6$ (%): 实测值 (计算值): C 21.83 (21.69), H 3.65 (3.61), N 16.55 (16.86)。

3 结果与讨论

3.1 氧化硝化实验的正交设计与结果

DNPDOH 的合成主要经过缩合、氧化硝化两步反应完成, 其中氧化硝化反应对实验结果影响较大, 是较为关键的一步。本研究对氧化反应合成条件进行了优化, 通过单因素实验得出 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量, 反应温度和反应时间对产物收率有较大的影响, 在缩合反应和亚硝化反应各个反应物用量不变的条件下, 确定了正交实验的因素和水平, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量 A, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量 B, 反应温度 C 和反应时间 D 为影响因素, 不考虑交互作用, 选用 $L_9(3^4)$ 正交表, 进行优化实验, 因素水平如表 1 所示。

表 1 正交试验的因素和水平

Table 1 Factors and level in orthogonal experiment

level	A $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ /mol	B $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ /mol	C reaction temperature / $^\circ\text{C}$	D reaction time /h
1	0.05	0.2	$-5\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $0\text{ }^\circ\text{C}$	2
2	0.10	0.225	$0\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $20\text{ }^\circ\text{C}$	4
3	0.20	0.25	$20\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $30\text{ }^\circ\text{C}$	6

表 2 正交试验结果

Table 2 Results of orthogonal experiment

No.	A	B	C	D	yield/%	purity/%
1	1	1	1	1	12.7	95.30
2	1	2	2	2	7.8	90.48
3	1	3	3	3	9.6	90.56
4	2	1	2	3	15.7	94.32
5	2	2	3	1	16.3	95.78
6	2	3	1	2	24.1	97.85
7	3	1	3	2	8.4	90.21
8	3	2	1	3	9.6	91.67
9	3	3	2	1	9.0	91.92
K_{1j}	30.1	36.8	46.4	38		
K_{2j}	56.1	33.7	32.5	40.3		
K_{3j}	27.0	42.7	34.3	34.9		
...						
K_{1j}	10.03	12.27	15.47	12.67		
...						
K_{2j}	18.7	11.23	10.83	12.43		
...						
K_{3j}	9.0	14.23	11.43	11.63		
R_j	9.7	3	4.64	1.04		

由表 2 可以看出, 影响产品收率的主要因素为 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 和 $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量, 反应温度和反应时间。以收率为指标对正交试验进行分析, 由极差的大小知各因子重要性顺序为: $A > C > B > D$, $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量影响最大, 反应温度次之, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量影响较小, 反应时间影响最小。

(1) 当 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量增加到 0.1 mol, $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ 用量增加到 0.25 mol 时, $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$ 和 $\text{S}_2\text{O}_8^{2-}$ 的浓度不断增大, 有利于氧化反应的进行, 且产品的纯度也在不断提高, 但是 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 用量增加到 0.20 mol 时, 产率和纯度并没有提高, 这就说明过多的 $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ 会抑制氧化反应的顺利进行, 从而促进了副反应, 使得产品的产率和纯度下降明显。

(2) 反应温度控制在 $-5\text{ }^\circ\text{C}$ ~ $0\text{ }^\circ\text{C}$ 之间, 产品的收率和纯度都较高, 升高温度后, 且体系中有红棕色气体产生, 用湿润的 pH 试纸检测为酸性, 氧化过程存在部分

副反应。

从各因素位极之和的平均值可以看出,较优的工艺为 $A_2B_3C_1D_2$ 。即 $K_3Fe(CN)_6$ 用量为 0.1 mol, $Na_2S_2O_8$ 为 0.25 mol, 反应温度为 $-5 \sim 0^\circ C$, 反应时间为 4 h。

3.2 氧化硝化机理验证

在反应过程中,羟甲基化阶段和亚硝化阶段与硝酸银法类似,进行氧化反应时,过硫酸钠与铁氰化钾作为底物先加入到反应器中,水溶液呈黄色。亚硝化产物加入体系时,体系由黄色变为浅绿色,大家已知 Fe^{3+} 呈黄色, Fe^{2+} 呈绿色,体系颜色的变化证明 Fe^{3+} 被还原成 Fe^{2+} ,在实际体系中,直接氧化亚硝基的是 Fe^{3+} 。随着反应的不断进行, Fe^{2+} 又被 $S_2O_8^{2-}$ 氧化为 Fe^{3+} ,如此循环往复,不断消耗 $Na_2S_2O_8$,直到底物反应完全为止。在这一循环过程中,反应体系颜色不断加深。

