

Khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất tổng hợp 2,6,8,12-tetraaxetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (TADBIW) dùng để chế tạo thuốc nổ CL-20

Lý Quốc Vương^{1*}, Ninh Đức Hà¹, Nguyễn Việt Hưng¹, Trịnh Đắc Hoàn¹,
Nguyễn Ngọc Sơn¹, Lê Khánh Trung²

¹Viện Hoá học - Vật liệu, Viện Khoa học và Công nghệ quân sự;

²Nhà máy Z115/Tổng cục Công nghệ Quốc phòng.

*Email: vuong.hvktqs@gmail.com

Nhận bài: 28/12/2022; Hoàn thiện: 16/02/2023; Chấp nhận đăng: 17/02/2023; Xuất bản: 28/4/2023.

DOI: <https://doi.org/10.54939/1859-1043.j.mst.86.2023.63-70>

TÓM TẮT

TADBIW là nguyên liệu được sử dụng để tổng hợp thuốc nổ CL-20 (phụ gia năng lượng quan trọng trong nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp). Bài báo này trình bày quá trình tổng hợp TADBIW qua hai bước: 1- Tổng hợp hexabenzyl-hexaazaisowurtzitan (HBIW) từ glyoxal và benzylamin; bước 2- Tổng hợp TADBIW từ HBIW bằng phản ứng axetyl hóa sử dụng xúc tác Pd(OH)₂/C, H₂. Cấu trúc của TADBIW đã được nghiên cứu bằng các kỹ thuật phổ FT-IR, ¹HNMR, EDX. Một số yếu tố ảnh hưởng đến hiệu suất của quá trình tổng hợp đã được đánh giá. Kết quả thực nghiệm cho thấy với xúc tác sử dụng là Pd(OH)₂/C (10% Pd), môi trường H₂ áp suất khí quyển, etyl axetat làm dung môi, thời gian phản ứng 20 giờ, hiệu suất phản ứng đạt 31,8%.

Từ khoá: CL-20; TADBIW; Hexaazaisowurtzitan.

1. MỞ ĐẦU

Các chất độn năng lượng trong nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp (NLTLRHH) là những chất có entanpy tạo thành cao, chúng được đưa vào nhiên liệu để thay thế một phần chất oxy hóa nhằm làm tăng xung lượng riêng. Chúng thường là các chất dạng tinh thể với độ phân tán khác nhau, hàm lượng của chúng trong NLTLRHH khoảng 20÷30% tổng thành phần các cấu tử [2]. Một số chất độn năng lượng được sử dụng phổ biến nhất hiện nay vẫn là hexogen (RDX) và octogen (HMX). Tuy nhiên, những năm gần đây CL-20 lại đang được quan tâm hơn cả, do nó có những ưu điểm lớn về đặc trưng lý-hóa và năng lượng [3]. Nhiều quốc gia cũng đã và đang nghiên cứu, tổng hợp CL-20 ứng dụng trong nhiên liệu tên lửa chiến lược, bộ phóng không gian và đầu đạn sát thương cao cho vũ khí thông minh và hạng nhẹ, chẳng hạn như: tên lửa dẫn đường chính xác và bom dẫn đường bằng laser [6]. Quá trình tổng hợp CL-20 diễn ra theo nhiều giai đoạn: **Giai đoạn 1:** Xây dựng cấu trúc lồng HBIW; **Giai đoạn 2:** axetyl hóa HBIW bằng các tác nhân, dung môi khác nhau để thu được 2,6,8,12-tetraaxetyl-4,10-formyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (TADFIW) hoặc TADBIW; **Giai đoạn 3:** axetyl hóa TADBIW thu được 2,6,8,12-tetraaxetyl-4,10-diamin-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (TADAIW); **Giai đoạn 4:** nitro hóa TADAIW tạo ra CL-20.

