



(12) 发明专利

(10) 授权公告号 CN 108329360 B

(45) 授权公告日 2020.10.13

(21) 申请号 201810338709.0

(22) 申请日 2018.04.16

(65) 同一申请的已公布的文献号

申请公布号 CN 108329360 A

(43) 申请公布日 2018.07.27

(73) 专利权人 陕西师范大学

地址 710062 陕西省西安市长安南路199号

(72) 发明人 张国防 程文倩 孙烈春 刘漫漫

姜丽萍 张娜 高子伟 张伟强

(74) 专利代理机构 西安永生专利代理有限公司

公司 61201

代理人 高雪霞

(51) Int. Cl.

C07F 17/02 (2006.01)

C10L 9/10 (2006.01)

(56) 对比文件

CN 103421050 A, 2013.12.04

CN 106995471 A, 2017.08.01

刘学林. 二茂铁唑类富氮含能离子化合物的合成、结构表征、迁移性及其燃烧催化性能.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2017, (第03期), 第1-115页.

刘学林. 二茂铁唑类富氮含能离子化合物的合成、结构表征、迁移性及其燃烧催化性能.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2017, (第03期), 第1-115页.

徐金雷 等. 含芳醚配体的芳茂铁盐的合成研究.《化学试剂》.2007, 第29卷 (第1期), 第1-3, 6页.

李治全. 新型稠环芳茂铁阳离子光引发剂的合成及其光学性能研究.《中国优秀硕士学位论文全文数据库 工程科技I辑》.2011, (第S1期), 第B014-158页.

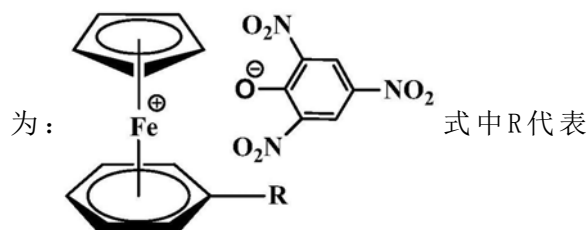
审查员 冉书平

(54) 发明名称

芳茂铁苦味酸盐离子化合物及其制备方法

(57) 摘要

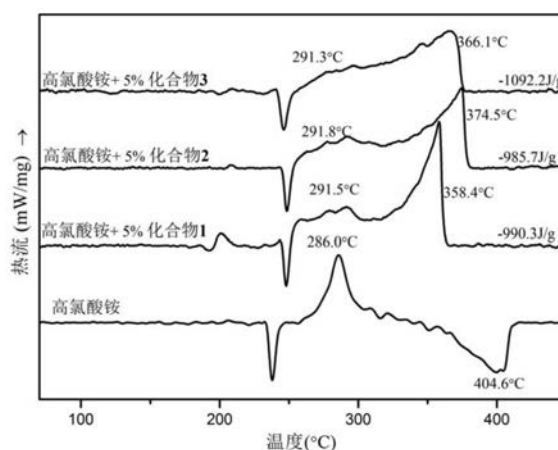
本发明公开了一类芳茂铁苦味酸盐离子化合物及其制备方法, 该类离子化合物的结构式



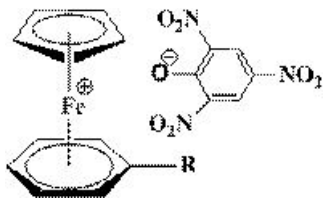
氯、2,4,6-三硝基苯酚基或2,4,6-三硝基间苯二酚基。本发明配合物制备方法简单, 成本低, 产率高, 芳茂铁苦味酸盐通过引入芳茂铁阳离子和苦味酸根阴离子并进行离子化降低二茂铁类燃速催化剂的迁移性和挥发性, 由于苦味酸根阴离子以及阳离子部分也含有含能基团, 所以具有较高的生成热和燃烧热, 燃烧过程中会提高固体推进剂的能量水平, 并且对复合固体推进剂主组分高

权利要求书1页 说明书5页 附图2页

氯酸铵及黑索金等具有较好的燃烧催化作用。



1. 一种芳茂铁苦味酸盐离子化合物, 其特征在于该离子化合物的结构如下所示:



式中R代表2,4,6-三硝基苯酚基或2,4,6-三硝基间苯二酚基。

2. 一种权利要求1所述的芳茂铁苦味酸盐离子化合物的制备方法, 其中R代表2,4,6-三硝基苯酚基, 其特征在于: 在避光条件下, 将[环戊二烯-铁-氯苯]苦味酸盐、苦味酸、碳酸钾按摩尔比为1:1~1.5:2.5~3.5溶于N,N-二甲基甲酰胺中, 反应2~3小时, 加入冰水后过滤, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得到芳茂铁苦味酸盐离子化合物。

3. 一种权利要求1所述的芳茂铁苦味酸盐离子化合物的制备方法, 其中R代表2,4,6-三硝基间苯二酚基, 其特征在于: 在避光条件下, 将[环戊二烯-铁-氯苯]苦味酸盐、三硝基间苯二酚、碳酸钾按摩尔比为1:1~1.5:2.5~3.5溶于N,N-二甲基甲酰胺中, 反应2~3小时, 加入冰水后过滤, 用无水乙醇洗涤, 真空干燥, 得到芳茂铁苦味酸盐离子化合物。

芳茂铁苦味酸盐离子化合物及其制备方法

技术领域

[0001] 本发明属于固体推进剂技术领域,具体涉及一类芳茂铁苦味酸盐离子化合物及其制备方法。

背景技术

[0002] 固体推进剂中的端羟基聚丁二烯 (HTPB) 复合固体推进剂 (简称丁羟推进剂) 因其优良的工艺性能、力学性能和老化性能,预聚物本体HTPB价格便宜和粘度低而备受国内外航空航天领域的青睐,该种复合固体推进剂适于高固体含量配方装药和大型浇筑工艺装药,已成为目前国内外军用战略、战术导弹系统中广泛使用的推进剂。二茂铁类化合物与其它燃速催化剂相比,具有更好的可燃性、分散性、均匀性、相容性等优点,已成为目前复合推进剂尤其是AP/A1/HTPB丁羟推进剂使用最多的一类燃速催化剂,已被广泛应用于各种军用中、远程导弹推进系统中。

[0003] 到目前为止,应用于固体推进剂中的二茂铁类燃速催化剂主要有正丁基二茂铁、叔丁基二茂铁、2,2-双(乙基二茂铁基)丙烷(Catocene)、辛基二茂铁以及双乙基二茂铁基甲烷(Hycat6D)。这些商品化的二茂铁燃速催化剂虽然可以大幅度提高丁羟等推进剂的燃速,但是它们在实际应用中却存在着易迁移、易挥发、低温结晶以及不含能等严重缺陷,针对这些问题,研究者们提出了一系列改进方案。

