

## ГЕКСАНИТРОГЕКСААЗАИЗОВЮРЦИТАН (CL-20) И СОСТАВЫ НА ЕГО ОСНОВЕ (ОБЗОР)

У. Р. Наир, Р. Сивабалан, Г. М. Гор, М. Гиза, Ш. Н. Астана, Х. Сингх

Лаборатория исследований высокоэнергетических материалов, 411021 Пуна, Индия  
hemsociety@rediffmail.com

Представлен обзор работ по исследованию свойств и методов получения наиболее мощного современного энергетического материала CL-20 и составов на его основе. Обсуждены методы его синтеза и процессы получения частиц требуемого размера. Уделено внимание получению наиболее стабильной полиморфной модификации вещества, обладающей высокой плотностью. Инфракрасная спектроскопия с фурье-преобразованием и рентгеноструктурный анализ, по-видимому, являются эффективными средствами определения полиморфных модификаций CL-20. Термическому разложению образцов CL-20, а также механизму его разложения и горения посвящена отдельная часть обзора. Работы, выполненные различными исследователями, показали, что относительно высокая чувствительность данного соединения требует особой осторожности как при осуществлении его синтеза, так и при создании композиций на его основе. Обзор содержит информацию о выдающихся свойствах взрывчатых материалов, оружейных и ракетных топлив на основе CL-20. Это вещество в ряду прочих занимает первое место как компонент для изготовления поразительных по свойствам взрывчатых составов и ракетных топлив. Дано краткое изложение исследований по синтезу и идентификации CL-20, выполненных в лаборатории авторов данного обзора.

Ключевые слова: HNIW, CL-20, составы, ракетные топлива, чувствительность, взрывчатые материалы.

### ВВЕДЕНИЕ

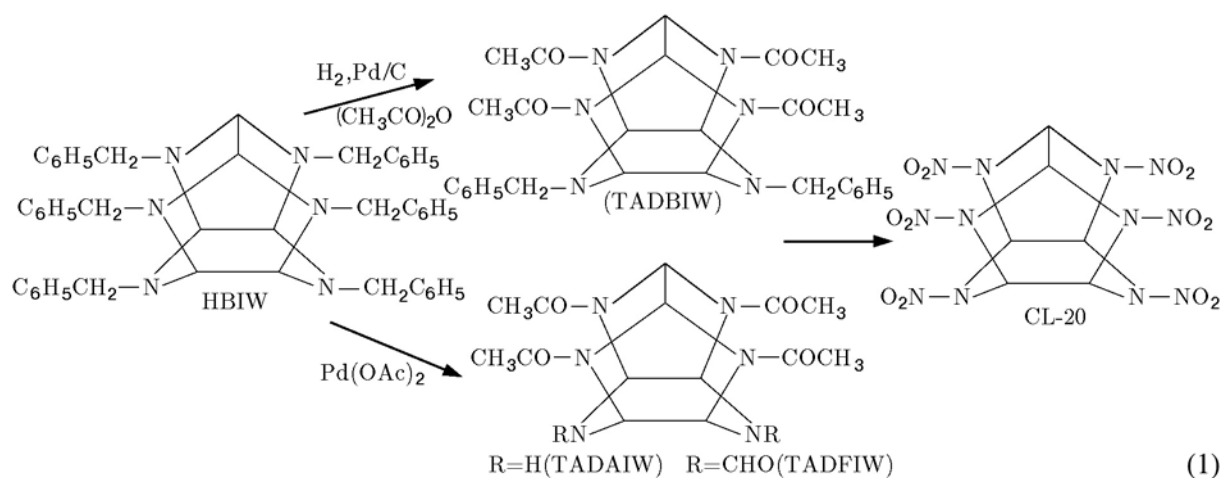
2, 4, 6, 8, 10, 12-гексанитро-2,4,6,8,10,12-гексаазатетрацикло[5,5,О, О<sup>3,11</sup>, О<sup>5,9</sup>]додекан, или гексанитрогексаазазизовюрцитан (HNIW), представляет собой высокоэнергетический материал, молекула которого имеет структуру клетки. На сегодняшний день он считается наиболее мощным взрывчатым веществом. В связи с превосходными энергетическими характеристиками этот материал, широко известный как CL-20, принадлежит к высокоэнергетическим материалам нового поколения. Наибольший интерес вызывают такие характеристики CL-20, как высокие плотность ( $\rho > 2 \text{ г/см}^3$ ) и теплота образования ( $\Delta H_f \approx 100 \text{ ккал/моль}$ ), превышающие аналогичные характеристики циклотетраметилентетранитроамин — октогена ( $\rho = 1,91 \text{ г/см}^3$  и  $\Delta H_f = 17 \text{ ккал/моль}$  соответственно). Высокие параметры CL-20 достигаются благодаря напряженной структуре клетки с шестью заместителями — NO<sub>2</sub>. Достижения в технологии производства [1],

реализованные в США и Франции (Thiokol Corporation и SNPE), привели к появлению великолепной альтернативы октогену [2].