Quá trình nitro hóa trực tiếp HBIW thành CL-20 không thể thực hiện được vì xảy ra quá trình nitro hóa cạnh tranh các vòng phenyl thuận lợi hơn so với quá trình nitro hóa HBIW [6]. Do vậy đòi hỏi phải khử benzyl bằng các tác nhân xúc tác trước khi thực hiện quá trình nitro hóa. TADFIW có thể được nitro hóa bằng hỗn hợp axit HNO₃ và H₂SO₄ để tạo thành CL-20, tuy nhiên sự hình thành các tạp chất formyl hóa, hiệu suất thấp và việc sử dụng axit formic gây độc hại, ăn mòn thiết bị là nhược điểm của phương pháp này [7]. Một số nước như Mỹ, Trung Quốc, Ấn Độ,... cũng đã sử dụng phương pháp tổng hợp CL-20 từ các bước trên, căn cứ vào điều kiện trong nước, nhóm tác giả đã lựa chọn phương án tổng hợp TADBIW làm nguyên liệu cho tổng hợp CL-20.

Bài báo đưa ra kết quả khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới quá trình tổng hợp TADBIW từ HBIW bằng phản ứng axetyl hóa trong các dung môi, thời gian, nhiệt độ khác nhau, sử dụng hệ xúc tác $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ và H_2 với tác nhân phản ứng là anhydrit axetic.

2. ĐỐI TƯỢNG VÀ PHƯƠNG PHÁP NGHIÊN CỨU

2.1. Đối tượng nghiên cứu

- Tổng hợp HBIW từ glyoxal và benzylamin, sử dụng HBIW để tổng hợp TADBIW bằng phản ứng axetyl hóa với tác nhân phản ứng là anhydrit axetic và xúc tác $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$, H_2 .

- Kiểm tra nhiệt độ nóng chảy, phân tích cấu trúc và khảo sát một số yếu tố ảnh hưởng tới hiệu suất tổng hợp TADBIW từ HBIW.

2.2. Hoá chất - thiết bị, dụng cụ

Hoá chất được sử dụng trong nghiên cứu gồm hoá chất cho tổng hợp và phân tích của hãng Merck (Đức) và Mackin (Trung Quốc): Glyoxal, benzylamin, xúc tác $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ (10% Pd), anhydrit axetic, axetonitril, etanol, etyl axetat, diclometan, cloroform, acetone, khí H_2 (điều chế bằng phương pháp điện phân dung dịch KOH).

Thiết bị, dụng cụ: bình cầu 3 cổ 250 ml; máy khuấy từ; máy khuấy đũa IK; tủ sấy; bơm chân không; thiết bị cô quay chân không RVO 400SD (Đức); bể điều nhiệt JSRC-13; cân phân tích; bộ dụng cụ điện phân nước, thiết bị siêu âm Sonic. Các thiết bị dùng trong phân tích đánh giá cấu trúc vật liệu: EDX, FT-IR, NMR, thiết bị đo nhiệt độ nóng chảy IA 9100 (Anh).

2.3. Phương pháp nghiên cứu

2.3.1. Tổng hợp HBIW từ glyoxal và benzylamin

Benzylamin (0,184 mol, 19,7 g), axit xitric (5% mol đối với glyoxal), axetonitril (160 ml) và nước (16 ml) được cho vào cốc thủy tinh 250 ml. Hỗn hợp phản ứng được khuấy ở nhiệt độ phòng và thêm từng giọt glyoxal (dung dịch nước 40%; 0,08 mol; 11,6 g) trong khoảng thời gian 15 phút. Sau đó, hỗn hợp phản ứng được đặt vào đầu dò dạng sừng của máy siêu âm trong thời gian 15 phút (biên độ dao động 40%, năng lượng 45.000 J). Chất rắn kết tủa thu được (14,53 g), bằng cách lọc bằng phễu lọc và rửa 2 đến 3 lần bằng etanol lạnh và được sấy khô trong thời gian 5 giờ ở nhiệt độ 70 °C hiệu suất của phản ứng tổng hợp HBIW từ glyoxal và benzylamin có thể đạt tới 76%. Để đạt được độ tinh khiết cao, sản phẩm có thể được tinh tế bằng cách kết tinh lại từ etyl axetat. Các điều kiện phản ứng tổng hợp HBIW từ glyoxal và benzylamin được nhóm tác giả thực hiện theo kết quả đã được công bố của Sahar và các cộng sự [8].