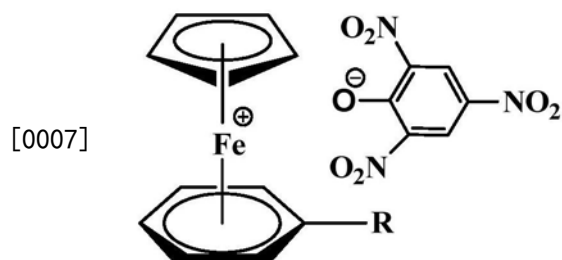
[0004] 1972年Huskins发表的一篇美国专利中提出将烯丙醇结构引入二茂铁中制备了含有双烯丙醇的单核二茂铁,羟基的引入明显的降低了迁移性和挥发性。随后在1974年,Huskins又尝试将异丙氧基团引入二茂铁丁二烯中,通过增长碳链和活性基团氧酸的引入来降低迁移性和挥发性,并获得了较好的催化活性。1989年吴艳钟等人也合成了双-(甲基二茂铁基)-甲烷、2,2-双-(甲基二茂铁基)-丙烷和2,2-双(甲基二茂铁基)-丁烷。1995年德国威巴石油有限公司的布鲁多厂对Catocene进行了改性合成了两种高效燃速催化剂,即BBFPr(2,2-双-(丁基二茂铁)丙烷)和BBFPe(1,1-双-(丁基二茂铁)戊烷)。2001年国内的袁耀峰等人借鉴Klimova等人合成1,4-双二茂铁基咪唑,进而设计制备了三种双二茂铁高氮衍生物,并测试了所合成化合物的稳定性和燃速催化效果,发现该类化合物对AP具有较好的燃烧催化效果,同时具有优良的热稳定性,具有潜在的应用价值。2004年边占喜等人成功合成了2,2-双-(单烷基二茂铁基)-丙烷和2,2-双(烷基二茂铁基)-丙烷两个系列化合物。2009年李占雄和唐孝明公开发表的专利中制备了一种新型的亚乙撑二茂铁衍生物,该产品合成成本低,制备流程相对简单,催化作用良好。2010年,边占喜课题组对二茂铁炔酮类化合物进行修饰改进,合成了二茂铁三氮唑类衍生物,通过配位的方式将其与过渡金属Cu、Zn结合制备了一系列的二茂铁类配合物,对其电化学性能和其燃烧催化性能进行了研究。随后该课题组又通过引入极性大的活性基团羰基(二茂铁 β -二酮)和金属(Cu和Ni)利用配位的方式合成了一类新型的二茂铁类燃速催化剂双二茂铁不饱和 β -二酮过渡金属配合物和二茂铁芳基 β -二酮金属配合物。2011年,张岩等人将二茂铁甲酸与高性能粘合剂环氧化端羟基聚丁二烯(EHTPB)原位接枝制备了一种环氧化端羟基聚丁二烯二茂铁甲酸(EHTPB)燃

速催化剂。2014年,王春燕以二茂铁四氮唑为主配体,2,2-联吡啶和1,10-邻菲罗啉为辅助配体,与过渡金属形成了一系列的二茂铁四氮唑金属配合物。

发明内容

[0005] 本发明所要解决的技术问题在于克服现有二茂铁类催化剂存在的易迁移、易挥发以及自身不含能的缺点,提供一种在自然条件下热稳定性好,自身具有较高的生成热和燃烧热,且催化性能可调控的芳茂铁苦味酸盐离子化合物,并为该离子化合物提供一种操作简单、成本较低的制备方法。

[0006] 解决上述技术问题所采用的芳茂铁苦味酸盐离子化合物的结构式如下:



[0008] 式中R代表氯、2,4,6-三硝基苯酚基或2,4,6-三硝基间苯二酚基。

[0009] 上述R代表氯时,所述芳茂铁苦味酸盐离子化合物的制备方法为:将二茂铁、铝粉、无水三氯化铝、氯苯混合均匀后,在120~140℃下回流3~4小时后,加入甲醇和冰水,过滤,滤液分液得到的水相用环己烷萃取,然后在避光条件下将苦味酸钠水溶液加入萃取后的水相,常温搅拌反应20~30分钟,过滤,真空干燥,得到芳茂铁苦味酸盐离子化合物,即[环戊二烯-铁-氯苯]苦味酸盐;其中所述的二茂铁、铝粉、无水三氯化铝、氯苯、苦味酸钠的摩尔比为1:2.5~3.5:2.5~3.5:1~1.5:1。

[0010] 上述R代表2,4,6-三硝基苯酚基时,所述芳茂铁苦味酸盐离子化合物的制备方法为:在避光条件下,将[环戊二烯-铁-氯苯]苦味酸盐、苦味酸、碳酸钾按摩尔比为1:1~1.5:2.5~3.5溶于N,N-二甲基甲酰胺中,反应2~3小时,加入冰水后过滤,用无水乙醇洗涤,真空干燥,得到芳茂铁苦味酸盐离子化合物。

[0011] 上述R代表2,4,6-三硝基间苯二酚基时,所述芳茂铁苦味酸盐离子化合物的制备方法为:在避光条件下,将[环戊二烯-铁-氯苯]苦味酸盐、三硝基间苯二酚、碳酸钾按摩尔比为1:1~1.5:2.5~3.5溶于N,N-二甲基甲酰胺中,反应2~3小时,加入冰水后过滤,用无水乙醇洗涤,真空干燥,得到芳茂铁苦味酸盐离子化合物。

[0012] 本发明的优点如下:

[0013] 1、本发明芳茂铁苦味酸盐中的芳茂铁具有与二茂铁相似的夹心结构,主要由带负电的环戊二烯负离子和电中性的芳烃配体与金属铁络合形成稳定的带有一个正电荷的阳离子,再与阴离子苦味酸根结合。该离子化合物以苦味酸根为阴离子,含氮量高,其阳离子芳环部分的苦味酸根和三硝基间苯二酚离子也为富氮含能基团,且该离子化合物蒸汽压和挥发性极低,具有较高的生成热和燃烧热,有利于解决二茂铁类燃烧调节剂在推进剂中存在的易迁移、易挥发问题。

[0014] 2、本发明离子化合物能够调控复合固体推进剂主组分高氯酸铵及黑索金、奥托金的催化性能,改变推进剂在低压燃烧时的化学反应速度、降低推进剂的燃速受温度和压力

影响的敏感度、改善推进剂的点火性能、提高推进剂的燃烧稳定性、调节推进剂的燃速,从而实现推进剂设计所需要的不同推力方案。

[0015] 3、本发明离子化合物制备方法简单,成本较低,产率较高,克服了现有二茂铁类燃速催化剂合成工艺繁琐、成本高、合成周期长等缺点。

附图说明

[0016] 图1是高氯酸铵中添加5%实施例1~3化合物的差示扫描量热分析。

[0017] 图2是黑索金中添加5%实施例1~3化合物的差示扫描量热分析。

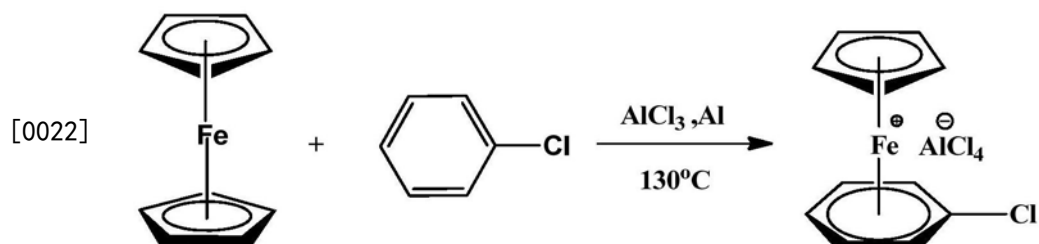
[0018] 图3是奥克托金中添加5%实施例1~3化合物的差示扫描量热分析。

具体实施方式

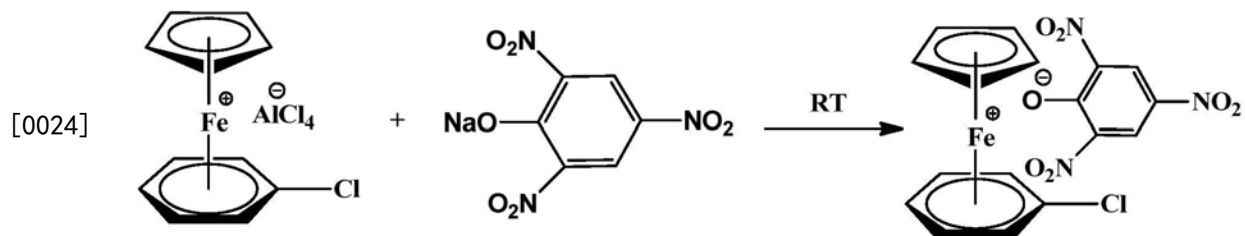
[0019] 下面结合附图和实施例对本发明进一步详细说明,但本发明的保护范围不仅限于这些实施例。

[0020] 实施例1

[0021] 在50mL圆底烧瓶中加入0.93g (5.0mmol) 二茂铁、0.405g (15.0mmol) 铝粉、2g (15.0mmol) 无水三氯化铝、5mL氯苯,磁力搅拌均匀后油浴加热到130℃,回流4小时,转入冰水浴充分冷却,在持续搅拌的状态下,经由冷凝管将2mL甲醇分批缓慢注入烧瓶,然后将20mL冰水倒入烧瓶中,待反应液不再放热且充分冷却后,减压过滤除去铝粉,对滤液进行分液,分出的水相用环己烷萃取3次(每次10mL),得到[环戊二烯-铁-氯苯]四氯化铝盐,反应方程式如下:



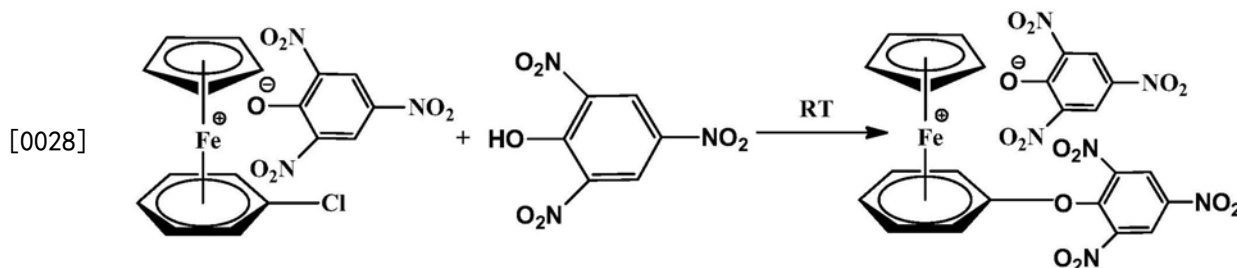
[0023] 将1.255g (5.0mmol) 苦味酸钠溶解于2.5mL蒸馏水后,避光加入萃取后的水相,此时可看到有大量的淡黄色固体析出,继续避光搅拌30分钟,减压过滤,在40℃真空干燥箱中烘干,即得淡黄色粉末状固体产物[环戊二烯-铁-氯苯]苦味酸盐,其产率为49.5%,反应方程式如下:



[0025] 上述[环戊二烯-铁-氯苯]苦味酸盐在水中的溶解度很小,能溶于乙腈、丙酮、DMSO,其结构表征数据为:¹H NMR (400MHz, CDCl₃-d₆) δ: 8.55 (s, 2H), 6.78 (s, 2H), 6.42 (s, 2H), 66.28 (m, 1H), 5.19 (s, 5H)。

[0026] 实施例2

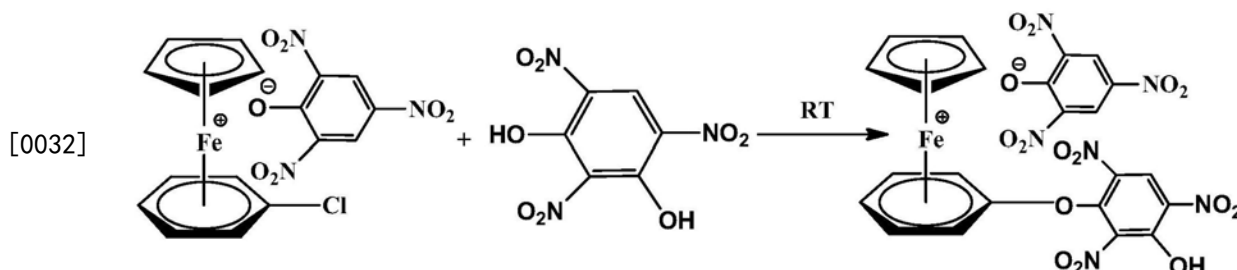
[0027] 在10mL棕色反应瓶中加入0.461g (1.0mmol) [环戊二烯-铁-氯苯] 苦味酸盐、0.287g (1.25mmol) 苦味酸、0.382g (2.77mmol) 碳酸钾、5mLN,N-二甲基甲酰胺,室温下避光搅拌2小时,然后向反应瓶中加入5mL冰水,此时可看见有大量的深黄色固体析出,减压过滤,滤饼用无水乙醇淋洗后,在40℃真空干燥箱烘干,得到黄色絮状固体产物[环戊二烯-铁-2,4,6-三硝基二苯醚]苦味酸盐,其产率为82.4%,反应方程如下:



[0029] 上述[环戊二烯-铁-2,4,6-三硝基二苯醚]苦味酸盐在水中的溶解度很小,能溶于乙腈、丙酮、DMSO,其结构表征数据为:¹H NMR (400MHz,CDCl₃-d₆) δ:8.59 (s,4H) ,6.83 (s,2H) ,6.48 (s,2H) ,6.35 (s,1H) ,5.23 (s,5H)。

[0030] 实施例3

[0031] 在10mL棕色反应瓶中加入0.461g (1.0mmol) [环戊二烯-铁-氯苯] 苦味酸盐、0.306g (1.25mmol) 三硝基间苯二酚、0.382g (2.77mmol) 碳酸钾、5mLN,N-二甲基甲酰胺,室温下避光搅拌2小时后,可看见有大量深黄色固体析出,然后向反应瓶中加入5mL冰水,静置后减压过滤,滤饼用少量无水乙醇淋洗后,在40℃真空干燥箱中烘干,得到黄色固体产物[环戊二烯-铁-2,4,6-三硝基-3-羟基二苯醚]苦味酸盐,其产率为62.6%,反应方程如下:



[0033] 上述[环戊二烯-铁-2,4,6-三硝基-3-羟基二苯醚]苦味酸盐在水中的溶解度很小,能溶于乙醇、乙腈、丙酮、DMSO,其结构表征数据为:¹H NMR (400MHz,CDCl₃-d₆) δ:8.59 (s,1H) ,8.55 (s,2H) ,6.74 (s,2H) ,6.40 (s,2H) ,6.29 (s,1H) ,5.17 (s,5H)。

[0034] 为了证明本发明的有益效果,发明人对实施例1~3制备的芳茂铁苦味酸盐离子化化合物的催化性能进行了测试,具体试验如下:

[0035] (1) 分别取实施例1~3制备的化合物各5mg、粉末状的AP 95mg,研磨混合均匀;采用差示扫描量热仪对其催化性能进行测试,结果见图1。由图1可见,AP的热分解可分为三个阶段:第一个过程为AP的相变吸热过程,峰值温度为237.9℃,第二阶段的峰值温度为286.0℃,是AP的低温分解过程,第三阶段的峰值温度为404.6℃,称为高温分解阶段,从低温热解阶段到高温分解阶段表现为向下的吸热峰,这是由于该阶段AP热分解形成气体(HCl、NH₃)所吸收的热量大于其本身分解所释放的热量,所以AP本身的热分解过程放出热量并不明显。当AP中添加5%实施例1~3化合物后,AP的晶型转变温度由原来的237.9℃向后移动了10℃左右。同时,AP的高温分解阶段由原来的286.0℃向后移动了5℃左右。变化最大的是原

来AP在高温分解阶段时的吸热峰消失,即上图中404.6℃处的峰,分别又在358.4℃、374.5℃、366.1℃处出现了新的放热峰,并且较AP 404.6℃处的吸热峰均有较程度的前移,且放出的热量高达990.3~1092.2J/g,所以,可以分析出化合物1~3对AP的热分解有显著的催化作用。由此可见,与纯AP相比,添加本发明化合物后体系的高温分解阶段呈现集中放热现象,放热峰温均提前,且放出的热量明显增加,说明本发明化合物对AP的热分解具有良好的燃烧催化作用。

[0036] (2) 分别取实施例1~3制备的化合物各5mg、粉末状的黑索金(RDX) 95mg,研磨混合均匀;采用差示扫描量热仪对其催化性能进行测试,结果见图2。由图2可见,RDX在229.2℃有明显的分解放热峰,放出的热量为803.6J/g;当RDX中添加5%实施例1~3化合物后,均使RDX的放热量增加,其中实施例1化合物使RDX放热量最大,为1278.3J/g。加入实施例1~3化合物后,虽然使纯RDX在230.0℃处的峰温值各升高了1.9℃、2.8℃、2.3℃,但是放出的热量分别从803.6J/g变化为1278.3J/g、925.2J/g、893.3J/g,都有一定程度的提高,特别是加入实施例1化合物后,上升幅度非常明显。可以看出实施例1~3化合物从放热量方面对RDX热分解起到了一定的催化作用。

