

سنتز 2,4,6,8,10,12-هگزابنزیل - 2,4,6,8,10,12-هگزآزاتراسیکلو [5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}] دو دکان با استفاده از کاتالیست‌های جدید

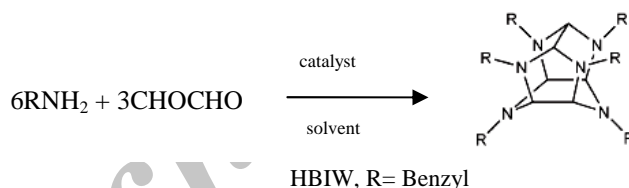
یداله بیات^{۱*}، محمد علی ذرعی^۲، اصغر ساکی نژاد^۳

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۸۹/۱۱/۱۵، تاریخ پذیرش: ۹۰/۴/۱۵)

چکیده

ترکیب CL-20، به عنوان قوی‌ترین ماده منفجره غیر اتمی معرفی شده است. همواره محققین در حوزه مواد پرنرژی به دنبال راهکار مناسب برای افزایش بازده و کاهش هزینه سنتز این ماده بوده‌اند. در کلیه روش‌های سنتز CL-20 از واکنش تراکمی بین گلی اکسال و بنزیل آمین جهت سنتز ترکیب حد واسط HBIW⁴ استفاده می‌شود. در حضور کاتالیست اسید فرمیک در حلال اتانول، راندمان برای این واکنش تراکمی 58% گزارش شده است. در این مقاله، سنتز HBIW در حضور کاتالیزگرهای اسید لوئیس مانند BF₃ و منیزیم پرکلرات و ... مورد بررسی قرار گرفته شده است و نتایج نشان می‌دهد که راندمان واکنش تا حدود 20% نسبت به کاتالیست اسید فرمیک افزایش می‌یابد.



واژه‌های کلیدی: 2,4,6,8,10,12-هگزابنزیل - 2,4,6,8,10,12-هگزآزاتراسیکلو [5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}] دو دکان، CL-20، HNIW، HBIW، BF₃، کاتالیزگر، اتانول، تبلور.

1- مقدمه

یک ترکیب پرنرژی به حساب می‌آید [3 و 2]. خواص انفجاری و پایداری CL-20 باعث شده است که از آن با هدف افزایش عملکرد موشک‌ها، راکت‌ها و ترکیبات انفجاری به طور گسترده‌ای مورد استفاده قرار گیرد. استفاده از این ترکیب در پیشرانه‌ها و ترکیبات انفجاری، باعث افزایش ضربه ویژه، سرعت انفجار و خواص بالستیکی و مکانیکی خواهد شد. در بیشتر روش‌های گزارش شده برای سنتز CL-20، از پیش ماده HBIW استفاده می‌شود [4-6]. برای سنتز HBIW از کاتالیزگرهای اسیدی مختلف مانند اسید سولفوریک،

ترکیب CL-20 ماده منفجره‌ای است که قابلیت کاربرد در انواع مهمات را دارد. این ترکیب اولین بار توسط نیلسن⁵ در نیروی دریایی آمریکا ساخته شد. CL-20 دارای دانسیته، سرعت انفجار و محتوای انرژی بالایی است و می‌توان این خصوصیات را به ساختار قفسی آن نسبت داد [1]. کارایی این ترکیب حدوداً 14 تا 20 درصد بالاتر از HMX می‌باشد. همچنین این ترکیب دارای پایداری حرارتی مناسبی می‌باشد که خود پارامتری مهم در ارزیابی

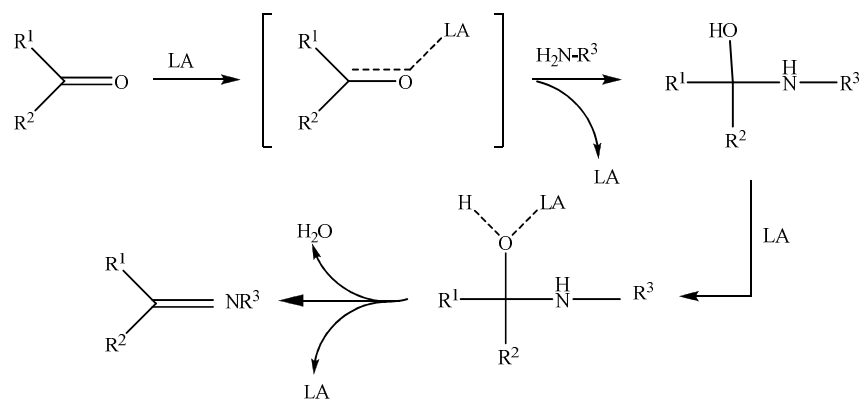
* E-mail: y_bayat@mut.ac.ir

4- Hexabenzylhexaazaisowurtzitan

5-Nielesen

۱- دانشیار

۲ و ۳- کارشناس ارشد



شکل 2- مکانیسم تشکیل ایمین با استفاده از کاتالیست های اسید لوئیس [10].

