

بهینه‌سازی شرایط تهیه ماده منفجره CL-20

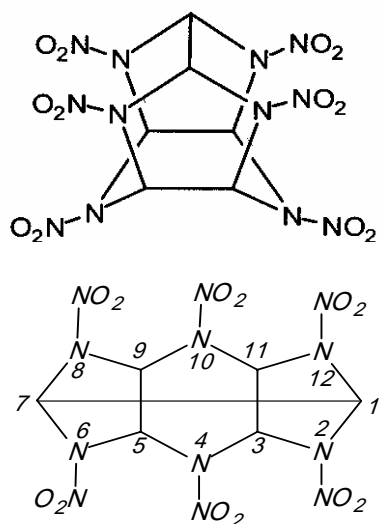
یداله بیات*، فاطمه ابریشمی و حسین دهقانی

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

چکیده

پلی نیتروآمین قفسی CL-20، قوی‌ترین ماده منفجره شناخته شده است که نسبت به مواد منفجره متعارف دانسیته، فشار و سرعت انفجار، گرمای تشکیل، عمق نفوذ و عملکرد بالاتری دارد. روش‌های سنتز مختلفی، بدون ذکر جزئیات، برای آن گزارش شده است که در این مقاله ضمن مرور خواص انفجاری و روش‌های مختلف سنتز CL-20، مناسب‌ترین روش انتخاب، نکات مبهم و جزئیات روش آشکار و بهینه شده است. همچنین ضمن بهینه‌سازی پارامترهای مختلف نظیر حلال مناسب کریستالیزاسیون CL-20 (اتیل استات-هیپتان) و حد واسط‌های آن (برای HBIW حلال اتیل استات)، دمای واکنش (در تبدیل HBIW به TADB دما °C ۳۸-۴۲) و نوع کاتالیزگر (۵ Pd/C درصد مرطوب)، مخلوط نیتراسیون جدیدی (نیتریک اسید-سولفوریک اسید با نسبت ۱:۱) برای رسیدن به بهره مناسب ارائه شده است.

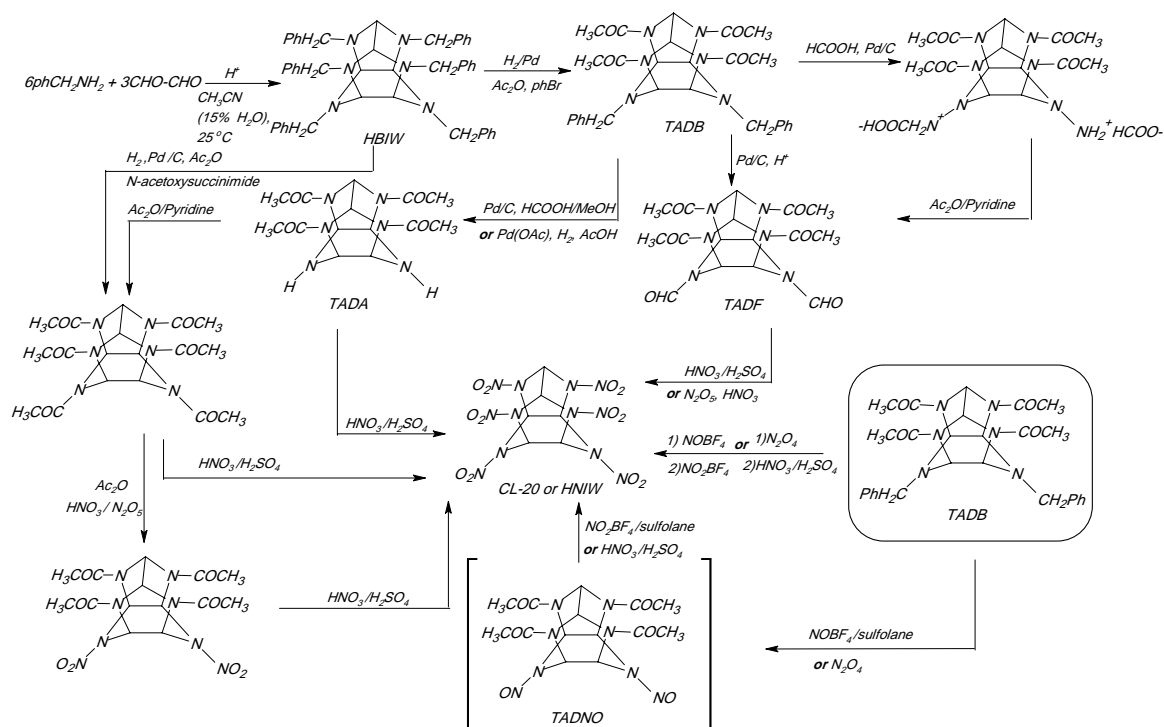
واژه‌های کلیدی: ترکیبات پراثرژی، نیتروآمین‌های حلقوی، هگزانیترو هگزاآزایزورتریتان (CL-20)، نیتراسیون



شکل ۱- ساختار CL-20

۱. مقدمه

ترکیبات قفسی با چندین گروه نیترو دسته جدیدی از ترکیبات پراثرژی را تشکیل می‌دهند که در ده سال گذشته توجه زیادی را به خود جلب نموده‌اند. مشکل عمده در دستیابی به این ترکیبات، پیچیدگی سنتز آنها می‌باشد. ترکیب قفسی CL-20 که با نام‌های ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزانیترو-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزاآزاتتراسیکلو[۵،۵،۰،۰،۰،۰]دودکان، هگزانیترو هگزاآزایزورتریتان (HNIW) و اکتاهیدرو-۱۰،۸،۷،۴،۳-هگزانیترو-۶،۵،۲ (ایمینومتن‌ایمینو)-۱H-ایمیدازو [b-۵،۴] پیرازین نیز خوانده می‌شود، نمونه‌ای از این ترکیبات است که در سالهای اخیر بسیار مورد توجه قرار گرفته است (شکل ۱).



شکل ۲- نمایی از روش‌های سنتز CL-20 [۲-۵]

حساسیت کمتر، برای مصارف نظامی مناسب‌تر است. معمولاً روش‌های تولید این ترکیب شکل بلوری α را تولید می‌کند که باید به شکل ϵ تبدیل گردد. شکل α دارای بلورهایی با حفره خالی در وسط و به شکل ارتورومبیک می‌باشد و درون این حفره‌ها مولکول آب می‌تواند قرار گیرد. این بلورها به‌صورت خشک دانسیته $1/961 \text{ g/cm}^3$ دارند. بلورهای سوزنی شکل β از کریستالیزاسیون در حلال بنزن بدست می‌آیند و دانسیته آنها $1/985 \text{ g/cm}^3$ می‌باشد. با حرارت دادن این شکل میان دو صفحه نازک شیشه‌ای (زیر میکروسکوپ) شکل γ با دانسیته $1/916 \text{ g/cm}^3$ حاصل می‌شود. دمای این تبدیل 185°C می‌باشد. با ادامه دادن حرارت تا بالای دمای مذکور شکل ϵ بدست می‌آید (دمای انتقال 230°C). این شکل بلوری دارای دانسیته $2/044 \text{ g/cm}^3$ است. بنابراین ترتیب دانسیته شکل‌های بلورین مختلف CL-20 به‌صورت $\epsilon < \beta < \alpha < \gamma$ بوده و ترتیب پایداری حرارتی آنها به‌صورت $\beta > \alpha > \gamma > \epsilon$ می‌باشد. شکل‌های بلوری CL-20 با روش‌های اسپکتروسکوپی UV، IR و XRD قابل تشخیص هستند [۶].