2.3.2. Tổng hợp TADBIW từ HBIW

HBIW (đã được kết tinh lại từ etyl axetat) được hòa tan hoàn toàn trong dung môi cùng tác nhân phản ứng (anhydrit axetic), xúc tác $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ trong bình cầu 3 cổ 250 ml (1 cổ lớn lắp cánh khuấy, 1 cổ nhỏ lắp đầu sục khí H_2 , cổ còn lại lắp khóa điều tiết khí H_2 xả ra ngoài). Hỗn hợp phản ứng được làm lạnh tới nhiệt độ phản ứng, nối dây cấp khí H_2 từ hệ thống điện phân dung dịch KOH, hút chân không đến áp suất 5 kPa, làm kín hệ thống và bắt đầu cấp khí H_2 vào bình phản ứng sau cho khí cấp vào được nối với đầu sục khí (đầu sục khí được cắm ngập vào dung dịch phản ứng). Sau khi áp suất khí trong bình phản ứng cân bằng với áp suất của bình điện phân thì tiến hành mở điều tiết khí H_2 xả ra ngoài để đảm bảo khí H_2 từ bình điện phân luôn luôn được sục vào dung dịch phản ứng. Hỗn hợp sau phản ứng được lọc tách để loại bỏ xúc tác và rửa bằng cloroform sôi để rửa hoàn toàn sản phẩm bám trên bề mặt xúc tác. Dịch lọc sau đó được cô quay chân không ở nhiệt độ 35÷37 °C cho tới khi hết dung môi. Hỗn hợp sau cô quay chân không được rửa nhiều lần bằng nước cất lạnh thu được dạng gôm màu trắng, tiến hành rửa lại bằng một lượng nhỏ axeton để loại bỏ phần HBIW chưa phản ứng hết và lượng nhỏ sản phẩm phân hủy trong quá trình phản ứng. Sấy khô, kết tinh lại bằng cách nghiền trong axetonitril để thu được TADBIW dạng tinh khiết.

2.3.3. Tính toán hiệu suất phản ứng

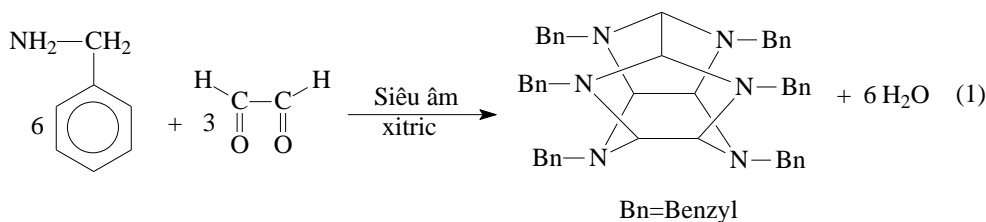
a. Hiệu suất phản ứng tổng hợp HBIW

Vì số mol của benzylamin được chuẩn bị dư so với glyoxal phương trình phản ứng (1), do vậy, hiệu suất tổng hợp HBIW được tính theo số mol của glyoxal. Theo phương trình (1) thì số mol của HBIW tạo thành là: $n_{\text{HBIW}}=1/3n_{\text{glyoxal}}=0,027$ mol.

Khối lượng HBIW tạo thành theo ptpư: $m=n_{\text{HBIW}}*M_{\text{HBIW}}=0,027*7080=19,12$ g.

Khối lượng HBIW thu được thực tế là: 14,53 g.

Từ đó, tính toán được hiệu suất phản ứng là $H(\%) = (14,53/19,12)*100 = 76\%$.



