

سنتر CL-20 از طریق نیتراسیون TADFIW، در حضور کاتالیزگرهای غیر همگن هتروپلی اسید

یداله بیات^{۱*}، اصغر ساکی نژاد^۲، وحید عزیز خانی^۳

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

(تاریخ وصول: ۹۰/۰۹/۲۶، تاریخ پذیرش: ۹۱/۰۳/۲۸)

چکیده

هگزانیترو هگزازا ایزوورتزیتان (CL-20 یا HNIW)، یک ماده پزانرژی، با ساختار قفسی می‌باشد که به‌عنوان قوی‌ترین ماده منفجره غیر هسته‌ای شناخته شده است. این ترکیب معمولاً از نیتراسیون ۱۲،۸،۶،۲- تترا استیل-۱۰،۴- دی فرمیل-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزازا ایزوورتزیتان (TADFIW)، توسط مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید، تهیه می‌شود. در واکنش‌های زیادی از هتروپلی اسیدها (HPAs) به‌عنوان کاتالیست‌هایی مؤثر و تمیز استفاده شده است. در این تحقیق، از این اسیدها به‌عنوان فعال کننده نیتریک اسید، در فرآیند نیتراسیون، استفاده شد و CL-20 با بهره ۹۳٪ و خلوص بسیار بالا در دمای ۷۰°C و زمان ۲/۵ ساعت تهیه گردید. استفاده از هتروپلی اسیدها به‌جای سولفوریک اسید، مشکلات استفاده از اسید سولفوریک را به‌طور کامل رفع می‌کند. همچنین در این تحقیق تأثیر دمای واکنش، زمان و دیگر فاکتورها نیز بر بازده سنتر CL-20 مورد ارزیابی قرار گرفت. ساختار و خلوص ترکیبات با استفاده از آنالیز عنصری، IR و ¹HNMR مورد تأیید قرار گرفت.

واژه‌های کلیدی: CL-20، نیتراسیون، عامل نیترو کننده، ۱۲،۸،۶،۲- تترا استیل-۱۰،۴- دی فرمیل-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲- هگزازا ایزوورتزیتان (TADFIW)، هتروپلی اسید.

۱- مقدمه

گرمای تشکیل ۱۰۰ kcal/mol می‌باشد [۶ و ۷].
دانسیتته، سرعت و فشار انفجار HNIW حدود ۵-۸٪ بالاتر از تترانیترو تترا آزا سیکلواکتان (HMX) (شکل ۲) است [۸]. در برخی منابع، خصوصیات، ساختار کریستالی، پایداری حرارتی و همچنین داده‌های طیف‌سنجی CL-20 مورد مطالعه قرار گرفته و گزارش شده است [۹ و ۱۰]. بر اساس داده‌های تست استوانه سربی که معیاری از قدرت

هگزانیترو هگزازا ایزوورتزیتان (HNIW یا CL-20) (شکل ۱)، یک ماده پزانرژی با دانسیته بالا [۱] و همچنین قوی‌ترین ماده منفجره غیر هسته‌ای شناخته شده است، که اولین بار در سال ۱۹۸۷ توسط نیلسن^۴ سنتر گردید [۲ و ۳]. HNIW جزء دسته نیترامین‌های چند حلقه‌ای، با ساختار قفسی [۴ و ۵]، دانسیته مناسب ($\rho > 2 \text{ g/cm}^3$) و

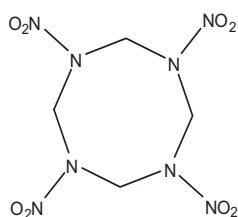
* E-mail: y_bayat@mut.ac.ir

۱- دانشیار

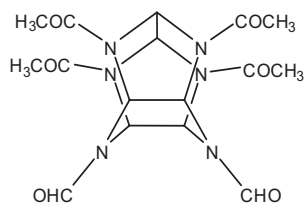
۲- کارشناس ارشد

۳- دانشجوی دکتری

4- Nielsen



شکل ۲- ساختار تترانیترو تترا آزا سیکلواکتان (HMX).



شکل ۳- ساختار ۱۲،۸،۶،۲-تترا استیل-۱۰،۴-دی فرمیل - هگزا آزا ایزوورتریتان (TADFIW).

