

文章编号: 1006-9941(2016)06-0571-05

离子液体中 CL-20 的高收率低污染硝解方法

董波¹, 钱华^{1,2}, 任丽萍³

(1. 南京理工大学化工学院, 江苏 南京 210094; 2. 国家民用爆破器材质量监督检验中心, 江苏 南京 210094; 3. 中国兵器标准化研究所, 北京 100089)

摘要: 针对工业混酸法制备六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)废酸污染大及 N_2O_5/HNO_3 法收率低的现状, 制备了酸性季铵盐类、己内酰胺类、咪唑类、吡啶类离子液体, 将其用于 N_2O_5/HNO_3 硝解四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)制备 CL-20 的反应中。考察了离子液体种类、酸度、用量及反应时间对 CL-20 收率及纯度的影响。结果表明, 离子液体酸强度与催化性能呈正相关关系, $[Et_3N(CH_2)_4SO_3H][BSO]$ 表现出最佳的催化活性。最佳的反应条件为: 反应温度 $60 \sim 80\text{ }^\circ\text{C}$, 反应时间 7 h, $m([Et_3N(CH_2)_4SO_3H][BSO]) : m(TAIW) : m(N_2O_5) : V(HNO_3) = 0.5\text{ g} : 3\text{ g} : 4\text{ g} : 15\text{ mL}$, CL-20 收率 94.5%, 纯度 98.1%。离子液体重复使用 5 次, 催化性能无明显降低。

关键词: 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20); N_2O_5 ; 四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW); 绿色合成; 离子液体

中图分类号: TJ55; O69

文献标志码: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.010

1 引言

六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)属于笼型多硝胺化合物, 是迄今为止综合性能最好的单质炸药之一^[1]。CL-20 具有高张力的笼形结构, 合成难度高。通常先合成笼形胺, 再将其硝解为相应的硝胺。可用于硝解制备 CL-20 的中间体有近 15 种^[2], 但四乙酰基六氮杂异伍兹烷(TAIW)是最常用的硝解底物^[3-5]。

根据已报道的文献, 针对 TAIW 的硝解共有五类硝解体系。但工业上仍采用硫酸混酸硝解 TAIW 制备 CL-20^[6-8]。该工艺反应时间短, 产品收率及纯度高, 但硫酸用量大, 综合处理成本高。 N_2O_5/HNO_3 是绿色硝化剂, 废酸易处理。电解法制备 N_2O_5 技术的发展^[9-11], 使其竞争力进一步提高。钱华^[12-14]研究了 N_2O_5/HNO_3 硝解 TAIW 制备 CL-20 方法。由于 N_2O_5/HNO_3 硝解能力较弱, CL-20 收率仅 80% 左右; 当以 10% CF_3SO_3H /树脂为催化剂时, 收率提高至 87.4%。但强酸性条件下的负载型催化剂耗用量大,

难以有效回收。

因此, 合成催化性能佳、易回收的催化剂具有现实意义。而酸性离子液体易制备、稳定性高, 便于回收, 且近年来已被引入到 HMX、RDX 等的制备并取得一定成效^[15-18]。为此, 本研究根据文献^[19-23]合成出四类酸性离子液体, 并将其用于 N_2O_5/HNO_3 硝解 TAIW 反应中, 考察了离子液体种类、酸度、用量及反应时间对 CL-20 收率及纯度的影响, 拟探索出一条高收率、低污染制备 CL-20 的新方法。

2 实验部分

2.1 试剂与仪器

N_2O_5 、纯 HNO_3 , 实验室自制; TAIW, 工业品, 纯度 >99% (HPLC 测试, 面积归一法), 辽宁庆阳特种化工有限公司提供; 蒸馏水, 自制; 1-甲基咪唑, 1-乙烯基咪唑, 1,3-丙磺酸内酯, 苯磺酸, 均为分析纯, 阿拉丁; 4-硝基苯胺, 己内酰胺, 分析纯, 国药集团; 三乙胺, 三氟乙酸, 均为分析纯, 成都市科龙有限公司。

