

文章编号: 1006-9941(2010)05-0548-03

### 三-(硝基苯基)铋的合成与催化效果

程选, 李战雄

(苏州大学纺织与服装工程学院, 江苏 苏州 215021)

**摘要:** 以间硝基氯苯、对硝基氯苯与三氯化铋为原料, 通过格氏反应和金属转移方法合成了三-(3-硝基苯基)铋(Ia)和三-(4-硝基苯基)铋(Ib)两种未见文献报道的含能铋络合物, 其熔点分别为 76~77 °C 和 91~92 °C。用差热分析(DTA)法研究了两种络合物对复合固体推进剂丁羟体系固化催化效果。结果表明, 两种新型铋络合物对固体推进剂丁羟胶体系都有一定的固化催化效果, 添加 Ib 的丁羟胶体系固化温度为 120.2 °C, 接近于常用的室温固化催化剂三-(乙氧基苯基)铋(TEPB)的放热峰温 122.2 °C。

**关键词:** 有机化学; 合成; 三-(3-硝基苯基)铋; 三-(4-硝基苯基)铋; 固化催化

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

DOI: 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.016

## 1 引言

固体推进剂是火箭、航天飞机和导弹发动机的动力源, 在航天飞机固体助推器中推进剂的费用约占 14%, 而固体助推器的费用在航天飞机总发射成本可占到 20%, 所以固体推进剂的性能水平和成本对导弹和航天飞机的发展有着极为重要的影响<sup>[1-2]</sup>。硝酸酯增塑的聚醚(NEPE)推进剂和端羟基聚丁二烯(HTPB)推进剂, 在采用异佛尔酮二异氰酸酯(IPDI)或多异氰酸酯(如 N-100)作固化剂时, 由于推进剂的固化反应速度较慢, 固化时间过长, 有时候还可能出现后固化现象, 故需加入催化剂催化固化反应<sup>[2-5]</sup>。其中, 铋金属衍生物以其低毒、无色、高效等优点引起了很多研究者的关注。目前广泛应用的是三苯基铋(TPB), 其可起到固化催化作用, 但仍需在较高的温度下固化成型, 且成型的药柱冷却到室温时, 会产生热应力<sup>[6-8]</sup>。

使用低温固化催化剂则可降低推进剂固化温度, 甚至实现室温固化, 是减少和消除推进剂装药收缩应力、改善推进剂力学性能, 减少能源消耗, 降低推进剂成本的有效途径。广为人知的室温固化催化剂是三-(乙氧基苯基)铋(TEPB)。刘训恩等人<sup>[9-11]</sup>合成了 TEPB, 并利用热分析方法研究了其对固体推进剂的催化作用, 发现其中三-(3-乙氧基苯基)铋的固化催化效果很好, 但其制备原料不易得, 原材料成本较高。

本实验以 3-硝基氯苯和 4-硝基氯苯为原料, 通过格氏反应和金属转移反应合成了两种新型含能铋络合物三-(3-硝基苯基)铋(Ia)和三-(4-硝基苯基)铋(Ib), 并研究了它们在 NEPE 推进剂体系中的固化催化效果。

## 2 实验部分

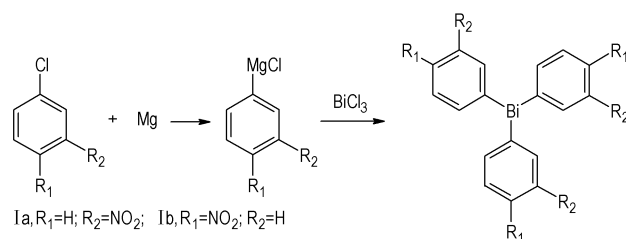
### 2.1 仪器与试剂

核磁共振仪: 美国 Varian 公司的 INO-VA-400 型; 傅立叶红外光谱仪: 美国 Thermo Electron 公司的 Nicolet 5700 型; 质谱仪: 美国 Varian 公司的 Saturn 200 型。

