

一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷的 制备及表征

赵信岐 刘娟

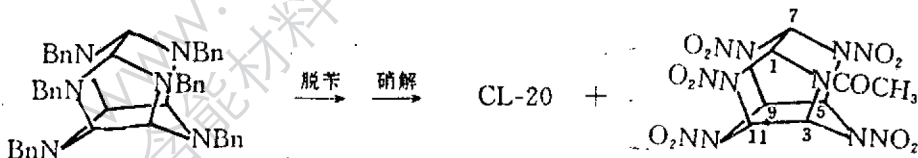
(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要 一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷(MPIW)是制备 CL-20 过程中伴生的一种主要副产物,通过元素分析、FTIR 光谱、核磁共振谱、UV 光谱和 FD-MS 谱对这一新的 CL-20 类似物进行了结构鉴定。MPIW 为白色固体,熔点 203.5℃,不溶于水而易溶于丙酮、乙腈等溶剂。

关键词 一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷(MPIW) CL-20 结构分析

1 引言

最近十多年来,国际上在探索新的高能量密度化合物方面取得了重大突破,其中 1,3,3-三硝基氮杂环丁烷(TNAZ)、CL-20 和二硝酰胺铵(ADN)作为新一代高能炸药或推进剂组分,具有十分诱人的应用前景。而 CL-20 则是其中的佼佼者。美国已把它的开发和应用放到了优先位置。THIKOL 公司已建立了 200kg 级间断法试验生产装置,成本已大幅度降低^[1]。我们经过几年不懈的努力,已找到了一条简捷而又可能实现工业生产的工艺路线。在对 CL-20 反应机理的研究中发现一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷(MPIW)是制备 CL-20 过程中伴生的一种主要副产物,采用不同的工艺条件,其含量 0.5%~5%。



由于 MPIW 与 CL-20 结构类似、性质相近,很难用一般方法把 MPIW 从 CL-20 产品中除掉。作者最近对 MPIW 进行了分离,并对其结构进行了鉴定,这有利于今后深入研究 MPIW 的存在对 CL-20 产品质量、相容性、使用性能及废水处理等诸多方面的影响。

2 样品制备与分析仪器

2.1 样品制备

取批量制备的 CL-20 粗制品,在 TLC 板上用紫外灯检测显示两个斑点,强斑点为

CL-20,微弱的斑点为MPIW,采用闪式硅胶柱层析,用正己烷/乙酸乙酯4/1(体积比)为洗提液,收集 $R_f=0.377$ 的组分为MPIW,而 $R_f=0.585$ 的组分为CL-20。

2.2 分析仪器

FTIR 光谱仪为 Nicolet, Magna IR™ Spectrometer 750,

核磁共振仪为 Bruker ARX400, UV 光谱仪为 Shimadzu UV-240,

场解析质谱仪为 Finnigan 90, DSC 分析仪为 Perkin Elmer DSC-7。

3 试验结果及讨论

3.1 MPIW 的物理性质

由柱层析得到的 MPIW 为白色粉末状物质, mp. 203.5°C (差热分析)。MPIW 易溶于丙酮、乙腈、乙酸乙酯、硝基甲烷、乙酸、乙酸酐、四氢呋喃、二氧六环、二甲基亚砜。不溶于水、石油醚、乙醚、正己烷、甲苯。

3.2 UV 光谱

使用乙腈为溶剂, MPIW 有两个吸收带。 $\lambda_{\text{NNO}_2}=232\text{nm}$, $\lambda_{\text{C}=\text{O}}=297\text{nm}$ 。

3.3 元素分析

MPIW 分子式为: $\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_{11}\text{O}_{11}$, 相对分子质量 435.24。计算值(%): C, 22.08; H, 2.07; N, 35.04。实验值(%): C, 22.56; H, 2.38; N, 35.09。