纯度检测采用 Agilent 1200 系列高效液相色谱仪, 色谱柱 Sepelco LC-18 (C18) 250 mm × 4.6 mm (5 m); 流动相: 甲醇和水 (体积比 50 : 50); 检测波长: 230 nm; 流速: $1\text{ mL} \cdot \text{min}^{-1}$ 。

相对酸强度检测采用 UV-240 紫外-可见分光光度计。

收稿日期: 2015-08-28; 修回日期: 2015-10-27

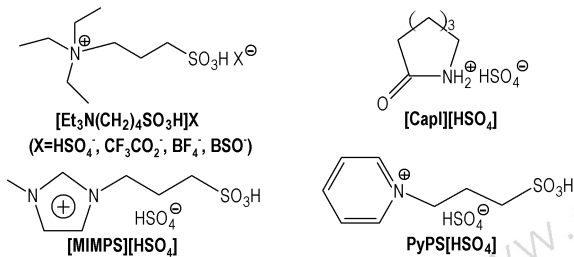
基金项目: 国家自然科学基金 (21406116), “南京理工大学卓越计划‘紫金之星’”及江苏高校优势学科建设工程资助项目

作者简介: 董波 (1989-), 男, 硕士研究生, 主要从事含能材料的合成研究。e-mail: dbzy1989@163.com

通信联系人: 钱华 (1981-), 男, 副研究员, 从事含能材料的合成及应用研究。e-mail: qianhua@njjust.edu.cn

2.2 离子液体的制备

$[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}]^+\text{X}^-$ 、 $[\text{Capl}][\text{HSO}_4^-]$ 、 $[\text{MIMPS}][\text{HSO}_4^-]$ 、 $[\text{PyPS}][\text{HSO}_4^-]$ 四类离子液体, 结构详见 Scheme 1。



Scheme 1 Structures of ionic liquids (ILs)

2.3 离子液体的酸强度测试

离子液体的 Brønsted 酸性可依据文献[24]进行测试。随着离子液体的加入, 碱性指示剂 4-硝基苯胺的紫外吸收峰减小。等量离子液体滴加前后峰面积的比值可衡量其酸强度。Hammett 常数 H_0 按式(1)计算。

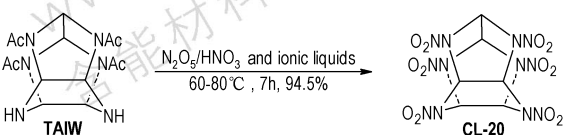
$$H_0 = 0.99 + \log\left(\frac{[I]}{[IH^+]}\right) \quad (1)$$

式中, 0.99 是 4-硝基苯胺的 pK_a , $[I]$ 和 $[IH^+]$ 分别是离子液体加入前后紫外吸收峰的面积

2.4 CL-20 的制备

在 $0 \sim 5^\circ\text{C}$ 下, 将 $\text{N}_2\text{O}_5/\text{HNO}_3$ 溶液置于 100 mL 三口烧瓶中, 加入一定量离子液体, 搅拌, 缓慢加入 TAIW 3 g (9 mmol), 保温 10 min 后继续升温至 40°C , 保温 0.5 h, 逐渐升温至 $60 \sim 80^\circ\text{C}$ 并恒温反应。反应结束后冷却至室温, 向反应液中加入 20 mL 蒸馏水。过滤, 洗涤至中性。产品真空干燥, 称重, 经 FT-IR, MS, NMR 鉴定结构, HPLC 测定纯度。

FT-IR: 3033 (w, C—H), 1608 (ν_s, ν_{as} , N—NO₂), 1331 (s, C—C), 1277, 1257 (ν_s , N—NO₂), 879 (ν_s , C—N), 750, 658 (骨架); ¹H NMR (CD₃COCD₃), δ : 8.20 (s, 2H, CH), 8.35 (s, 4H, CH); MS (ESI), m/z : 500 (M+HNO₃-H), 473 (M+Cl³⁵), 475 (M+Cl³⁷)。



