

افزایش بازده تولید HBIW با استفاده از کاتالیزگرهای جدید

یداله بیات^{۱*}، سوسن سمیع^۲، محمد علی ذرعی^۳

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۸/۶/۴، تاریخ پذیرش: ۸۸/۱۰/۳۰)

چکیده

CL-20 قویترین ماده منفجره شناخته شده است. تقریباً در تمام روش های سنتز CL-20 از پیش ماده ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزا بنزیل شده و بازده واکنش در حدود ۷۵٪ گزارش شده است. بهینه سازی تولید این ماده یکی از چالش های تحقیق در حوزه مواد پراثری می باشد. در این مقاله سنتز این ترکیب در حضور کاتالیزگرهای اسید لوئیس مختلف $MgSO_4$ ، $ZnCl_2$ ، $CuSO_4$ ، $Mg(ClO_4)_2$ و... مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. نتایج نشان داده که کاتالیزگر $Mg(ClO_4)_2$ ضمن حذف مشکلات ناشی از استفاده کاتالیزگرهای اسیدی بازده واکنش سنتز HBIW را حدود ۲۵٪ افزایش می دهد. در ادامه تاثیر امواج اولتراسونیک بر سنتز HBIW بررسی گردید.

واژه های کلیدی: HBIW، CL-20، افزایش بازده تولید، کاتالیزگر، اسیدهای لوئیس ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزا بنزیل - ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزا آزا ایزوورتزیتان.

۱- مقدمه

یافته است. ساختار قفسی CL-20 موجب ایجاد یکسری پارامترهای مثبت در آن می شود که عبارتند از: دارا بودن دانسیته بالا به دلیل فشردگی بودن ساختار قفسی، بالا بودن گرمای تشکیل آن به دلیل چند حلقه ای بودن و فشار حلقه و پایداری حرارتی بالا می باشد (شکل ۱) [۳]. این ترکیب به دلیل پراثری، بودن هنگام سوختن و تجزیه شدن انرژی زیادی آزاد می کند و باعث افزایش عملکرد در موشک ها، راکت ها و مواد منفجره می شود. استفاده از آن در سوخت ها و مواد منفجره ترکیبی نظیر (PBX) ها موجب افزایش ضربه ویژه، سرعت انفجار و خواص بالستیکی می شود. در بیشتر روش های گزارش شده برای سنتز CL-20 از پیش ماده

بیش از یک دهه از تحقیقات علمی اخیر در حوزه مواد منفجره، به موادی اختصاص داده شده است که بتوانند حساسیت به شوک، ضربه و فشار را در مواد منفجره کاهش دهند، بدون آنکه باعث کم شدن کارایی و افزایش قیمت تمام شده مواد منفجره ی بکار رفته در مهمات شوند. یکی از مواد منفجره ی قوی که پتانسیل کاربرد در انواع مهمات را دارد، ترکیب هگزا نیترو هگزا آزا ایزو ورتزیتان (CL-20) می باشد [۱]. CL-20 اولین بار توسط نیلسن^۲ سنتز شده است [۲]. این یک ماده انرژی زا با دانسیته بالا است و اخیراً بطور قابل ملاحظه ای مورد توجه قرار گرفته و فرآیند تولید آن توسعه

۱- استادیار

۲- کارشناس ارشد

۳- کارشناس ارشد مواد پراثری

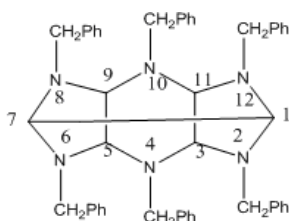
* E-mail: y_bayat@mut.ac.ir

4-Nielesen

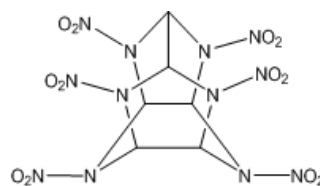
20 بدون ذکر جزئیات نشان داده شده است [۴-۶].

۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزا بنزیل ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزا آزا ایزووورتزینتان

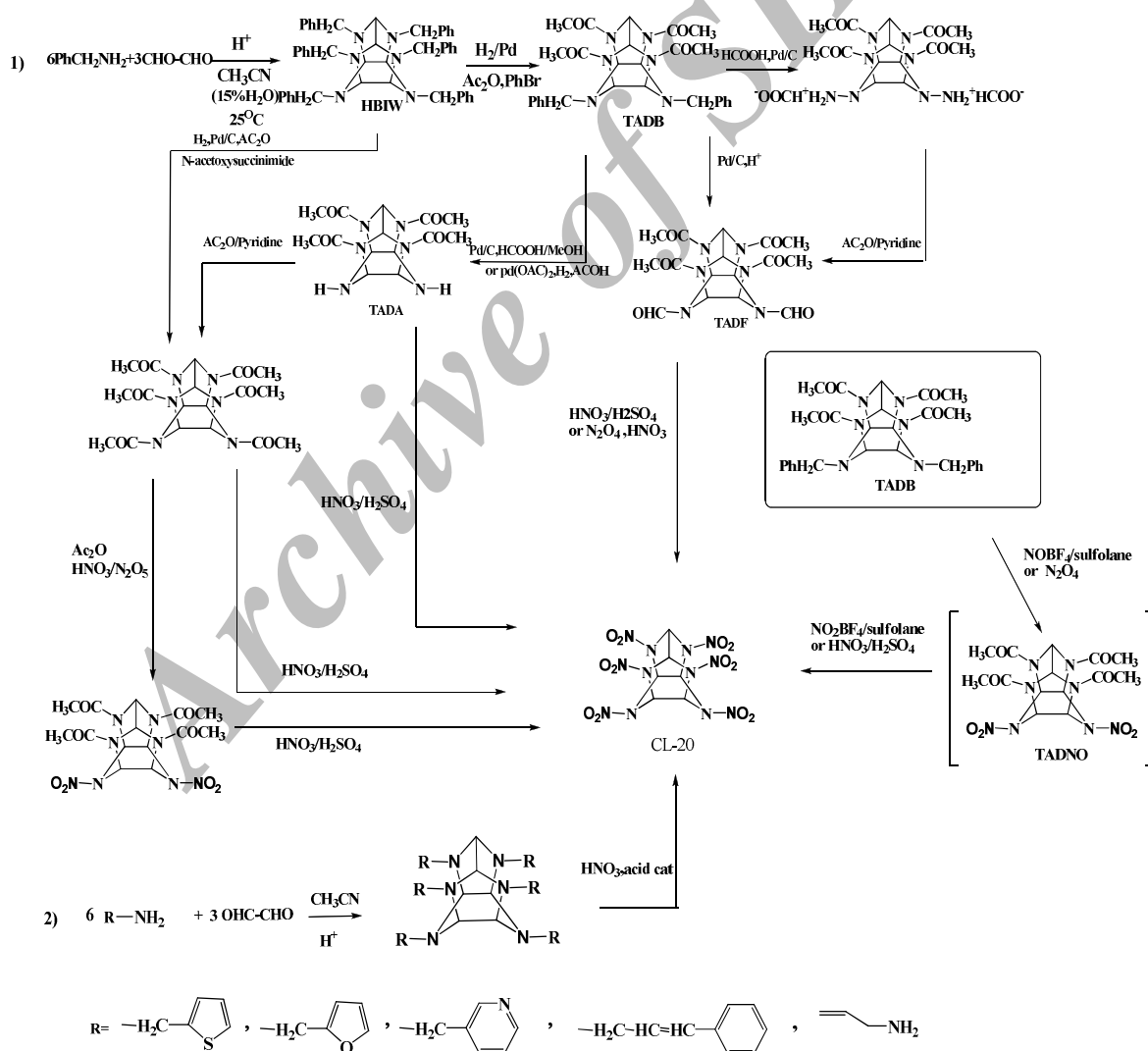
(HBIW، شکل ۲) استفاده شده است. در شکل (۳) روشهای سنتز CL-



شکل ۲: ساختار HBIW.