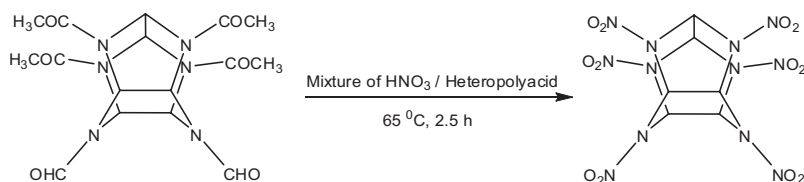
به همین دلیل تلاش‌هایی در جهت تغییر در این سیستم نیترو کننده انجام شد. اسیدهای جامد مزیت‌های بسیار زیادی را از جمله سهولت در کارکرد، کاهش حجم راکتور، عدم ایجاد خوردگی در سیستم و همچنین، ایمن بودن برای محیط زیست، نسبت به اسید سولفوریک دارا می‌باشند [۲۴].

در این مقاله، تأثیر استفاده از هتروپولی اسیدها به‌عنوان کاتالیست‌های غیر همگن [۲۹-۳۰]، بر روی نیتراسیون TADFIW مورد بررسی قرار گرفت. کاتالیست‌های غیر همگن دارای واکنش‌پذیری بالا، انتخاب‌پذیری بالا، جداسازی ساده از محصولات و قابلیت بازیافت می‌باشند [۳۹-۳۰]. در این تحقیق، تأثیر دما، زمان و انواع مختلف هترو پلی اسیدها، بر بهره سنتر HNIW مورد بررسی قرار گرفت.

۲- بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

TADFIW [۳۷] و همچنین $H_3PMo_{12}O_{40}$ ، $H_7SiW_9V_3O_{40}$ و $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ [۴۱ و ۴۲] توسط روش‌های گزارش شده در متون علمی تهیه شدند. ساختار و خلوص ترکیبات توسط آنالیز عنصری، IR، 1H NMR و ^{13}C NMR مورد بررسی و تأیید قرار گرفت. نقطه ذوب توسط لوله موئین سرباز در دستگاه Electrothermal 1a 8103 اندازه گیری شد. طیف IR توسط دستگاه Perkin-Elmer 3700 با استفاده از ماتریکس KBr انجام گرفت.



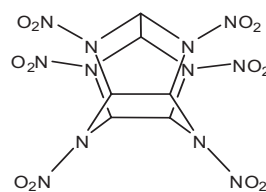
شکل ۴- نیتراسیون TADFIW به HNIW.

انفجار یک ترکیب پرانرژی می‌باشد، کارایی آن، مقدار ۲۰٪-۱۴ بیشتر از HMX است [۱۱]. بسیاری از خصوصیات این ترکیب، اخیراً توسط نیلسن و همکارانش، مرور شده است [۱۲]. HNIW در فشار و دمای محیط، دارای چهار پلی مورف α ، β ، γ و ϵ می‌باشد، که فرم ϵ دارای بیشترین دانسیته در بین این پلی مورف‌ها می‌باشد [۱۶-۱۳].

روش‌های متعددی برای سنتر این ترکیب در متون علمی گزارش شده است [۱۷]. تقریباً در کلیه روش‌های سنتر HNIW از پیش ماده ۱۰،۴،۲،۸،۶،۱۲- هگزابنزیل-۱۲،۸،۶،۴،۲- هگزا آزا ایزوورتریتان (HBIW)، استفاده می‌شود، که در مرحله بعد این ترکیب به ۱۲،۸،۶،۲- تترا استیل-۱۰،۴- دی بنزیل ۱۲،۸،۶،۴،۲- هگزا آزا ایزوورتریتان (TADBIW) تبدیل شده [۱۸ و ۱۲] و سپس بنزیل‌های باقی مانده در ساختار TADBIW می‌توانند فرمیله شده و ترکیب ۱۲،۸،۶،۲- تترا استیل-۱۰،۴- هگزا آزا ایزوورتریتان (TADFIW) (شکل ۳) را ایجاد کنند [۱۹]، یا اینکه توسط نیتروآسیون، ترکیب ۱۲،۸،۶،۲- تترا استیل-۱۰،۴- دی نیتروزو- ۱۲،۸،۶،۴،۲- هگزا آزا ایزوورتریتان (TADNIW) را ایجاد کنند، که هردو این ترکیبات می‌توانند به سادگی توسط سیستم‌های نیترو کننده مختلف نیترو شوند [۲۰ و ۱۲].