Scheme 2 Nitrolysis of TAIW

3 结果与讨论

3.1 离子液体种类的影响

反应温度 $60 \sim 80^\circ\text{C}$, 时间 4 h, 料比 $m(\text{ILs}) : m(\text{TAIW}) : m(\text{N}_2\text{O}_5) : V(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ g} : 3 \text{ g} : 4 \text{ g} : 15 \text{ mL}$, 考察离子液体种类对 CL-20 收率和纯度的影响, 结果见表 1。

表 1 离子液体种类对 CL-20 收率纯度的影响

Table 1 Effects of different ILs on the yield and purity of CL-20

entry	IL	yield/%	purity/%
1	—	76.5	91.9
2	$[\text{Capl}][\text{HSO}_4^-]$	76.6	91.5
3	$[\text{MIMPS}][\text{HSO}_4^-]$	78.5	94.2
4	$[\text{PyPS}][\text{HSO}_4^-]$	79.0	94.3
5	$[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{HSO}_4^-]$	81.0	95.0
6	$[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{CF}_3\text{CO}_2^-]$	78.1	90.6
7	$[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{BSO}^-]$	85.7	97.1
8	$[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{BF}_4^-]$	80.3	95.2

首先固定阴离子 $[\text{HSO}_4^-]$, 考察不同阳离子配伍下离子液体的催化性能。由表 1 可知, 四种离子液体均具有正催化性能, 其中三乙胺和吡啶离子液体效果较好, 这可能与酸性强弱和空间位阻有关。以催化效果最佳的季铵盐类 $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}]^+$ 为基准, 考察不同阴离子配伍下的催化性能。结果表明, $[\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{BSO}^-]$ 催化效果最好。与同样条件不加催化剂相比, CL-20 产率提高 12.0%, 纯度提高 5.7%。

为了进一步研究离子液体酸强度与催化性能的关联性, 以季铵盐离子液体为例, 测试含不同阴离子的季铵盐离子液体的酸强度, 图 1 为 4-硝基苯胺在不同阴离子季铵盐离子液体中的 350 nm 紫外吸收光谱。

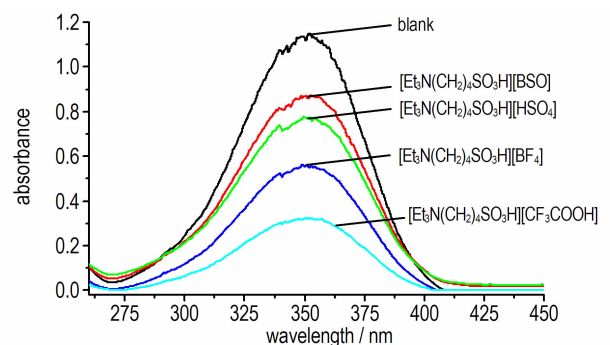


图 1 4-硝基苯胺在不同阴离子季铵盐离子液体下的吸收光谱
Fig. 1 Absorption spectra of 4-nitroaniline in ILs of quaternary ammonium salts with different anions

由图 1 可知,纯 4-硝基苯胺在未被质子化时 350 nm 处的最大吸收峰。根据文献[24]可知,通过测量不同离子液体加入后 $[I]/[IH^+]$ 的比值,可计算出 Hammett 函数值 H_0 (表 2)。

结合表 1 和表 2 可知,离子液体阳离子相同时,阴离子对应的共轭酸酸性越强,催化效果越明显,离子液体酸强度与催化性能呈正相关关系。其中 $[Et_3N(CH_2)_4SO_3H][BSO]$ 由于具有较强的酸强度而表现出最佳的催化效果:CL-20 收率达到 85.7%,纯度 97.1%。

表 2 Hammett 函数值 (H_0)

Table 2 Hammett Function (H_0) Values

IL	H_0
$[Et_3N(CH_2)_4SO_3H][HSO_4]$	0.38
$[Et_3N(CH_2)_4SO_3H][CF_3CO_2]$	1.32
$[Et_3N(CH_2)_4SO_3H][BSO]$	-0.27
$[Et_3N(CH_2)_4SO_3H][BF_4]$	0.43

