

六硝基六氮杂异伍兹烷的结构鉴定

欧育湘 陈博仁 贾会平 潘则林 徐永江

(北京理工大学化工与材料学院, 北京 100081)

摘要 用 FTIR、 ^1H NMR、 ^{13}C NMR、MS(CI)、UV 及元素分析方法鉴定了作者所合成的六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20)的结构,并以 FTIR 区分了所制得的 CL-20 的四种晶型(α 、 β 、 γ 及 ϵ)。分析结果证明作者合成的试样的结构与文献报道的 CL-20 的结构式完全相符。

关键词 高能量密度材料 六硝基六氮杂异伍兹烷(CL-20) 结构分析

1 引言

高能量密度材料(HEDM)是当代含能材料领域的研究热点,已被美国国防部列为1991年二十一项关键技术之一^[1],同时也受到其他很多国家的高度重视,而各类高能量密度化合物(HEDC)的合成则是发展 HEDM 的基础。近年来,大量含能化合物的结构研究为 HEDC 的合成提供了很多基本数据和有价值的信息,使人们有可能设计出具有符合性能要求的 HEDC 的分子结构,其中有些可望成功地被合成。就高能量密度炸药(HEDE)而言,多氮杂多环笼形硝胺是目前最受人们青睐的目标物之一,其中令人特别瞩目的有六硝基六氮杂异伍兹烷(HNHAIW,即 CL-20)、六硝基六氮杂金刚烷(HNHAA)及六硝基六氮杂伍兹烷(HNHAW),它们的结构式见图1,其密度、爆速及爆压(计算值)示于表1^[2]。

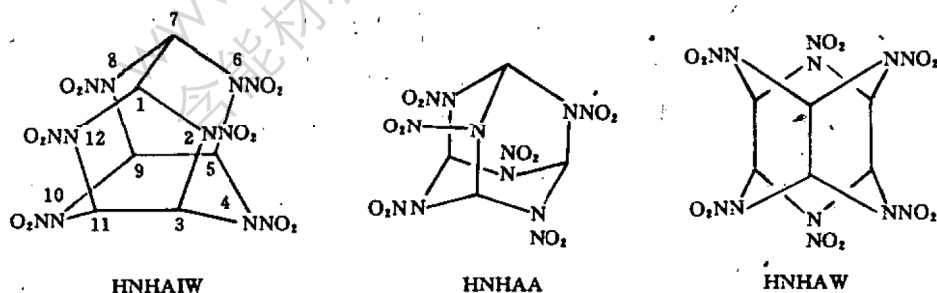


图1 三种多环笼形硝胺的结构式

Fig.1 Structures of HNHAIW, HNHA and HNHAW

表1 HNHAIW、HNHAA、HNHAW 和 HMX 主要性能比较¹⁾Table 1 Main properties of HNHAIW, HNHAA, HNHAW and HMX¹⁾

化合物	HNHAIW	HNHAA	HNHAW	HMX
密度/(g·cm ⁻³)	2.1	2.1	2.1	1.90
爆速/(m·s ⁻¹)	9400	9500	9400	9110
爆压/(GPa)	42.0	43.4	42.0	39.5

注: 1) HMX 性能为实测值, 其理论密度为 1.905g/cm³, 其他均为计算值。

1987 年, 美国 Nielsen 合成出了 CL-20 (表 1 的其他两种笼形硝胺的合成正在研究)^[3], 这至今仍然被认为是自合成 HMX 以来, 在炸药合成史上的新突破。CL-20 的结构式于 1989 年在美国由 DARPA 主办的一次会议中被披露^[4], 随后, 美国又发表了几篇有关 CL-20 性能的论文^[5~9], 但对其合成方法则严格保密。我们课题组从 1990 年开始, 一直在研究 CL-20 的合成, 并已取得成功, 现着重介绍作者所得 CL-20 的结构鉴定结果, 有关它的综合性能今后将陆续报道。