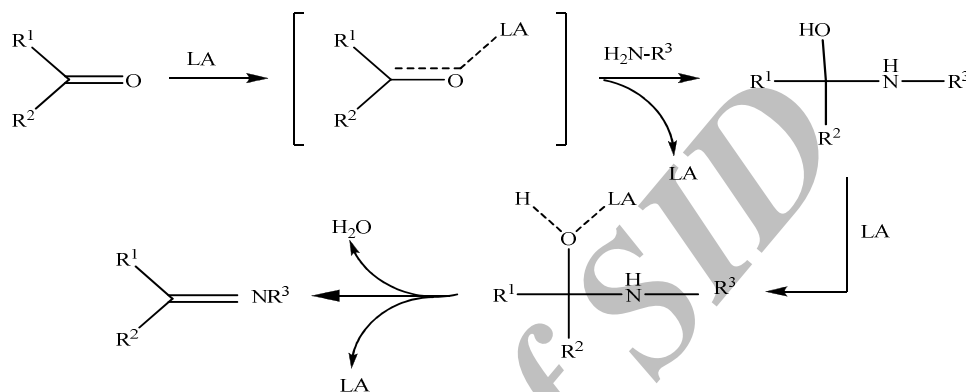


شکل ۱- ساختار CL-20.



شکل ۳- نمایی از روش های سنتز CL-20.

ترکیبات غیر فرار، بدون خاصیت خوردگی، کریستالهای جامد بدون بو و دارای پایداری فیزیکی مناسب هستند و به عنوان یک کاتالیزگر به گروه کربونیل اضافه شده و در مرحله آگیری به خروج آب کمک می نمایند. مکانیسم عمل اسید لوئیس در شکل (۵) نشان داده شده است [۱۴-۱۳].



شکل ۵- مکانیسم تشکیل ایمین با استفاده از اسیدهای لوئیس [۱۳].

به محلولی که شامل ۳۱ ml استونیتریل، ۳/۱ ml آب، ۳/۶۸ g بنزین آمین (۰/۰۳۴ mol) و مقداری کاتالیزگر است، قطره قطره ۲/۱۵ g محلول گلی اکسال ۴۰٪ وزنی (۰/۱۵ mol) در دمای محیط اضافه گردید. مخلوط حاصل به مدت ۲۴ ساعت بهم زده شد. پس از صاف کردن توسط آب و استونیتریل سرد شستشو داده شده و پس از خشک کردن جرم آن اندازه گیری شد. بازده واکنش و دمای ذوب برای آن تعیین می گردد.

مشخصات طیف IR، ¹H NMR و طیف جرمی آن به صورت زیر می باشد.

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

¹H NMR (CDCl₃, 500MHz): δ 7.20-7.24 (m, 30H, phenyl CH), 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

(16), 370 (34), 354 (35), 277(23), 249 (52), 235 (48), 159 (23), 91

(100).

۲-۱- سنتز HBIW با استفاده از اسیدهای لوئیس به

عنوان کاتالیزگر

تراکم آمین ها با ترکیباتی که دارای گروه کربونیل هستند، ترکیبات آلی مفیدی را به نام ایمین ایجاد می کنند. بسیاری از واکنش های تراکمی در حضور اسیدهای لوئیس مانند: MgSO₄, ZnCl₂, CuSO₄, NH₂SO₃H و Mg(ClO₄)₂ به عنوان کاتالیزگر انجام شده است. این

۲- بخش تجربی

۱-۲- مواد و تجهیزات

نقطه ذوب ها در لوله موبین سرباز با دستگاه Gallenkamp بدون تصحیح ثبت شده است. از دستگاه اولتراسونیک مدل Decon- FS400b و با قدرت ۴۰۰ وات و فرکانس ۴۵ کیلوهرتز استفاده شده است. برای ثبت طیف های FT-IR از دستگاه Shimadzu طیف NMR 1H از دستگاه Bruker AVANCE DRX 500MHz و طیف Mass از دستگاه Shimadzu مدل MS-QP 1100EX استفاده شده است. کلیه مواد اولیه از شرکت شیمیایی مرک خریداری شده اند.

