

文章编号: 1006-9941(2003)03-0144-02

六硝基六氮杂异伍兹烷多晶型物的 远红外及激光拉曼光谱

王建龙, 欧育湘, 陈博仁, 刘进全, 吕连营, 韩卫荣

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要: 测得了一种高张力多环笼形化合物——六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)四种晶型(α 、 β 、 γ 和 ϵ)的远红外(FIR)及激光拉曼(LR)光谱。对各光谱的特征峰进行了分析比较。这些光谱为 HNIW 多晶型物的定性鉴别与定量分析、为 HNIW 的晶型控制提供了有用的数据。

关键词: 分析化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 多晶型物; 远红外光谱; 激光拉曼光谱
中图分类号: TQ560; O626; O657 **文献标识码:** A

1 引 言

六硝基六氮杂异伍兹烷(2,4,6,8,10,12-六硝基-2,4,6,8,10,12-六氮杂四环[5.5.0.0.0^{5,9}0^{3,11}]十二烷, HNIW, CL-20, 是迄今为止能量水平最高的高能量密度化合物, 根据圆筒实验结果, HNIW 的能量输出可比当今综合性能优异的高能单质炸药奥克托今(HMX)高约 14%^[1]。由于 HNIW 中六个桥氮原子上所连六个硝基相对于五元环及六元环的取向不同及晶胞内分子数及分子堆积情况不同, HNIW 可形成多晶型物, 目前已制得其在常温常压下存在的四种晶型 α 、 β 、 γ 和 ϵ , 其中 ϵ 晶型的密度超过 $2.000 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ (理论密度为 $2.044 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$)^[2]。本文研究了 HNIW 的 FIR 和 LR 光谱, 并结合各晶型物的光谱, 对各自的特征峰进行了分析比较, 旨在为 HNIW 多晶型物的定性鉴别与定量分析、为 HNIW 的转晶和晶型控制提供一些基础数据。

2 实 验

2.1 样品制备

四种晶型的 HNIW 系按文献[3]提供的方法, 由节胺与乙二醛出发, 经缩合、氢解脱苄及硝解三步, 合成出 α -HNIW $\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$, 再将后者溶于适当溶剂中, 于

常温下缓慢挥发溶剂进行转晶, 以得到 β -、 γ -及 ϵ -HNIW。所有试样均经¹HNMR、¹³CNMR、MS(CI)、DSC 及元素分析鉴定无误, 纯度经 HPLC 分析, 达 99.5% 以上。四种晶型以 FTIR 鉴定, 并均经 X 射线衍射法测得的单晶结构证实^[5]。 α -HNIW $\cdot 1/2\text{H}_2\text{O}$ 及 β -HNIW 均为正交晶系, 空间群分别为 Pbc_a 及 Pca₂₁; γ -HNIW 及 ϵ -HNIW 均为单斜晶系, 空间群均为 P2₁/n。

2.2 实验仪器

FIR 光谱(试样经 CsI 压片)以 Nicolet Magna-IR750 仪测定; LR 光谱(试样装入核磁共振管中)以 Nicolet Raman910 仪测定。

3 结果和讨论

3.1 HNIW 的 FIR 光谱

红外吸收是有机化合物较为特征的性质之一, 能提供很多研究分子结构的重要信息。按 IUPAC 定义, FIR 区为 $200 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$ (但目前较为公认的范围是 $400 \sim 10 \text{ cm}^{-1}$), 一般有机物在 FIR 区的吸收峰少, 峰形简单, 易于进行定性和定量分析。FIR 区域内的吸收涉及基团的扭摆振动, 笼状骨架的变形振动以及晶格振动等振动模式。不同晶型 HNIW 的 FIR 也有较明显的差别。下面给出的是 HNIW 四种晶型物在 $600 \sim 120 \text{ cm}^{-1}$ 的 FIR 图谱(见图 1)及吸收峰(见表 1)。