2 实验样品及分析仪器

所鉴定的 CL-20 样品系由作者合成, 除用于测定 FTIR 的试样外, 用于测定其他图谱及元素分析的试样皆为 α -CL-20。根据 HPLC 分析 (Varian Sy500, 其中色谱柱 Micropak CN-10, $\varnothing 4 \times 300$; 流动相 THF/正乙烷 60/40 (V/V), 流速 1 ml/min; 紫外检测器 UV-100, $\lambda = 240\text{nm}$), 以归一化法测得试样纯度在 98.5% 左右。 α -CL-20 在 100℃ 及 1.33kPa 下干燥至恒量。从试样的 ¹HNMR 和 DSC 图谱及元素分析结果推知, 用于结构鉴定的 α -CL-20 含水甚微。

鉴定结构所用仪器为: PE FTIR 1600 型红外光谱仪, ARX 400 核磁共振仪, Finnigan MAT TSQ-45B 色谱/质谱/质谱联用仪, Shimadzu UV-240 紫外/可见分光光度计, Carlo Erba 1102 元素分析仪。

3 实验结果及讨论

合成的四种晶型的 CL-20 皆为均匀细粒状的白色结晶, 熔化前分解, 以 DSC 法测得的最大分解放热峰温度为 244~253℃。易溶于丙酮、乙酸乙酯、苯乙酮等, 略溶于乙醇、甲醇、二缩三乙二醇二硝酸酯 (TEGDN)、三羟甲基乙烷三硝酸酯 (TMETN)、硝基增塑剂、双(2-氟-2,2-二硝基乙基)缩甲醛 (FEFO) 等, 极难溶或不溶于二氯甲烷、二甲苯、石油醚、水等^[8]。

3.1 红外光谱

CL-20 系一多氮多环笼形硝胺, 其基本结构为一笼形的刚性异伍兹烷, 六个硝基分别连接于六个桥氮原子上。由于硝基相对于五元环及六元环可有不同的空间定向, 且晶格排列方式及晶胞内分子数也可不同, 所以 CL-20 存在多种晶型。仅根据六个硝基在笼形分子上的空间排列 (定向对称性), CL-20 就有 24 种可能的晶型, 但如果考虑到空间障碍, 排除一些实际上不大可能存在的晶型, CL-20 仍然有 13 种晶型, 目前在常温常压下已制得 α (含水及不含水)、 β 、 γ 及 ϵ 四种晶型, 在高压下制得了 ζ (Zeta) 晶型。在常温常压下制得

的 CL-20 的四种晶型中, ϵ 型的分子对称性最高, 在热力学上最稳定^[6], 而且 ϵ 型的密度也最大, 所以最有希望付诸实用。

作者已制得了 α 、 β 、 γ 及 ϵ 四种晶型的 CL-20, 并以 FTIR (KBr 压片) 鉴定了四者的结构。四者均有极明显的 N—NO₂ 非对称伸缩振动及对称伸缩振动峰, 其波数与氮杂环硝胺 RDX 及 HMX 的相应振动近似, 但随晶型不同而有所变化。图 2 是 α -CL-20 的红外谱图。但用以区分四者的是指纹区 (1200~700cm⁻¹) 内的特征峰 (见图 3 及表 2), 它们可清楚地显示四者的差别。