3.2 离子液体用量的影响

反应温度 60~80 °C,时间 4 h,料比 $m(TAIW) : m(N_2O_5) : V(HNO_3) = 3 g : 4 g : 15 mL$,考察离子液体 $[Et_3N(CH_2)_4SO_3H][BSO]$ 用量对 CL-20 收率和纯度的影响,结果见表 3。

由表 3 可知,随着离子液体用量的增加,CL-20 的收率先增加后减少。当离子液体为 0.5 g 时,CL-20 的收率最高。随着离子液体的加入量进一步增加,体系的粘度增大,传质传热性能降低,导致 CL-20 的收率降低。

表 3 离子液体用量对 CL-20 收率和纯度的影响

Table 3 Effects of amount of ILs on the yield and purity of CL-20

entry	IL/g	yield/%	purity/%
1	-	76.5	91.9
2	0.3	80.5	95.0
3	0.5	85.7	97.1
4	0.7	84.9	97.1
5	1.0	82.5	97.0
6	1.5	79.8	97.2

Note: $m(TAIW) = 3 g$

3.3 反应时间的影响

反应温度 60~80 °C,料比 $m(ILs) : m(TAIW) : m(N_2O_5) : V(HNO_3) = 0.5 g : 3 g : 4 g : 15 mL$,考察反应时间的影响,结果见表 4。

由表 4 可知,随着反应时间延长,CL-20 的收率及纯度逐渐升高。这可能是因为目标产物笼形结构导致硝解条件较苛刻。尤其是当笼形骨架只剩下最后一个取代基时,5 个硝基的吸电子效应和笼形骨架的空间位阻,使反应很难进行完全,需要较长的时间。但超过 7 h 后,随着反应时间的延长,少量产品会在强酸中分解。综合考虑,最佳的反应时间为 7 h,此时收率为 94.5%,纯度为 98.1%。

表 4 反应时间对 CL-20 收率和纯度的影响

Table 4 Effects of reaction time on the yield and purity of CL-20

entry	t/h	yield/%	purity/%
1	3	79.3	91.5
2	4	85.7	97.1
3	5	93.1	96.3
4	7	94.5	98.1
5	10	93.2	98.3

3.4 HNO₃ 和离子液体的循环利用

混酸硝解工艺的最大缺陷是硫酸处理成本高,污染严重。如果新硝解工艺中的催化剂和废酸能重复利用,则可进一步提高该方法的竞争力。因此,反应终止后,过滤得到产品 CL-20;50 °C 下减压(0.07 Mpa)蒸馏母液回收 HNO₃,回收率 80% 以上,通过电位滴定法检验回收的 HNO₃ 质量分数为 98.1%;70 °C 下继续减压除去多余的水分;剩下的即为离子液体,回收率 95%。体系的回收流程图如图 2 所示。

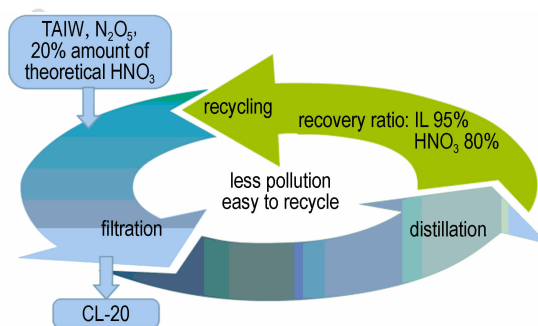


图 2 硝酸和离子液体回收流程图

Fig. 2 Flow chart of nitric acid and ILs recycling

将回收的 HNO₃ 和离子液体直接用于下一轮反应中,考察其重复使用情况。由图 3 可知,回收的硝酸能够用于下一批次反应而不影响 CL-20 的收率和纯度。离子液体重复使用 5 次,CL-20 的收率和纯度没有明

