第 13 卷　第 6 期
2005 年 12 月

含　能　材　料
ENERGETIC MATERIALS

Vol. 13, No. 6
December, 2005

文章编号:1006-9941(2005)06-0365-03

TADBIW 制备 HNIW 中晶型转变过程的研究

刘进全, 孟　征, 欧育湘, 王艳飞

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)是制备六硝基六氮杂伍兹烷(HNIW)生产成本最低的硝解基质。本实验研究了由 TADBIW 制备 HNIW 时,HNIW 晶型转变过程:硝解生成的是 α-HNIW,后者在高温硝解系统中逐渐转变为 γ-HNIW,完成这种转变在 70 ~ 75 ℃需 3 h,但晶体诱导体的加入能够加速这种转变。

关键词: 有机化学; 六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW); 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW); 晶型

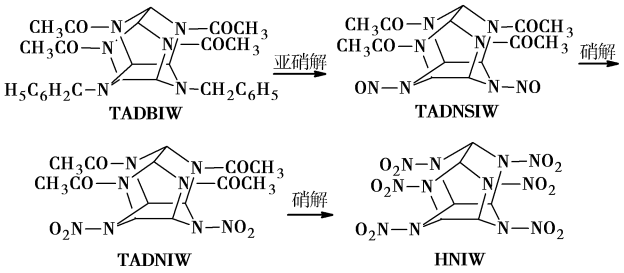
中图分类号: TJ55; O622.6　　**文献标识码:** A

1　引　言

六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW)自 1987 年问世以来,一直是含能材料领域研究的热点。文献[1,2]介绍了由四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)合成 HNIW; 文献[3 ~ 5]报道了由四乙酰基二乙基六氮杂异伍兹烷(TADEIW)合成 HNIW; 六乙酰基六氮杂异伍兹烷(HAIW)合成 HNIW 的方法见诸于 1997 ~ 2000 年的文献[1,3,4,6 ~ 8]; 四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)合成 HNIW 的方法也在文献[7 ~ 9]中做了介绍;另外,四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)也是人们重点研究的硝解基质之一[4,10 ~ 13],法国早以它为硝解基质实现了 HNIW 小规模工业生产(年产 1000 kg)。TADBIW 可由六苄基六氮杂异伍兹烷(HBIW)经 Pd 催化剂用量低的一次氢解得到,而其余四种硝解基质则需由 TADBIW 再经 Pd 催化剂用量高的二次氢解才能得到,这使由苄胺与乙二醛合成 HNIW 的步骤由四步减少为三步。

TADBIW 制备 HNIW 的"一锅法"工艺包括亚硝解和硝解两个过程。亚硝解系将 TADBIW 中六元环上的两个苄基通过亚硝解脱除,得到四乙酰基二亚硝基六氮杂异伍兹烷(TADNSIW),硝解则是由 TADNSIW 硝解为 HNIW(中间经过四乙酰基二硝基六氮杂异伍兹烷(TADNIW)),反应过程如下。

作者经过几年的探索,采用自行研究的三元复合亚硝解试剂及硝解试剂,通过"一锅法"由 TADBIW 制备 HNIW,即在同一反应器中,先进行亚硝解,随后再



加入硝解剂,继续进行硝解,亚硝解-硝解工艺十分简单。本文报道了由 TADBIW 制备 HNIW 过程中晶型转变研究的最新结果。

2　实　验

2.1　HNIW 合成及分析

2.1.1　TADBIW 的制备

参照文献[14]的方法制备 TADBIW,产品 m. p. 327 ~ 330 ℃,得率 85% 。

2.1.2　HNIW 的制备

方法 1: 冰浴中配制三元亚硝解试剂,再将该试剂活化,然后在低于 5 ℃下将 TADBIW 分批缓慢地加入到亚硝解体系中,于 10 ℃下保温一定时间以进行亚硝解脱苄反应,待脱苄反应完成后,于低温下向亚硝解体系中加入二元复合硝解剂,开始程序升温,升温至 55 ℃反应一段时间后,出现沉淀,继续升温至 70 ~ 75 ℃再保温。在保温时间分别为 0.5,1.0,1.5,2.0,2.5,3.0 h时取样,冷却,过滤,水洗,真空干燥后得 HNIW。

