

文章编号: 1006-9941(2013)06-0825-04

三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷的合成及热行为

陆春华, 王娟, 周新利

(南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094)

摘要: 以硝基甲烷为原料,经缩合、酯化、取代反应合成了三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷。用 ^1H NMR和红外光谱表征了中间体和标题化合物的结构。用TG-DSC研究了标题化合物的热行为。结果表明:取代反应的优化工艺条件为:物料摩尔比为1:3.5、反应温度120℃、反应时间24 h、碳酸钾为缚酸剂。总收率51.2%。标题化合物的熔点为186.94℃,热分解温度为340.59℃,246.2~499.3℃范围内的总失重量为62%,500℃时未全分解,表明其热安定性较好。

关键词: 有机化学;合成;硝基甲烷;三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.027

1 引言

芳香族硝基化合物是一类重要的有机化工原料,广泛应用于农药、医药、炸药、染料、化纤及橡胶等产品的工业生产^[1]。作为含能材料,具有化学安定性好,感度较低,能量适中,原料来源广泛,制造方便,成本低廉等优点,是目前用量最大用途最广的一类单质炸药^[2]。芳香族硝基化合物中含有硝基,易被还原,在酸性条件下,硝基可被还原为氨基,制得芳香胺,如硝基苯在Pt/TiO₂/H₂存在下被还原为苯胺^[3];在中性介质下,硝基可被还原为羟胺,如硝基苯在Zn/NH₄Cl存在下被还原为苯基羟胺^[4];在碱性条件下,硝基可被还原制得偶氮化合物,如硝基苯在Al/NaOH存在下被还原为偶氮苯^[5]。由于目标化合物分子中含有四个硝基,属于芳香族硝基化合物,有可能作为混合炸药的辅助添加剂。

本课题组在文献[6-8]的基础上,以硝基甲烷为原料,经缩合、酯化、取代反应,合成出尚未见文献报道的新型含能化合物三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷,采用 ^1H NMR、红外光谱对产物和中间体进行了结构表征,同时优化了取代反应的工艺条件,节约了成本,避免了吡啶和三乙胺的使用,保护了人体健康,并采用TG-DSC对其进行了热分解研究。

收稿日期: 2013-03-22; 修回日期: 2013-04-27

作者简介: 陆春华(1988-),男,硕士研究生,主要从事有机合成的研究。e-mail: luch1988@163.com

通讯联系人: 周新利(1973-),男,副研究员,主要从事含能材料的研究。e-mail: xinlizhou@aliyun.com

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

硝基甲烷、二氯甲烷、*N,N*-二甲基甲酰胺(DMF)、甲醇,均为分析纯,成都市科龙化工试剂厂;甲醛溶液,分析纯,西陇化工股份有限公司;氢氧化钙,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司;对甲苯磺酰氯,化学纯,上海凌峰化学试剂有限公司;吡啶,分析纯,上海申博化工有限公司;4-硝基酚,分析纯,国药集团化学试剂有限公司;碳酸钾,分析纯,上海凌峰化学试剂有限公司。

仪器: Bruker-Avance DRX 500MHz 核磁共振谱仪(瑞士);岛津 IR Prestige-21 型傅里叶变换红外分光光度计型红外光谱仪(日本);WRS-1B 数字熔点仪(上海);DSC 823^o 差示扫描量热仪(瑞士 METTLER TOLED 公司);TGA/SDTA 851^o 热分析仪(瑞士 METTLER TOLED 公司)。

2.2 合成路线

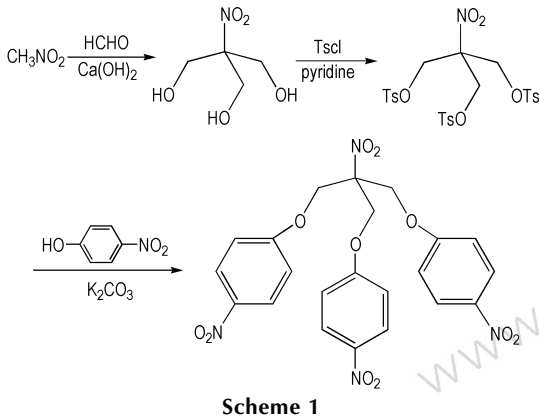
合成路线见 Scheme 1。

2.3 实验步骤

2.3.1 三(羟甲基)硝基甲烷的制备

根据文献[9],将6.1g(0.1 mol)硝基甲烷加入到3.3 mL(0.425 mol·L⁻¹)的Ca(OH)₂溶液中,pH≈9,搅拌下缓慢滴加21 mL(0.314 mol)甲醛液体,滴加完毕37℃反应5 h。冷却至室温,用10% H₂SO₄溶液调节pH至3,静置,析出沉淀物,抽滤得滤液,经减压蒸馏得固体13.36 g(88.4%);熔点152.3~153.1℃(152~153℃^[10])。 ^1H NMR(DMSO-*d*₆,