3.4 FTIR 光谱

MPIW 样品用 KBr 压片, 得到 FTIR 光谱, 见图 1。

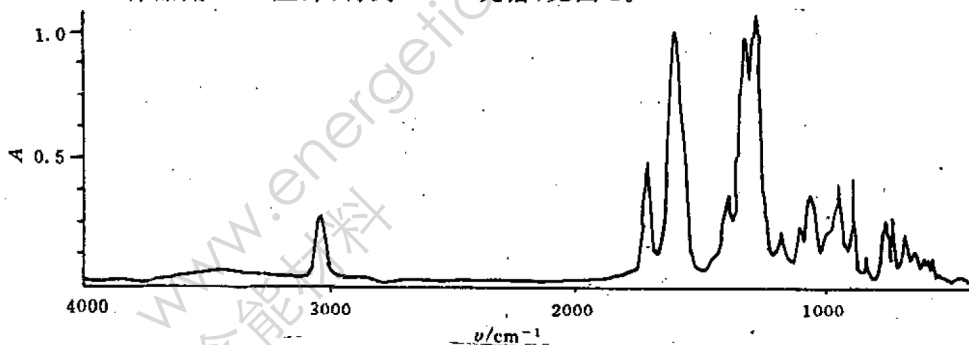


图1 MPIW 在常温下的 FTIR 光谱

Fig. 1 FTIR spectrum of MPIW at room temperature

MPIW 在 $4000\sim 500\text{cm}^{-1}$ 范围内的主要特征吸收峰为: 3038.7, 1705.7, 1595.1, 1384.6, 1315.4, 1283.5, 1266.0, 1096.3, 1053.4, 938.6, 882.3, 752.0, 726.1, 672.3, 562.8cm^{-1} 。

3.5 核磁共振谱

用重氢丙酮为溶剂, 以 TMS 为内标, 所得 ^1H NMR 光谱见图 2。

CL-20 分子有对称性, 环上六个氢显示两组单峰 (δ 8.212, 2H; δ 8.348, 4H)。而 MPIW 分子由于存在一个乙酰基, 使分子失去对称, 从而使得笼上的六个氢受到不同程度的影响, 再加上某些氢之间的偶合(包括 W 型偶合)作用, 使其图谱十分复杂, 但每个质子的积分都是令人满意的。其中 δ 2.216, 3H 归属于 -Ac, δ 7.681~8.272, 6H 为笼上的

六个氢。对于这六个氢的完全归属,我们应用双照射技术, $^1\text{H}-^1\text{H}$, $^{13}\text{C}-^1\text{H}$,COSY 将在另文中详细讨论。在四乙酰基二苄基异伍兹烷分子中,由于乙酰基的存在,同样出现了复杂的 ^1H NMR 谱^[2-3]。MPIW 的 ^{13}C NMR 谱见图 3。