3-硝基氯苯、4-硝基氯苯和三氯化铋均为化学纯, 中国医药集团上海化学试剂公司。

### 2.2 合成

以 3-硝基氯苯、4-硝基氯苯和金属镁为原料, 先制备含不同取代苯基的格氏试剂。后者再与三氯化铋发生金属转移反应, 可合成得到两种含能取代苯基铋络合物三-(3-硝基苯基)铋(Ia)和三-(4-硝基苯基)铋(Ib), 反应式见 Scheme 1。



Scheme 1

收稿日期: 2009-11-13; 修回日期: 2010-01-22

**作者简介:** 程选(1982-), 男, 硕士, 从事推进剂用特种化学品制备及性能研究。e-mail: chengxuan100.happy@163.com

在装有搅拌器、回流冷凝管和恒压滴液漏斗的干燥三颈反应瓶中,加入 10.0 g(41.0 mmol) 镁屑和数滴溴化苯,在恒压滴液漏斗中加入 40.0 g(250 mmol) 3-硝基氯苯溶解于 200 mL 的 THF 溶液。通入氮气保护,搅拌下滴入约 5 mL 的 3-硝基氯苯溶液引发,引发后继续滴加 3-硝基氯苯,使体系温度控制在 65 ~ 70 °C。加完后保温 3 h,滴加 27.0 g 三氯化铋(85.0 mmol) 的四氢呋喃(THF)溶液,搅拌回流 3 ~ 4 h 后,冷却反应混合物,水解,分取有机层,干燥,蒸除溶剂得产物三-(3-硝基苯基)铋 27.0 g,产率为 55.6%。

将 3-硝基氯苯替换成 4-硝基氯苯,在装有搅拌器、回流冷凝管和恒压滴液漏斗的干燥三颈反应瓶中,加入 10.0 g(41.0 mmol) 镁屑、数滴溴化苯和 1 粒碘,按照同样的反应工艺和后处理工艺可得到产物三-(4-硝基苯基)铋 23.3 g,产率为 47.9%。

### 2.3 催化性能测试

利用 DTA 法测试了两种铋络合物对固体推进剂丁羟胶固化催化的功效。测试时按照用量比为 P[E-CO-T]:N-100:催化剂=3.85:0.5:0.044 配制粘结剂体系 P[E-CO-T]-N-100。试样 NCO/OH=1.05,催化剂按照含量 1% 直接加入,调匀。

试验条件:升温速率为 10 °C·min<sup>-1</sup>,试样为 1 ~ 6 mg,N<sub>2</sub> 气流为 100 mL·min<sup>-1</sup>;铝制样品池,使用仪器为美国 PE 公司 TGA-7 型热分析仪。

## 3 结果与讨论

### 3.1 三-(硝基苯基)铋络合物的结构表征及波谱数据分析

核磁共振光谱测试时,以 DMSO-*d*<sub>6</sub> 为溶剂,四甲基硅烷(TMS)为内标。红外光谱仪采用 KBr 压片法制样。得到的三-(硝基苯基)铋络合物结构表征测试结果见表 1。

两种三-(硝基苯基)铋络合物 Ia 和 Ib 的红外吸收曲线非常相似,于 3102.2 cm<sup>-1</sup> 和 3099.9 cm<sup>-1</sup> 位置对应芳环上的 C—H 伸缩振动吸收峰,结合 1557.4 cm<sup>-1</sup> 和 1552.8 cm<sup>-1</sup> 位置的谱带推断苯环的存在。1517.9 cm<sup>-1</sup> 和 1520.6 cm<sup>-1</sup> 则为硝基的不对称伸缩振动吸收峰。

在 Ia 和 Ib 的 <sup>1</sup>H NMR 谱图中,化学位移 7.516 ~ 7.040 归属于苯环上氢质子的吸收峰,由于受到强吸电基—NO<sub>2</sub> 的影响,其化学位移向低场移动,硝基邻位两个氢核向低场位移更大,故而苯环上氢质子表现为二重峰。