方法 2: 在升温至 55 ℃时加入适量 γ-HNIW 晶种,其余操作同方法 1。

3　结果与讨论

为讨论和比较,在图 1 中分别列出了 α-HNIW 及 γ-HNIW 的 FTIR 图谱的指纹识别区。

收稿日期: 2005-06-02; **修回日期:** 2005-07-08

基金项目: 总装预研基金资助(12060451867)

作者简介: 刘进全(1977 -),男,讲师,博士,主要从事高能量密度化合物的合成、工艺与应用研究。e-mail: ljqbit@bit.edu.cn

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

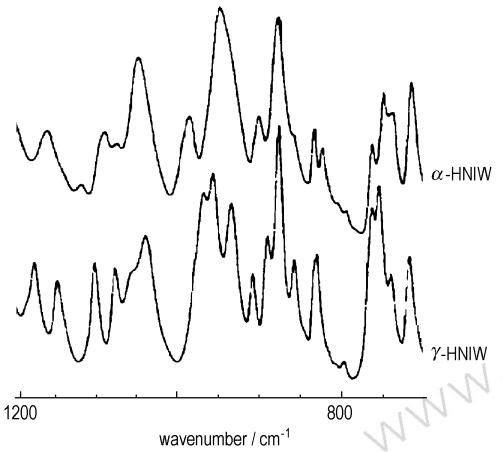


图 1 α-HNIW 及 γ-HNIW 的 FTIR 图谱的指纹识别区

Fig. 1 Fingerprint region of FTIR spectra of α-HNIW and γ-HNIW

以方法 1 和方法 2 合成 HNIW 的过程中，于 70 ~ 75 ℃保温的不同时间段（0.5，1.0，1.5，2.0，2.5，3.0 h）取样，将所取样品降温，过滤，洗涤至中性，真空干燥后做 FTIR 分析结果见图 2 和图 3（其中 A 不加入晶种；B 加入晶种）。

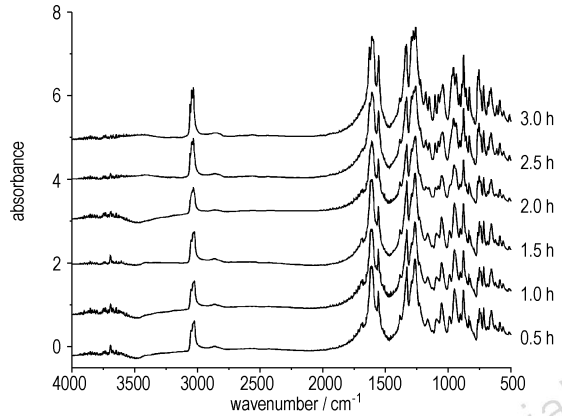


图 2 分时取样试样的 FTIR 图（4000 ~ 500 cm^{-1}，A）

Fig. 2 FTIR spectra of the specimen sampling in different periods

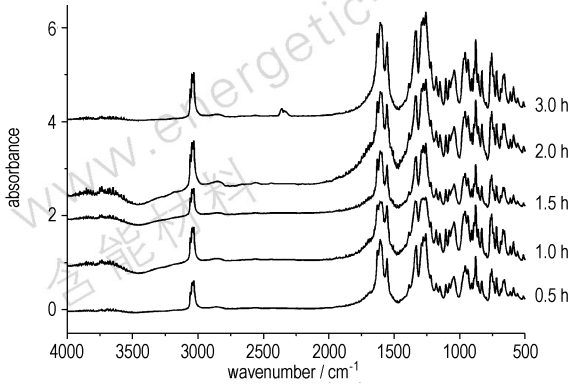


图 3 分时取样试样的 FTIR 图（4000 ~ 500 cm^{-1}，B）

Fig. 3 FTIR spectra of the specimen sampling in different periods

从图 2 可以看出随硝解保温时间的延长，所取试样的 FTIR 图不同。0.5 h 时的试样在 1200 ~ 800 cm^{-1} 的吸收区域内有一个单峰和形状相似的三组双峰，这构成了 α-HNIW 的特征吸收。随保温时间的延长，1200 cm^{-1} 处的吸收单峰逐渐转变为四个单峰，且 1600，1300，970 cm^{-1} 的吸收单峰也逐渐转变为多重吸收峰，最终在保温时间达到 3.0 h 时，试样的 FTIR 图显示为 γ-HNIW 的特征吸收。而在图 3 中，各个分时取出试样的 FTIR 图一致，均显现为 γ-HNIW 的特征吸收，在 1200 ~ 1050 cm^{-1} 处有四个吸收单峰，且 1100 ~ 880 cm^{-1} 吸收区域内的三组强吸收峰的强度依次增强。