سنتز این ترکیب اولین بار توسط نیلسن^۱ در سال ۱۹۹۰ گزارش گردید [۱]. CL-20 قویترین ترکیب انفجاری است که در حال حاضر توسط شرکت آمریکایی تیوکل^۲ و SNPA فرانسه در دو مقیاس درشت (200μ) و ریز (8μ) تولید می‌شود [۲]. بررسی منابع علمی شامل ثبت اختراع‌ها، متون شیمی، استانداردهای نظامی، چکیده‌های شیمی و مقالات نشان می‌دهد که هشت روش بدون ذکر جزئیات برای سنتز CL-20 گزارش شده که در شکل ۲ آمده است [۳-۵]. ساختار قفسی CL-20 موجب ایجاد سه پارامتر مثبت در آن می‌گردد که عبارتند از:

- ۱- دانسیته بالا، بدلیل فشرده بودن ساختار قفسی
 - ۲- گرمای تشکیل بالا، بدلیل چند حلقه‌ای بودن و فشار حلقه
 - ۳- پایداری حرارتی خوب
- CL-20 دارای چهار شکل بلوری (α ، β ، γ و ϵ) است. شکل‌های بلورین حساسیت و دانسیته متفاوتی دارند. شکل ϵ بدلیل داشتن دانسیته بیشتر و

1- Nielsen
2- Thiokol

جدول ۱- مقایسه خواص فیزیکی و انفجاری CL-20 و HMX

HMX	CL-20	
$C_4H_8N_8O_8$	$C_6H_6N_{12}O_{12}$	فرمول مولکولی
۲۹۶/۲	۴۳۸/۲	جرم مولکولی
-۲۱/۶	-۱۱	توازن اکسیژن (%)
۳۷/۸۳	۳۸/۳۶	درصد نیتروژن
۹۱۰۰	۹۳۸۰	سرعت انفجار (m/s)
۳۹۰	۴۲۸	فشار انفجار (kbar)
-۶۰/۵	۲۲۸	گرمای تشکیل (cal/g)
۲۷۵	۲۶۰	نقطه ذوب (°C)
۱/۹۰(β)	۱/۹۸(β) ۲/۰۴۴(ε)	دانسیته (g/cm ³)
۳۰	۱۷-۲۱(ε)	حساسیت به ضربه (H ₅₀ ^۲ kg)

CL-20 با داشتن شش گروه N-NO₂ بیشترین دانسیته را در بین ترکیبات آلی (به استثنای الماس و فولرنها) دارد. فشار و سرعت انفجار بالاتری از HMX داشته و پراثری تر از آن می‌باشد. در حلالهای پروتیک مانند آب پایدار بوده و در محلول نیتریک اسید قابل نوبلور کردن است.

این ترکیب بدلیل پراثری بودن، هنگام سوختن و تجزیه شدن انرژی زیادی آزاد می‌کند و کاندیدای مناسبی برای افزایش بهره عملکرد موشکها، راکتها و مواد منفجره می‌باشد. استفاده از آن در سوختها و مواد منفجره ترکیبی (نظیر PBXها) موجب افزایش ضربه ویژه، سرعت سوختن و خواص انفجاری و بالستیکی خواهد شد [۷].

۱-۱- مقایسه خواص فیزیکی و انفجاری CL-20 و HMX

از آنجایی که HMX در صنایع مختلف نظامی کاربرد بسیاری دارد، جایگزینی آن با CL-20 که حدود ۱۴-۱۷ درصد انرژی بالاتری از آن دارد می‌تواند در افزایش عملکرد موشکها، راکتها و مواد منفجره نقش بسزایی داشته باشد. مقایسه خواص فیزیکی و انفجاری CL-20 و HMX در جدول ۱ آمده است [۸].

۲-۱- کریستالیزاسیون و دانه‌بندی CL-20

هدف از مرحله کریستالیزاسیون خالص‌سازی، تنظیم دانه‌بندی و بدست آوردن شکل بلوری ε می‌باشد. چون این شکل بالاترین دانسیته و کمترین حساسیت را دارد. از بین روش‌های مختلف روشی که بیشترین ناخالصی اسیدی را از بلورها بزدايد، همچنین موجب کاهش نقص بلور شده و مانع تشکیل بلورهای لبه تیز گردد، مناسب‌تر است.

حلالیت CL-20 در حلال‌های کربونیل‌دار نظیر کتون‌ها، استرها و آمیدها خوب، در الکل‌ها، اترها و نیتروآلکان‌ها کم و در هیدروکربن‌ها، هیدروکربن‌های هالوژن‌دار و آب ناچیز (نامحلول) می‌باشد.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که حلالیت CL-20-ε در استون و اتیل‌استات به دما بستگی ندارد. بنابراین کریستالیزاسیون سرمایشی CL-20 در این دو حلال انجام نمی‌شود. با توجه به حلالیت زیاد آن کریستالیزاسیون به روش حلال-ضدحلال [۹ و ۱۰] و کریستالیزاسیون حلال-ضدحلال تبخیری [۱۱] برای این ترکیب مناسب می‌باشد. روش اول نسبت به روش دوم ترجیح داده می‌شود چون در دمای کمتری انجام شده و ایمنی بیشتری دارد. همچنین انتقال شکل بلوری ε به γ انجام نمی‌شود [۱۰].