۲-۲- سنتز HBIW با استفاده از اسید های لوئیس

مختلف به عنوان کاتالیزگر

HBIW که محصول واکنش تراکمی گلی اکسال با بنزین آمین است توسط کاتالیزگرهای مختلف با توجه به مقادیر ذکر شده در جدول

(۲) به روش زیر سنتز شد.

۲-۳- روش تهیه کاتالیزگر $FeCl_3/SiO_2$

برای تهیه کاتالیزگر $FeCl_3/SiO_2$ روش زیر ارائه می گردد. ۵۰ گرم سیلیکاژل (به عنوان یک بستر) با ۴ گرم $FeCl_3$ (۰/۲۴ مول) در یک ظرف ریخته می شود. به این مخلوط مقداری استن اضافه شد و سپس این مخلوط به مدت ۲۴ ساعت بهم زده می شود و بعد در آن با دمای $50^\circ C$ قرار گرفته تا استن موجود در مخلوط کاملاً تبخیر شود. ۰/۱۸ گرم از این مخلوط که حاوی ۰/۱۳ گرم ($10^{-5} \times 8$ مول) $FeCl_3$ است، به عنوان کاتالیزگر برای انجام آزمایش استفاده می گردد [۱۵].

۲-۴- سنتز HBIW با استفاده از کاتالیزگر زئولیت ($Al_2Si_24O_{51}$)

مقادیر اولیه همانند روش ۲-۱ است با این تفاوت که رسوب پس از خشک شدن ۲/۷۳ گرم جرم داشت به علت پایین بودن دمای ذوب (۱۲۸ الی ۱۴۵) و ناخالص بودن عمل خالص سازی آن توسط کلروفرم و متانول به روش حلال - ضد حلال انجام شد. نسبت مخلوط حلال کلروفرم به متانول ۱:۱ است. و پس از عمل خالص سازی ۲/۲۲ گرم رسوب HBIW با بازده ۶۳٪ و دمای ذوب $149/1-152/6^\circ C$ به دست آمد. دمای ذوب گزارش شده برای HBIW $149/4-153/2^\circ C$ است [۷].

۲-۵- بهینه سازی سنتز HBIW با استفاده از کاتالیزگر $Mg(ClO_4)_2$

با استفاده از روش کار قسمت ۲-۱ و واکنش تهیه HBIW در حضور مقادیر مختلفی از منیزیم پر کلرات انجام شد که نتایج آن در جدول (۱) آمده است.

۲-۶- واکنش سنتز HBIW با استفاده از امواج اولتراسونیک (مافوق صوت)

محلولی که شامل ۳۱ ml استونیتریل و ۳/۱ ml آب، ۳/۶۸ گرم (۰/۳۴ مول) بنزین آمین و مقداری کاتالیزگر است و در داخل یک دستگاه اولتراسونیک با قدرت ۴۰۰ وات و فرکانس ۴۵ کیلوهرتز قرار می گیرد، به آن قطره قطره ۲/۱۵ گرم گلی اکسال ۴۰٪ وزنی (۰/۱۵ مول) اضافه گردید. دمای محلول دائم کنترل تا بالاتر از $25^\circ C$ نرود. پس از

خاتمه تابش دهی، رسوب ها صاف با استونیتریل سرد شستشو داده می شود و خشک می گردد نتایج به دست آمده در جدول (۲) گزارش شده است.

