

文章编号: 1006-9941(2006)05-0391-03

转晶对降低六硝基六氮杂异伍兹烷中主要杂质 五硝基一乙酰基六氮杂异伍兹烷含量的研究

刘进全, 欧育湘, 赵毅, 孟征

(北京理工大学材料科学与工程学院, 北京 100081)

摘要: 制备了六硝基六氮杂异伍兹烷(HNIW), 对其主要杂质五硝基一乙酰基六氮杂异伍兹烷(PNMAIW)进行了分离鉴定。以乙酸乙酯/氯仿溶剂体系对所得 HNIW 进行了转晶。结果表明, 转晶操作可降低 HNIW 中 PNMAIW 的含量, 但降幅不大于 1%, 且转晶完成时间受 PNMAIW 含量的影响。

关键词: 有机化学; PNMAIW; HNIW; 转晶

中图分类号: TJ55; O62

文献标识码: A

1 引言

HNIW 在常温常压下存在四种晶型, 而通常硝解制得的是 α -HNIW 或 γ -HNIW 或二者的混合物, 目前国内的硝解工艺一般得到的是 γ -HNIW, 但实用的是 ε -HNIW, 所以 HNIW 的制备还包括一个转晶过程^[1-5]。HNIW 的转晶过程一般是采用溶剂重结晶工艺来实现, 常用的良溶剂为乙酸乙酯, 非溶剂为氯仿。目前被世界各国广泛采用的工业化合成路线有三种: (1) 四乙酰基二苄基六氮杂异伍兹烷(TADBIW)经亚硝解/硝解一锅法合成 HNIW, 法国用此工艺已达年产 1000 kg^[6]; (2) 四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)经硝硫混酸硝化合成 HNIW, 2001 年聚硫橡胶公司采用先进的模型控制系统对 TAIW 进行了 70L 反应釜硝解放大试验, 优化了工艺条件^[7]; (3) 四乙酰基二甲酰基六氮杂异伍兹烷(TADFIW)经硝硫混酸硝解合成 HNIW, 聚硫橡胶公司已成功地进行了工业化规模的生产, 每批量达百公斤^[8]。(1)、(2)两条工艺路线所合成的 HNIW 中含有的主要杂质为 PNMAIW, 含量约 2%~3%, 工艺路线(3)所合成的 HNIW 中含有的主要杂质为五硝基一乙酰基六氮杂异伍兹烷(PNMFIW), 含量约 5%~6%。

文献[9]根据 HNIW 及其所含杂质与硅胶的吸附能力不同, 去除了 TADFIW 制备 HNIW 中所含的杂质, 但该操作比较繁琐, 如果能通过转晶操作提高

HNIW 的纯度, 将有现实意义, 本文报道了关于转晶操作对降低 HNIW 主要杂质 PNMAIW 含量的研究结果。

2 实验部分

2.1 药品和仪器

HNIW 合成前体系按文献[10]制备, 其余药品均为市售分析纯试剂; Shimadzu IR-408 型红外光谱仪(KBr 压片), ARX400 型核磁共振仪, Finnigan MAT-TSQ 450 质谱仪, Carlo Erba 1102 型元素分析仪, 依利特 P230 高效色谱仪。

2.2 实验

2.2.1 HNIW 的制备

按文献[10]所提供方法, 通过控制硝解剂用量制备 HNIW 样品 I~III, FTIR 分析见图 1。经 FTIR 分析表明, 三个样品均为 γ -HNIW。