[0037] (3) 分别取实施例1~3制备的化合物各1mg、粉末状的奥克托金(HMX) 99mg,研磨混合均匀;采用差示扫描量热仪对其催化性能进行测试,结果见图3。从图中可以看出,在外界条件不变的情况下,往HMX中加入1%的实施例1~3化合物后,虽然放热量前后变化不大,但是却使HMX的分解温度降低了。加入实施例1、2化合物后使分解温度分别降低了0.2℃、2℃,而变化最大的就是加入实施例3化合物后,不但使HMX在241.8℃时就有部分分解,而且使其完全分解时的峰温降低了5.1℃。说明实施例1~3化合物对于HMX在热分解温度上起到了一定程度的催化作用。

[0038] 由上述一系列的催化性能测试试验可以得出结论:实施例1~3化合物对AP的催化作用最为显著,使其热分解的峰温更加集中的同时,放热量也显著增大;实施例1~3化合物虽然不能降低RDX的峰温,但是使RDX的放热量有一定程度的增大;实施例1~3化合物能使HMX的热分解温度有所提前。

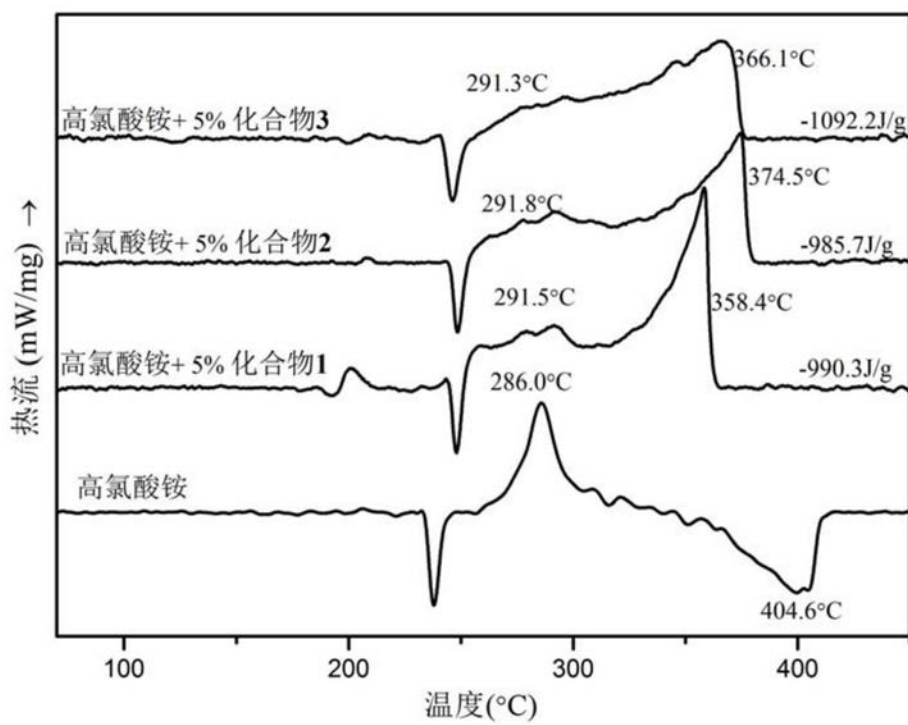


图1

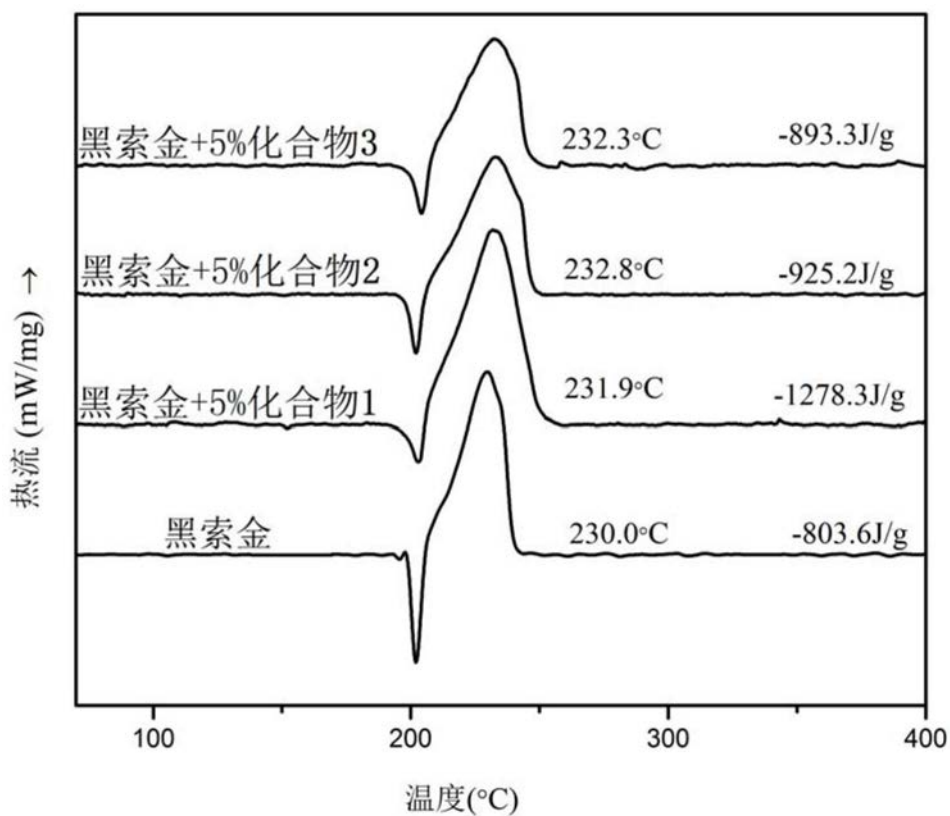


图2

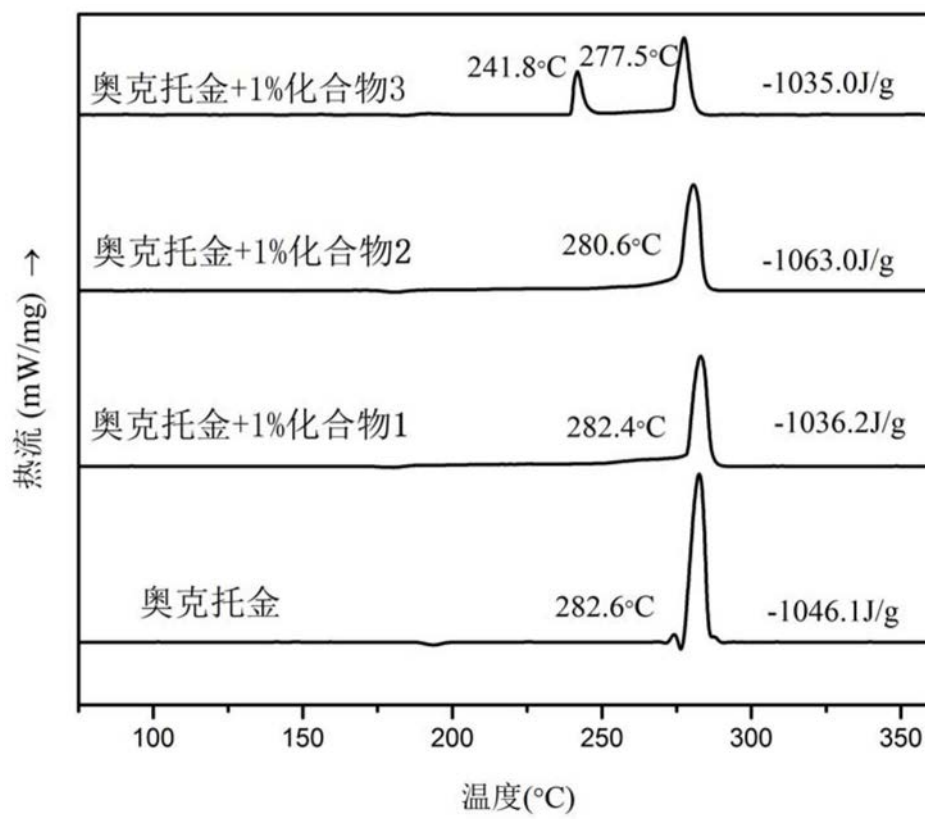


图3