۳- نتایج و بحث

تقریباً در تمام روش های سنتز CL-20 از حواسط HBIW استفاده شده است. بنابراین ملایم کردن شرایط تولید و افزایش بهره آن سبب کاهش قیمت تمام شده CL-20 خواهد شد. برای سنتز HBIW از اسیدهای معدنی مثل $HClO_4, HCl, H_2SO_4$ و فرمیک اسید به عنوان کاتالیزگر استفاده شده است که نسبت به سایر اسیدها بهره بالاتری دارند. استفاده از این اسیدها در فرآیند های صنعتی مشکلات زیادی را ایجاد می کند که بعضی از آنها در قسمت ۱-۱ اشاره شده است. بنابراین یکی از اهداف این پژوهش حذف کاتالیزگر های اسیدی و افزایش بهره واکنش HBIW می باشد.

در سنتز HBIW افزایش یک گروه نوکلئوفیل به گروه کربونیل باعث تشکیل یک کربن تتراهدرال می گردد که با خروج آب از آن، ایمین به عنوان یک واسط تشکیل می شود. برای سرعت بخشیدن به این واکنش می توان از یک اسید لوئیس به عنوان کاتالیزگر استفاده کرد. (مطابق شکل ۴) اسید لوئیس با ایجاد برهم کنش با اکسیژن خصلت الکتروفیلی کربن را افزایش داده به سرعت تشکیل تتراهدرال و خروج آب از آن کمک می کند. از آن جایی که نوکلئوفیل های سخت الکتروفیل های سخت را ترجیح می دهند. به نظر می رسد که هرچه اسید لوئیس بکار رفته دارای کاتیون سخت- تری باشد بر همکنش مناسب تری با اکسیژن گروه کربونیل ایجاد می گردد و سرعت واکنش افزایش می یابد. بنابراین کاتالیزگر های موجود در جدول (۳) که برای سنتز HBIW استفاده شده اند ($MgCl_2, FeCl_3/SiO_2, Mg(ClO_4)_2$) از نظر میزان سمیت، مقدار مصرفی، سهولت انجام واکنش و قیمت، کاتالیزگرهای مناسب تری نسبت به فرمیک اسید می باشند. با توجه به بالاتر بودن بهره واکنش و ۱ TON در مورد منیزیم پر کلرات بهینه سازی این کاتالیزگر مطابق جدول (۱) صورت گرفت. مشاهده گردید هنگامی که از ۴٪ مولی منیزیم پر کلرات برای انجام واکنش استفاده شد، بازده واکنش ۱۰۰٪ می شود.

جدول ۱- بررسی تاثیر مقدار کاتالیزگر $Mg(ClO_4)_2$ بر روی بازده سنتز HBIW پس از ۲۴ ساعت.

شماره آزمایش	TON	دمای ذوب ($^{\circ}C$)	بازده (%)	نسبت اکی والان کاتالیزگر به بنزیل آمین	درصد مولی کاتالیزگر (نسبت به بنزیل آمین)
۱	۱۶۷/۴	۱۴۹-۱۵۲	۸۳	۰/۰۱	۰/۵
۲	۸۳/۵	۱۵۳-۱۵۶	۸۳/۵	۰/۰۲	۱
۳	۴۴/۲۵	۱۴۸-۱۵۲	۸۸/۵	۰/۰۴	۲
۴	۳۰/۵	۱۴۹-۱۵۳	۹۱/۷	۰/۰۶	۳
۵	۲۵	۱۴۷-۱۵۰	۱۰۰	۰/۰۸	۴
۶	۱۹/۹	۱۴۷-۱۵۱	۱۰۰	۰/۱	۵

جدول ۲- مقایسه راندمان سنتز HBIW تحت امواج اولتراسونیک به مدت ۵ ساعت در دمای $25^{\circ}C$.