تحقیقات زیادی در زمینه سنتر CL-20 توسط نیترو کردن پیش ماده‌های حاوی گروه‌های نیتروزو [۱۲]، فرمیل [۲۱] و استیل انجام شده است.

سنتر HNIW از پیش ماده TADFIW، از نظر اقتصادی و خلوص محصول، مناسب‌ترین روش است که با استفاده از نیتریک اسید ۱۰٪ در اسید سولفوریک غلیظ، انجام می‌شود (شکل ۴) [۲۳ و ۲۲]. در نیتراسیون این حد واسط‌ها توسط اسید سولفوریک، در مقیاس بالا، به دلیل رقیق شدن سولفوریک اسید به وسیله آب تولید شده در حین انجام واکنش، مقدار بسیار زیادی اسید سولفوریک مصرف می‌شود که در پایان این فرایند می‌بایست خنثی شده و دفع گردد.



شکل ۱- ساختار هگزانیترو هگزا آزا ایزوورتریتان (HNIW یا CL-20).

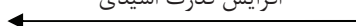
۳- نتایج و بحث

۳-۱- انتخاب مناسب‌ترین هتروپولی اسید

اولین هدف این تحقیق، انتخاب مناسب‌ترین کاتالیزگر از بین هتروپولی اسیدهای موجود می‌باشد که عبارتند از: $H_7SiW_9V_3O_{40}$ ، $H_3PMo_{12}O_{40}$ ، $H_3PMo_{12}O_{40}$ و $\alpha-H_3PMo_{12}O_{40}$ و $H_3[P(W_3O_{10})_4]$. مشاهده شد که با کاهش قدرت اسیدی این ترکیبات بازده تولید و همچنین خلوص CL-20 سنتز شده کاهش می‌یابد. در کلیه آزمایشات انجام شده در این مرحله، دمای واکنش $60^\circ C$ انتخاب شد (جدول ۱). با توجه به داده‌های به‌دست آمده و همچنین قیمت و سهولت سنتز، $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ به‌عنوان مناسب‌ترین کاتالیزگر انتخاب گردید.

PW>SiW>PMo>SiMo

افزایش قدرت اسیدی



طیف‌های 1H NMR و ^{13}C NMR توسط دستگاه Backer 300MHz مدل WG-300 انجام شد و آنالیز عنصری توسط دستگاه Carlo-Erba مدل EA-1108 انجام گرفت.

۳-۲- نیتراسیون ۱۲،۸،۶،۲- تترا استیل-۱۰،۴- دی فرمیل - ۱۲،۱۰،۸،۶،۴- هگزا آزا ایزوورتزیتان (TADFIW)

۰/۴ گرم (۱ mmol) TADFIW به‌تدریج، به مخلوطی از ۱۰ ml نیتریک اسید ۹۸٪ سرد و ۰/۱ گرم هتروپولی اسید، اضافه شده و سپس مخلوط واکنش تا دمای $70^\circ C$ گرم شد و به مدت ۲/۵ ساعت در این دما ماند. پس از گذشت این زمان، مخلوط واکنش، تا دمای $35^\circ C$ سرد شده و بر روی ۱۰ گرم یخ پودری ریخته شد (شکل ۴). رسوب به‌دست آمده، صاف شده و با آب و محلول اشباع از سدیم بیکربنات شسته شد. رسوب به‌دست آمده، به مدت ۲۴ ساعت درون آون در دمای $40^\circ C$ خشک گردید. HPLC خلوص HNIW به‌دست آمده را ۹۹/۵٪ نشان داد.

جدول ۱- نیتراسیون TADFIW با استفاده از هتروپولی اسیدهای مختلف.