在 HNIW 四种晶型的 FIR 图谱中, 大部分吸收频率相近, 但仍有一些特征峰。以 ϵ -HNIW 为例, 135.20 cm^{-1} 和 219.91 cm^{-1} 为其特征吸收峰, 而且与相邻的吸收频率相差较多, 可清晰的分开。

收稿日期: 2002-07-03; 修回日期: 2003-01-20

基金项目: 国防科工委科技预研基金(12060451867)

作者简介: 王建龙(1969-), 男, 在读博士研究生, 从事高能量密度化合物的合成研究。

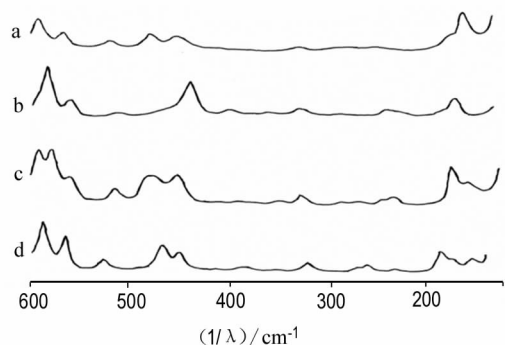


图1 HNIW 的 FIR 图谱

Fig.1 FIR spectrum of HNIW

a— α -HNIW, b— β -HNIW, c— γ -HNIW, d— ε -HNIW

表1 HNIW 在 FIR 区的特征吸收峰

Table 1 Characteristic absorption peak of

HNIW in FIR				cm^{-1}
α	β	γ	ε	
152.21	164.5	154.01	135.20	
244.17	235.4	169.31	156.12	
276.03	284.3	230.35	169.13	
321.65	323.8	265.44	219.91	
405.03	365.5	283.25	250.65	
446.32	397.0	323.40	312.50	
472.49	436.0	344.14	346.46	
514.67	511.7	386.17	375.85	
563.38	560.9	406.64	409.05	
589.70	583.0	446.75	446.05	
		471.41	464.93	
		476.12	525.29	
		512.93	567.06	
		559.22	589.97	
		576.15		
		590.15		

3.2 HNIW 的激光拉曼光谱

拉曼光谱和红外光谱同是研究分子振动的谱,它们是互相联系和互相补充的。因此将二者结合起来,能得到有关分子结构更全面的信息。

HNIW 四种晶型物的 LR 光谱见图 2。其主要特征峰见表 2。

在 HNIW 的 LR 光谱中,C—H 的吸收峰为一组三重峰,但在四种晶型中其相对强度不一样,这可用以区别 HNIW 的晶型。

HNIW 的 LR 光谱中,1 700 ~ 1 500 cm^{-1} 内 NO_2 的反对称伸缩振动强度明显低于其红外吸收,而 1 350 ~ 1 250 cm^{-1} 内 NO_2 的对称伸缩振动仍维持较大的强度,这与拉曼光谱吸收特性是一致的。

LR 光谱中另外两个重要的谱峰出现在 830 cm^{-1} 和 300 cm^{-1} 附近。在 830 cm^{-1} 附近的峰较为简单,为一单峰或双峰。可能源于 NO_2 的弯曲振动和骨架的对称振动等。在 300 cm^{-1} 附近的峰,可能源于晶格的振动,笼状骨架的振动或 NO_2 的扭曲振动。