500 MHz) δ : 3.749 (s, 6H, CH₂), 5.154 (s, 3H, OH); IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3173, 2974, 2885, 1529, 1455, 1374, 1338, 1268。



2.3.2 三(对甲苯磺酰基氧甲基)硝基甲烷的制备

根据文献[11-12],将61g(0.32 mol)对甲苯磺酰氯溶于100 mL干燥的吡啶中,并冷却至0℃,在搅拌下分批加入15.2 g(0.1 mol)三(羟甲基)硝基甲烷。反应混合物室温搅拌,过夜。加冰块冷却,用CH₂Cl₂萃取,并依次用1M HCl、盐水和水洗。无水Na₂SO₄干燥后,减压蒸去溶剂得固体49.94 g(80.9%);熔点118.6~120.2℃(119~121℃^[13])。¹H NMR(CDCl₃, 500 MHz) δ : 2.490 (s, 9H, CH₃), 4.293 (s, 6H, CH₂), 7.387 (d, 6H, 苯环—CH₃邻位—CH—), 7.717 (d, 6H, 苯环—CH₃间位—CH—); IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3037, 2974, 2928, 1596, 1561, 1492, 1307, 1122。

2.3.3 三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷的制备

向50 mL DMF中,加入6.14g(0.01 mol)三(对甲苯磺酰基氧甲基)硝基甲烷,4.87 g(0.035 mol)4-硝基酚,和5.53 g(0.04 mol)碳酸钾,混合物加热回流反应24 h。减压蒸去DMF,冷却至室温,加入500 mL水和150 mL甲醇,析出沉淀物,抽滤,水洗得固体3.69 g(71.7%);熔点186.2~187.7℃。¹H NMR(DMSO-d₆, 500 MHz) δ : 4.939 (d, 6H, CH₂), 7.223 (d, 6H, 苯环—NO₂邻位—CH—), 8.192 (d, 6H, 苯环—NO₂间位—CH—); IR (KBr, cm⁻¹) ν : 3115, 3087, 1591, 1556, 1505, 1467, 1336, 1239。

3 结果与讨论

3.1 结构表征

从图1中可以看出 δ 4.939为CH₂上的H的化

学位移; δ 7.223为苯环—NO₂邻位—CH—上的H的化学位移; δ 8.192为苯环—NO₂间位—CH—上的H的化学位移。

图2表明3115 cm⁻¹为苯环C—H伸缩振动峰;3087 cm⁻¹为亚甲基的C—H伸缩振动峰;1467 cm⁻¹为亚甲基的弯曲振动峰;1591 cm⁻¹和1505 cm⁻¹为苯环C=C伸缩振动峰;1556 cm⁻¹为季碳—NO₂的对称伸缩振动特征峰;1336 cm⁻¹为苯环—NO₂的对称伸缩振动特征峰;1239 cm⁻¹为醚键C—O—C特征吸收峰。