2-3-2- تبلور HBIW در حلال اتیل استات

برای تبلور 1 گرم HBIW، 2/2 ml اتیل استات مصرف شد. روش کار برای تبلور HBIW در حلال اتیل استات مطابق با بخش (2-3-1) می باشد.

2-3-3-2 تبلور HBIW در مخلوط کلروفرم و متانول (روش حلال - ضدحلال)

برای تبلور 1 گرم HBIW، نسبت های مختلف حلال کلروفرم و متانول مورد استفاده قرار گرفت. در این روش برای کریستالیزاسیون HBIW از روش حلال ضد حلال استفاده شد و نسبت های حجمی 2 به 3 و 3 به 4 و 1 به 1، کلروفرم به متانول به کار رفت ولی بالاترین بازده تبلور در نسبت 1 به 1 مشاهده گردید. در این روش ابتدا ترکیب HBIW را در حلال کلروفرم حل کرده و سپس به آن ضدحلال متانول اضافه گردید و مخلوط سرد شد تا کریستال های HBIW حاصل شود. کریستال های تشکیل شده را صاف و خشک کردیم.

3- نتایج و بحث

استفاده از اسیدهای معدنی در فرایندهای صنعتی موجب بروز مشکلات زیادی خواهد شد که در قسمت (1-2) به برخی از آن ها اشاره شد. همچنین به دلیل عدم تولید استونیتریل در داخل کشور و هزینه های بالا جهت خرید این ماده از خارج از کشور، جایگزین کردن این حلال با اتانول نیز در این پژوهش در دستور کار قرار گرفت. در سنتز HBIW، افزایش یک گروه نوکلئوفیل به گروه کربونیل، باعث تشکیل یک کربن چهار وجهی می شود که با خروج آب از آن، ایمین به عنوان یک ترکیب حد واسط تشکیل می شود.

2- بخش تجربی

1-2- تجهیزات و مواد شیمیایی

از دستگاه Shimadzu، FT-IR، دستگاه NMR ¹H، 500MHz، Bruker، دستگاه Avance و دستگاه MASS، 110 EX shimadzu، GC MS-QP برای آنالیز محصول استفاده شد. کلیه مواد استفاده شده بجز اتانول و نانو کلی، از شرکت شیمیایی مرک خریداری شدند.

2-2- سنتز HBIW

به محلولی حاوی 50 ml حلال، 7/3 ml آب، 8/8 ml بنزین آمین و مقدار معینی از کاتالیست، در دمای 25 °C، مقدار 4/15 ml محلول آبی گلی اکسال 40%، قطره قطره اضافه شد. مخلوط واکنش در یک بالن درب بسته به مدت 24 ساعت زده شد. سپس، مخلوط حاصل از واکنش، صاف شده و توسط اتانول سرد شستشو داده شد. رسوب به دست آمده درون آون، در دمای 50 درجه سانتی گراد خشک شد و برای توزین و اندازه گیری نقطه ذوب و دیگر تست های آنالیزی آماده گردید.

3-2- تبلور HBIW

1-3-2- تبلور HBIW در حلال استونیتریل

برای تبلور 1 گرم HBIW، 54/5 ml استونیتریل مصرف شد. ابتدا HBIW را در استونیتریل جوشان حل کردیم، سپس محلول سرد شد و کریستال های HBIW تشکیل شدند. مخلوط به دست آمده را صاف کردیم و کریستال های روی صافی را دو بار با استونیتریل سرد شستشو دادیم و سپس کریستال های سفید رنگ سوزنی روی صافی را خشک کردیم.

3-2- بهینه سازی مقدار کاتالیست‌های منیزیم پرکلرات،

نیترات روی 6 آبه و تری فلورید بور دی‌اتیل اتر برای

سنتر HBIW

در میان کاتالیست‌های استفاده شده (جدول 1)، مشاهده شد که کاتالیست‌های منیزیم پرکلرات، نیترات روی 6 آبه و تری فلورید بور دی‌اتیل اتر، راندمان مناسب‌تری را از خود نشان دادند، به همین جهت، تأثیر مقادیر مختلف از این کاتالیست‌ها مورد بررسی قرار گرفت (جدول‌های 2 و 3 و 4).