该法中由于氧化体系复杂,过硫酸根的氧化性较强,氧化过程存在部分副反应。当反应温度过高时,体系中有红棕色气体产生,用湿润的 pH 试纸检测为酸性,分析可能是过硫酸根直接氧化了亚硝酸钠,使得体系中生成了硝酸。反应完全后,体系构成复杂,对产物的分离提纯有一定的影响。

3.3 $AgNO_3$ 法与 $K_3Fe(CN)_6$ 法的对比

(1) 硝酸银法收率较高,氧化硝化时原料能够等摩尔反应,亚硝酸钠不必过量。但是,此法最大的问题在于使用硝酸银作催化剂,尽管金属银可以回收循环利用,而银的平均损失仍然在 1% 以上,导致生产成本过高。另一方面,为避免体系中存在氯离子影响银离子的氧化效果,要使用低氯级的氢氧化钠,这也增加了生产成本。

(2) $K_3Fe(CN)_6$ 法使用过硫酸钠和铁氰化钾组成的复合氧化体系,大大降低了氧化剂的使用成本。其它原料中氯离子的含量高低,对氧化剂的使用没有明显的影响,使得成本比硝酸银法节约不少。表 3 为生成 1 kg DNPDOH 时,两种氧化硝化方法所需的原材料,产率,产品纯度及成本的对比。

3.4 $Na_2S_2O_8$ 法和 $K_3Fe(CN)_6$ 法的对比

(1) Lee^[4,6] 等用 $Na_2S_2O_8$ 作氧化剂合成 DNPDOH 时, $NaNO_2$ 需要大量过量,用量约为 CH_3NO_2 的 4 倍,大量的使用 $NaNO_2$ 对环境造成的影响难以估量。实验所用 $K_3Fe(CN)_6$ 法 $NaNO_2$ 不过量,与 CH_3NO_2 1:1 反应。

(2) $Na_2S_2O_8$ 法反应过程中需加入大量的四氢呋喃作为反应溶剂,四氢呋喃价格昂贵,后期难于回收,具有一定的毒性,对环境的污染较为严重。 $K_3Fe(CN)_6$ 法全程以水作为溶剂,不需要加入任何有机溶剂,且产率和 $Na_2S_2O_8$ 法相当。

3.5 DNPDOH 的热稳定性

采用 DSC 对 DNPDOH 的热分解性能进行了分析测试,结果见图 1。由 DSC 图谱数据可知, DNPDOH 在 $205.027^\circ C$ 有明显的放热峰,为 DNPDOH 的分解温度, $155.527^\circ C$ 为溶解温度, $69.527^\circ C$ 为产品中未挥发完全的 CH_2Cl_2 的吸热峰。

表 3 两种氧化硝化方法对比

Table 3 Comparison of two oxidative nitration methods

method	raw material	yield /%	purity /%	cost / (Yuan/kg)
silver nitrate	CH_3NO_2 CH_2O $NaOH$ $NaNO_2$ $AgNO_3$ C_6H_6	≥ 70	≥ 97	9300
persulphate	CH_3NO_2 CH_2O $NaOH$ $NaNO_2$ $K_3Fe(CN)_6$ $Na_2S_2O_8$ CH_2Cl_2	≥ 24.1	≥ 97	1720