۳-۱- کاربردهای CL-20

از آنجایی که پیشرانها و مواد منفجره سیستم‌های آزادکننده انرژی در مهمات می‌باشند، گسترش و توسعه تکنولوژی این مواد بر روی بالا بردن توان مهمات و اصلاح برد موشکها متمرکز شده است. CL-20 چگال‌ترین و قوی‌ترین ماده پراثری شناخته شده است که دارای سرعت انفجار بالا مانند HMX و RDX می‌باشد. این دسته از ترکیبات بدلیل ضربه ویژه بالا جایگزین مناسبی برای آمونیوم پرکلرات در پیشرانها برای موشک‌های نسل آینده و مأموریت‌های فضایی بوده و وارد کردن آن در انواع مهمات نظامی موجب افزایش قابل توجه عملکرد آنها می‌گردد. از جمله کاربردهای این ماده منفجره می‌توان به استفاده از آن در بهبود خواص مخلوط C4 [۱۲]، تهیه باروت دویاپه JA2 برای استفاده در تانک‌های M829A1 و M829A2 [۱۳]، ساخت چاشنی‌های انفجاری سیمی (Hot wire detonator) [۱۴]، به عنوان اکسیدکننده کمکی در پیشرانهای کامپوزیتی اصلاح شده دویاپه [۱۵]، در ساخت پیروتکنیک‌های مولد گاز [۱۶]، در تهیه مواد منفجره پلاستیکی مانند 3-PATHX، 19-LX و 29-PAX که خواص آنها در جدول ۲ با LX-14 مقایسه شده است و ... اشاره کرد.

جدول ۲- مقایسه خواص برخی از PBX های پایه CL-20 با LX-14

LX-14	LX-19	PAX-29	PATHX-3	
٪۹۵/۵ HMX استان ٪۴/۵	٪۹۵/۵ CL-20 استان ٪۴/۵	٪۱۵Al ٪۷۷CL-20 ٪۳/۲CAB ^a ٪۴/۸BDNPA/F ^b	٪۹۴CL-20 استان ٪۶	اجزاء تشکیل دهنده
۱/۸۳۵	۱/۹۵۹	۲/۰۰۲	۱/۹۵۸	دانسیته (g/cm ³)
۳۴/۴	۴۱/۸	۳۸/۳	۴۲/۱	فشار چپمن - ژوگت (GPa)
۸/۸۰	۹/۴۴	۸/۷۷	۹/۵۰	سرعت انفجار (km/s)
۸/۵۹	۹/۹۸	۱۱/۰۴	۱۰/۷	انرژی انبساط سیلندر @ V/V ₀ =۶/۵ (kJ/cm ³)
۱۷	۳/۵-۱۱	۲۶	۱۱-۲۶	حساسیت به ضربه ABL (cm)
۴۲۰	۳۷۰	۳۲۰	۴۲۰	حساسیت به اصطکاک (psi) @ ۸ فوت بر ثانیه
۲۰۰	۲۶۰	۱۳۵	۱۹۰	آزمون گپ (تعداد کارت‌ها)

^aCAB: سلولز استات بوتیرات
^bBDNPA/F: بیس دی‌نیتروپروپیل فرمال / استال

۲. بخش تجربی

طیف‌های FT-IR با دستگاه Shimadzu FT-IR 4300، طیف‌های ¹HNMR با دستگاه Bruker AVANCE DRX 500MHz، نتایج DSC با دستگاه 910S Differential Scanning Calorimeter و نتایج آنالیز HPLC با دستگاه Waters ثبت شده‌اند. آنالیز جرمی با دستگاه Shimadzu مدل Gc MS-QP 1100EX گرفته شده است. آنالیز عنصری نیز با دستگاه RAPID Heareus CHN-O- ثبت شده است. تصویر بلورهای CL-20 با میکروسکوپ الکترونی مدل SR-50 با بزرگنمایی ۶۰۰ ثبت شده است. نقطه ذوب ترکیبات در لوله موین سرباز با دستگاه Gallenkamp اندازه‌گیری شده و بدون تصحیح گزارش شده است.

۱-۲- سنتز ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزازینزبل - ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزازانتراسیکلو [۳،۰،۹،۵،۵،۰،۰،۰] دودکان (HBIW)

هگزازینزبل هگزازازایزووورتزیتان از تراکم گلی اکسال و بنزین آمین تهیه می‌شود. این واکنش در سه حلال استونیتریل، اتانول و تتراهیدروفوران انجام و نتایج آن در زیر آمده است.

۱-۱-۲- سنتز HBIW در حلال استونیتریل

۳/۶ گرم محلول آبی گلیاکسال ۴۰ درصد وزنی (۰/۰۲۵ مول) به محلولی از ۵/۹ گرم بنزین آمین (۰/۰۵۵ مول)، ۵ میلی‌لیتر آب و ۰/۳۰ گرم فرمیک اسید ۸۸ درصد در ۵۰ میلی‌لیتر استونیتریل در دمای زیر ۲۰ °C قطره قطره اضافه گردید. مخلوط واکنش یک شبانه روز در دمای محیط هم زده شد و سپس صاف و با استونیتریل سرد شستشو داده شد. پس از خشک کردن رسوب حاصل در مجاورت هوا، ۴/۲ گرم محصول سفیدرنگ HBIW با بهره ۷۱/۷ درصد و نقطه ذوب ۱۵۳/۲-۱۴۹/۴ °C بدست آمد.

۲-۱-۲- سنتز HBIW در حلال اتانول

مقادیر مواد اولیه و شرایط عمل همانند روش سنتز در حلال استونیتریل می‌باشد با این تفاوت که بجای استونیتریل از حلال اتانول استفاده شد. در این فرآیند پس از خشک کردن رسوب، ۳/۴ گرم محصول HBIW با بهره ۵۸/۰ درصد بدست آمد.

۳-۱-۲- سنتز HBIW در حلال تتراهیدروفوران

مقادیر مواد اولیه و شرایط عمل همانند روش سنتز در حلال استونیتریل می‌باشد با این تفاوت که بجای استونیتریل از حلال THF استفاده شد. پس

۲-۴-۱-۲- خالص سازی HBIW در مخلوط کلروفرم و متانول (روش**حلال- ضدحلال)**

برای کریستالیزاسیون یک گرم HBIW نسبت‌های مختلف حلال کلروفرم و متانول (۲:۳، ۳:۴ و ۱:۱) مورد استفاده قرار گرفت. براساس نتایج بدست آمده، بهترین نسبت مخلوط حلال کلروفرم و متانول ۱:۱ می‌باشد. نقطه ذوب محصول HBIW خالص‌سازی شده با این روش، با محصول حاصل از روش ۱-۴-۱-۲ یکسان است.

۲-۴-۱-۳- خالص سازی HBIW در حلال اتیل استات

برای کریستالیزاسیون ۱ گرم HBIW مقدار ۲/۲ میلی‌لیتر اتیل‌استات مصرف شد. پس از کریستالیزاسیون رسوب روی صافی با استونیتریل سرد شستشو داده شد و کریستال‌های سفید رنگ سوزنی با بهره ۶۵ درصد بدست آمد. نقطه ذوب محصول HBIW خالص‌سازی شده با این روش، با محصول حاصل از روش ۱-۴-۱-۲ یکسان می‌باشد.

