

doi:10.3969/j.issn.1001-8352.2018.02.004

含能增塑剂 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四苯甲酸酯的合成及表征^{*}

李金懋^{①②} 王娟^{①②}

①湖北师范大学污染物分析与资源化湖北省重点实验室(湖北黄石,435002)

②湖北师范大学化学化工学院(湖北黄石,435002)

[摘 要] 以2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇(BHDB)和苯甲酸为原料,4-二甲氨基吡啶(DMAP)为活化剂,N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)为脱水剂,通过酯化反应得到含能增塑剂2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四苯甲酸酯(BHDBTB),对产物进行了¹H NMR、¹³C NMR、IR等结构表征。X-射线单晶衍射说明,BHDBTB晶系属于三斜晶系,空间群为P-1,*Mr* = 656.58。晶体的数据为:*a* = 8.851 nm,*b* = 9.373 nm,*c* = 10.211 nm, α = 82.61°, β = 83.31°, γ = 67.74°,*V* = 775.3 nm³,*Z* = 2,*D_c* = 1.406 g/cm³,*R*₁ = 0.083 6,*R*_{w2} = 0.086 1。

[关键词] 苯甲酸酯;合成;晶体结构;表征

[分类号] O621.3

Synthesis and Characterization of Energetic Plasticizer 2,3-Bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol Tetrabenzoate

LI Jinmao^{①②}, WANG Juan^{①②}

①Hubei Key Laboratory of Pollutant Analysis and Reuse Technology, Hubei Normal University (Hubei Huangshi, 435002)

②College of Chemistry and Chemical Engineering, Hubei Normal University (Hubei Huangshi, 435002)

[ABSTRACT] Synthesis of 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol tetrabenzoate (BHDBTB) with activator of 4-dimethylaminopyridine (DMAP) and dehydrant of N,N'-dicyclohexylcarbodiimide (DCC) has been carried out by esterification of 2,3-bis(hydroxymethyl)-2,3-dinitro-1,4-butanediol (BHDB) and benzoic acid. Structure of product was characterized by ¹H NMR, ¹³C NMR and IR. The results of X-ray single-crystal diffraction show that BHDBTB belongs to triclinic system; the space group is P-1, *Mr* = 656.58. The crystal cell data of product were: *a* = 8.851 nm, *b* = 9.373 nm, *c* = 10.211 nm, α = 82.61°, β = 83.31°, γ = 67.74°, *V* = 775.3 nm³, *Z* = 2, *D_c* = 1.406 g/cm³, *R*₁ = 0.083 6, *R*_{w2} = 0.086 1.

[KEYWORDS] benzoate; synthesized; crystal structure; characterization

引言

多元醇酯是一类非常重要的有机化合物,可作为非离子表面活性剂、润滑剂和增塑剂等,应用于很多领域^[1-2]。增塑剂是工业上广泛使用的高分子材料助剂,作为外增塑剂的酯类有机化合物是一种高沸点的较难挥发的液体或低熔点的固体,其性能比较优越,生产方法简单且使用方便,因此,应用范围

极为广泛^[3-4]。
多元醇酯具有良好的润滑性和氧化稳定性^[5-6],作为酯类增塑剂有良好的应用前景。目前,酯类增塑剂的缺点是挥发性高。文献报道的几种2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四脂肪酸酯^[7-8],均为固体,不仅挥发性低,且4个酯键的结合,形成立体结构,属于受阻酯,热稳定性较高,可能会成为优良的耐热增塑剂。且分子结构中均含有两个硝基,可为推进剂体系提供较多的能量,也有望成为具有

^{*} 收稿日期:2017-08-06
基金项目:湖北省自然科学基金项目(2016CKC776)
作者简介:李金懋(1984-),男,硕士,实验师,主要从事材料科学的研究。E-mail:jemolee@126.com
通信作者:王娟(1983-),女,博士,讲师,主要从事材料科学的研究。E-mail:wangjuan830508@163.com

应用前景的含能增塑剂。

笔者在文献[9-10]的基础上,结合酯化反应的机理,在 4-二甲氨基吡啶(DMAP)和 N,N'-二环己基碳二亚胺(DCC)存在下,使苯甲酸与 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇(BHDB)反应,在室温下得到 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇四苯甲酸酯(BHDBTB)。加入有机碱能够有助于苯甲酸更好地脱去质子,增强苯甲酸对 DCC 的亲核能力,加快了酯化反应的速率。且使反应在室温下得以进行,避免了酸性催化剂的使用,降低了对环境的污染。因此,具有一定的经济性和环保性。