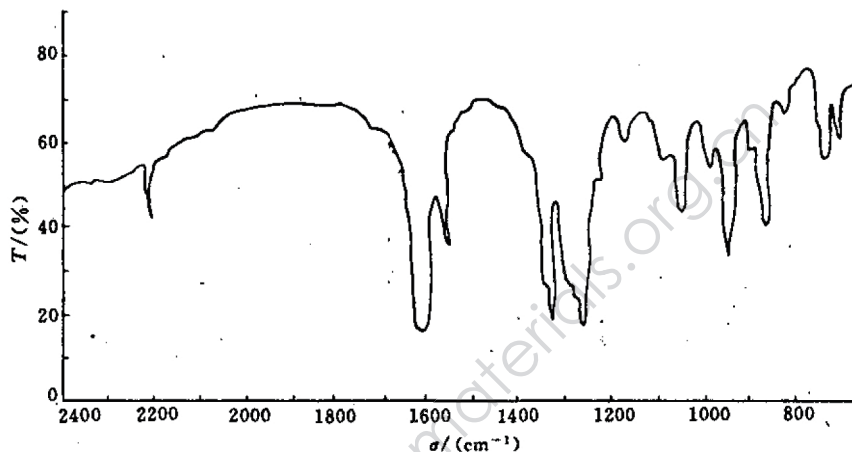


图 2 α -CL-20 的红外光谱

Fig. 2 IR spectrum of α -CL-20

表 2 四种晶形 CL-20 的特征峰¹⁾

Table 2 Characteristic IR peaks for four polymorphs of CL-20¹⁾

晶型	α	β	γ	ϵ
特征峰	1168(1168.1)	1178(1178.6)	1179(1180.4)	1182(1182.5)
波数/(cm ⁻¹)	1094(1094.9)	1171(1171.8)	1151(1153.0)	1138(1139.2)
	1052(1052.4)	1153(1154.4)	1105(1106.1)	1125(1125.1)
	989 (989.2)	1094(1094.7)	1079(1080.4)	1086(1087.2)
	951 (951.7)	1052(1052.3)	1042(1043.8)	1050(1051.6)
	904 (904.3)	992 (991.8)	957 (958.8)	1022(1022.1)
	880 (881.7)	944 (944.9)	909 (909.4)	980 (980.9)
	834 (835.4)	908 (907.7)	877 (879.2)	944 (944.4)
	824 (825.3)	882 (882.9)	857 (858.3)	883 (883.8)
	764 (764.9)	835 (835.4)	830 (831.7)	855 (855.4)
	750 (751.1)	766 (766.8)	755 (755.8)	831 (831.6)
	717 (718.0)	746 (746.4)	718 (719.5)	820 (820.2)
		718 (718.9)		758 (758.2)
				750 (751.4)
				744 (744.5)
				738 (738.2)
				724 (723.9)
				704 (705.1)

注: 1) 括号外数值为作者测定, 括号内数值为文献值^[7,8], 两者完全一致。

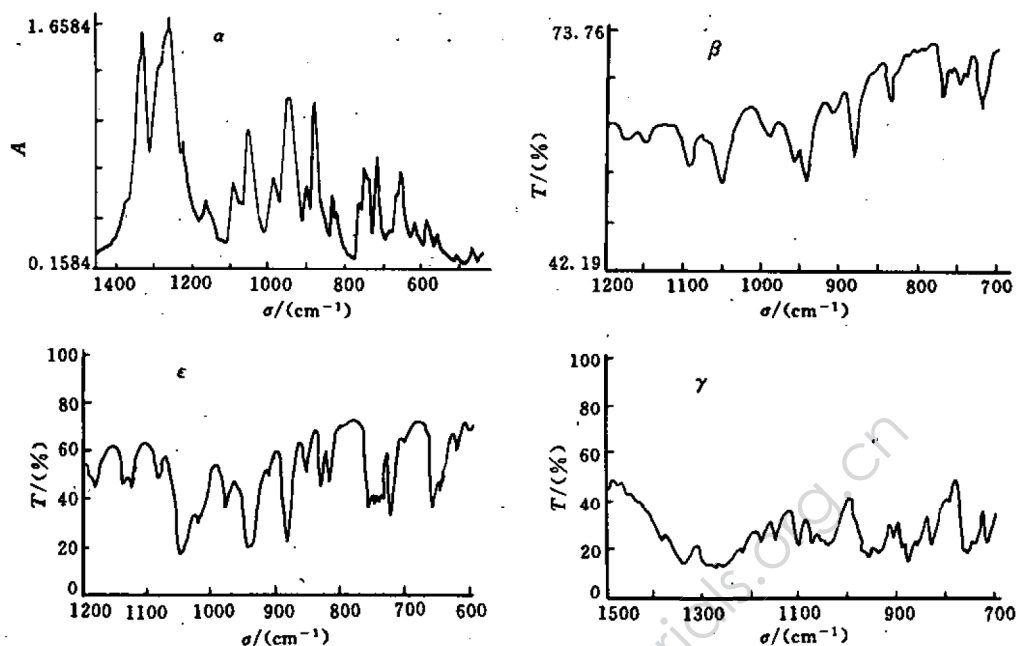


图3 四种晶型CL-20的FTIR谱图(指纹区)