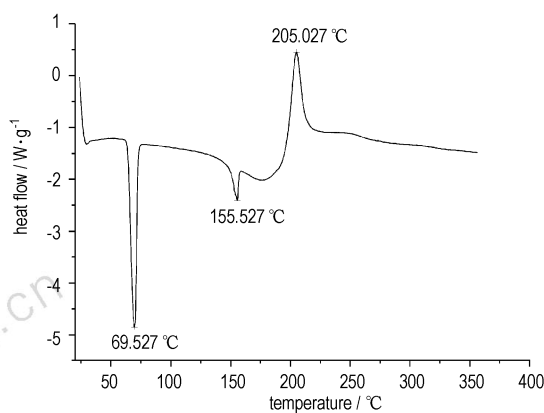


图 1 DNPDOH 的 DSC 曲线

Fig.1 DSC curves of DNPDOH

4 结 论

(1) 用 $K_3Fe(CN)_6$ 、 $Na_2S_2O_8$ 为氧化剂合成 2,2-二硝基-1,3-丙二醇,总收率为 $>24.1\%$,纯度 $>97\%$ (LC)。

(2) 通过正交实验得出最佳的氧化硝化条件为 $K_3Fe(CN)_6$ 用量为 0.1 mol, $Na_2S_2O_8$ 为 0.25 mol, 反应温度为 $-5 \sim 0^\circ C$, 反应时间为 4 h。

(3) 综合生产成本上所具有的明显优势及对环境

污染的大小方面,使得铁氰化钾法的工业化前景十分光明。在此基础上,进一步研究对环境友好的新方法,降低铁氰化钾和过硫酸钠的使用量、提高产品的收率,是铁氰化钾法研究的方向。

参考文献:

- [1] Kaplan R B, Shechter H. A new general reaction for preparing gem-dinitro compounds: oxidative nitration [J]. *J Am Chem Soc*, 1961, 83(16): 3535-3536.
- [2] 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-ru, WANG Wei, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers [J]. *Chinese Journal of Explosives&Propellants*, 2005, 28(4): 47-51.
- [3] Kurt Baum, Phillip T Berkowitz, Vytautas Grakauskas, et al. Synthesis of electron-deficient oxetanes, 3-azid-ooxetane, 3-nitrooxetane, and 3,3-dinitrooxetane [J]. *J Org Chem*, 1983, 48: 2953-2956.
- [4] Renato Rindone, Donald A Geiss Jr, Hitoshi Miyoshi. BDNPA/BDNPF shows long-term aging stability [C] // *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*, San Antonio Texas, USA 2000: 254-274.
- [5] Jadhav H S, Talawar M B, Dhavale D D, et al. Alternate method for synthesis of 1,3,3-trinitroazetiding: Next generation melt castable high energy material [J]. *Indian Journal of Chemical Technology*, 2006, 13: 41-46.
- [6] Garver Lee C, Grakauskas V, Kurt Baum. Catalyzed oxidative nitration of nitronate salts [J]. *J Org Chem*, 1985, 50: 1699-1702.
- [7] Grakauskas, Vytautas, Garver, et al. Synthesis of geminal dinitro compounds [P]. USP 4594430, 1986.
- [8] 孟征, 欧育湘, 刘进全, 等. 水性聚氨酯乳液破乳法包覆钝感 ϵ -HNIW 的影响因素 [J]. *含能材料*, 2007, 15(4): 387-388.
MENG Zheng, OU Yu-xiang, LIU Jin-quan, et al. Desensitizing efficiency of ϵ -HNIW coated by demulsification of aqueous polyurethane emulsion [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2007, 15(4): 387-388.

Green Synthesis of 2,2-Dinitro-1,3-propangdiol

LIU Ya-jing, CHEN Bin, LIU Wei-xiao, GAO Fu-lei, XU Ruo-qian, JI Yue-ping

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 71065, China)

Abstract: 2,2-dinitro-1,3-propangdiol was synthesized using nitromethane and 38.5% formalin as raw material via two-step reaction, retraction and oxidative nitration, replacing the traditional oxidant of silver nitrate by sodium persulfate and potassium ferricyanide. The overall yield was more than 24.1% and purity was more than 97%. The effects of molar ratio of oxidated system, reaction temperature and reaction time on yields were investigated during oxidative nitration by orthogonal experiment. The optimum reaction conditions are as follows: $K_3Fe(CN)_6$, 0.1 mol, $Na_2S_2O_8$, 0.25 mol, reaction temperature, $-5 \sim 0$ °C, reaction time, 4 hours.

Key words: organic chemistry; 2,2-dinitro-1,3-propangdiol; oxidative nitration; orthogonal experiment

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.06.003