表 1 两种三-(硝基苯基)铋络合物的结构数据

Table 1 Structure data of two kinds of tris(nitrophenyl) bismuthine complexes

bismuthine complex	FT-IR $\nu/\text{cm}^{-1}$	<sup>1</sup> H NMR $\delta$	MS ( <i>m/z</i> )/%
Ia	3102.2	7.516, 7.538(d, 6H, -Ar)	502(0.42)
	3066.4, 3032.5	8.182, 8.205(d, 6H, -Ar)	250(9.86)
	1577.4, 1517.9	(—NO <sub>2</sub> )	139(19.31)
	1475.3, 1422.0		111(100.00)
	1263, 1232, 1159		90(4.98)
Ib	3099.9	7.023, 7.040(d, 3H, -Ar)	526(0.23)
	3070.2, 3032.5	7.543 ~ 7.583(t, 3H, -Ar)	266(4.01)
	1552.8, 1520.6	8.052 ~ 8.107(t, 6H, Ar)	250(11.43)
	1452.1, 1422.2		110(100)
	1263.7, 1231.5, 1159.0		75(17.86)

### 3.2 三-(硝基苯基)铋络合物的催化效果分析

将两种新型铋络合物与三-(乙氧基苯基)铋(TEPB)添加到丁羟固体推进剂体系,研究在升温条件下的固化反应放热现象,以对比三种铋络合物加入丁羟胶体系后的催化效果。

三种固化催化剂加入丁羟推进剂体系后 DTA 曲线如图 1。从图 1 可以看出,添加了三种固化催化剂的丁羟胶体系都有明显的放热峰。其中,添加 Ib 和 TEPB 的丁羟胶体系放热峰分别为 120.2 °C 和 122.2 °C,表明两种体系固化反应温度接近, Ib 和 TEPB 对丁羟胶固化催化效果基本相同。而添加 Ia 的体系固化温度(141.2 °C)高于 Ib 和 TEPB,其固化催化效力较弱。

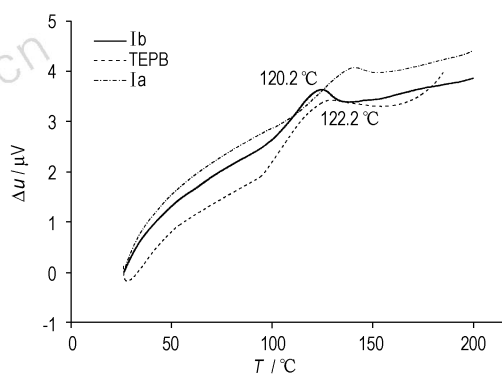


图 1 添加不同催化剂的丁羟胶体系 DTA 曲线

Fig. 1 DTA curves of HTPB system after adding different catalysts

## 4 结论

合成了两种新型铋络合物三-(3-硝基苯基)铋(Ia)和三-(4-硝基苯基)铋(Ib),并进行了结构表征。将其分别添加到固体推进剂丁羟胶体系中,并以

DTA 方法研究了络合物对丁羟胶体系的固化催化作用。程序升温时, 添加了 Ib 的丁羟胶体系放热峰温度为 120.2 °C, 与添加室温固化催化剂 TEPB 时(放热峰温度 122.2 °C)效果相当, 都能起到缩短固化时间、降低固化温度的作用。而且使用 Ib 做固化催化剂后, 对推进剂工艺性能和力学性能的改善都有良好的借鉴意义。