جدول 2- تأثیر مقادیر مختلف کاتالیست منیزیم پرکلرات بر بازده واکنش سنتر HBIW.

شماره آزمایش	درصد مولی منیزیم پرکلرات نسبت به بنزیل آمین	بازده واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)
15	4	61/5	148-151
16	8	65/3	147-151
17	11	68/9	144-150
18	14	71/5	143-146
19	16	68/3	143-146
20	18	64/4	142-146

جدول 3- تأثیر مقادیر مختلف کاتالیست نیترات روی 6 آبه بر بازده واکنش سنتر HBIW.

شماره آزمایش	درصد مولی نیترات روی 6 آبه نسبت به بنزیل آمین	بازده واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)
21	4	61/4	146-150
22	8	65/4	143-147
23	11	69/3	140-146
24	14	67/2	137-140
25	16	63/7	135-139
26	18	60/9	134-140

اسید لوئیس به عنوان یک کاتالیزگر باعث سرعت بخشیدن به این واکنش خواهد شد. اسید لوئیس توسط برهمکنش با اکسیژن، خصلت الکتروفیلی کربن را افزایش داده و به خروج آب از آن کمک می‌کند.

3-1- سنتر HBIW در حضور چند کاتالیزگر اسید لوئیس

مختلف

با استفاده از روش کار قسمت (2-2) در حضور چند نوع کاتالیست اسید لوئیس مختلف، واکنش سنتر HBIW انجام شد (جدول 1).

جدول 1- تأثیر کاتالیست‌های اسید لوئیس مختلف بر بازده واکنش سنتر HBIW (درصد مولی کاتالیست نسبت به بنزیل آمین = 4)

شماره آزمایش	نوع کاتالیست	دمای ذوب (°C)	بازده واکنش (%)
1	فرمیک اسید	150-153	45/5
2	منیزیم پرکلرات	148-151	61/5
3	نیترات روی 6 آبه	146-150	61/4
4	نیترات بیسموت	144-147	44/5
5	کلرید زیرکونیوم	140-143	54
6	استات جیوه	143-146	35/4
7	نیترات استرانسیم	132-135	54/4
8	کلرید کروم 6 آبه	145-147	57/7
9	تری فلورید بور دی‌اتیل اتر	148-151	64/9
10	اسید بوریک	146-151	45/9
11	اکسید بور	144-149	39
12	بوراکس	145-150	27
13	نانو کلی	145-150	27/5
14	کلرید آهن III	145-149	49/9

جدول 4- مقایسه تأثیر مقادیر مختلف کاتالیست BF₃ بر بازده واکنش سنتر HBIW.

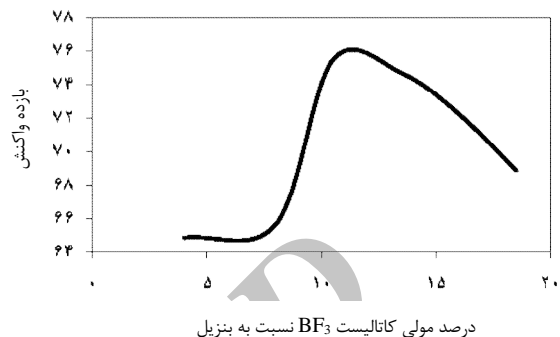
شماره آزمایش	درصد مولی BF ₃ نسبت به بنزیل آمین	بازده واکنش (%)	نقطه ذوب (°C)
27	4	64/9	148-151
28	8	65/7	148-150
29	11	75/5	149-151
30	14	74/7	148-151
31	16	72/26	147-150
32	18	68/9	147-150

هزینه کلی تولید CL-20 تا حد زیادی کاهش خواهد یافت. همچنین استفاده از کاتالیزگرهای اسید لوئیس توانست مشکلات ناشی از کاتالیزگرهای اسیدی معدنی مانند فرمیک اسید را برطرف کند. در نهایت تبلور HBIW در سه حلال مختلف مورد بررسی قرار گرفت که حلال اتیل استات با بازده 86/6% مناسبترین حلال در بین سه حلال به کار برده شده برای تبلور این ترکیب شناخته شد.