۲-۲- سنتز ۴،۱۰-دی‌بنزیل-۲،۶،۸،۱۲-تترااستیل-۴،۶-هگزازاترآسیکلو [۱۱و۳] دودکان**(TADB)**

در یک راکتور دو لیتری از جنس فولاد ضد زنگ، مخلوطی از ۶۱۵ میلی‌لیتر دی‌متیل‌فرمامید، ۲۷۰ میلی‌لیتر استیک انیدرید، ۱۵۰ گرم HBIW، ۳ گرم برموبنزن و ۷ گرم کاتالیزور Pd/C در دمای °C ۴۲-۳۸ به مدت ۸ ساعت تحت گاز هیدروژن با فشار ۲/۵ بار قرار گرفت. سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد شده و صاف گردید. رسوب روی صافی (محصول و کاتالیزور) توسط کلروفرم استخراج شد. محلول حاصل از استخراج تغلیظ و ۸۵ گرم محصول سفیدرنگ TADB با نقطه ذوب °C ۳۱۶-۳۱۵ (نقطه ذوب گزارش شده برای TADB [۱۹]: °C ۳۱۷) و بهره ۷۸ درصد بدست آمد. طیف‌های FT-IR، ¹H NMR و Mass این ترکیب دارای جذب‌های زیر می‌باشند.

FT-IR (ν, cm⁻¹): 3023 (w), 2923 (w), 2869 (w), 1653 (s), 1415 (s), 1307 (m), 1138 (s), 1000 (m), 923 (w), 815 (w), 768 (w), 707 (m), 630 (m), 507 (w).

از هم‌زدن مخلوط واکنش به مدت یک شبانه روز در دمای محیط، جامدی در مخلوط واکنش تشکیل نگردید. به مخلوط واکنش به آرامی و در حال هم‌زدن ۲۰ میلی‌لیتر آب یخ اضافه گردید. پس از اتمام افزایش ماده روغنی و چسبناک نارنجی رنگی تشکیل شد. پس از تبخیر مخلوط آب و THF تحت خلأ، ماده روغنی تشکیل شده در اتیل‌استات کریستالیزه گردید. پس از خشک کردن رسوب، ۲/۲ گرم محصول HBIW با بهره ۳۷/۵ درصد بدست آمد. محصول تهیه شده در حلال‌های اتانول و تتراهیدروفوران، نقطه ذوب و ویژگی‌های طیفی یکسانی با محصول بدست آمده در حلال استونیتریل دارد.

۲-۴-۱-۴- کریستالیزاسیون HBIW

کریستالیزاسیون HBIW در سه حلال استونیتریل، مخلوط کلروفرم-متانول و اتیل استات انجام و نتایج آن به صورت ذیل است.

۲-۴-۱-۴- خالص سازی HBIW در حلال استونیتریل

برای کریستالیزاسیون ۱ گرم HBIW مقدار ۵۴/۵ میلی‌لیتر استونیتریل استفاده شد. پس از کریستالیزاسیون رسوب روی صافی با استونیتریل سرد شستشو داده شد و کریستال‌های سفید رنگ سوزنی با نقطه ذوب °C ۱۵۴-۱۵۳ (نقطه ذوب گزارش شده برای HBIW [۱۹]: °C ۱۵۷-۱۵۳) و بهره ۷۳ درصد بدست آمد. طیف‌های FT-IR، ¹H NMR و Mass این ترکیب دارای جذب‌های زیر می‌باشند.

FT-IR (ν, cm⁻¹): 3023 (m), 2938 (m), 2830 (m), 1953 (w), 1600 (w), 1453 (m), 1330 (m), 1176(s), 1130 (s), 992 (m), 923 (m), 838 (w), 738 (s), 700 (s).

¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ 7.20-7.24 (m, 30H, phenyl CH); 4.16 (s, 4H, CH₂); 4.1 (s, 8H, CH₂); 4.05 (s, 4H, CH); 3.6 (s, 2H, CH) ppm.

Mass (EI, 70 ev): m/z (%) 617 (M⁺- C₆H₅CH₂-, 11.04), 5.90 (9.0), 393 (15.9), 370 (34.1), 354 (35.2), 277 (22.7), 249 (52.3), 235 (47.7), 159 (22.7), 91 (100).

نتایج آنالیز عنصری برای مولکول C₄₈H₄₈N₆ (C): محاسبه شده، C (۸۱/۳۲)، H (۶/۸۲)، N (۱۱/۸۵) و تجربی، C (۸۱/۴۷)، H (۶/۹۵)، N (۱۱/۷۶).

۴-۲ - سنتز ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزانیتر-و-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-
هگزآزاتتراسیکلو [۱۱و۳۰،۹و۵۰،۰،۵،۵] دودکان (HNIW) یا
(CL-20)

در دمای صفر درجه سانتیگراد به ۳۵۰ گرم مخلوطی از نیتریک اسید و سولفوریک اسید (۱:۱) به تدریج ۵۰ گرم TADF اضافه شده و مخلوط واکنش به مدت ۴ ساعت در دمای ۶۰ °C حرارت داده شد. سپس مخلوط واکنش تا دمای محیط سرد و صاف گردید و با مقدار کافی آب شستشو داده شد. پس از خشک کردن ۵۰/۹ گرم جامد سفیدرنگ CL-20 با نقطه ذوب ۲۵۹-۲۵۸ °C (نقطه ذوب گزارش شده [۸]: ۲۶۰ °C) و بهره ۹۱/۲ درصد بدست آمد. نمونه CL-20 بدست آمده دارای مقداری ناخالصی (پنتانیترومونوفرمیل هگزآزایزورتریتان) می باشد که با افزایش زمان واکنش نیز امکان جلوگیری از تشکیل این جزء نبود (درجه خلوص تقریباً ۹۵ درصد). پس از جداسازی نمونه با ستون کروماتوگرافی با حلال پترولیم اترا: اتیل استات (۵ به ۱) خلوص نمونه CL-20 با HPLC بیش از ۹۹ درصد گزارش گردید. طیفهای FT-IR و ¹H NMR (CL-20 خالص و جزء ناخالص) دارای جذبهای زیر می باشند.

FT-IR (v, cm⁻¹): 3053 (m), 1618 (s), 1570 (m), 1331 (s), 1267 (s), 1228 (w), 1169 (w), 1095(w), 1053 (m), 991 (w), 950 (m), 904 (w), 881 (m), 835 (w), 776 (m), 717 (m), 656 (m).

¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz):
δ 8.3 (4H, s, 4CH), 8.18 (2H, s, 2CH) ppm.

FT-IR (v, cm⁻¹): 3035 (s), 1724 (s), 1591 (s), 1429 (m), 1387 (m), 1344 (m), 1307 (m), 1279 (s), 1221 (m), 1178 (w), 1122 (m), 1081 (m), 1034 (m), 949 (m), 895 (m), 850 (w), 791 (w), 761 (m), 721 (m), 654 (m).