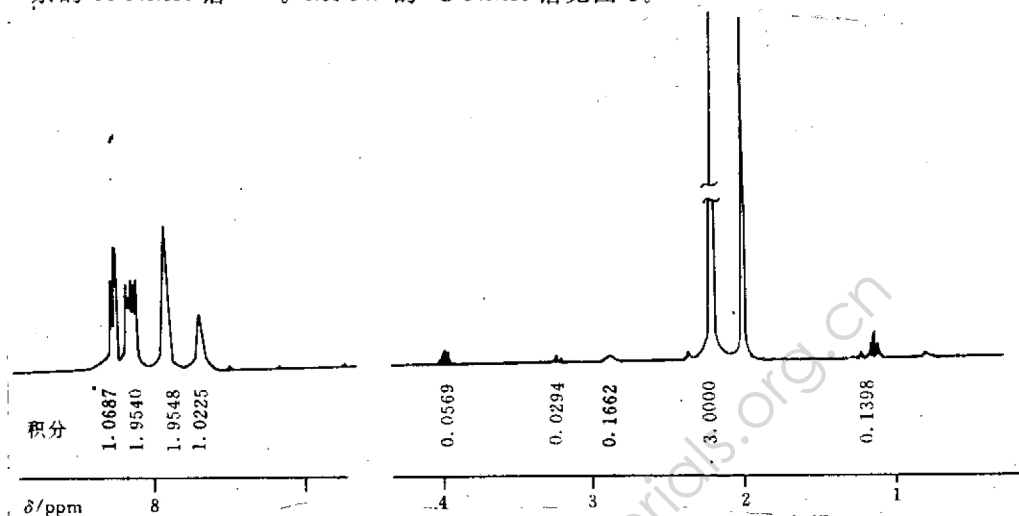


图 2 MPIW 的 ^1H NMR 光谱图

Fig. 2 ^1H NMR spectrum of MPIW

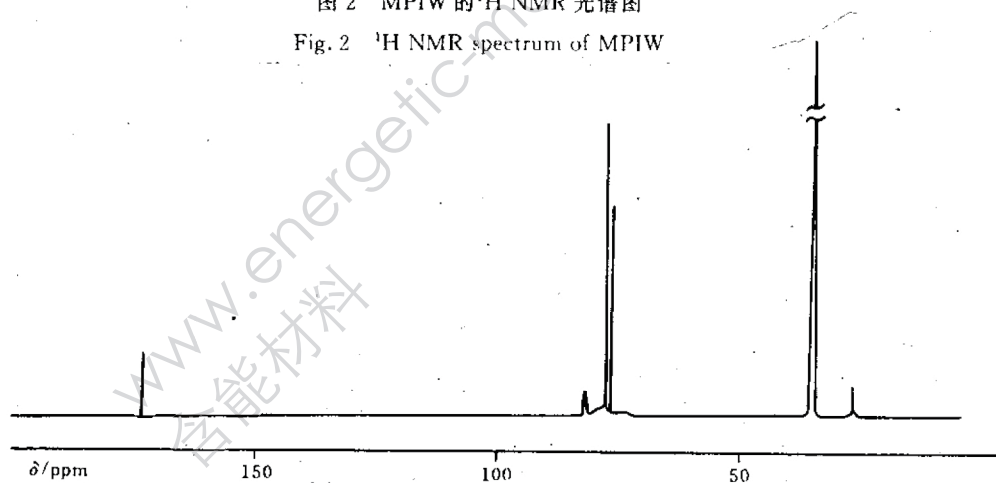


图 3 MPIW 的 ^{13}C NMR 谱

Fig. 3 ^{13}C NMR spectrum of MPIW

MPIW 的 ^{13}C NMR 图谱共出现五种单峰(不包括溶剂峰),比较容易归属。 δ 168.227 应为 $\text{C}=\text{O}$, δ 21.338 应为 CH_3 , $\text{C}(1)$ 和 $\text{C}(3)$ 处于相似的化学环境中,化学位移为 δ 71.110, $\text{C}(7)$ 和 $\text{C}(11)$ 的化学位移为 δ 72.177,而 $\text{C}(5)$ 和 $\text{C}(9)$ 受硝胺基影响最大,化学位移出现在低场为 δ 76.313。

3.6 场解析质谱

硝胺炸药用电子轰击电离法很难获得分子离子峰,而用化学电离(CI-MS)虽可获得准分子离子峰,但由于气体试剂参加反应,使得某些离子峰很难解析。对于 MPIW 我们采

用FD-MS方法进行试验。将样品溶于丙酮中,然后把样品滴于加热丝上,溶剂在室温下蒸发,电离电压为8kV,发射体的加热电流为0~60mA,以15mA/min的速度变化,扫描质量范围为60~800g/mol,分辨率为1000,结果得到了高质量的、易于解析的质谱图。见图4,主要离子峰归属见表1。