α-HNIW 和 γ-HNIW 的分子构相相同，是晶格堆积的不同造成了二者在晶型上的差别。α 型和 γ 型 HNIW 在 FTIR 上的差别在 1200 ~ 700 cm^{-1} 吸收区域内十分明显，将上述各个试样的 FTIR 图（1200 ~ 700 cm^{-1}）绘于图 4 和图 5。

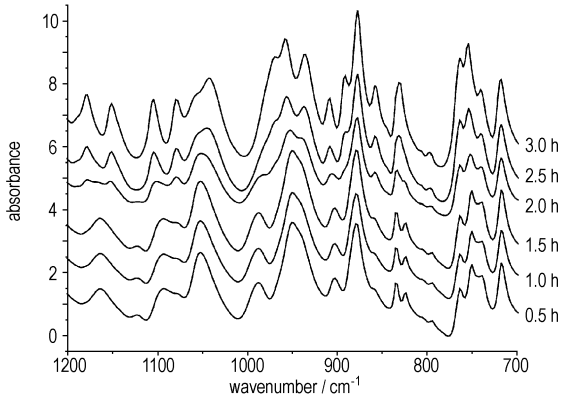


图 4 分时取样试样的 FTIR 图（1200 ~ 700 cm^{-1}，A）

Fig. 4 FTIR spectra of the specimen sampling in different periods

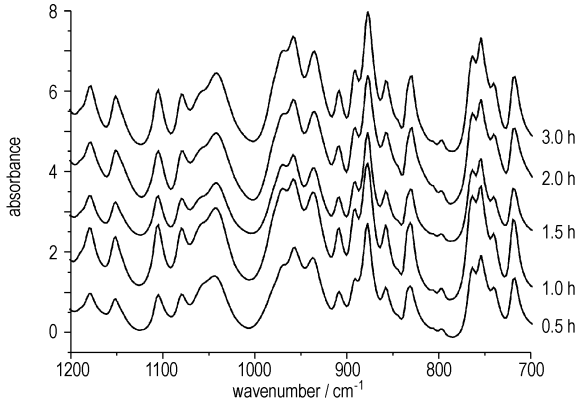


图 5 分时取样试样的 FTIR 图（1200 ~ 700 cm^{-1}，B）

Fig. 5 FTIR spectra of the specimen sampling in different periods

从图 4 中可以看出，随硝解保温时间的延长，α-HNIW 向 γ-HNIW 的转变过程，1200 ~ 1050 cm^{-1} 吸收

www.energetic-materials.org.cn 含能材料

区域内的四个吸收单峰逐渐形成，1040，940，880 cm^{-1} 处的 α 型的三组形状相似的吸收峰逐渐转变为 γ 型的三种特征吸收峰，且吸收强度依次增强。而图 5 中的各个试样则几乎没有变化，均表现为 γ-HNIW 的特征吸收峰，在 1200 ~ 1050 cm^{-1} 处有四个吸收单峰，且 1100 ~ 880 cm^{-1} 吸收区域内的三组强吸收峰的强度依次增强。

从上述分析中可以看出，由 TADBIW 制备 HNIW 中，在硝解保温时间开始时，体系中的 HNIW 为 α 型，随着保温时间的延长，晶型逐渐变化为 γ 型，如在硝解保温开始前在体系中加入 γ-HNIW 的晶体诱导体则可加速这种晶型的转变过程，可以在保温开始 0.5 h 后就可得到 γ-HNIW，而不加入晶体诱导体则需要 3.0 h 才能完成这种转变。

4　结　论

（1）采用自行研制的三元复合亚硝解试剂和硝解试剂，可由 TADBIW 成功地制备 γ-HNIW，操作方便，原料价廉易得。

（2）在硝解体系中最初生成的 HNIW 为 α 型，硝解后保温会促使 HNIW 的晶型由 α 型向 γ 型转变。

（3）在硝解保温前加入 γ 型晶体诱导体，则会加速 HNIW 由 α 型向 γ 型转变的进程，即晶体诱导体将有助于晶型的转变。

参考文献：

[1] Wardle R B, Edwards W W. Improved hydrogenolysis of 2,4,6,8,10,12-hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo[5.5.0.05,9.03,11]dodecane[P]. WO 97/20785,1997.