1 试验部分

1.1 试剂与仪器

BHDB 为试验室自制^[11],所有药品为分析纯。

Bruker AVANCE III 500 MHz 型核磁共振仪;ZF₇ 三用紫外分析仪;WRS-1B 数字熔点仪;Shimadzu 红外光谱仪。

1.2 合成步骤

称取 BHDB 3.84 g 于 250 mL 干燥的三口烧瓶,用量筒量取 100 mL 干燥处理过的二氯甲烷溶液,缓慢倒入三口烧瓶,搅拌。称量苯甲酸 11.72 g 加入三口烧瓶,搅拌下分批加入脱水剂 DCC 16.48 g,活化剂 DMAP 0.4 g,室温搅拌,薄层色谱(TLC)跟踪,待原料 BHDB 反应完全时,停止反应。将三口烧瓶内溶液倒入圆底烧瓶,用旋转蒸发器减压蒸馏,蒸出溶剂二氯甲烷,取下圆底烧瓶,向其固态中加入氯仿溶液对产物提取,减压抽滤,对滤饼用氯仿溶液洗 4 次,将 4 次洗完的滤液减压蒸馏,分别用甲醇和丙酮重结晶。得到 BHDBTB 6.82 g,收率为 65%。合成路线见图 1。

BHDBTB 熔点 183.3 ~ 183.7 °C, ¹H NMR(500 MHz, CDCl₃) δ: 5.24, 5.27, 5.40, 5.43 (dd, *J* = 15 Hz, 8H); 7.43, 7.45, 7.47 (t, *J* = 10 Hz, 8H); 7.58, 7.60, 7.62 (t, *J* = 10 Hz, 4H); 7.91, 7.92, 7.93 (t, *J* = 5 Hz, 8H)。¹³C NMR(500 MHz, CDCl₃) δ: 164.7,

134.0, 129.8, 128.7, 128.1, 90.9, 60.6。IR 光谱 ν (cm⁻¹): 3 078, 2 987, 1 980, 1 736, 1 722, 1 568, 1 449, 1 372, 1 245, 1 116。

2 BHDBTB 的晶体结构表征

称取适量 BHDBTB 样品,溶于丙酮中,制成饱和溶液,静置一周,得透明无色晶体。选取尺寸为 0.1 mm × 0.1 mm × 0.1 mm 的单晶,置于 CAD4/PC 型四圆单晶衍射仪上,用经过石墨单色器单色化的 Mo K α 射线(λ = 0.710 73 nm)为光源,在室温 293 K, 2.02° ≤ θ ≤ 25.37° 范围内共收集 2 859 个衍射点。所有计算由 SHELXL-97 程序包解出,非氢原子坐标和各向异性温度因子经全矩阵最小二乘法修正,数据经 *L_p* 因子及经验吸收校正。晶体结构由直接法和 Fourier 合成法解出,经全矩阵最小二乘法对 *F*² 进行修正。最终偏差因子 *R*₁ = 0.083 6, *R*_{w2} = 0.086 1,拟合优度(GOF) = 1.000。

晶体数据、试验参数和精制的结果见表 1,挑选出来的键长和键角分别列于表 2 和表 3。主要的二面角和扭转角如表 4 所示。

BHDBTB 的分子结构图如图 2 所示。图 2 分子结构显示出, BHDBTB 分子中含有一个由 34 个 C 原子、2 个 N 原子和 4 个苯环组成的骨架结构。C1 和 C1A 位上分别连接一个 —NO₂, C2、C2A、C10、C10A 位上分别连接有一个酯基, 4 个 C 支链向空间 4 个不同方向延展。

表 2 中 C1—C1A 键长(1.551 nm)比其他的 C—C 键长略长。表 3 中列举了除了苯环上的 C 的二面角,所有的 C 原子都是采取 sp³ 杂化的。由于苯甲酸酯基和 —NO₂ 的体积不同, C2—C1—N(106.4°) 的键角较正常的(109.5°)^[12] 略小,而 C10—C1—C1A(116.3°)^[12] 较正常的键角略大。

从图 3 可以看出,其晶系属于三斜晶系,该晶系的斜角相交,晶轴长短不同,前后、左右、上下的 3 组晶面只能顺晶轴作平移重合(平面对称),因此,其对称性不是很好。由表 4 可知,在该晶体中分子之