مراجع

- [1] Wardle, R. B.; Hinshaw, J. C.; Braithwaite, P.; Rose, M.; Johnston, G.; Jones, R.; Poush, K. "Synthesis of the Caged Nitramine HNIW(CL-20)."; In: proc .27th. Int. Ann. Conf. of ICT, 1996, v 27.
- [2] Simpson, R. L.; Urtiew, P. A.; Ornellas, D. L.; Moody, G. L.; Scribner, K. J.; Hoffman, D. M. "CL-20 Performance Exceeds that of HMX and its Sensitivity is Moderate."; Propell. Explos. Pyrot. 1997, 22, 249.
- [3] Dalin, G.; Wengang, S.; Wei, F. "Evaluation of Novel Energetic Materials Used in Low Signature Propellant."; Propell. Explos. Pyrot. 1997, 22, 259.
- [4] بیات، یداله، ابریشمی، فاطمه، دهقانی، حسین. "بهینه سازی شرایط تهیه ماده منفجره CL-20." "مجله علمی پژوهشی مواد پراورزی، سال دوم، پاییز و زمستان 1386، شماره 2، ص 14-3.
- [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.
- [6] Cagnon, G. "Process for the 2-Stage Synthesis of Hexanitro hexaazaisowurtzitane Starting from a Primary Amine."; US Patent 0260,086A1, 2004.
- [7] Nielsen, A. T.; Nissan, R. A.; Vanderah, D. J.; Coon, C. L.; Gilardi, R. D.; George, C. F.; Anduson, J. F. "Polyazapolycyclics by Condensation of Aldehydes with Amines. 2. Formation of 2, 4, 6, 8, 10, 12- hexabenzyl- 2, 4, 6, 8, 10, 12- hexaazatetracyclo [5,5,0,0^{3,11},0^{5,9}] dodecane from Glyoxal and Benzylamines."; J. Org. Chem. 1990, 55, 1459.
- [8] Nielsen, R. T. "Caged Polynitramine Compounds."; US Patent 5,693,794, 1997.
- [9] Gilardi, R. "The Molecular and Crystal Structure of Polycyclic Energetic Materials in Structure and Properties of Energetic Materials."; Mat. R. Soc. Symp. Proc. 1993, 296, 233.
- [10] 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.

با مقایسه داده‌های جدول‌های 2، 3 و 4، مشخص شد که استفاده از کاتالیست BF₃ به میزان 11%، بازده بالاتری را به دست می‌دهد. از طرف دیگر این کاتالیست مایع است و مزاحمتی در خصوص خالص‌سازی محصول به همراه ندارد.



شکل 3- تأثیر مقادیر مختلف کاتالیست BF₃ بر بازده واکنش سنتز HBIW.

3-3- تبلور HBIW

با تعیین نقطه ذوب و همچنین TLC برای محصول خام کلیه واکنش‌ها، مشخص شد که محصول خام HBIW نیاز به خالص‌سازی دارد، به همین جهت تبلور HBIW در سه حلال استونیتریل، مخلوط کروفرم/متانول و اتیل استات مورد مطالعه قرار گرفت که داده‌های آن در جدول 5 آمده است. با مقایسه مقدار حلال مصرفی و بازده کریستالیزاسیون، حلال اتیل استات مناسب‌ترین حلال تبلور برای HBIW محسوب می‌شود.

جدول 5- مقایسه بازده خالص‌سازی HBIW در سه حلال استونیتریل، مخلوط کروفرم/متانول و اتیل استات.

نوع حلال	استونیتریل	اتیل استات	کلروفرم/متانول
مقدار حلال (ml به ازاء یک گرم HBIW)	54/5	2/2	10:10
بازده تبلور (%)	73	86/6	73/6

4- نتیجه گیری

کاهش هزینه و افزایش بازده تولید CL-20 از مهم‌ترین پارامترهای تولید CL-20 به حساب می‌آیند. از این رو کاهش هزینه تولید HBIW که پیش‌ماده سنتز CL-20 می‌باشد در این پژوهش مورد بررسی قرار گرفت. جایگزین کردن حلال اتانول به جای استونیتریل و همچنین استفاده از کاتالیزگر BF₃ نسبت به کاتالیزگر اسید فرمیک (که مناسب‌ترین کاتالیست اسیدی برای واکنش سنتز HBIW به حساب می‌آید) توانست بازده واکنش را حدوداً 20% افزایش دهد. بدین ترتیب،