Fig. 3 "Fingerprint" region FTIR spectra of four polymorphs of CL-20

3.2 核磁共振谱

图4是CL-20的 ^1H NMR谱图,所用溶剂为氘代丙酮,内标为四甲基硅烷(TMS)。图谱上显示二组单峰,二者的化学位移(δ)分别为8.22及8.35,峰面积比为1:2,前者归属于 C_1 及 C_7 上的两个H,后者归属于 C_3 、 C_5 、 C_9 及 C_{11} 上的四个H。

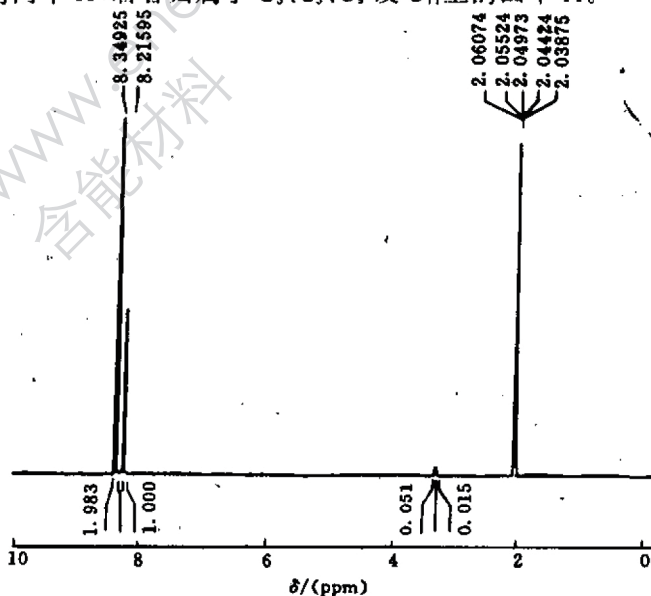


图4 CL-20的 ^1H NMR谱图

Fig. 4 ^1H NMR spectrum of CL-20

图5是CL-20的 ^{13}C NMR谱图,两个峰的 δ 分别为72.15及75.12,它们是分别由异伍兹烷笼形结构上二组核磁环境不同的C产生的。

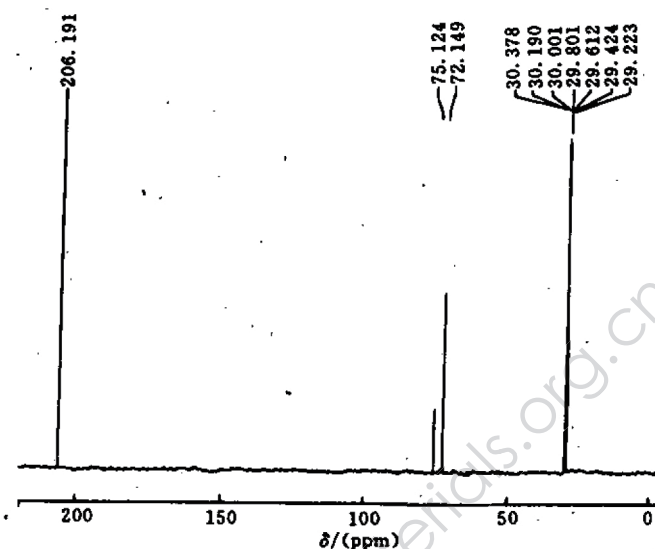


图5 CL-20的 ^{13}C NMR谱图

Fig. 5 ^{13}C NMR spectrum of CL-20

3.3 化学电离质谱(CIMS)

图6是CL-20的CIMS图,所用反应气为 CH_4 ,反应气压力为32Pa,离子源温度为120 $^{\circ}\text{C}$,灯丝电流0.29mA,电子能量70eV,进样温度35~350 $^{\circ}\text{C}$ 。