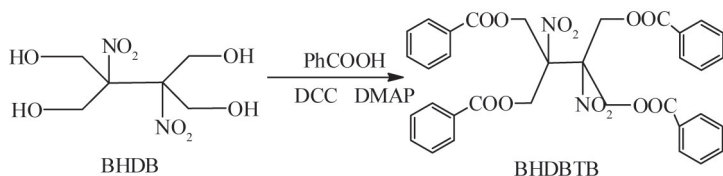


图 1 BHDBTB 的合成路线

Fig. 1 Synthetic procedure of BHDBTB

表 1 BHDBTB 的晶体数据和试验参数

Tab.1 Crystal data and experimental parameters of BHDBTB

分子式	C ₃₄ H ₂₈ N ₂ O ₁₂	分子量	656.58
温度/K	293(2)	波长/nm	0.071 073
晶系	Triclinic	空间群	P-1
a/nm	8.851 0(18)	α/(°)	82.61(3)
b/nm	9.373 0(19)	β/(°)	83.31(3)
c/nm	10.211(2)	γ/(°)	67.74(3)
V/nm ³	775.3(9)	Z	2
晶体大小/(mm×mm×mm)	0.10×0.10×0.10	D _c /(g·cm ⁻³)	1.406
单胞内的电子数目 F(000)	342	吸收系数/mm ⁻¹	0.108
θ角收集范围/(°)	2.02~25.37	指数范围	0≤h≤10, -10≤k≤11, -12≤l≤12
细化方法	Full-matrix lease-squares on F ²	最终偏差因子	R ₁ =0.083 6,R _{w2} =0.086 1
偏差因子(全部数据)	R ₁ =0.220 3,R _{w2} =0.114 4		

表 2 挑选出的键长

Tab.2 Selected bond lengths

nm					
化学键	键长	化学键	键长	化学键	键长
N—O1	1.220(5)	C4—C9	1.377(5)	C12—C17	1.400(5)
N—O2	1.254(5)	C4—C5	1.414(5)	C12—C13	1.418(5)
N—C1	1.554(5)	O5—C11	1.348(4)	C13—C14	1.352(6)
C1—C10	1.511(5)	O5—C10	1.428(4)	C14—C15	1.370(5)
C1—C2	1.545(5)	C5—C6	1.395(5)	C15—C16	1.404(6)
C1—C1A	1.551(6)	O6—C11	1.198(4)	C16—C17	1.345(6)
C2—O3	1.443(4)	C6—C7	1.331(6)	C16—H16A	0.930 0
O3—C3	1.367(5)	C7—C8	1.391(5)	C17—H17A	0.930 0
C3—O4	1.167(5)	C8—C9	1.373(5)	C8—H8A	0.930 0
C3—C4	1.490(5)	C11—C12	1.481(5)	C9—H9A	0.930 0

表 3 挑选出的键角

Tab.3 Selected bond angles

(°)					
化学键	键角	化学键	键角	化学键	键角
O1—N—O2	125.3(5)	C3—O3—C2	114.4(3)	O6—C11—C12	126.1(4)
O1—N—C1	117.9(5)	O4—C3—O3	125.2(4)	C17—C12—C13	117.9(4)
O2—N—C1	116.8(5)	O4—C3—C4	126.0(4)	C17—C12—C11	121.6(4)
C10—C1—C2	109.9(3)	O3—C3—C4	108.8(4)	C13—C12—C11	120.5(4)
C10—C1—C1A	116.3(4)	C9—C4—C5	118.4(4)	C14—C13—C12	118.1(4)
C2—C1—C1A	113.0(4)	C9—C4—C3	125.0(4)	C14—C13—H13A	120.9
C10—C1—N	105.2(4)	C5—C4—C3	116.5(4)	C13—C14—C15	123.7(5)
C2—C1—N	106.4(3)	C6—C5—C4	119.5(4)	C14—C15—C16	118.6(5)
C1—C1—N	105.0(4)	C6—C5—H5A	120.2	C14—C15—H15A	120.7
O3—C2—C1	105.1(3)	C7—C6—C5	119.7(4)	C16—C15—H15A	120.7
O3—C2—H2A	110.7	C6—C7—C8	122.4(5)	C17—C16—C15	118.8(5)
C1—C2—H2A	110.7	C9—C8—C7	118.2(5)	C17—C16—H16A	120.6
O3—C2—H2B	110.7	C8—C9—C4	121.6(4)	C15—C16—H16A	120.6
C1—C2—H2B	110.7	O5—C10—C1	108.7(3)	C16—C17—C12	122.8(4)
H2A—C2—H2B	108.8	O6—C11—O5	122.5(4)	C12—C17—H17A	118.6