[2] Robert B W, Jerald C H. Polycyclic polyamides as precursors for energetic polycyclic polynitramine oxidizers[P]. UK GB 2 333 292,1999, 31p(Eng).

[3] 贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及表征[D]. 北京：北京理工大学，1997.

[4] 潘则林. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成及性能研究[D]. 北京：北京理工大学，1998.

[5] 刘利华. 高能六氮杂异伍兹烷衍生物的合成与表征[D]. 北京：北京理工大学，2000.

[6] 王才，欧育湘，陈博仁. 六乙酰基六氮杂异伍兹烷的合成与晶体结构[J/OL]. 化学通报(网络版)，2000，13：00017.
WANG Cai, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. The synthesis and crystal structure of hexaacetylhexaazaisowurtzitane [J/OL]. *Chemistry Online*, 2000, 13: 00017.

[7] Kodama Tamotsu, Minoura Haruyuki, Miyake Nobuhisa, et al. For the preparation of acylated hexaazaisowurtzitanes derivatives for explosive additives[P]. WO 98 16529, 1998, 114p(Japan).

[8] Kawabe Shuji, Miya Hiroshi, Kodama Tamotsu, et al. Process for the preparation of hexanitrohexaazaisowurtzitane [P]. WO 9805666, 1998, 70p(Japan).

[9] Hamilton R S, Sanderson A J, Wardle R B, et al. Studies of the synthesis and crystallization of CL-20[A]. Proceedings of the 31th International Annual Conference of ICT [C], Germany, 2000, 21 - 1 ~ 21 - 8.

[10] Nielsen A T. Caged polynitramine compound[P]. USP 5693794, 1997.

[11] 陈树森，邱文革，于永忠. 六苯甲酰基六氮杂异伍兹烷的硝解[J]. 兵工学报，2000，21(2)：116 - 118.
CHEN Shu-sen, QIU Wen-ge, YU Yong-zhong. Nitrolysis of hexabenzoylhexaazaisowurzitane[J]. *Acta Armamentarii*, 2000, 21(2): 116 - 118.

[12] 王才，欧育湘，陈博仁. 六硝基六氮杂异伍兹烷的一锅合成[J]. 北京理工大学学报，2000，20(4)：521 - 523.
WANG Cai, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren. One-pot synthesis of hexanitrohexaazaisowurtzitane[J]. *Journal of Beijing Institute of Technology*, 2000, 20(4): 521 - 523

[13] Nikolaj V L, Wellar U, Patrick G, et al. Synthesis and scale-up of HNIW from 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane[J]. *Org Proc Res & Develop*, 2000, 4(3): 156 - 158.

[14] 陈江涛. 六苄基六氮杂异伍兹烷的氢解脱苄反应研究[D]. 北京：北京理工大学，2001.

Crystal Transformation Process of HNIW Prepared from TADBIW

LIU Jin-quan, MENG Zheng, OU Yu-xiang, WANG Yan-fei

(*College of Materials Science and Engineering*, *Beijing Institute of Technology*, *Beijing* 100081, *China*)

Abstract: Tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW) is the cheapest nitrolysis substrate for synthesizing hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW). The process of crystal transformation of HNIW during nitrolysis is studied. Results show that α-HNIW is obtained from nitrolysis at high temperature, and it can be transformed into γ-HNIW gradually, the crystal transformation can be completed within 3 h at 70 - 75 ℃ and speeded up by the additon of γ-HNIW crystal seeds in the nitrolysis system.

Key words: organic chemistry; hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW); tetraacetyldibenzylhexaazaisowurtzitane (TADBIW); polymorphs

www.energetic-materials.org.cn 含能材料