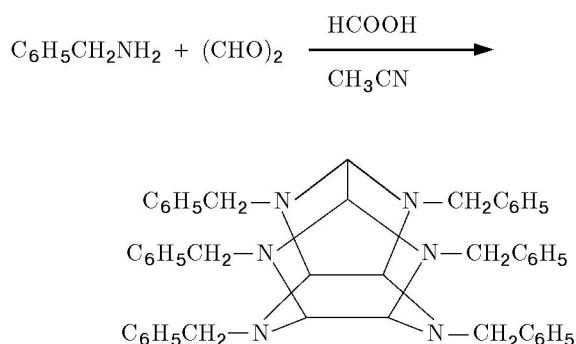
### СИНТЕЗ

Первая стадия синтеза HNIW (CL-20) включает создание основной структуры клетки путем конденсации глиоксаля с бензиламином, приводящей к образованию 2, 4, 6, 8, 10, 12 - гексабензил - 2, 4, 6, 12 - гексаазатетрацикло[5,5,О, О<sup>5,9</sup>, О<sup>3,11</sup>]додекана, который обычно называют гексабензилгексаазазизовюрцитаном (HBIW) [3]. В работе [4] в качестве реакционной среды для синтеза HBIW предложен ацетонитрил, превосходящий этанол с точки зрения повышения выхода целевого продукта, его качества и скорости реакции. Осуществление превращения HBIW в CL-20 является главной задачей. Прямое нитрование HBIW для получения CL-20 не дает результата из-за конкурентного нитрования фенильных колец [5] и вынуждает, таким образом, проводить перед нитрованием дебензилирование путем каталитического гидрирования. Однако гидрирование в отсутствие ацетилирующего

U. R. Nair, R. Sivabalan, G. M. Gore, M. Geetha, S. N. Asthana, H. Singh. High Energy Materials Research Laboratory, Pune-411021, India



агента приводит к распаду структуры клетки из-за нестабильности самого гексаазаизовюрцитана:



Попытки разработать процесс синтеза привели к появлению альтернативных путей восстановительного дебензилирования. Восстановительное дебензилирование HBIW в разнообразных условиях гидрирования в присутствии палладиевого катализатора изучалось в работе [6]. Гидрирование в присутствии избытка уксусного ангидрида, как сообщается в [3, 7], приводит к образованию производного 4,10-дибензил-2,4,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитана (TADBIW). При дальнейшем ацетилировании в уксусном ангидриде, содержащем 10 ÷ 20 % уксусной кислоты, в заметных количествах образуется 4,10-диэтил-2,4,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан, но доказательств образования гексаацетилгексаазаизовюрцитана при этом не обнаружено.

TADBIW получается с выходом 75 % путем восстановительного ( $H_2$ , Pd/C) ацетилирования HBIW в этилбензоле с использованием комбинации N-ацетоксисукцинимид и уксусного ангидрида [8]. При последующем гидрировании TADBIW с ацетатом палладия и уксусной кислотой образуется 2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (TADAIW) с выходом 73 %. Восстановительное дебензилирование HBIW ( $H_2$ , Pd/C и уксусный ангидрид) в присутствии N,N-диметилацетамида [9] приводит к образованию TADAIW в качестве основного продукта наряду с TADBIW и тетраацетилмонобензилгексаазаизовюрцитаном. Гидрирование HBIW [10] в растворе муравьиной кислоты (катализатор — Pd) дает 4,10-диформил-2,6,8,12-тетраацетил-2,4,6,8,10,12-гексаазаизовюрцитан (TADFIW). Продолжаются попытки оптимизировать требуемые количества палладиевого катализатора с целью экономии средств [11–13] (см. схему (1)).

В литературе достаточно подробно описаны превращение TADBIW в тетраацетилдинитрозогексаазаизовюрцитан (TADNIW) путем добавления  $N_2O_4$  или  $NOBF_4$  и последующее нитрование TADNIW с использованием  $NO_2BF_4$ , ведущее к образованию CL-20 с выходом до 90 % [14, 15]. В то же время соединения TADAIW и TADFIW могут быть получены непосредственно путем нитрования смесью азотной и серной кислот [16, 17]. В работе [18] сообщалось о модифицированном методе одnoreакторного синтеза CL-20 из TADBIW

через TADNIW (выход 82 %, чистота продукта до 98 %). Согласно данным [19] нитрование TADAIW смесью кислот при температуре 60 °C и выдержке 24 ч позволяет получить CL-20 с выходом 98 %. Американские исследователи создали [20] производство CL-20 на основе нитрования TADAIW смесью кислот при 85 °C, при этом достигается полнота превращения 99 % за 10 мин. Имеются сведения [21], что при нитровании TADFIW при более высокой температуре (125 °C) концентрированной (98 %) азотной кислотой образуется CL-20 с выходом 90 ÷ 97 %. Недавно сделана попытка [22] синтезировать пентаацетилгексаазаизовюрцитан или пентаацетилформилгексаазаизовюрцитан в качестве предшественника HNIW.