表 4 挑选出的二面角
Tab.4 Selected dihedral angles

化学键		键角	化学键		键角	化学键		键角
O1—N—C1—C10		−114.0(4)	O4—C3—C4—C9		168.2(5)	C11—O5—C10—C1		−136.3(3)
O2—N—C1—C10		34.9(5)	O3—C3—C4—C9		−12.0(6)	C2—C1—C10—O5		53.4(4)
O1—N—C1—C2		−27.4(5)	O4—C3—C4—C5		−9.2(6)	C1—C1—C10—O5		−76.6(5)
O2—N—C1—C2		151.6(4)	O3—C3—C4—C5		170.7(3)	N—C1—C10—O5		167.7(3)
O1—N—C1—C1		92.7(5)	C9—C4—C5—C6		2.2(6)	C10—O5—C11—O6		3.3(6)
O2—N—C1—C1		−88.4(5)	C3—C4—C5—C6		179.8(4)	C10—O5—C11—C12		−176.8(3)
C10—C1—C2—O3		51.5(4)	C4—C5—C6—C7		−2.3(7)	O6—C11—C12—C17		10.9(6)
C1—C1—C2—O3		−176.8(4)	C5—C6—C7—C8		3.9(8)	O5—C11—C12—C17		−168.9(3)
N—C1—C2—O3		−62.0(4)	C6—C7—C8—C9		−5.2(7)	O6—C11—C12—C13		−168.4(4)
C1—C2—O3—C3		149.5(3)	C7—C8—C9—C4		5.1(7)	O5—C11—C12—C13		11.8(5)
C2—O3—C3—O4		0.8(7)	C5—C4—C9—C8		−3.7(7)	C17—C12—C13—C14		−0.4(6)
C2—O3—C3—C4		−179.0(3)	C3—C4—C9—C8		178.9(4)	C11—C12—C13—C14		178.9(4)
C13—C14—C15—C16		0.9(8)	C14—C15—C16—C17		−2.8(8)	C15—C16—C17—C12		3.3(8)
C13—C12—C17—C16		−1.7(7)	C11—C12—C17—C16		179.0(4)			