شماره آزمایش	عامل نیتراسیون	نسبت HNO_3/HPA (ml/gr)	زمان (دقیقه : ساعت)	بازده (%)
۱	HNO_3/H_2SO_4	۱۰/۲ml	۴:۰۰	۸۴/۵
۲	$HNO_3/H_3[P(W_3O_{10})_4]$	۱۰/۰/۱	۲:۳۰	۹۳
۳	$HNO_3/H_7SiW_9V_3O_{40}$	۱۰/۰/۱	۲:۳۵	۹۲/۵
۴	$HNO_3/\alpha-H_3PMo_{12}O_{40}$	۱۰/۰/۱	۲:۴۰	۹۱
۵	$HNO_3/H_3PMo_{12}O_{40}$	۱۰/۰/۱	۳:۰۰	۹۰

انتخاب گردید. در دمای $20^\circ C$ و $45^\circ C$ TLC، مخلوط واکنش، سه لکه نشان می‌داد که هیچ‌کدام مربوط به CL-20 نبود و بنابراین جدا سازی مخلوط واکنش انجام نشد. در دمای $55^\circ C$ و $65^\circ C$ نیز، TLC مخلوط واکنش دو لکه را نشان می‌داد که حاوی CL-20 نبود. در دمای بالاتر از $70^\circ C$ واکنش کامل انجام شده و تنها محصول واکنش CL-20 می‌باشد. بنابراین بهترین دمای واکنش $70^\circ C$ انتخاب گردید. با افزایش دمای واکنش، به دلیل تجزیه ساختار قفسی ایزوورتزیتان، بازده واکنش کاهش می‌یابد.

جدول ۲- تأثیر مقدار کاتالیست $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ بر راندمان سنتز HNIW.

شماره آزمایش	مقدار هتروپولی اسید $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ (gr)	بازده (%)
۱	۰/۰۵	۶۰
۲	۰/۱	۹۳
۳	۰/۱۵	۹۱
۴	۰/۲	۹۰

۳-۲- بهینه‌سازی مقدار کاتالیزگر

پس از انتخاب مناسب‌ترین کاتالیزگر برای این واکنش سعی در بهینه کردن مقدار کاتالیزگر گردید. داده‌های به دست آمده نشان می‌دهند که استفاده از ۱۰ ml اسید نیتریک و ۰/۱ گرم $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ در مقابل ۰/۴ گرم TADBIW بهترین نتیجه را حاصل می‌کند. در کلیه آزمایشات انجام شده در این مرحله از پژوهش، دما $60^\circ C$ ، مقدار اسید نیتریک استفاده شده ۱۰ ml، زمان واکنش ۲/۵ ساعت و نوع کاتالیزگر $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ انتخاب گردید (جدول ۲). با افزایش غلظت کاتالیزگر، احتمال تجزیه ساختار قفسی ایزوورتزیتان افزایش یافته و بهره واکنش کاهش می‌یابد.

۳-۳- بهینه‌سازی دمای واکنش

به‌منظور ارزیابی تأثیر دماهای مختلف بر بازده سنتز CL-20، این واکنش در محدوده دمایی بین $20^\circ C$ تا $85^\circ C$ انجام شد و در کلیه آزمایشات این مرحله، از کاتالیزگر $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ با نسبت جرمی کاتالیزگر به ماده اولیه ۰/۲۵ استفاده و زمان واکنش ۲/۵ ساعت

°C 70 و زمان 2/5 ساعت، CL-20 را، با بازده 93٪ و با خلوص بالا تولید می‌کند. به‌طور خلاصه در این تحقیق، ترکیب CL-20، با یک روش جدید، با بازده و خلوص بالا، از پیش ماده TADFIW سنتز گردید.