#### 参考文献:

- [1] 刘训恩, 唐松青. 室温固化催化剂的研制和在固体推进剂中的应用[J]. 化学推进剂与高分子材料, 2004, 2(2): 4-6.  
LIU Xun-en, TANG Song-qing. Development of ambient temperature curing catalysts and their applications in solid propellants[J]. *Chemical Propellants & Polymeric Materials*, 2004, 2(2): 4-6.
- [2] 辛振东, 刘亚青, 付一政, 等. 几种高能固体推进剂的研究进展[J]. 现代制造技术与装备, 2008, 1(2): 74-76.  
XIN Zhen-dong, LIU Ya-qing, FU Yi-zheng, et al. Research progress of high energetic solid propellants [J]. *Modern Manufacturing Technology and Equipment*, 2008, 1(2): 74-76.
- [3] Sayles D C. Composite-modified double-base propellants with glycidyl azide polymer replacement for nitroglycerin plasticizer: US4707199[P]. 1987.
- [4] 尹华丽, 李东峰, 张纲要. IPDI 型 HTPB 推进剂界面软化因素研究[J]. 固体火箭技术, 2005, 28(1): 44-48.  
YIN Hua-li, LI Dong-feng, ZHANG Gang-yao. Study on the interface softening factors of HTPB-IPDI propellant [J]. *Journal of Solid Rocket Technology*, 2005, 28(1): 44-48.
- [5] 张衡, 赵风起, 张晓宏, 等. 3-硝基邻苯二甲酸酐的制备及其对双基系推进剂的催化作用[J]. 火炸药学报, 2009, 32(1): 1-4.  
ZHANG Heng, ZHAO Feng-qi, ZHANG Xiao-hong, et al. Preparation of zirconium 3-nitrophthalate and its effect on combustion of double-base propellant and RDX-CMDB propellant [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 2009, 32(1): 1-4.
- [6] 彭开良, 宋明芬, 刘芸, 等. 三苯基铋的亚急性毒性和蓄积毒性及致突变作用[J]. 工业卫生与职业病, 2005, 31(1): 35-38.  
PENG Kai-liang, SONG Ming-fen, LIU Yun, et al. Study on sub-acute toxicity, cumulative toxicity and mutagenicity of triphenyl bismuth in mice [J]. *Ind Hlth & Occup Dis*, 2005, 31(1): 35-38.
- [7] 陈栓虎, 胥学旺, 王娜妮, 等. 三间乙氧苯基铋的合成及晶体结构[J]. 化学试剂, 2008, 30(1): 11-12, 25.  
CHEN Shuan-hu, XU Xue-wang, WANG Na-ni, et al. Preparation and crystal structure of tri(m-ethoxyphenyl) bismuthine [J]. *Chemical Reagents*, 2008, 30(1): 11-12, 25.
- [8] Schuster O, Schier A, Schimmbaur H. The quest for complexes with a coordinative gold-bismuth bond [J]. *Organometallics*, 2003, 22(20): 4079-4083.
- [9] 刘训恩, 王剑良, 何福妹, 等. 三苯基铋的合成及应用[J]. 北京理工大学学报, 1992, 12(S1): 16-21.  
LIU Xun-en, WANG Jian-liang, HE Fu-mei, et al. Synthesis and application of triphenylbismuthine [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1992, 12(S1): 16-21.
- [10] 刘训恩, 缪琳, 陈力, 等. 三-(乙氧基苯基)铋的合成及应用[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(6): 7-10.  
LIU Xun-en, MIAO Lin, CHEN Li, et al. Synthesis and application of tris(ethoxyphenyl) bismuthine [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(6): 7-10.
- [11] 田林祥. 三苯基铋系列对端羟基共聚酯的固化催化作用[J]. 北京理工大学学报, 1995, 15(4): 399-403.  
TIAN Lin-xiang. A study on the curing catalysis of triphenylbismuthine series for hydroxy terminated copolyester thereby differential scanning calorimetry [J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 1995, 15(4): 399-403.

## Synthesis and Catalytic Effect of Tris-(nitrophenyl) bismuthine Complexs

CHENG Xuan, LI Zhan-xiong

(College of Textile and Clothing Engineering, Soochow University, Suzhou 215021, China)

**Abstract:** Tris-(*m*-nitrophenyl) bismuthine and tris-(*p*-nitrophenyl) bismuthine were synthesized by Grignard reaction and metal transfer method by using *m*-chloronitrobenzene, *p*-chloronitrobenzene and bismuthine chloride as raw materials. The melting point of two unreported energetic bismuth complexes is 76-77 °C and 91-92 °C respectively. The catalytic effect of curing solid propellant hydroxy-terminated polybutadiene (HTPB) was studied by DTA. The DTA curves for HTPB system added tris-(*m*-nitrophenyl) bismuthine showed an exothermic peak temperature at 120.2 °C. The catalytic effect was identified to that as the room-temperature curing catalyst tris-(ethoxyphenyl) bismuthine (TEPB).

**Key words:** organic chemistry; synthesis; tris-(*p*-nitrophenyl) bismuthine; tris-(*m*-nitrophenyl) bismuthine; cure catalysis

**CLC number:** Tj55; O62

**Document code:** A

**DOI:** 10.3969/j.issn.1006-9941.2010.05.016