¹H NMR (CD₃COCD₃, 500 MHz): δ 8.5 (1H, s, CHO), 7.7 (6H, m, 6CH).

¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ 7.38-7.31 (m, 10H, Phenyl-H); 6.5 (broad s, 2H, CH); 5.43 (broad s, 4H, CH); 4.07 (s, 4H, CH₂); 2.03 (broad m, 12H, CH₃) ppm.

Mass (EI, 70 ev): m/z (%) (516 M⁺, 30.4), 389 (16.3), 363 (15.2), 255 (13.0), 171 (28.3), 153 (15.2), 111 (13.0), 91 (100), 43 (78.3).

نتایج آنالیز عنصری برای مولکول C₂₈H₃₂N₆O₄ (%): محاسبه شده، C (۶۵/۱۰)، H (۶/۲۴)، N (۱۶/۲۷) و تجربی، C (۶۵/۲۱)، H (۶/۴۸)، N (۱۶/۱۱).

۳-۲ - سنتز ۱۲،۸،۶،۴،۲-تترااستیل-۱۰،۴-دی فرمیل-۶،۴،۲-
۱۲،۱۰،۸-هگزآزاتتراسیکلو [۱۱و۳۰،۹و۵۰،۰،۵،۵] دودکان
(TADF)

به مخلوطی از ۵۵ گرم TADB، ۱۰ درصد وزنی آن کاتالیزور Pd/C و ۸۰ میلی لیتر فرمیک اسید در دمای ۴۰ °C به مدت ۸ ساعت تحت گاز هیدروژن با فشار ۱/۵ بار قرار گرفت. سپس مخلوط واکنش صاف و محلول زیر صافی تغلیظ شده و محصول جداسازی گردید. ۲۶/۴۳ گرم TADF بدست آمده دارای نقطه ذوب ۱۱۸ °C (نقطه ذوب گزارش شده برای TADF [۱۹]): (۱۲۰ °C) و بهره ۶۳/۲ درصد بود. طیفهای FT-IR، ¹H NMR و Mass این ترکیب دارای جذبهای زیر می باشند.

FT-IR (v, cm⁻¹): 3023 (w), 1676 (s), 1415 (s), 1292 (m), 1169 (m), 1053 (w), 961 (m), 907 (w), 730 (w). ¹H NMR (D₂O, 500MHz): δ 8.4 (d, 2H, 2CHO); 6.7 (m, 6H, 6CH); 2.2 (m, 12H, 4COCH₃).

Mass (EI, 70 ev): m/z (%) (M⁺-COCH₃, 13.0), 307 (17.4), 265 (36.9), 224 (21.7), 194 (28.3), 123 (32.6), 112 (22.8), 70 (28.3), 43 (100).

نتایج آنالیز عنصری برای مولکول C₁₆H₂₀N₆O₆ (%): محاسبه شده، C (۴۸/۹۸)، H (۵/۱۴)، N (۲۱/۴۲) و تجربی، C (۴۸/۸۲)، H (۴/۹۵)، N (۲۱/۳۱).

طیف جرمی CL-20 خالص دارای جذب‌های زیر می‌باشد.

Mass (EI, 70 ev): m/z (%) 438 (M^+ , 2.7), 392 (9.54), 316 (24.5), 213 (49.5), 108 (84.1), 94 (41.8), 81 (55.4), 55 (81.8), 46 (100), 30 (55.45).

بررسی پایداری حرارتی نمونه CL-20 سنتز شده با DSC یک پیک اگزوترمیک همراه با تجزیه و انفجار در ناحیه $253/72^\circ\text{C}$ نشان می‌دهد. نتایج آنالیز عنصری برای مولکول $\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$ (%): محاسبه شده، C (۱۶/۴۵)، H (۱/۳۸)، N (۳۸/۳۶) و تجربی، C (۱۶/۵۷)، H (۱/۲۹)، N (۳۸/۱۲).

۲-۴-۱- کریستالیزاسیون CL-20

۱۰ گرم نمونه CL-20 تهیه شده در ۴۰ میلی‌لیتر اتیل‌استات حل شده و سپس به این محلول بتدریج ۱۴۰ میلی‌لیتر هپتان اضافه گردید. پس از یک ساعت همزدن، مخلوط صاف گردید.

۳. نتایج و بحث

همانطور که در شکل ۲ نیز اشاره شد، بررسی منابع علمی نشان می‌دهد که هشت روش برای سنتز CL-20 گزارش شده است و تمامی این روش‌ها با HBIW شروع می‌شوند. مقایسه این روش‌ها در جدول ۳ آمده است.

جدول ۳- روش‌های گزارش شده برای سنتز CL-20

روش	تعداد مراحل	بهره کلی (%)	زمان کل واکنش (ساعت)	میزان سهولت دسترسی به مواد اولیه ^۱	نوع حلال‌های مصرفی و امکان بازیافت آنها ^۲	پایداری حدواسط‌ها	معایب روش
روش اول - سنتز HBIW - سنتز TADB - سنتز نمک دوتایی - سنتز TADF - سنتز CL-20 (نیتراسیون با HNO_3 و N_2O_5)	۵	تا پایان مرحله چهارم ۵۲/۵۲	۶۸/۵	کاتالیزور (خرید خارج)	فرمیک اسید، استیک انیدرید و نیتریک اسید مورد استفاده به ترتیب در مراحل ۳، ۴ و ۵ قابل بازیافت می‌باشد.	پایدار	پنج مرحله‌ای بودن فرآیند، استفاده از عامل نیتروکننده N_2O_5 در مرحله نیتراسیون که تهیه و نگهداری آن مشکل می‌باشد، همچنین استفاده از واکنشگر بسیار سمی پیریدین در مرحله چهارم برای تهیه TADF.
روش دوم - سنتز HBIW - سنتز TADB - سنتز نمک دوتایی - سنتز TADF - سنتز CL-20 (نیتراسیون با HNO_3 در دمای بالا)	۵	۴۹/۹۰	۶۸/۵	کاتالیزور (خرید خارج)	فرمیک اسید، استیک انیدرید و نیتریک اسید مورد استفاده به ترتیب در مراحل ۳، ۴ و ۵ قابل بازیافت می‌باشد.	پایدار	پنج مرحله‌ای بودن فرآیند، بالا بودن دمای مرحله نیتراسیون (115°C)، استفاده از واکنشگر پیریدین.
روش سوم - سنتز HBIW - سنتز TADB - سنتز ۴TADA - سنتز CL-20	۴	۳۶/۴۸	۴۱/۵	کاتالیزور (خرید خارج)	فرمیک اسید، متانول، نیتریک اسید و سولفوریک اسید مورد استفاده در مراحل ۳ و ۴ قابل بازیافت می‌باشد.	پایدار	مرحله سوم به نتیجه نرسید.