مراجع

- [1] Karakaya, P.; Sidhoum, M.; Christodoulatos, C.; Nicolich, S.; Balas, W. "Aqueous Solubility and Alkaline Hydrolysis of the Novel High Explosive Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)."; J. Hazard. Mater. 2005, B120, 183.
- [2] Gore, G. M.; Sivabalan, R.; Nair, U. R.; Saikia, A.; Venugopalan, S.; Gandhe, B. R. "Synthesis of CL-20: By Oxidative Debenzylation with Cerium (IV) Ammonium Nitrate (CAN)."; Indian Journal of Chemistry. 2007, 46B, 505.
- [3] Jin, S.; Shu, Q.; Chen, S.; Shi, Y. "Preparation of ε-HNIW by a One-Pot Method in Concentrated Nitric Acid from Tetraacetyl di formylhexaazaisowurtzitane."; Propellants, Explos., Pyrotech. 2007, 32, 468.
- [4] Xu, X. J.; Zhu, W. H.; Xiao, H. M. "Hexanitrohexaadamantane: A New Potential High-Energy-Density Compound Superior to Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)."; J. Energ. Mater. 2009, 27, 247.
- [5] Yang, R.; An, H.; Tan, H. "Combustion and Thermal Decomposition of HNIW and HTPB/HNIW Propellants with Additives."; Combust. Flame 2003, 135, 463.
- [6] Nair, U. R.; Sivabalan, R.; Gore, G. M.; Geetha, M.; Asthana, S. N.; Singh, H. "Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20-Based Formulations (Review)."; Combustion, Explosion, and Shock Waves 2005, 41, 121.
- [7] Sider, A. K.; Sikder, N.; Gandhe, B. R.; Agrawal, J. P.; Singh, H. "Hexanitrohexaazaisowurtzitane or CL-20 in India: Synthesis and Characterization."; Def. Sci. J. 2002, 52, 135.
- [8] Samudre, S. S.; Nair, U. R.; Gore, G. M.; Sinha, R. K.; Sikder, A. K.; Asthana, S. N. "Studies on an Improved Plastic Bonded Explosive (PBX) for Shaped Charges."; Propellants, Explos., Pyrotech. 2009, 34, 145.
- [9] Talawar, M. B.; Sivabalan, R.; Anniyappan, M.; Gore, G. M.; Asthana, S. N.; Gandhe, B. R. "Emerging Trends in Advanced High Energy Materials."; Combustion, Explosion, and Shock Waves. 2007, 43, 62.
- [10] Agrawal, J. P. "Some New High Energy Materials and Their Formulations for Specialized Applications."; Propellants, Explos., Pyrotech. 2005, 30, 316.
- [11] Yuxiang, O.; Huiping, J.; Yongjiang, X.; Boren, C.; Guangyu, F.; Lihua, L.; Fuping, Z.; Zelin, P.; Cai, W. "Synthesis and Crystal Structure of β-hexanitrohexaazaisowurtzitane."; Science in China (Series B). 1999, 42, 217.
- [12] Agrawal, J. P.; Hodgson, R. D. "Organic Chemistry of Explosives."; John Wiley & Sons Ltd, the Atrium, Southern Gate, Chichester, England. 2007, 279.
- [13] Goede, P.; Latypov, N. V.; Stmark, H. "Fourier Transform Raman Spectroscopy of the Four Crystallographic Phases of α, β, γ and ε 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazatetracyclo [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodecane (HNIW, CL-20)."; Propellants, Explos., Pyrotech. 2004, 29, 205.
- [14] Bolotina, N. B.; Hardie, M. J.; Speer, R. L.; Pinkerton, A. A. "Energetic Materials: Variable-temperature Crystal Structures of HNIW Polymorphs."; J. Appl. Cryst. 2004, 37, 808.
- [15] Makarov, A.; LoBrutto, R.; Christodoulatos, C.; Jerkovich, A. "The Use of Ultra High-performance Liquid Chromatography for

جدول ۳- تأثیر دما بر راندمان سنتر HNIW با عامل نیتراسیون $HNO_3/H_3[P(W_3O_{10})_4]$

شماره آزمایش	دما (C)	بازده (%)
۱	۲۰	۲۸
۲	۳۰	۳۰
۳	۴۵	۵۶
۴	۵۵	۷۵
۵	۶۵	۸۵
۶	۷۰	۹۳
۷	۸۵	۸۹

۳-۴- بهینه سازی زمان واکنش

در چهارمین مرحله از این آزمایشات، تأثیر زمان واکنش، بر بازده سنتر CL-20 مورد بررسی قرار گرفت. با توجه به داده‌های به‌دست آمده مشخص شد که، بالا بردن زمان واکنش تا حدود 2/5 ساعت، باعث افزایش بازده واکنش خواهد شد، اما با افزایش زمان واکنش بیش از 2/5 ساعت، بازده نیز کاهش خواهد یافت. در کلیه آزمایشات این مرحله، از کاتالیزگر $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ با نسبت جرمی کاتالیزگر به ماده اولیه 0/25 استفاده و دمای واکنش °C 70 انتخاب شد.