شماره آزمایش	TON	دمای ذوب ($^{\circ}C$)	بازده (%)	نسبت اکی والان کاتالیزگر به بنزیل آمین	درصد مولی کاتالیزگر (نسبت به بنزیل آمین)
۱	۷/۰۷	۱۵۵-۱۵۷	۹۰/۵	۰/۱۲۸	HCOOH (۱۲/۷۹)
۲	۱۴/۷۵	۱۴۹-۱۵۲	۹۱	۰/۱۲۳	MgCl ₂ (۶/۱۷)
۳	۳۰/۵	۱۴۹-۱۵۳	۹۱/۷	۰/۰۶	Mg(ClO ₄) ₂ (۳)
۴	۱۹/۸۲	۱۴۸-۱۵۰	۹۰	۰/۰۴۵	NH ₂ SO ₃ H (۴/۵۴)
۵	۳۴۸/۷	۱۴۸-۱۵۰	۸۰/۲	۰/۰۱۴	FeCl ₃ /SiO ₂ (۰/۲۳)
۶	۱۶۵/۷۹	۱۴۹-۱۵۲	۶۳	۰/۰۲۳	Al ₂ Si ₂₄ O ₅₁ (۰/۳۸)

جدول ۳- مقایسه بازده واکنش سنتز HBIW توسط کاتالیزگرهای مختلف بعد از ۲۴ ساعت در دمای اتاق.

شماره آزمایش	بازده (درصد)	زمان تابش امواج (min)	دمای ذوب ($^{\circ}C$)	نوع کاتالیزگر (درصد مولی نسبت به بنزیل آمین)
۱	۷۸	-	۱۵۱-۱۵۳	HCOOH (۱۲/۷۹)
۲	۵۲/۳۵	۹۰	۱۴۷-۱۵۱	HCOOH (۱۲/۷۹)
۳	۸۹/۴	-	۱۴۹-۱۵۲	MgCl ₂ (۶/۱۷)
۴	۸۳	۹۰	۱۴۰-۱۴۴	MgCl ₂ (۶/۱۷)
۵	۷۸	-	۱۴۸-۱۵۱	NH ₂ SO ₃ H (۴/۵۴)
۶	۸۲	۹۰	۱۳۴-۱۴۰	NH ₂ SO ₃ H (۴/۵۴)
۷	۶۸/۵	۲۳۰	۱۴۴-۱۵۰	NH ₂ SO ₃ H (۴/۵۴)

[3]. Surapaneni, R.; Damavarapu, R. "Process Improvements in CL-20 Manufacture"; 31st International Annual Conference of ICT 27-30 June, 2000, 108/1-108/4.

[۴]. بیات، یداله؛ ابریشمی، فاطمه؛ دهقانی، حسین؛ بهینه سازی شرایط تهیه ماده منفجره CL-20، مجله علمی پژوهشی مواد پر انرژی، سال دوم، شماره ۲، ص ۱۴-۳، پاییز و زمستان، ۱۳۸۶.

[5]. Chapman, R. D.; Hollins, R. A. "Benzylamine-Free, Metal-Free Synthesis of CL-20 via Hexa (1-propenyl) hexaazaisowurtzitane."; *J. Energetic Materials*. 2008, 26, 246-273.

[6]. Cagnon, G. "Process for the 2-Stage Synthesis of Hexanitro hexaazaisowurtzitane Starting from a Primary Amine."; US Patent 7,279,572, 2007.

[۷]. بیات، یداله، ابریشمی، فاطمه، گزارش پروژه ی امکان سنجی ماده منفجره CL-20 و بررسی خواص آن دانشگاه صنعتی مالک اشتر، مجتمع دانشگاهی مواد و فناوری ساخت مرکز آموزش و تحقیقاتی شیمی و مهندسی شیمی، تابستان، ۱۳۸۵.

[8]. Gilardi, R. "The Molecular and Crystal Structure of Polycyclic Energetic Materials in Structure and Properties of Energetic Materials."; *Mat. Res. Soc. Symp. Proc.* 1993, 296, 233.