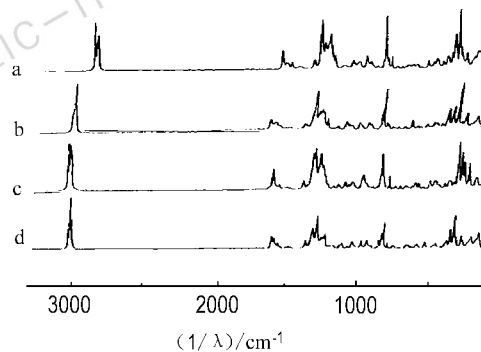


图2 HNIW 的 LR 图谱

Fig.2 LR spectrum of HNIW

a— α -HNIW, b— β -HNIW, c— γ -HNIW, d— ε -HNIW

表2 HNIW 的 LR 光谱主要特征峰

Table 2 Characteristic absorption peak of

HNIW in LR				cm^{-1}
α	β	γ	ε	
225.98	140.53	116.29	138.85	
280.42	159.16	182.57	158.86	
309.81	222.22	232.33	193.61	
335.63	252.23	267.57	165.79	
362.63	282.28	284.99	317.84	
373.76	319.49	307.34	344.31	
394.62	355.50	316.85	369.70	
445.40	455.16	366.14	526.94	
470.53	621.22	375.09	820.11	
514.78	802.16	470.58	832.71	
594.07	831.48	477.86	855.22	
620.51	930.94	511.13	939.43	
636.54	1092.30	794.70	983.32	
666.44	1228.72	845.64	1050.38	
748.94	1263.50	857.11	1248.39	
792.97	1276.17	978.53	1261.75	
839.71	1294.51	1237.65	1275.92	
986.23	1326.80	1254.28	1308.87	
1092.51	1590.81	1272.84	1335.02	
1264.33	1629.38	1309.85	1382.17	
1299.77	3033.63	1323.70	1606.58	
1330.93	3042.59	1597.55	1624.03	
1626.02	3052.53	3040.77	3017.55	
1915.38		3047.51	3030.01	
3032.69		3058.22	3045.60	
3051.96				

(下转 152 页)

Synthesis of 1,3-diazido-2-nitryloxypropane

GUO Shao-jun, SU Tian-duo, FENG Li-min, WANG Xing-yi, ZHANG Li-jie, ZHANG Chuan

(Xi'an Modern Chemistry Research Institute, Xi'an 710065, China)

Abstract: 1,3-diazido-2-nitryloxypropane (DANG), also known as azido-substituted nitroglycerin (NG), was synthesized using 1,3-dichloro-2-propanol as starting material *via* azidation and nitration. The structures of both DANG and its intermediate 1,3-diazido-2-propanol (DAHP) were identified by IR, ¹HNMR and elemental analysis. HPLC results show that the purity is 98.0% for DAHP and 96.0% for DANG respectively. In addition, some important properties of DANG, including solidification point, thermal stability, friction sensitivity, and impact sensitivity were all determined, and it has been proved that DANG remains liquid state at -15 °C.

Key words: organic chemistry; azido-substituted; nitroglycerin; 1,3-diazido-2-nitryloxypropane (DANG)

(上接 145 页)

本文所得的 β -HNIW 的 LR 光谱, 与文献 [4] 报道基本一致。

参考文献:

[1] Simpson K L, Urtiew P A, Ornellas D L, et al. CL-20 performance exceeds that of HMX and its sensitivity is moderate [J]. Prop. Expos. Pyrotech., 1997, 22: 249 - 255.

[2] Wardle B R, Hinshaw C J, Braithwaite P, et al. Synthesis of the caged nitramine HNIW (CL-20) [A]. In

Proceedings of the 27th ICT conference on propellants, explosives and pyrotechnics. Karlsruhe, 1996, C27 - 1 - C27 - 11.

[3] 贾会平. 六硝基六氮杂异戊兹烷的合成与表征 [D]. 北京: 北京理工大学, 1997.

[4] MeNesby K L, Wolfe J E, Morris J B, et al. Fourier Transform Raman spectroscopy of some energetic materials and propellant formulations [J]. J. Raman Spectroscopy, 1994, 25: 75 - 87.

The FIR and LR Spectra of Four Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane

WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, LIU Jin-quan, Lü Lian-ying, HAN Wei-rong

(Beijing Institute of Technology, Beijing 100081, China)

Abstract: This paper presents the far infrared (FIR) and Laser Raman (LR) spectra of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) existing at ambient conditions. The characteristics of the spectra are analyzed and compared. The information given is believed to be very useful to the qualitative identification, the quantitative determination, and the crystal form control for HNIW in production.

Key words: analytic chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); polymorph; far infrared (FIR); laser Raman (LR)