ادامه جدول ۳

معایب روش	پایداری حدواسطه‌ها	نوع حلال‌های مصرفی و امکان بازیافت آنها ^۲	میزان سهولت دسترسی به مواد اولیه ^۱	زمان کل واکنش (ساعت)	بهره کلی (%)	تعداد مراحل	روش
پنج مرحله‌ای بودن فرآیند، استفاده از واکنشگر پیریدین، و پایین بودن بهره فرآیند.	پایدار	فرمیک اسید، متانول، استیک انیدرید، نیتریک اسید و سولفوریک اسید مورد استفاده در مراحل ۳، ۴ و ۵ قابل بازیافت می‌باشد.	کاتالیزور (خرید خارج)	-	تا پایان مرحله سوم ۳۶/۴۸	۵	روش چهارم - سنتز HBIW - سنتز TADB - سنتز TADA - سنتز HAIW ^۵ - سنتز CL-20
استفاده از عوامل نیتروکننده غیرمتعارف NO ₂ BF ₄ و NOBF ₄ و ناپایدار و سمی بودن حدواسطه.	ناپایدار	NOBF ₄ و سولفونان قابل بازیابی می‌باشد.	کاتالیزور NOBF ₄ و NO ₂ BF ₄ (خرید خارج)	۲۹	۴۸/۸۱	۴	روش پنجم - سنتز HBIW - سنتز TADB - سنتز TADNO ^۶ (نیتروزاسیون توسط NOBF ₄) - سنتز CL-20 (نیترواسیون توسط NO ₂ BF ₄)
استفاده از عامل نیتروکننده N ₂ O ₄ که ساخت و نگهداری آن مشکل است و ناپایدار و سمی بودن حدواسطه.	ناپایدار	نیتریک اسید و سولفوریک اسید مورد استفاده در مرحله ۴ قابل بازیافت می‌باشد.	کاتالیزور (خرید خارج)	۴۶	۴۰/۱۸	۴	روش ششم - سنتز HBIW - سنتز TADB - سنتز TADNO (نیتروزاسیون توسط N ₂ O ₄) - سنتز CL-20 (نیترواسیون توسط مخلوط HNO ₃ /H ₂ SO ₄)
روش انتخابی	پایدار	فرمیک اسید و نیتریک اسید مورد استفاده به ترتیب در مراحل ۳ و ۴ قابل بازیافت می‌باشد.	کاتالیزور (خرید خارج)	~۴۲	۳۳/۶۶	۴	روش هفتم - سنتز HBIW - سنتز TADB - سنتز TADF - سنتز CL-20
طولانی بودن زمان واکنش و پایین بودن بهره فرآیند.	پایدار	نیتریک اسید و سولفوریک اسید مورد استفاده در مراحل ۳ و ۴ قابل بازیافت می‌باشد.	کاتالیزور (خرید خارج)	۱۳۴	<۱۰	۴	روش هشتم - سنتز HBIW - سنتز HAIW - سنتز TADN ^۷ - سنتز CL-20

۱- از نظر خرید داخل و یا خارج

۲- در کلیه روش‌ها (به استثناء روش هشتم که از TADB استفاده نمی‌شود) حد واسطه HBIW و TADB مشترک بوده و در تهیه HBIW حلال استونیتریل مورد استفاده قابل بازیافت می‌باشد اما در تهیه TADB امکان بازیافت DMF نمی‌باشد.

۳- بهره کلی و زمان واکنش بر اساس کاتالیزور پالادیم استات گزارش شده است.

۴- تتراستیل دی‌آمین هگزآزایزوروتزیتان

۵- هگزاستیل هگزآزایزوروتزیتان

۶- تتراستیل دی‌نیتروزو هگزآزایزوروتزیتان

۷- تتراستیل دی‌نیترو هگزآزایزوروتزیتان

تجزیه شده و محصولی بدست نیامد. در دمای کمتر از 38°C بهره واکنش خیلی کم و زمان واکنش زیاد بود. واکنش در محدوده دمایی $38-42^{\circ}\text{C}$ بهره مناسبی داشت. کنترل دما در این مرحله خیلی مهم می باشد، بطوریکه افزایش دما بطور آبی موجب افت بهره می گردد. به عنوان مثال افزایش لحظه ای دما تا 63°C موجب افت بهره تا $52/4$ درصد گردید. همچنین نوع کاتالیزگر مورد استفاده بر بهره تولید TADB اثر گذار است. نوع کاتالیزگرهای مورد استفاده و بهره محصول بدست آمده در جدول ۵ مقایسه شده است.

با توجه به داده های جدول، کاتالیزگر Pd/C (۵ درصد و مرطوب) انتخاب شد. Pd/C مرطوب نسبت به خشک ایمنی بالاتری دارد.

از آنجائیکه دو گروه بنزیل باقیمانده در TADB مشکل تر جایگزین می شوند، برای تبدیل TADB به TADF از مقدار بیشتری کاتالیزگر و حلال فرمیک اسید استفاده شد.

نیتراسیون TADF و تبدیل آن به CL-20 با معرف های نیتراسیون مختلفی گزارش شده که صنعتی نمی باشد. بنابراین مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ برای نیتراسیون استفاده شد و بهترین نسبت ۱:۱ بدست آمد.

جدول ۴- مقایسه نتایج کریستالیزاسیون هگزابنزیل هگزازاایزورتریتان در حلال های مورد استفاده

نوع حلال (مقدار میلی لیتر)	بهره کریستالیزاسیون (%)
استونیتریل (۵۴/۵)	۷۳
اتیل استات (۲/۲)	۶۵
کلروفرم/ متانول (۱۰:۱۵)	۶۳/۳
(۱۵:۲۰)	۶۹/۸
(۱۰:۱۰)	۷۳/۶

جدول ۵- اثر نوع کاتالیزگر بر روی بهره واکنش

کاتالیزور	بهره (%)
Pd/C (۵ درصد و مرطوب)	۷۷/۹۸
Pd/C (۵ درصد و خشک)	۸۲
Pd/C (۱۰ درصد و مرطوب)	۴۰
Pd/C (۱۰ درصد و خشک)	۶۰
Pd(OH) ₂	۶۵

براساس اطلاعات مندرج در جدول از بین روش هایی که برای سنتز CL-20 گزارش شده، با توجه به بهره، میزان سهولت انجام واکنش، دسترسی به مواد اولیه، میزان عملی بودن روش کار، سمیت حدواسطها و مواد مورد استفاده، زمان واکنش و تعداد مراحل، روش سوم و هفتم جهت امکان سنجی انتخاب و مورد بررسی قرار گرفت. اما بدلیل به نتیجه نرسیدن مرحله سوم در روش سوم، روش هفتم برای تکرار و بهینه سازی شرایط و بهره مراحل انتخاب گردید.