[9]. Crampont, M. R.; Hamid, J.; Millar, R.; Ferguson, G. "Studies of the Synthesis, Protonation and Decomposition of 2,4,6,8,10,12-Hexabenzyl-2,4,6,8,10,12-Hexaazatetracyclo[5.5.0.0.3.11] dodecane (HBIW)." ; *J. Chem. Soc. Perkin Trans.* 1993, 2, 923-929.

[10]. Lewis, R. J. "Hawley's Condensed Chemical Dictionary."; 14th Ed. J. Wiley & Sons, Inc: New York, 2001, 512.

[11]. Marker, A. B.; Mccartin, K. E. "Formate Assay in Body Fluids: Application in Methanol Poisoning in Methanol."; *Biochem. Med.* 1975, 13, 117-126.

[12]. Pradyot, P. A. "A Comprehensive Guide to the Hazardous Properties of Chemical Substances."; 3th Ed., 106, 2007.

[13]. Chakraborti, A. K.; Bhagat, S.; Rudrawar, S. "Magnesium Perchlorate as an Efficient Catalyst for the Synthesis of Imines and Phenyhydrazones."; *Tetrahedron Lett.* 2004, 45, 7641-7644.

[14]. Zeng, H.; Li, H.; Shao, H. "One-pot Three-component Mannich-Type Reaction Using Sulfamic Acid Catalyst Under Ultrasound Irradiation."; *Ultrasonic Sonochemistry.* 2009, 16, 758-762.

[15]. Fadel, A.; Salun, J. *Tetrahedron Lett.* 1991, 32, 2259.

بررسی دیگری که در مورد سنتز HBIW انجام شد، مطالعه اثر امواج اولتراسونیک روی بهره و زمان واکنش بود. همانطور که نتایج در جدول (۳) نشان می دهد تابش امواج اولتراسونیک سبب کاهش زمان واکنش به مقدار قابل ملاحظه ای شده و بازده واکنش را کاهش داد. دلیل این مسئله آن است که تابش امواج اولتراسونیک سبب سریع تر شدن سرعت تشکیل حدواسط ایمین II می گردد که این حدواسط در حلال استونیتریل نامحلول است و بعد از ایجاد حجم قابل توجهی رسوب در مخلوط واکنش بدلیل تبدیل شدن به HBIW از حجم رسوب کاسته می شود. ولی امواج اولتراسونیک سبب می شود حد واسط های II و IV فعالیت شده و سریعتر به هم چسبیده و محصولات پلیمری ایجاد کنند که سبب کاهش بازده واکنش می گردد.

۵- نتیجه گیری

CL-20 قویترین ماده منفجره شناخته شده است و تقریباً در تمام روشهای سنتز آن از پیش ماده HBIW استفاده کرده اند. در این مقاله برای سنتز HBIW، با حذف اسیدهای معدنی، از اسیدهای لوویس مثل $Mg(ClO_4)_2$ ، $FeCl_3/SiO_2$ ، $MgCl_2$... استفاده شد. به عنوان کاتالیزگر مناسب برای سنتز HBIW انتخاب گردید ضمن بهینه کردن مقدار منیزیم پر کلرات، بهره واکنش ۲۵٪ افزایش یافت. این عمل سبب افزایش بهره کلی سنتز CL-20 و کاهش قیمت تمام شده آن می گردد. همچنین تابش امواج اولتراسونیک طی سنتز HBIW سبب تسریع در سرعت تشکیل حد واسط شده ولی بهره کلی واکنش را کاهش می دهد.

مراجع

- [1]. Dawson, R. E.; Tenn, K. "Explosive Formulations."; US Patent 5,942,721, 1999.
- [2]. Nielsen, A. T.; Nissan, R. A.; Vanderah, D. J. "Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines Formation of 2,4,6,8,10,12- Hexabenzyl 1-2,4,6,8,10,12- hexaazatetracyclo [5.5.0.0.3,11] dodecane from Glyoxal and Benzylamine."; *J. Org. Chem.* 1990, 55, 1459-1466.