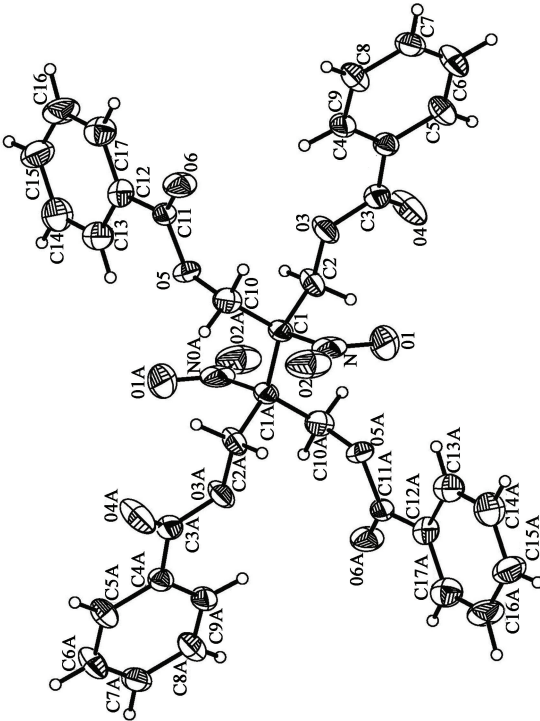


图 2 BHDBTB 的分子结构
Fig.2 Molecular structure of BHDBTB

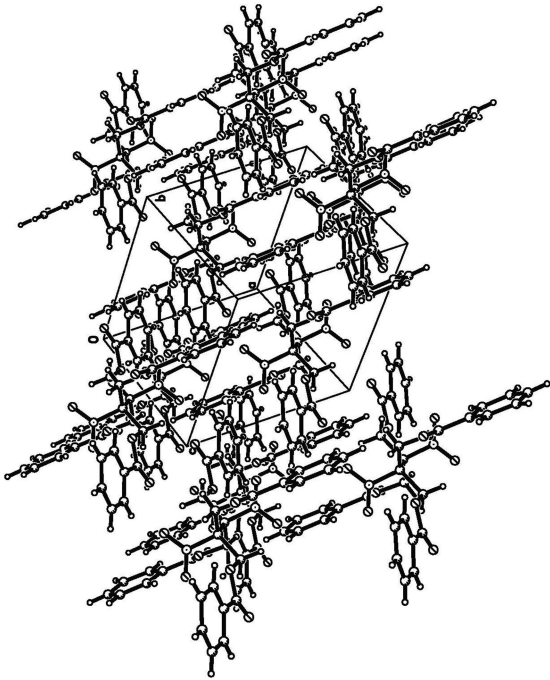


图 3 BHDBTB 晶体的晶格结构
Fig.3 Packing of BHDBTB molecule in crystal lattice

间存在范德华力和弱 C—H···O 氢键,使得化合物分子维系在一起,从而构建成三维空间结构。

3 结 论

以 BHDB 和苯甲酸为原料,通过酯化反应得到

含能增塑剂 BHDBTB,对产物进行了¹H NMR、¹³C NMR、IR 等结构表征。

X-射线单晶衍射表明,在 BHDBTB 晶体中,分子之间存在范德华力和弱 C—H···O 氢键,使得化合物分子维系在一起,从而构建成三维空间结构,具有高度的稳定性。

参 考 文 献

[1] 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 Y P, LI P R, WANG W, et al. A review of recent advances of energetic plasticizers [J]. Chinese Journal of Explosives & Propellants, 2005, 28(4): 47-51.

[2] STEPHEN J M, SCOTCH P, ELAINE M H, et al. Fatty acid esters of polyhydric alcohols;US 3282971[P]. 1966-11-01.

[3] MASOOD H, YUNUS R, CHOONG T S Y, et al. Synthesis and characterization of calcium methoxide as heterogeneous catalyst for trimethylolpropane esters conversion reaction[J]. Applied Catalysis A: General, 2012, 425/426:184-190.

[4] 张艺林, 黄瑞, 韩梅. 高支化度酯类增塑剂的结构鉴定[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2003, 1(2): 39-40.
ZHANG Y L, HUANG R, HAN M. Structure determination of high-branched ester plasticizer[J]. Chemical Propellants & Polymeric Materials, 2003, 1(2): 39-40.

[5] 陈丽凤, 付颖寰. $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ 催化剂制备与季戊四醇四脂肪酸酯的合成[J]. 化学世界, 2014, 55(12): 733-736.
CHEN L F, FU Y H. Preparation of $\text{SO}_4^{2-}/\text{TiO}_2\text{-MoO}_2\text{-In}_2\text{O}_3$ solid superacid and its catalytic activities in esterification of pentaerythritol tetraisostearate [J]. Chemical World, 2014, 55(12): 733-736.

[6] NAGENDRAMMA P. Study of pentaerythritol tetraoleate ester as industrial gear oil [J]. Lubrication Science,

2011, 23(8): 355-362.

[7] 王娟, 孙笑, 周新利. 高级脂肪酸酯类化合物包覆 RDX 的研究[J]. 含能材料, 2015, 23(6): 527-531.
WANG J, SUN X, ZHOU X L. Properties of RDX coated by higher aliphatic ester compounds [J]. Chinese Journal of Energetic Materials, 2015, 23(6): 527-531.

[8] 王娟. 2,3-二羟甲基-2,3-二硝基-1,4-丁二醇衍生物的合成及其应用研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2014.
WANG J. Synthesis and application of 2,3-dihydroxy methyl-2,3-dinitro-1,4-butanediol erivatives [D]. Nanjing: Nanjing University of Science and Technology, 2014.

[9] KHORANA H G. Carbodiimides: part III. (A) A new method for the preparation of mixed esters of phosphoric acid. (B) Some observations on the base-catalyzed addition of alcohols to carbodiimides[J]. Canadian Journal of Chemistry, 1954, 32(3): 227-234.

[10] LOANNOU P V, LALA M A, TSIVGOULIS G M. Preparation and properties of fully esterified erythritol[J]. European Journal of Lipid Science and Technology, 2011, 113: 1357-1362.

[11] 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): 1-4,8.
WANG J, LIU D B, ZHOU X L. Synthesis of 1,4-diazido- 2, 3-bis-azidomethyl-2, 3-dinitro-butane [J]. Explosive Materials, 2012, 41(4): 1-4,8.

[12] GLUSKER J P, LEWIS M, ROSSI M, et al. Crystal structure analysis for chemists and biologists[M]. New York: Wiley-VCH, 1994.