率降低, 显示出较好的催化活性和稳定性。

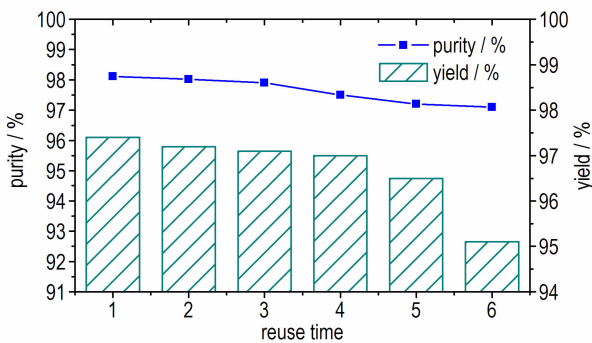


图3 硝酸和离子液体重复利用

Fig.3 Recycling and reuse of nitric acid and ILs

3.5 不同硝解体系的比较

反应温度 60~80 °C, 反应时间 7 h 下, 不同硝解体系对 CL-20 产率的影响见表 5。

由表 5 可知, HNO₃、HNO₃/IL、N₂O₅/HNO₃ 体系组分简单, 但硝解能力弱, 产率低, N₂O₅/HNO₃/CF₃SO₃H 体系中催化剂 CF₃SO₃H 价格高, 毒性大, 不易回收; HNO₃/H₂SO₄ 产率高、纯度好, 但硫酸处理成本高, 污染严重; N₂O₅/HNO₃/IL 体系产率纯度均较好, 离子液体及硝酸易回收, 绿色环保, 具有较强的应用前景, 是较优的硝解体系。

表 5 不同硝解体系对 CL-20 产率的影响

Table 5 Comparison of different nitrolysis systems

entry	nitrolysis system	yield/%	purity/%
1	HNO ₃	71.4	82.1
2	HNO ₃ /IL	77.5	86.0
3	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	92.5	98.5
4	N ₂ O ₅ /HNO ₃	80.0	95.8
5	N ₂ O ₅ /HNO ₃ /CF ₃ SO ₃ H	87.4	98.2
6	N ₂ O ₅ /HNO ₃ /IL	94.5	98.1

4 结论

(1) 将酸性离子液体 [Et₃N(CH₂)₄SO₃H] [BSO] 引入到 N₂O₅/HNO₃ 硝解 TAIW, 得到了较佳 CL-20 制备工艺: N₂O₅/HNO₃/IL 体系, 反应温度 60~80 °C, 反应时间 7 h, 料比 $m([\text{Et}_3\text{N}(\text{CH}_2)_4\text{SO}_3\text{H}][\text{BSO}]) : m(\text{TAIW}) : m(\text{N}_2\text{O}_5) : V(\text{HNO}_3) = 0.5 \text{ g} : 3 \text{ g} : 4 \text{ g} : 15 \text{ mL}$, 此时 CL-20 收率为 94.5%, 纯度为 98.1%;

(2) 通过分步减压蒸馏, 离子液体和未反应的硝酸可以回收。硝酸的回收率为 80%, 离子液体的回收

率为 95%。

(3) N₂O₅/HNO₃/IL 体系反应温和, 无硫酸污染, 具有较好的应用前景。

参考文献:

- [1] Nielsen A T. Caged polynitamine compound: US, 5693794 [P], 1997-12-02.
- [2] 公绪宾, 孙成辉, 庞思平, 等. 异伍兹烷衍生物的研究进展[J]. 有机化学, 2012, 32(3): 486-496.
GONG Xu-bin, SUN Cheng-hui, PANG Si-ping, et al. Research progress in study of isowurtzitane derivatives[J]. *Chinese Journal of Organic Chemistry*, 2012, 32(3): 486-496.
- [3] 赵信岐, 方涛, 孙成辉. 六硝基六氮杂异伍兹烷制备工艺开发新进展[J]. 兵工学报, 2004, 25(3): 354-358.
ZHAO Xin-qi, FANG Tao, SUN Cheng-hui. Research and development of HNIW synthesis[J]. *Acta Armamentarii*, 2004, 25(3): 354-358.
- [4] 王晰, 彭翠枝. 国外六硝基六氮杂异伍兹烷的发展现状[J]. 火炸药学报, 2007, 30(5): 42-44.
WANG Xi, PENG Cui-zhi. Development of hexanitrohexaazaisowurtzitane at abroad [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2007, 30(5): 42-44.
- [5] 王振宇. 国外高能量密度化合物研究新进展[J]. 飞航导弹, 2003(2): 34-37.
WANG Zhen-yu. New development of high energy density compound at abroad [J]. *Winged Missiles Journal*, 2003(2): 34-37.
- [6] 赵信岐, 倪承志. 六硝基六氮杂异伍兹烷的晶型结构[J]. 科学通报, 1995, 40(23): 2158-2160.
ZHAO Xin-qi, NI Cheng-zhi. Crystal structure of γ -hexanitrohexaazaisowurtzitane [J]. *Science Bulletin*, 1995, 40(23): 2158-2160.
- [7] Jai P A. Some high energy materials and their formulations for specialized applications [J]. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2005, 30(5): 316-328.
- [8] Mandal A K, Pant C S, Kasar S M, et al. Process optimization for synthesis of CL-20 [J]. *Journal of Energetic Materials*, 2009, 27(4): 231-246.
- [9] 张香文, 王庆法, 王范, 等. 电化学制备五氧化二氮装置及方法: CN, 1746335A [P], 2006-03-15.
ZHANG Xiang-wen, WANG Qing-fa, WANG Fan, et al. Electrochemical device and method of preparation of N₂O₅: CN, 1746335A [P], 2006-03-15.
- [10] Wang Q F, Su M, Zhang X W, et al. Electrochemical synthesis of N₂O₅ by oxidation of N₂O₄ in nitric acid with PTFE membrane [J]. *Electrochimica Acta*, 2007, 52(11): 3667-3672.
- [11] 苏敏. 新型绿色硝化剂 N₂O₅ 的电化学合成 [D]. 天津: 天津大学, 2006.
SU Min. Electrochemical synthesis of new green nitrating agent N₂O₅ [D]. Tianjing: Tianjin University, 2006.
- [12] 钱华, 吕春绪, 叶志文. 绿色硝解合成六硝基六氮杂异伍兹烷 [J]. 火炸药学报, 2006, 29(3): 52-53.
QIAN Hua, Lü Chun-xu, YE Zhi-wen. Synthesis of CL-20 by clean nitration [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2006, 29(3): 52-53.
- [13] 钱华, 叶志文, 吕春绪. N₂O₅/HNO₃ 硝化硝解 TAIW 制备 CL-20 [J]. 应用化学, 2008, 25(3): 378-380.