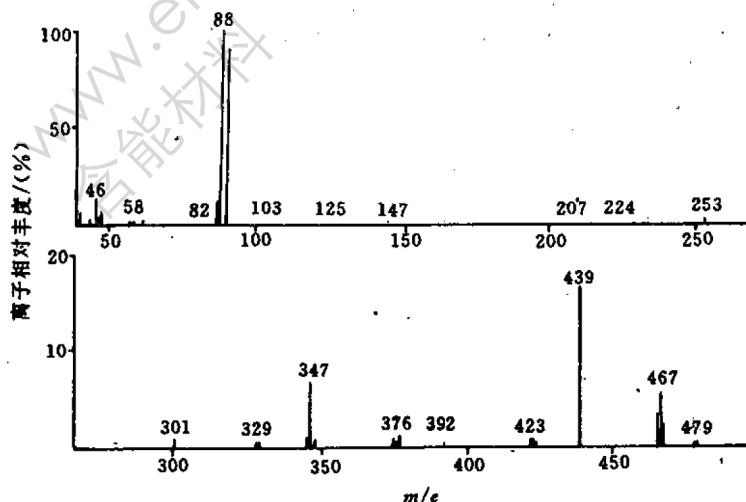


图6 CL-20的CIMS谱图

Fig. 6 CIMS spectrum of CL-20

氮硝胺(如 RDX 及 HMX)的 CIMS 图与反应气类型、离子源温度及压力有关,在不同情况下所得各离子峰的相对丰度亦有差异,基峰亦不相同。例如,有人测得的 RDX 的 CIMS-CH₄ 图的基峰是 m/e 为 149 的 $[2(\text{CH}_2\text{NNO}_2)+\text{H}]^+$ 离子峰,若将反应气改为异丁烷时, m/e 为 131 的 $[\text{CH}_2\text{NNO}_2+\text{C}_4\text{H}_9]^+$ 离子峰则成为基峰。此外,在各种不同反应气的 RDX 及 HMX 的 CIMS 图中, m/e 分别为 223 及 297 的 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 离子峰的相对丰度均不大,且在 HMX 的 CIMS-NH₃ 及 CIMS-C₄H₁₀ 图中,有时未发现 $[\text{M}+\text{H}]^+$ 的离子峰^[11]。作者所得的 CL-20 的 CIMS-CH₄ 图中的主要离子峰见表 3。

表 3 CL-20 的 CIMS-CH₄ 图中的主要离子峰

Table 3 Main ion peaks in CIMS-CH₄ spectrum of CL-20

m/e	离子	分子式	相对丰度/(%)
46	$[\text{NO}_2]^+$	NO_2	43
88	/	/	100
301	$[\text{M}+\text{H}-3\text{NO}_2]^+$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_5\text{O}_6$	1
347	$[\text{M}+\text{H}-2\text{NO}_2]^+$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_{10}\text{O}_8$	7
392	$[\text{M}-\text{NO}_2]^+$	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{11}\text{O}_{10}$	1
439	$[\text{M}+\text{H}]^+$	$\text{C}_6\text{H}_7\text{N}_{12}\text{O}_{11}$	17
467	$[\text{M}+\text{C}_2\text{H}_5]^+$	$\text{C}_8\text{H}_{11}\text{N}_{12}\text{O}_{11}$	7

3.4 紫外光谱

硝胺在紫外区具有典型的吸收谱带, RDX、HMX、乙二硝胺、特屈儿及 NQ 的乙醇溶液的最大吸收波长(λ_{max})分别为 213, 228~229, 232, 225 及 265nm^[12]。作者测得的 CL-20 的乙腈溶液的 λ_{max} 为 226nm, 文献值为 225nm^[13]。RDX 及 HMX 乙腈溶液的 λ_{max} 分别为 234 及 227nm^[13]。图 7 是 CL-20 的紫外吸收光谱(乙腈溶液)。

3.5 元素分析

作者所得 CL-20 试样元素组成的实测值为 C 16.34%, H 1.42%, N 38.38%; 按 $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ 的计算值为 C 16.44%, H 1.38%, N 38.36%。