جدول ۴- تأثیر زمان بر راندمان سنتر HBIW با عامل نیتراسیون $HNO_3/H_3[P(W_3O_{10})_4]$

شماره آزمایش	زمان (ساعت)	بازده (%)
۱	۱	۴۲
۲	۱/۵	۵۰
۳	۲	۸۱
۴	2/5	۹۳
۵	۳	۸۹
۶	3/5	۷۰
۷	۴	۶۵

۴- نتیجه گیری

در نیتراسیون TADFIW توسط مخلوط نیتریک اسید- سولفوریک اسید همواره یک ناخالصی دیده می‌شود که طول عمر آمیزه‌های CL-20 را تحت تأثیر قرار می‌دهد. در این تحقیق، یک روش جدید و مؤثر، برای سنتر HNIW از TADFIW گزارش شده است که این ناخالصی در محصول حذف شده است. ترکیب پرنرژ CL-20 می‌تواند از نیتراسیون TADFIW در حضور هتروپولی اسیدها، با بازده بالا و در خلوص بالا تولید شود. استفاده از این اسیدها در مقادیر کاتالیستی، به‌جای سولفوریک اسید مشکلات جداسازی مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید را رفع می‌کند. تحقیقات ما نشان داد که استفاده از $H_3[P(W_3O_{10})_4]$ بالاترین بازده و خلوص محصول را به‌دنبال دارد. بهینه‌سازی شرایط واکنش نشان داد که، انجام واکنش در دمای