سنتز HBIW در حلال استونیتریل با بهره $71/7$ درصد گزارش شده است [۱]. در بهینه سازی سنتز این ترکیب سعی شد که حلال صنعتی مناسبتری استفاده شود بنابراین آزمایش در دو حلال اتانول و تتراهیدروفوران نیز انجام شد ولی بهره واکنش مناسب نبوده و جداسازی محصول از حلال تتراهیدروفوران مشکل بود. لذا حلال سنتز این حدواسط همان استونیتریل انتخاب گردید.

کریستالیزاسیون HBIW نیز در حلال استونیتریل انجام شده است [۱]. از معایب این روش استفاده از مقدار زیاد حلال می باشد (به ازای ۱۰۰ گرم HBIW، ۵۴۵۰ میلی لیتر استونیتریل). بنابراین سعی شد حلال مناسبتری انتخاب شود در این راستا از اتیل استات و مخلوط کلروفرم - متانول استفاده شد. نتایج بدست آمده در جدول ۴ مقایسه شده است.

با مقایسه مقدار حلال مصرفی، قیمت، سمیت و بهره کریستالیزاسیون، حلال اتیل استات به عنوان یک حلال مناسب برای کریستالیزاسیون HBIW انتخاب گردید.

از آنجائیکه نیتراسیون مستقیم HBIW به CL-20 بی نتیجه بوده است و منجر به باز شدن حلقه ها و نیتراسیون حلقه های فنیل شده است گروه های بنزیل با استیل جایگزین می شوند که راحت تر نیتراسیون انجام گردد. شش گروه بنزیل در HBIW یکسان نبوده و در شرایط یکسان جایگزین نمی شوند. بنابراین ابتدا چهار گروه بنزیل در موقعیت های ۲، ۶، ۸ و ۱۲ با استیل جایگزین می گردد و TADB بدست می آید. متأسفانه نیتراسیون TADB به CL-20 نیز بی نتیجه بوده و حلقه های فنیل نیتره می شوند. بنابراین دو گروه بنزیل باقیمانده با گروه فرمیل جایگزین شده است.

دومین مرحله فرآیند سنتز TADB می باشد. دمای گزارش شده برای انجام این واکنش $55-60^{\circ}\text{C}$ است. تلاش در جهت سنتز TADB در این دما طی چندین آزمایش بی نتیجه ماند و از آنجائیکه ماده اولیه از بین می رفت و قابل بازیابی نبود مشخص شد که در این دما HBIW تجزیه می شود. بنابراین واکنش در چندین دما انجام شد. در دمای بالاتر از 45°C ماده اولیه

روش جهت امکان‌سنجی انتخاب و طی چهار مرحله CL-20 با بهره ۳۲/۲۴ سنتز و نتایج ذیل بدست آمد.

۱- در اولین مرحله پس از سنتز HBIW، حلال اتیل استات برای کریستالیزاسیون این ماده جایگزین استونیتریل شد.

۲- در دومین مرحله فرآیند یعنی سنتز TADB، با توجه به اهمیت کنترل دمایی، واکنش در محدوده دمایی °C ۳۸-۴۲ و در حضور کاتالیزگر Pd/C (۵ درصد و مرطوب) با بهره مناسبی انجام شد.

۳- از آنجائیکه دو گروه بنزیل باقیمانده در TADB مشکل‌تر جایگزین می‌شوند، در سومین مرحله، برای تبدیل TADB به TADF از مقدار بیشتری کاتالیزگر و حلال فرمیک اسید استفاده شد.

۴- در مرحله چهارم، نیتراسیون TADF و تبدیل آن به CL-20 با مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید غلیظ انجام شد و بهترین نسبت ۱:۱ بدست آمد.

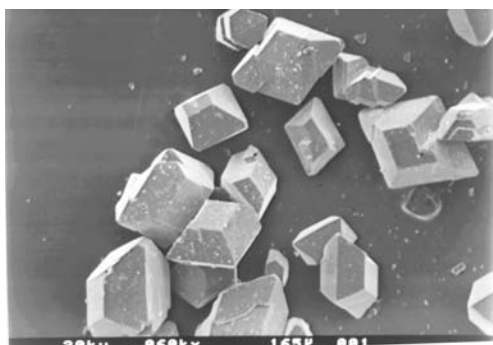
۵- کلیه حدواسطها و همچنین ترکیب CL-20 با روش‌های اسپکتروسکوپی FT-IR، ¹H NMR، Mass و آنالیز عنصری شناسایی و تأیید شدند.

در مرحله کریستالیزاسیون از روش حلال - ضدحلال استفاده شد که تصویر میکروسکوپ الکترونی مؤید شکل ε-CL-20 است که ساختار ارتورمبیک دارد و تصویر کریستالی آن در شکل ۳ آمده است. با توجه به نتایج SEM دانه‌بندی بلورهای CL-20 بدست آمده در این روش حدود ۷۰۰ نانومتر تعیین گردید. نمودار توزیع اندازه ذرات CL-20 بر حسب درصد مولی با استفاده از عکس‌های SEM و نرم‌افزار Measurement رسم شده و در شکل ۴ آمده است.

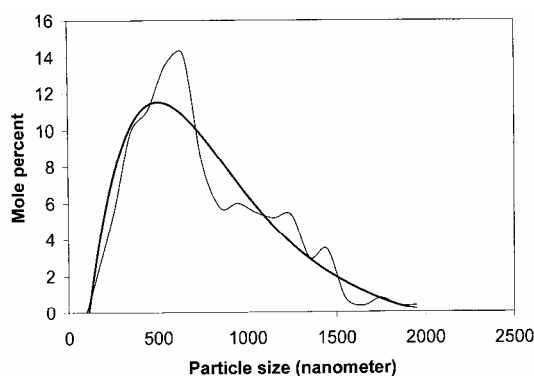
نمودار جعبه‌ای مراحل سنتز CL-20 در شکل ۵ آمده است.