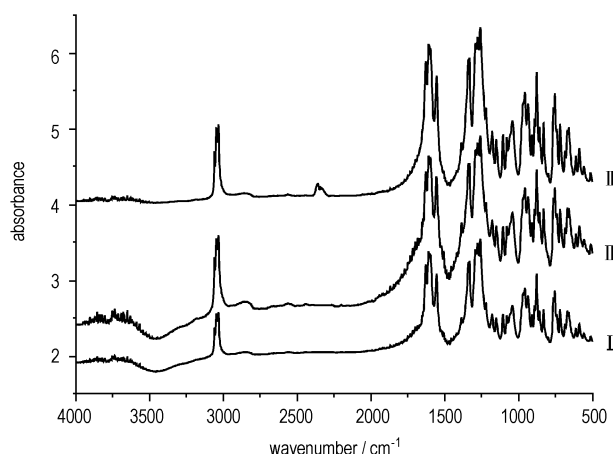


图 1 不同 HNIW 样品的 FTIR

Fig. 1 FTIR spectra of different HNIW samples

收稿日期: 2006-05-24; 修回日期: 2006-08-28

基金项目: 火炸药青年基金资助(40406020102-2)

作者简介: 刘进全(1977-), 男, 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: lj@bit.edu.cn

2.2.2 主要杂质的分离及结构鉴定

分别取 HNIW 样品各 5 g, 用丙酮溶解后, 通过柱色谱分离得到主要杂质, 选用硅胶作为吸附剂, 乙酸乙酯: 石油醚 (1: 4, 体积比) 作为洗脱剂。经 FTIR、 $^1\text{H NMR}$ 、MS 及元素分析, FTIR (KBr, ν , cm^{-1}): 3040 (C—H), 1700 (C=O), 1590 (NO_2)。 $^1\text{H NMR}$ ($(\text{CD}_3)_2\text{SO}$, δ , ppm): 7.96 ~ 7.86 (m, 4H), 7.60 (m, 1H), 7.47 (s, 1H), 2.14 (s, 3H)。MS (CI, CH_4): m/z 436 ($\text{M} + 1$)⁺。元素分析 PNMAIW ($\text{C}_8\text{H}_9\text{N}_{11}\text{O}_{11}$) 计算值 (%) C 22.07, H 2.07, N 35.40; 实测值 (%) C 22.13 ~ 22.09, H 2.12 ~ 2.10, N 34.45 ~ 34.41。

2.2.3 HNIW 的转晶及高效液相色谱 (HPLC) 分析

将不同纯度的 HNIW 用乙酸乙酯溶解后, 加入相应量的氯仿, 使 HNIW 重新结晶析出, 进行转晶, 通过 FTIR 测定转晶后 HNIW 的晶型, HPLC 测定转晶前后 HNIW 中 PNMAIW 的含量, 色谱条件见文献 [11]。

3 结果与讨论

按文献 [10] 方法制备三个 γ -HNIW 样品, 并进行 HPLC 分析。分析表明, 三个 HNIW 样品中均存在一个主要杂质峰和 HNIW 主峰。三个 HNIW 样品的主要杂质峰和 HNIW 主峰的保留时间见表 1。

表 1 三个 HNIW 样品的主要杂质峰和 HNIW 主峰的保留时间
Table 1 The retention time for main impurity peak and HNIW peak of the three samples

sample	the retention time of main impurity/min	the retention time of HNIW/min
I	7.52	11.02
II	7.18	10.58
III	7.21	10.63

由表 1 可知, 三个 HNIW 样品中 HNIW 主峰保留时间较接近, 样品 I 与样品 II 相差 0.44 min, 样品 II 与样品 III 相差 0.05 min; 同时各样品主要杂质的保留时间也较接近, 样品 I 与样品 II 相差 0.34 min, 样品 II 与样品 III 相差 0.03 min; 因此可初步确定三个 HNIW 样品中的所含的主要杂质一样。

分别对三个 HNIW 样品进行柱色谱分离, 经过元素分析、FTIR、 $^1\text{HNMR}$ 、MS 等分析可确定三个 HNIW 样品中所含的主要杂质均为 PNMAIW。

采用乙酸乙酯/氯仿体系对三个 HNIW 样品进行转晶操作, 通过 FTIR 表征转晶结果, HPLC 分析 HNIW 中所含的 PNMAIW 在转晶前后的变化情况。实验结果见图 2、表 2。