- for one-pot Conversion of Citronellal to Menthol.”; Appl. Catal. A: Gen. 2007, 317, 171.
- [30] Van Santen, R. A.; Neurock, M. “Molecular Heterogeneous Catalysis: A Conceptual and Computational Approach.”; Wiley-VCH: Weinheim, Cambridge, 2006.
- [31] DaSilva Rocha, K. A.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. V. “Isomerisation of α -Pinene Oxide Over Silica Supported Heteropoly Acid $H_3PW_{12}O_{40}$.”; Appl. Catal. A: Gen. 2005, 294, 106.
- [32] Li, Z.; Ma, X.; Liu, J.; Feng, X.; Tian, G.; Zhu, A. “Silica-Supported Aluminum Chloride: A Recyclable and Reusable Catalyst for One-Pot Three-Component Mannich-Type Reactions.”; J. Mol. Catal. A: Chem. 2007, 272, 132.
- [33] Vicevic, M.; Boodhoo, K. V. K.; Scott, K. “Catalytic Isomerisation of α -Pinene Oxide to Campholenic Aldehyde Using Silica-supported Zinc Triflate Catalysts: I. Kinetic and Thermodynamic Studies.”; Chem. Eng. J. 2007, 133, 31.
- [34] Das, B.; Venkateswarlu, K.; Majhi, A.; Reddy, M. R.; Reddy, K. N.; Rao, Y. K.; Ravikumar, K.; Sridhar, B. “Highly Efficient, Mild and Chemo- and Stereoselective Synthesis of Enaminones and EnaminoEsters Using Silica Supported Perchloric Acid Under Solvent-Free Conditions.”; J. Mol. Catal. A: Chem. 2006, 246, 276.
- [35] Li, K. T.; Dai, C. L.; Kuo, C. W. “Ethylene Polymerization Over a Nano-Sized Silica Supported Cp_2ZrCl_2/MAO Catalyst.”; Catal. Commun. 2007, 8, 1209.
- [36] Girardon, J. S.; Quinet, E.; Constant, A. G.; Chernavskii, P. A.; Gengembre, L.; Khodakov, A. Y. “Cobalt Dispersion, Reducibility, and Surface Sites in Promoted Silica-supported Fischer-Tropsch Catalysts.”; J. Catal. 2007, 248, 143.
- [37] Vilella, I. M.; Borbath, I.; Margitfalvi, J. L.; Lazar, K.; Miguel, S. R.; Scelza, O. A. “PtSn/SiO₂ Catalysts Prepared by Controlled Surface Reactions for Citral Hydrogenation in Liquid Phase.”; Appl. Catal. A: Gen. 2007, 326, 37.
- [38] Zavoianu, R.; Dias, C. R.; Soares, A. P. V.; Portela, M. F. “Oxidative Dehydrogenation of i-butane Over Nanostructured Silica-supported NiMoO₄ Catalysts with Low Content of Active Phase.”; Appl. Catal. A: Gen. 2006, 298, 40.
- [39] Shaterian, H. R.; Yarahmadi, H.; Ghashang, M. “One-pot Synthesis of Amidoalkyl Naphthols Using NaHSO₄.SiO₂ as an Efficient and Recyclable Heterogeneous Catalyst.”; Turk. J. Chem. 2009, 33, 449.
- [40] Wardle, R. B.; Edwards, W.W. “Improved Hydrogenolysis of 2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-Hexaazatetracyclo [5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] Dodecane.”; WO patent 9,720,785, 1997.
- [41] Tsigdinos, G. A.; Hallada, C. J. “Synthesis and Electrochemical Properties of Heteropolymolybdates.”; Inorg. Chem. 1968, 7, 437.
- [42] Bielanski, A.; Datka, J.; Gil, B.; Malecka-Lubanska, A.; Micek-Ilnicka, A. “FT-IR Study of Hydration of Dodecatungstosilicic Acid.”; Catal. Lett. 1999, 57, 61.
- Studying Hydrolysis Kinetics of CL-20 and Related Energetic Compounds.”; J. Hazard. Mater. 2009, 162, 1034.
- [16] Hu, Y.; Huang, P.; Guo, L.; Wang, X.; Zhang, C. “Terahertz Spectroscopic Investigations of Explosive.”; Phys. Lett. 2006, 359, 728.
- [17] Nair, U. R.; Sivabalan, R.; Gore, G. M.; Geetha, M.; Asthana, S. N.; Singh, H. “Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20) and CL-20 Based Formulations Combustion.”; Explosion, Shock Waves 2005, 141, 121.
- [18] Pang, S. P.; Yu, Y. Z.; Zhao, X. Q. “A Novel Synthetic Route to Hexanitrohexaazaisowurtzitane.”; Propellants, Explos., Pyrotech. 2005, 30, 442.
- [19] Nielsen, A. T.; Chafin, A. P.; Christian, S. L.; Moore, D. W.; Nadler, M. P.; Nissan, R. A.; Vanderah, D. J.; Gilardi, R. D.; George, C. F.; Anderson, J. L. “Synthesis of Polyazapolycyclic Caged Polynitramines.”; Tetrahedron 1998, 54, 1793.
- [20] Braithwaite, P. C.; Hatch, R. L.; Lee, K.; Wardle, R. B.; Mezger, M.; Nicolich, S. “Development of High Performance CL-20 Explosive Formulations.”; In: 29th Annual Conference of ICT on Energetic Materials; Karlsruhe, Germany, 1998.
- [21] Bescond, P.; Graindorge, H.; Mace, H. “Process for Producing the Epsilon Polymorphic form of Hexanitrohexaazaisowurtzitane.”; US Patent 1999, 5,973,149.
- [22] Latypov, N. V.; Wellmar, U.; Goede, P. “Synthesis and Scale-up of 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane from 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane (HNIW, CL-20).”; Org. Process. Res. Dev. 2000, 4, 156.
- [23] Gore, G. M. “Synthesis and Scale-up of Hexanitro Hexaazaisowurtzitane (CL-20).”; Pune India: Energetic Materials Division, High Energy Materials Research Laboratory. 2006.
- [24] Thottumkara, A. P.; Bowsher, M. S.; Vinod, T. K. “In Situ Generation of O-Iodoxybenzoic Acid (IBX) and the Catalytic Use of It in Oxidation Reactions in the Presence of Oxone as a Co-oxidant.”; Org. Lett. 2005, 7, 2933.
- [25] Heravi, M. M.; Hossein, S. S.; Oskooie, A.; HekmatShoar, R.; Bamoharram, F. F. “Heteropolyacids as Heterogeneous and Recyclable Catalysts for the Synthesis of Benzimidazoles.”; Catal. Commun. 2008, 9, 504.
- [26] Kozhevnikov, I. V. “Catalysis by Heteropoly Acids and Multicomponent Polyoxometalates in Liquid-Phase.”; Reactions Chem. 1998, 98, 171.
- [27] Kozhevnikov, I. V. “Advances in Catalysis by Heteropoly Acids.”; Russ. Chem. 1987, 56, 811.
- [28] Timofeeva, M. N. “Acid Catalysis by Heteropoly Acids.”; Appl. Catal. A: Gen. 2003, 256, 19.
- [29] DaSilva Rocha, K. A.; Robles Dutenhofner, P. A.; Sousa, E. M. B.; Kozhevnikova, E. F.; Kozhevnikov, I. V.; Gusevskaya, E. V. “Pd-HeteropolyAcid as a Bifunctional Heterogeneous Catalyst