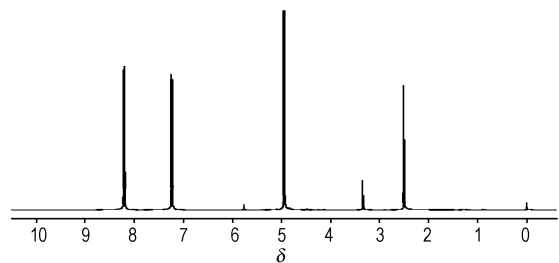


图1 三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷的¹H NMR谱图

Fig. 1 ¹H NMR spectrum of tris (para-nitrophenyloxymethyl) nitromethane

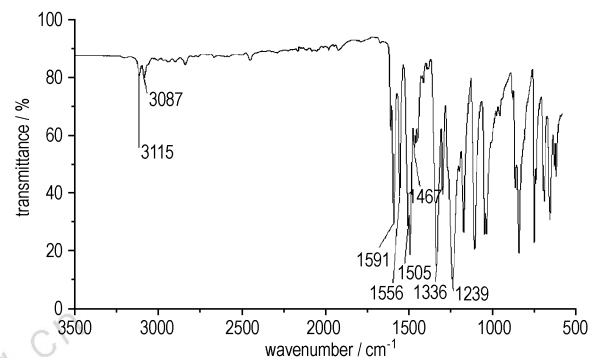


图2 三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷的红外谱图

Fig. 2 IR spectrum of tris (para-nitrophenyloxymethyl) nitromethane

3.2 取代反应条件的优化研究

3.2.1 物料比对收率的影响

三(对甲苯磺酰基氧甲基)硝基甲烷6.14 g(0.01 mol), K₂CO₃ 5.53 g(0.04 mol), DMF 50 mL, 120℃条件下反应24 h,三(对甲苯磺酰基氧甲基)硝基甲烷(*n*₁)与4-硝基酚(*n*₂)的物料比对标题化合物收率影响的试验结果见表1。

三(对甲苯磺酰基氧甲基)硝基甲烷与4-硝基酚的理论摩尔比为1:3,从表1可以看出,两者摩尔比低于该理论值时,收率明显降低;两者摩尔比大于理论值时,收率提高。当两者摩尔比为1:3.5时,收率

达到最佳,增加4-硝基酚的量,收率基本不变。

表1 物料比对标题化合物收率的影响

Table 1 Effect of reagent ratio on the yield of title compound

$n_1 : n_2$	1 : 2.5	1 : 3	1 : 3.5	1 : 4	1 : 4.5
yield/%	56	62.1	71.7	71.7	71.8

3.2.2 反应温度对收率的影响

三(对甲苯磺酰基氧甲基)硝基甲烷 6.14 g (0.01 mol), 4-硝基酚 4.87 g (0.035 mol), K_2CO_3 5.53 g (0.04 mol), DMF 50 mL, 反应 24 h, 反应温度对标题化合物收率影响的试验结果见表 2。从表 2 可以看出,反应温度对目标产物的收率的影响较为明显,反应温度由 80 °C 升至 120 °C,产率由 63.8% 升至 71.7%,达到了最大值。取代反应的反应速率随着反应温度的升高而增加^[14],但当温度过高时,产率反而会降低,可能是由于温度过高,有副反应发生。

表2 反应温度对标题化合物收率的影响

Table 2 Effect of reaction temperature on the yield of title compound

reaction temperature/ °C	80	100	120	140	150
yield /%	63.8	65.2	71.7	64.1	60.5

3.2.3 反应时间对收率的影响

三(对甲苯磺酰基氧甲基)硝基甲烷 6.14 g (0.01 mol), 4-硝基酚 4.87 g (0.035 mol), K_2CO_3 5.53 g (0.04 mol), DMF 50 mL, 120 °C 条件下反应,反应时间对标题化合物收率影响的试验结果见表 3。从表 3 可知,标题化合物的收率随着反应时间的延长而提高。反应 24 h,收率为 71.7%,继续延长反应时间,收率基本不变,说明亲核取代已进行得较为完全。

表3 反应时间对标题化合物收率的影响

Table 3 Effect of reaction time on the yield of title compound

reaction time/h	16	20	24	28	32
yield /%	66.5	68.8	71.7	71.7	71.8

3.2.4 缚酸剂对收率的影响

三(对甲苯磺酰基氧甲基)硝基甲烷 6.14 g (0.01 mol), 4-硝基酚 4.87 g (0.035 mol), DMF 50 mL, 120 °C 条件下反应 24 h, 不同缚酸剂对标题化合物收率影响的试验结果见表 4。从表 4 可以看出,

使用不同的缚酸剂,标题化合物的收率差别较大。使用吡啶和三乙胺作为缚酸剂,相比碳酸钾等其它无机固体碱而言,为均相体系,反应应该更彻底,但结果其收率要比使用碳酸钾低,原因可能是三乙胺微溶于水,导致后处理复杂,不容易除去,而吡啶碱性太弱,导致亲核取代反应进行缓慢。使用氢氧化钠和氢氧化钾等强碱作为缚酸剂,收率明显要比使用碳酸钾低,原因可能是碱性太强,导致了副反应的发生。综上所述,较优的缚酸剂为碳酸钾。