- QIAN Hua, YE Zhi-wen, Lü Chun-xu. Nitration and nitrolysis of TAIW with N_2O_5/HNO_3 to synthesize CL-20[J]. *Chinese Journal of Applied Chemistry*, 2008, 25(3): 378–380.
- [14] 胡小玲, 吴秋洁, 钱华. N_2O_5/HNO_3 硝化硝解 TAIW 制备 CL-20[J]. *火炸药学报*, 2015, 38(2): 35–38.
- HU Xiao-ling, WU Qiu-jie, QIAN Hua. Synthesis of CL-20 by nitrolysis of TAIW with N_2O_5/HNO_3 [J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2015, 38(2): 35–38.
- [15] Zhi H Z, Luo J, Feng G A, et al. An efficient method to synthesize HMX by nitrolysis of DPT with N_2O_5 and a novel ionic liquid[J]. *Chinese Chemical Letters*, 2009, 20(4): 379–382.
- [16] 何志勇. 离子液体催化 N_2O_5 硝解反应制备 HMX 及硝解机理研究[D]. 南京: 南京理工大学, 2012.
- HE Zhi-yong. Synthesis of HMX by nitrolysis with dinitrogen pentoxide catalyzed by acidic ionic liquid and study on the nitrolysis mechanism[D]. Nanjing: Nanjing university of science and Technology, 2012.
- [17] 吕春绪. 绿色硝化研究进展[J]. *火炸药学报*, 2011, 34(1): 1–7.
- Lü Chun-xu. Study progress on green nitration[J]. *Chinese Journal of Explosives and Propellants*, 2011, 34(1): 1–7.
- [18] CHENG Guang-bin, LI Xia, QI Xiu-fang, et al. Synthesis of RDX by nitrolysis of hexamethylenetetramine in the presence of bronsted acidic ionic liquids[M]. VIII. Beijing: Science Press, 2009: 48–51.
- [19] Chum H L, Koch V R, Miller L L, et al. Electrochemical scrutiny of organometallic iron complexes and hexamethylbenzene in a room temperature molten salt[J]. *J Am Chem Soc*, 1975, 97(11): 3264–3265.
- [20] Fang D, Luo J, Zhou X L, et al. Mannich reaction in water using acidic ionic liquid as recoverable and reusable catalyst[J]. *Catalysis Letters*, 2007, 116(2): 76–80.
- [21] Fang D, Luo J, Zhou X L, et al. One pot green procedure for biginelli reaction catalyzed by novel task specific room temperature ionic liquids[J]. *Journal of Molecular Catalysis A: Chemical*, 2007, 274: 208–211.
- [22] Mark T S, Paul C T, Jean P M, et al. Kinetic inhibitor of hydrate crystallization[J]. *J Am Chem Soc*, 2004, 126: 1569–1576.
- [23] Hua Qian, Ya Wang, Dabin Liu. Ultrasound accelerated Synthesis of Substituted 2'-hydroxychalcones by reusable ionic liquids[J]. *Industrial Engineering Chemistry Reserach*, 2013, 52: 13272–13275.
- [24] Thomazeau C, Bourbigou H, Luts S, Gillber B. Determination of an acidic scale in room temperature ionic liquids[J]. *J Am Chem Soc*, 2003, 125: 5264–5265.

A Nitrolysis Method to Synthesize CL-20 with High Yield and Low Pollution

DONG Bo¹, QIAN Hua^{1,2}, REN Li-ping³

(1. School of Chemical Engineering, Nanjing University of Science and Technology, Nanjing 210094, China; 2. National Supervision and Inspection Center for Industrial Explosive Materials, Nanjing 210094, China; 3. China Ordnance Industrial Standardization Research Institute, Beijing 100089, China)

Abstract: New nitrification systems of N_2O_5/HNO_3 /ionic liquids(ILs, quaternary ammonium salts, caprolactams, imidazoles, pyridines) were used to nitrify tetraacetyl hexaazaisowurtzitane(TAIW) to prepare hexanitro-hexaazaisowurtzitane(CL-20), instead of the commonly used concentrated nitric and sulfuric acid in industrial scale, which was seriously harmful to the environment. The effects of the type, dosage and acidity of ILs and reaction time on yield and purity of CL-20 were investigated. Results show that acidity of ILs is positively correlated with catalytic performance and the $[Et_3N(CH_2)_4SO_3H][BSO]$ shows the best catalytic activity. The optimum conditions are as follows: reaction temperature 60–80 °C, reaction time 7 h, $m([Et_3N(CH_2)_4SO_3H][BSO]) : m(TAIW) : m(N_2O_5) : V(HNO_3) = 0.5 g : 3 g : 4 g : 15 mL$, with the yield and purity of 94.5% and 98.1%, respectively. ILs can be reused five times and barely with significant loss of catalytic activity.

Key words: hexanitro-hexaazaisowurtzitane(CL-20); N_2O_5 ; tetraacetylhexaazaisowurtzitane(TAIW); green synthesis; ionic liquids(ILs)

CLC number: TJ55; O69

Document code: A

DOI: 10.11943/j.issn.1006-9941.2016.06.010