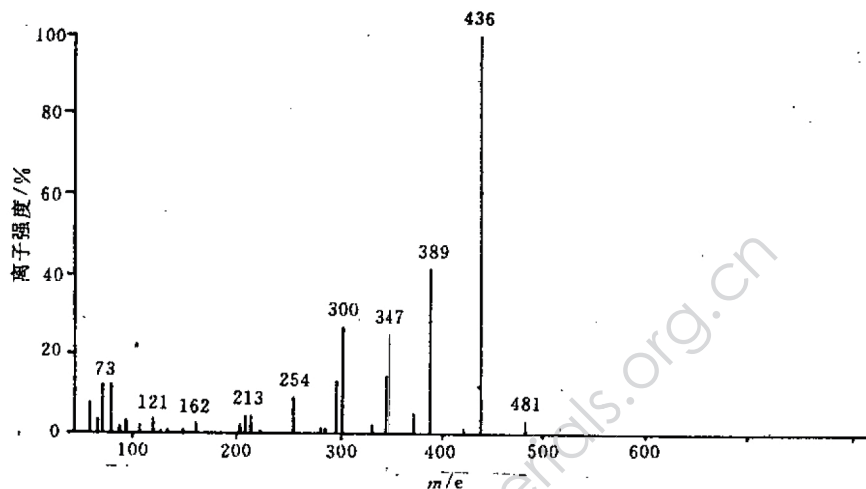


图4 MPIW的FD-MS谱

Fig. 4 FD-MS spectrum of MPIW

表1 MPIW的FD-MS谱主要离子峰

Table 1 Selected ions from the FD-MS spectrum of MPIW

m/e	归属离子	分子式	相对丰度(%)
481	(M+NO ₂) ⁻	C ₈ H ₉ N ₁₂ O ₁₃	3
436	(M+H) ⁺	C ₈ H ₁₀ N ₁₁ O ₁₁	100
389	(M-NO ₂) ⁺	C ₈ H ₉ N ₁₀ O ₉	42
347	(M-NO ₂ -Ac) ⁺	C ₆ H ₇ N ₁₀ O ₈	26
300	(M-2NO ₂ -Ac) ⁺	C ₆ H ₆ N ₈ O ₆	27
254	(M-3NO ₂ -Ac) ⁺	C ₆ H ₆ N ₈ O ₄	9
73	(HCNNO ₂) ⁺	CHN ₂ O ₂	13

3.7 差热分析

升温速度为10°C/min,见图5。

由图中可看出,有两个吸收峰,一个是弱的吸热峰,为MPIW的熔解峰;另一个为强的放热峰,为MPIW的分解峰。熔点:203.5°C,熔解热 ΔH :9.066J/g。初始分解温度:216.1°C,最大分解温度:236.0°C,分解热 ΔH :-2382.2J/g。

MPIW的初始分解温度比 ϵ -CL-20的初始分解温度(236.9°C)要低,热稳定性不

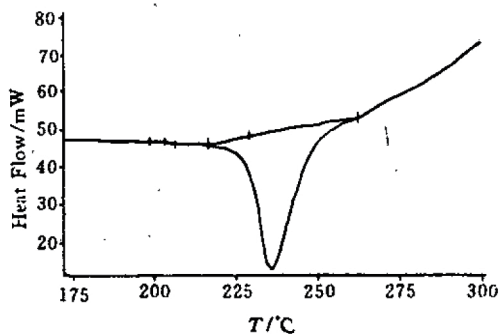


图5 MPIW的DSC谱

Fig. 5 DSC spectrum of MPIW

如 ϵ -CL-20。

4 结 论

一乙酰基五硝基六氮杂异伍兹烷通过柱层析从 CL-20 粗品中分离得到的。通过光谱分析并结合所用中间体进行综合分析,对这一新的 CL-20 类似物的结构,得到了完全的确定,它有利于今后深入研究 CL-20 的工艺与性能。

参 考 文 献

- 1 Bottaro J C. Recent Advances in Explosives and Solid Propellants. Chemistry & Industry, 1996 (7): 249~252
- 2 Bellamy A J. Reductive Debenzylation of Hexabenzylhexaazaisowurtzitane. Tetrahedron, 1995, 51(16): 4711~4722
- 3 Abraham R J, Loftus P. Proton and Carbon-13 NMR Spectroscopy. Heydon, 1978: 165

PREPARATION AND CHARACTERIZATION OF MONOACETYL -PENTANITROHEXAAZAISOWURTZITANE (MPIW)

Zhao Xinqi Liu Juan

(School of Chemical Engineering and Materials Science,
Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT Monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane (MPIW) as contaminated by-product in preparing crude CL-20 has been confirmed by elemental analysis, FTIR, UV, ^1H NMR, ^{13}C NMR and FD-MS spectra. MPIW, white solid, mp 203.5°C, is insoluble in water and readily soluble in acetone, acetonitrile and other solvents.

KEYWORDS CL-20, monoacetylpentanitrohexaazaisowurtzitane (MPIW), structural analysis.