В лаборатории авторов данного обзора CL-20 синтезирован путем нитрования TADBIW (получен при восстановительном дебензилировании — ацелировании HBIW) при использовании в качестве нитрующего агента смеси  $\text{NOBF}_4$  и  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  [23, 24]. В связи с высокой стоимостью  $\text{NOBF}_4$  и  $\text{NO}_2\text{BF}_4$  сделаны попытки реализовать синтетические приемы [25], включающие нитрование TADAIW 95 ÷ 99 %-й азотной кислотой. Условия проведения реакции были оптимизированы, что позволило достичь 85 %-го выхода CL-20.

### ПОЛИМОРФИЗМ

При изучении полиморфных модификаций CL-20 внимание исследователей было сосредоточено на их относительной стабильности и особенностях структуры [26–29]. Установлено [30], что  $\beta$ -модификация (орторомбические пространственные группы  $\text{Pb}2_1\text{a}$ ) наименее устойчива по отношению к взаимным превращениям, в то время как  $\varepsilon$ -модификация (моноклинная пространственная группа  $\text{P}2_1/\text{c}$ ) является наиболее термодинамически стабильной при нормальных условиях. Модификации  $\alpha$  и  $\gamma$  обладают такой же молекулярной конформацией, что и  $\beta$ -модификация, только иначе упакованы в элементарную ячейку кристалла (орторомбическая,  $\text{Pbca}$ , и моноклинная,  $\text{P}2_1/\text{c}$ , упаковки соответственно). Кристаллическая решетка  $\alpha$ -модификации стабилизируется добавлением воды, образуя элементарную ячейку типа XRD, что приводит к заполнению пустот кристаллической решетки на 17 ÷ 50 % молекулами воды. Кристалл  $\varepsilon$ -модификации CL-20 соответствует моноклинной упаковке  $\text{P}2_1/\text{c}$  с па-

раметрами  $a = 8,848$  (2) Å,  $b = 12,567$  (3) Å,  $c = 13,387$  (3) Å;  $B = 106,90$  (3) Å,  $V = 1424,2$  (6) Å,  $D_s = 2,044$  см<sup>-1</sup>. Переход  $\varepsilon$  в  $\gamma$ -модификацию наблюдается при температуре  $(56,5 \pm 1,5)$  °C. В работе [31] сообщается, что вид полиморфной модификации определяется дипольным моментом осадителя в случае кристаллизации в системе растворитель — осадитель. Осадители с низким дипольным моментом (петролейный эфир, изооктан, циклогексан, хлороформ) дают  $\varepsilon$ -модификацию CL-20, в то время как полярные растворители (триэтиленгликоль, дипольный момент 5,0) дают модификацию  $\alpha$ . Осадители с промежуточным значением дипольного момента (этанол, дипольный момент 1,68) приводят к образованию смеси полиморфов  $\alpha$  и  $\varepsilon$ . Полиморф высокого давления  $\xi$  получен авторами работы [26] в процессе обратимого фазового перехода модификации  $\gamma$  при давлении  $(0,7 \pm 0,05)$  ГПа.

### РАЗМЕР ЧАСТИЦ И КРИСТАЛЛИЗАЦИЯ

CL-20 часто получают в виде поликристаллических частиц с острыми углами и видимыми микроскопическими дефектами. Имеются возможности контролировать размер частиц продукта путем оптимизации процесса кристаллизации.

В среде с одиночным растворителем получают частицы размерами 50 ÷ 100 мкм. В то же время можно получать частицы размерами 10 ÷ 150 мкм, если варьировать скорость прибавления менее эффективного растворителя к раствору CL-20 в эффективном растворителе при условии, что растворители смешиваются. Выпариванием растворителя из раствора CL-20 получают частицы как больших, так и малых размеров в зависимости от типа затравки для кристаллизации и скорости выпаривания. Применение различных растворителей для кристаллизации CL-20 (таких, как диизопропиловый эфир, метилизобутилкетон, нитробензол и вода) исследовали в [28]. При этом в ряде случаев наблюдали блокирование энергетически выгодных участков молекулами растворителя, что приводило к появлению необычной морфологии.

В работе [1] рекомендовано применять ацетон, сложные эфиры и ароматические растворители для получения  $\varepsilon$ -модификации с размерами частиц 10 ÷ 150 мкм. Там же сообщается, что самые маленькие кристаллы размером