表4 缚酸剂对标题化合物收率的影响

Table 4 Effect of acid binding agent on the yield of title compound

acid binding agent	pyridine	potassium carbonate	triethylamine	sodium hydroxide	potassium hydroxide
yield /%	68.1	71.7	68.3	56.6	48.9

3.3 热分解研究

在 N_2 流速为 30.0 mL · min⁻¹, 升温速率为 20.0 °C · min⁻¹, 升温区间为 50 ~ 500 °C 条件下测试三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷的 DSC 和 TG 曲线,结果如图 3 所示。DSC 测试的样品量为 0.29 mg, TG 测试样品量为 0.51 mg。

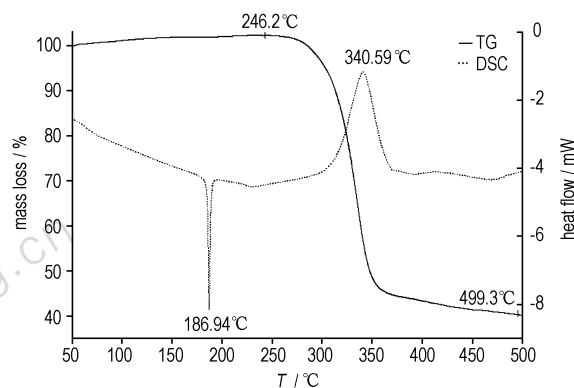


图3 三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷的 TG-DSC 曲线

Fig. 3 TG-DSC curves of tris(para-nitrophenyloxymethyl) nitromethane

由图 3 中的 DSC 曲线可知,三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷先吸热熔化后放热分解,其熔点为 184.96 ~ 186.94 °C,与用熔点仪测得的熔点相一致;从 314.49 °C 开始放热分解,峰温为 340.59 °C,分解热焓为 951.26 J · g⁻¹。这表明,三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷具有较高的热分解温度,耐热性能良好。分析原因认为,三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷分子中含有醚键以及多个硝基,其分子结构可能为稳定的三脚架结构^[15],因此具

有较好的热稳定性。

TG 曲线表明,三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷在 246.2 °C 时开始分解,在 499.3 °C 时,总共失重为 62%,即三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷在 500 °C 时尚未分解完全,说明其热安定性较好。

4 结 论

(1) 设计合成出三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷,总收率 51.2%;采用¹H NMR、红外光谱对产物和中间体进行了结构表征;优化了取代反应的工艺条件:物料摩尔比为 1 : 3.5、反应温度 120 °C、反应时间 24 h、碳酸钾为缚酸剂。

(2) TG-DSC 结果表明,三(对硝基苯基氧甲基)硝基甲烷熔化温度为 186.94 °C,热分解温度为 340.59 °C,热重变化范围为 246.2 ~ 499.3 °C,总共失重为 62%,在 500 °C 时尚未分解完全,说明其热安定性较好。

参考文献:

- [1] 胡玲芳, 吴阳恒, 严国兵. 芳香族硝基化合物合成的最新研究进展[J]. 广州化工, 2012, 40(20): 8-11.
HU Ling-fang, WU Yang-heng, YAN Guo-bing. New research progress in the synthesis of aromatic nitro compounds[J]. *Guangzhou Chemical Industry*, 2012, 40(20): 8-11.
- [2] 宋华菊. 炸药感度的量子化学研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2004.
- [3] ZHAO Yan-fei, ZHANG Hong-ye, HUANG Chang-liang, et al. Pt/titania/reduced graphite oxide nanocomposite: an efficient catalyst for nitrobenzene hydrogenation [J]. *Journal of Colloid and Interface Science*, 2012, 374(10): 83-88.
- [4] David A Evans, SONG Hyun-ji, and Keith R Fandrick. Enantioselective nitron cycloadditions of α, β -unsaturated 2-acyl imidazoles catalyzed by bis(oxazolonyl) pyridine-cerium(IV) triflate complexes [J]. *Organic Letters*, 2006, 8(15): 3351-3354.
- [5] Pasha M A, Jayashankara V P. Reduction of aryl nitro compounds to azoarenes and/or arylamines by Al/NaOH in methanol under ultrasonic conditions [J]. *Ultrasonics Sonochemistry*, 2005, 12(6): 433-435.
- [6] LIU Lei, ZHANG De-qing, ZHANG Guan-xin, et al. Highly selective ratiometric fluorescence determination of Ag⁺ based on a molecular motif with one pyrene and two adenine moieties [J]. *Organic Letters*, 2008, 10(11): 2271-2274.
- [7] 江光奇. 1,1,1-三(对硝基苯基氧甲基)丙烷的合成及晶体结构[J]. 化学研究与应用, 2012, 24(3): 441-444.
JIANG Guang-qi. Synthesis and crystal structure of 1,1,1-tris-(p-nitrophenyloxymethyl) propane [J]. *Chemical Research and Application*, 2012, 24(3): 441-444.
- [8] Dominic Laliberte, Thierry Maris, Ariane Sirois, et al. Molecular tectonics: dendritic construction of porous hydrogen-bonded networks [J]. *Organic Letters*, 2003, 5(25): 4787-4790.
- [9] 王娟, 刘大斌, 周新利. 1,4-二叠氮-2,3-二叠氮甲基-2,3-二硝基丁烷的合成[J]. 爆破器材, 2012, 41(4): 1-4.
WANG Juan, LIU Da-bin, ZHOU Xin-li. Synthesis of 1,4-diazido-2,3-bis-azidomethyl-2,3-dinitro-butane [J]. *Explosive Materials*, 2012, 41(4): 1-4.
- [10] WU Zhi-bing, SONG Bao-feng, LI Ying, et al. Synthesis of tris-(hydroxymethyl)-aminomethane [J]. *Chemical Research and Application*, 2007, 19(11): 1282-1284.
- [11] Jr Julius Rebek, Orion B Berryman, Aaron C Sather. Compounds and methods for chelating metals in aqueous solutions: The Scripps Research Institute, WO 2010138720[P], 2010.
- [12] 王道全, 唐恢同, 张滂. 三(对-甲苯磺酰氧甲基)硝基甲烷的还原和 N-三(对-甲苯磺酰氧甲基)甲基羟氨的空气氧化[J]. 有机化学, 1985(2): 128-130.
WANG Dao-quan, TANG Hui-tong, ZHANG Pang. Reduction of tris(p-tosyloxymethyl) nitromethane and air-oxidation of N-tris(p-tosyloxymethyl)-methylhydroxylamine [J]. *Organic Chemistry (Youji Huaxue)*, 1985(2): 128-130.
- [13] Roger Alberto, Daniela Angst, Kirstin Ortner, et al. Syntheses of a series of S6 thioether cages and their coordination chemistry with Ag⁺ [J]. *New Journal of Chemistry*, 2007, 31(3): 409-417.
- [14] 张静, 王娟, 徐海凤, 等. HNAB 的制备及其热分解动力学[J]. 含能材料, 2013, 21(1): 7-11.
ZHANG Jing, WANG Juan, XU Hai-feng, et al. Synthesis and thermal decomposition kinetics of hexanitroazobenzene [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2012, 41(4): 1-4.
- [15] LU Hui-jie, FAN Yao-ting, ZHAO Qing-huan, et al. Tripod-like compounds: syntheses of tris(p- or o-amino phenoxyethyl) propane, tris(p- or o-amino phenoxyethyl) amine, and their Schiff base or salicyl derivatives [J]. *Synthetic Communications*, 2001, 31(10): 1531-1540.

Synthesis and Thermal Behavior of Tris(para-nitrophenyloxymethyl) nitromethane

LU Chun-hua, WANG Juan, ZHOU Xin-li

(School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China)

Abstract: Tris(para-nitrophenyloxymethyl) nitromethane was synthesized via reaction, esterification and substitution reaction using nitromethane as starting material. The structures of intermediate compounds and title compound were confirmed by ¹H NMR and IR. Thermal behavior of the title compound was determined by TG-DSC. Results show that the optimized conditions of substitution reaction are: reagent ratio 1 : 3.5, reaction temperature 120 °C, reaction time 24 h, potassium carbonate as acid binding agent. The total yield is 51.2%. The melting point and thermal decomposition temperatures of the title compound are 186.94 °C and 340.59 °C respectively. The total mass loss in the temperature ranges 246.2 - 499.3 °C is 62%. The title compound does not decompose completely at 500 °C, showing that the title compound has a good thermal stability.

Key words: organic chemistry; synthesis; nitromethane; tris(para-nitrophenyloxymethyl) nitromethane

CLC number: Tj55; O62

Document code: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2013.06.027