此外,作者测定了 ϵ -CL-20 的 X 射线衍射图谱,计算得其密度为 2.04g/cm³。

4 结 论

根据 FTIR、¹HNMR、¹³CNMR、CIMS、UV 等方法及元素分析结果,可以肯定作者所合成的化合物文献报道的 CL-20 的结构式完全相符,且纯度很高。所制得的 CL-20 的 α 、 β 、 γ 及 ϵ 四种晶型的 FTIR 图谱在指纹区(1200~700cm⁻¹)的特征峰也与文献报道^[7,8]

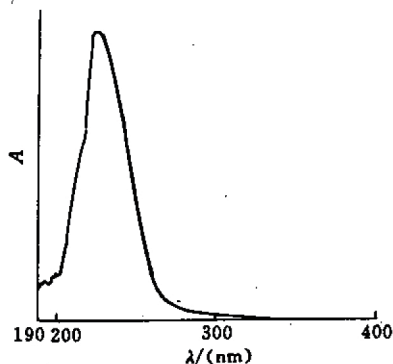


图 7 CL-20 的紫外吸收图谱

Fig. 7 UV spectrum of CL-20

的同类数据完全一致,这证明所合成的 CL-20 的四种晶型的结构与文献报道的一致。

此项目为兵器工业总公司火炸药局资助,谨致谢忱!

参 考 文 献

- 1 AD-A 234900, 1991.
- 2 Olah G A, Squire D R. Chemistry of Energetic Materials. San Diego: Academic Press, Inc., 1991. 99
- 3 Nielsen A T, et al. NWC-TP-8020, 1989.
- 4 AD-A 217380, 1989.
- 5 Doyle R J Jr. The Gas-phase Dissociation of a New Polyazapolycyclic Nitramine: Hexanitrohexaazaisowurtzitane. Organic Mass Spectrometry, 1991, 26: 723~726
- 6 Foltz M F, Coon C L, Carcia F, et al. The Thermal Stability of the Polymorphs of Hexanitrohexaazaisowurtzitane Part I and Part II. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19: 19~25, 133~144
- 7 Foltz M F. Thermal Stability of ϵ -Hexanitrohexaazaisowurtzitane in an Estane Formulation. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19: 63~69
- 8 Holtz E V, Ornellas D, Foltz M F, et al. The Solubility of ϵ -CL-20 in Selected Materials. Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 1994, 19: 206~212
- 9 Oehrle S A. Analysis of CL-20 and TNAZ in the Presence of Other Nitroaromatic and Nitramine Explosives Using HPLC with Photodiode Array (PDA) Detection. J. of Energetic Materials, 1994, 12: 211~222
- 10 Yinon J, Zitrin S. The Analysis of Explosives. New York: Pergamon Press, 1981: 157~158
- 11 欧育湘. 炸药分析. 北京: 兵器工业出版社, 1994. 74~75
- 12 欧育湘. 炸药分析. 北京: 兵器工业出版社, 1994. 72
- 13 Pacl M D. J. Physical Chemistry, 1991, 95: 5858~5864

STRUCTURAL IDENTIFICATION OF HEXANITROHEXAAZAISOWURTZITANE

Ou Yuxiang Chen Boren Jia Huiping Pan Zelin Xu Yongjiang

(College of Chemical Engineering and Material Sciences,

Beijing Institute of Technology, Beijing 100081)

ABSTRACT The molecular structure of CL-20 synthesized by authors has been identified by FTIR, ^1H NMR, ^{13}C NMR, CIMS, UV and elemental analysis. The four polymorphs (α , β , γ and ϵ) of CL-20 was prepared, and they were characterized by FTIR. The characteristic peaks of the polymorphs in the "fingerprint" region ($1200\sim 700\text{cm}^{-1}$) are in agreement with those reported in literatures. The results show that the structure of CL-20 and its four polymorphs the authors synthesized are undoubted and in high purity.

KEYWORDS high energy density material, hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20), structural analysis.