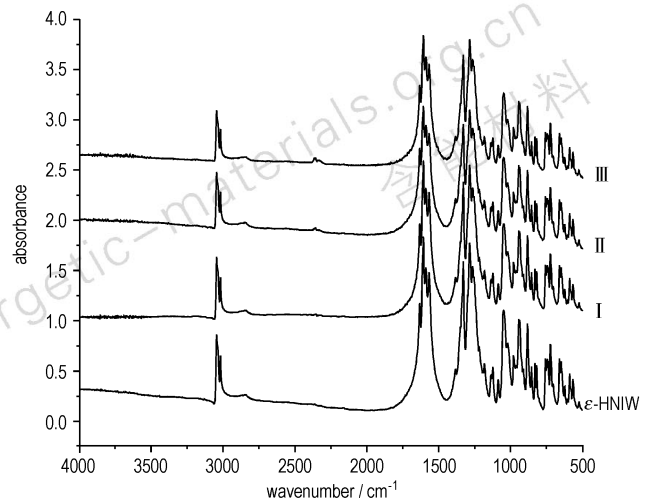


图 2 转晶后 HNIW 样品的 FTIR 图
Fig. 2 FTIR spectra of crystallized HNIW

表 2 PNMAIW 在粗 HNIW 与转晶后 HNIW 中的含量
Table 2 Contents of PNMAIW in raw HNIW and crystallized HNIW

sample	PNMAIW in raw HNIW / %	PNMAIW in crystallized HNIW / %
I	3.41	2.72
II	2.61	2.29
III	2.10	1.99

由图 2 可知, 三个样品的 FTIR 与 ε -HNIW 标样的 FTIR 一致, 在 4000 ~ 500 cm^{-1} 处的吸收峰一致, 3100 ~ 3000 cm^{-1} 的吸收区域内为一组双峰, 中高波数的稍强; 1200 ~ 1050 cm^{-1} 的吸收区域内有两个单峰和一组双峰构成的 ε -HNIW 特征吸收; 在 740 cm^{-1} 附近还有一组明显的中等强度的四重峰, 也可做为判断样品为 ε -HNIW 的特征吸收。因此, 在乙酸乙酯/氯仿体系中三个 HNIW 样品均可由 γ -HNIW 转变为 ε -HNIW。

由表 2 可知, 对于样品 I, PNMAIW 含量转晶前后降低了 0.69%; 样品 II 的 PNMAIW 含量降低了 0.32%; 样品 III 降低幅度最小仅为 0.11%。这表明, 转晶操作可降低 HNIW 中 PNMAIW 的含量, 但降低的幅度不大, 一般不会超过 1%, 与一般用于提纯产品的重结晶操作有所不同。同时还可以看出, 随着 PNMAIW 含量的降低, 转晶操作对降低 PNMAIW 含量的作用减弱, 即 PNMAIW 含量降低的幅度变小, 由 0.69% 下降至 0.11%, 这可能是因为随着 HNIW 纯度的提高, PNMAIW 在转晶体系中的溶解度减小。因此需通过多次转晶操作才能得到高纯度的 ε -HNIW。

需要指出的是, 在对 HNIW 样品进行转晶时,

HNIW 样品中 PNMAIW 含量对转晶完成时间有影响, 当 PNMAIW 含量在 2% 左右时, 转晶完成时间一般为数小时, 若 PNMAIW 含量过高, 则转晶完成时间要延长至几天甚至不能完成。因此要得到高纯度的具有应用价值的 ϵ -HNIW, 提高硝解产品 α -HNIW 或 γ -HNIW 或二者的混合物的纯度才是最为可行的方式, 同时也可以缩短 HNIW 的转晶时间。

4 结 论

(1) 转晶操作可适当降低 HNIW 中主要杂质 PNMAIW 的含量, 但降低幅度有限, 一般不超过 1% ;