۴. نتیجه‌گیری

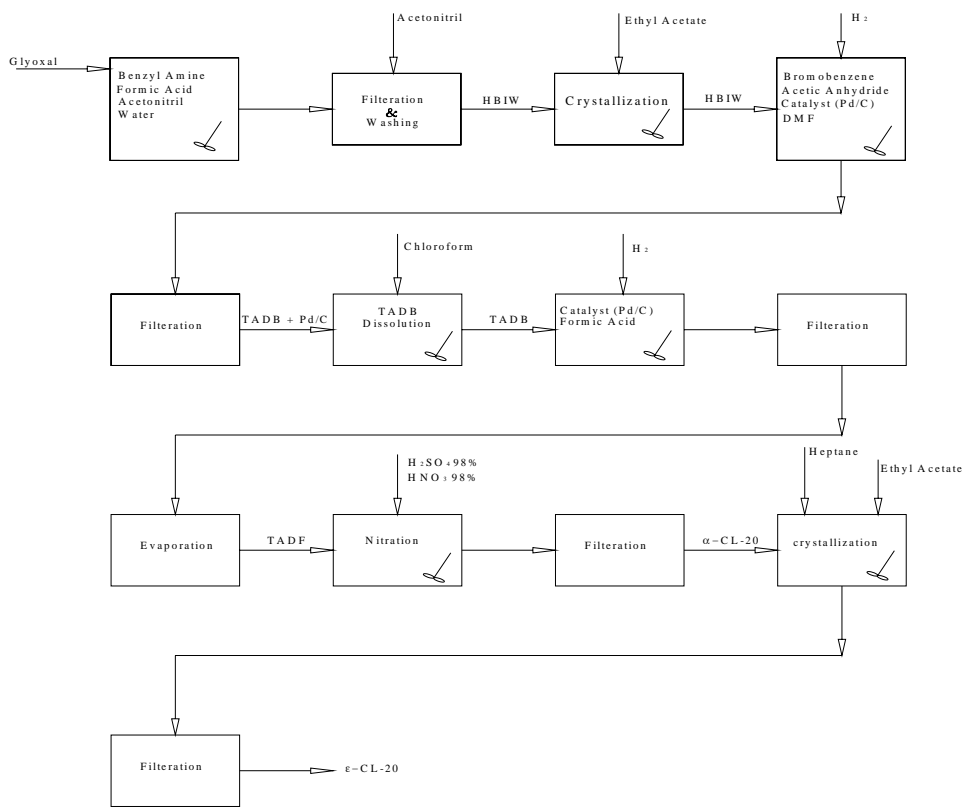
CL-20 قوی‌ترین ماده منفجره شناخته شده است که تولید و کاربرد آن می‌تواند فصل جدیدی را در صنعت نظامی ایران باز نماید. در این مقاله ضمن بررسی کلیه روش‌های گزارش شده، با توجه به بهره، میزان سهولت انجام واکنش، دسترسی به مواد اولیه، میزان عملی بودن روش کار، سمیت حدواسطها و مواد مورد استفاده، زمان واکنش و تعداد مراحل، مناسب‌ترین



شکل ۳- تصویر کریستالی ε-CL-20



شکل ۴- نمودار توزیع اندازه ذرات CL-20 بر حسب درصد مولی



شکل ۵- نمودار جعبه‌ای مراحل مختلف سنتز CL-20

۵. مراجع

- [1]. Nielsen, A. T. , Nissan, R. A., Vanderah, D. J., Coon, C. L., Gilardi, R. D., George, C. F., Flippen-Anderson, J. "Polyazacyclic by Condensation of Aldehydes with Amines Formation of Hexabenzyl hexaazatetracyclododecane from Glyoxal and Benzylamine" J. Org. Chem., Vol. 55 , 1459 (1990).
- [2]. Wardle, R. B. and Hinshaw, J. C. "Method for Making New Polycyclic Polyamides as Precursors for Energetic Polycyclic Polynitramine Oxidizers" US Patent 6 147 209 (2000).
- [3]. Duddu, R. G. and Dave, P. R. " Processes and Compositions for Nitration of N- substituted Isowurtzitane Compounds with Concentrated Nitric Acid at Elevated Temperatures to Form HNIW and Recovery of γ -HNIW with High Yields and Purities" US Patent 6 015 898 (2000).
- [4]. Xinqi, Z. and Juan, L. "Structural Characterization of Monoacetyl pentanitrohexaaza- isowurtzitane" Chinese Science Bulletin, Vol. 42, No. 12, 1055 (1997).
- [5]. Bourasseau, S. "A Systematic Procedure for Estimating the Standard Heats of Formation in the Condensed State of Non Aromatic Polynitro Compounds" J. Energetic Materials, Vol. 8, 378 (1990).
- [6]. Torry, S., Cunliffe, A., "Polymorphism and Solubility of CL-20 in Plasticisers and Polymers", Energetic Materials 31st International Annual Conference of ICT 27-30 June, 107/1 (2000).
- [7]. Nielsen, A. T., Chafin, A. P., Christian, S. L., Moore, D. W., Nadler, M. P., Nissan, R. A., Vanderah, D. J. "Synthesis of Polyazapolycyclic Caged Polynitramines" Tetrahedron, Vol. 54, 11793 (1998).
- [8]. Nielsen, A. T. "Caged Polynitramine Compounds" US Patent 5 693 794 (1997).
- [9]. Hamilton, R. S. "Crystallization of 2,4,6,8,10,12- Hexanitro-2,4,6,8,10,12- Hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] Dodecane", US Patent 2003/0130503 (2003).

- [10]. Johnston, H. E. and Wardle, R. B., "Process of Crystallizing 2,4,6,8,10,12-Hexanitro-2,4,6,8,10,12-Hexaazatetracyclo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] Dodecane", US Patent 5 874 574 (1999).
- [11]. Bescond, P., Graindorge, H., Mace, H., "Process for Producing the Epsilon Polymorphic form of Hexanitrohexaazaisowurtzitane", US Patent 5 973 149 (1999).
- [12]. Lee, K. E. "Perforulation of Composition C-4 Explosive" WO 02/076911 (2002).
- [13]. Lieb, R., Moy, S., Hartwell, J., Juhasz, A., Manning, T., Strauss, B., Prezelski, J. "High Energy Thermoplastic Elastomer Propellant" WO 9821168 (1998).
- [14]. Chan, M. L., Bui-Dung, Q. T., Hennings, G. N., Reynolds, T. L., Reynolds, R. K., Ladika, M. D. "Low Energy Initiated Explosive" US Patent 2002/00779030 (2002).
- [15]. Chan, M. L. and Turner, A. D. "Insensitive High Energy Booster Propellant" US Patent 2002/0166612 (2002).
- [16]. Mezger, M. J., Nicolich, S. M., Geiss, D. A., Hatch, R. L. and Lee, K. E., "Performance and Hazard Characterization of CL-20 Formulations", 30th International Annual Conference of ICT ,4/1, (1999).
- [17]. Balas, W., Nicolich, S., capellos, C., Hatch, R., Akester, J. and Lee, K. E., "CL-20 PAX Explosives Formulation Development, Characterization, and Testing", NIDA IM/EM Technical Symposium, (2003).
- [18]. Finck, B., Lefumeux, A., "Pyrotechnic Compositions Generating Clean and Nontoxic Gases, Containg Thermoplastic Elastomer Binder", US Patent 5, 525, 171 (1996).
- [19]. Yuxiang, O., Huiping, J., Yongjiang, X., Boren, C., Gungyu, F., Linhue, L., Fuping, Z., Zelin, P. and Cai, W., "Synthesis and Crystal Structure of β - Hexanitrohexaazaisowurtzitane", Science in China, Vol. 42, 217 (1999).