(2) 随着 PNMAIW 含量的降低, 转晶操作使 PNMAIW 含量降低的幅度变小;

(3) PNMAIW 含量将影响转晶时间, 当 PNMAIW 含量在 2% 左右时, 转晶完成时间一般为数小时, 若含量过高将使转晶完成时间延长甚至无法完成;

(4) 提高 ϵ -HNIW 的纯度最可行的方法为提高硝解产品 α -HNIW 或 γ -HNIW 或二者的混合物的纯度。

参考文献:

- [1] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷的研究进展(3)——六硝基六氮杂异伍兹烷晶型研究[J]. 含能材料, 1999, 7(2): 49-52.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Research progress of hexanitrohexaazaisowurtzitane (3)—studies on polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 1999, 7(2): 49-52.
- [2] 欧育湘, 贾会平, 陈博仁, 等. 六硝基六氮杂异伍兹烷四种晶型的晶体结构[J]. 火炸药学报, 1998, 4: 41-43.
OU Yu-xiang, JIA Hui-ping, CHEN Bo-ren, et al. Crystal structure of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Explosives & Propellants*, 1998, 4: 41-43.
- [3] 王建龙, 欧育湘, 陈博仁, 等. 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[J]. 含能材料, 2003, 11(3): 144-147.
WANG Jian-long, OU Yu-xiang, CHEN Bo-ren, et al. The FIR and LR spectra of four polymorphs of hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Chinese Journal of Energetic Materials (Hanneng Cailiao)*, 2003, 11(3): 144-147.
- [4] 贾会平. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成与表征[D]. 北京: 北京理工大学, 1997.
JIA Hui-ping. Synthesis and characterization of hexanitrohexaazaisowurtzitane [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 1997.
- [5] 徐永江. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成、转晶及性能研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2000.
XU Yong-jiang. Studies on the synthesis, crystal transition and characteristics of hexanitrohexaazaisowurtzitane [D]. Beijing: Beijing Institute of Technology, 2000.
- [6] V L Nikolaj, W Ulf, G Patrick. 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.
- [7] Cannizzo L, Hamilton S, Sanderson A. Development of an alternate process for the synthesis of HNIW [C]. In: Proc of 32nd International Annual Conference of ICT. 2001, 108-1 ~ 108-9.
- [8] Wardle R B, Hinshaw J C, Braithwaite P B. Synthesis of caged nitramine HNIW (CL-20) [C]. In: Proc of 27th International Annual Conference of ICT. 1996, 27-1 ~ 27-10.
- [9] Bellamy A. J. A Simple Method for the Purification of Crude Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW or CL-20). *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28(3): 145-152.
- [10] 刘江强. 六硝基六氮杂异伍兹烷的合成和工艺研究[D]. 北京: 北京理工大学, 2003.
LIU Jiang-qiang. Studies on the synthesis and methodology of hexanitrohexaazaisowurtzitane [D]. Beijing: Beijing institute of technology, 2003.
- [11] 徐永江, 欧育湘. 反相高效液相色谱法测定 ϵ -六硝基六氮杂异伍兹烷纯度[J]. 分析化学, 1997, 27(7): 864.
XU Yong-jiang, OU Yu-xiang. Determination of purity of HNIW by RP-HPLC [J]. *Chinese Journal of Analytical Chemistry*, 1997, 27(7): 864.

Reducing the Content of the Main Impurity PNMAIW in HNIW Through Crystallization

LIU Jin-quan, OU Yu-xiang, ZHAO Yi, MENG zheng

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

Abstract: γ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane (HNIW) with different contents of pentanitromonoacetylhexaazaisowurtzitane (PNMAIW) was prepared, and crystallized to ϵ -HNIW in ethyl acetate/trichloromethane system. Results show that the content of PNMAIW decreases by less than 1% through crystallization, and affects the time of crystallization.

Key words: organic chemistry; PNMAIW; HNIW; crystal transition