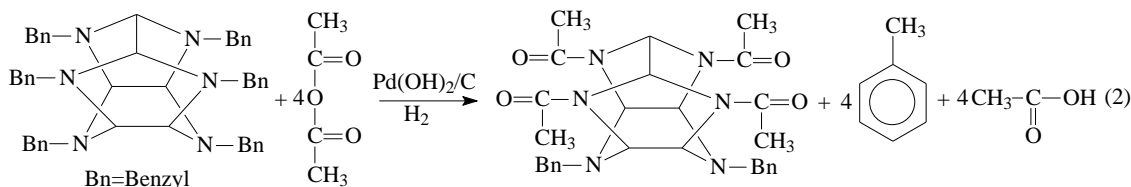
b. Hiệu suất phản ứng tổng hợp TADBIW

Theo Anthony [4], để đảm bảo nồng độ tác nhân axetyl hóa thì số mol của anhydrit axetic phải $n_{\text{a.axetic}}=30n_{\text{HBIW}}$, do đó hiệu suất phản ứng tính theo số mol của HBIW. Theo phương trình phản ứng (2), $n_{\text{HBIW}}=n_{\text{TADBIW}}$.

Khối lượng TADBIW theo phương trình (2) là: $m_{\text{TADBIW}}=n_{\text{TADBIW}}*M_{\text{TADBIW}}= n_{\text{TADBIW}}*516$ (g).

Khối lượng TADBIW thực tế thu được sau khi tổng hợp: m'_{TADBIW} .

Từ đó, tính toán được hiệu suất phản ứng là $H(\%) = (m'_{\text{TADBIW}}/ m_{\text{TADBIW}})*100$.



2.3.4. Phương pháp xác định nhiệt độ nóng chảy; phổ FT-IR, ¹HNMR, EDX

- Nhiệt độ nóng chảy được đo trên thiết bị đo nhiệt độ nóng chảy IA 9100 theo tiêu chuẩn TCVN 4336:1986 (Hợp chất hữu cơ-phương pháp xác định nhiệt độ nóng chảy) [1] tại Viện Hóa học-Vật liệu, Viện KH-CN quân sự.

- Phổ hồng ngoại FT-IR của mẫu được đo trên thiết bị Perkin Elmer Spectrum 400 tại khoa Vũ khí, Học viện Kỹ thuật quân sự.

- Phổ cộng hưởng từ hạt nhân ¹HNMR được đo trên thiết bị Bruker sử dụng dung môi CHCl₃ tại phòng NMR, Viện Hóa học, Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.

- Phổ tán sắc năng lượng tia X (EDX) được đo tại Viện Khoa học vật liệu, Viện Hàn lâm KH-CN Việt Nam.

3. KẾT QUẢ VÀ THẢO LUẬN

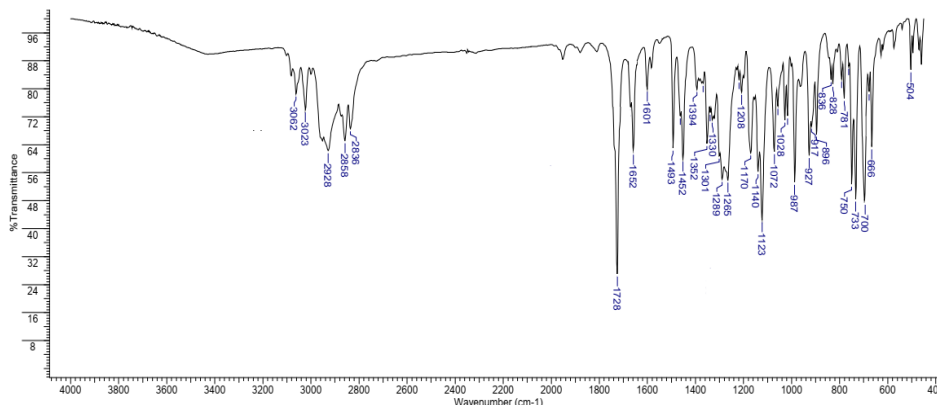
3.1. Khảo sát nhiệt độ nóng chảy

Kết quả đo nhiệt độ nóng chảy của HBIW và TADBIW được trình bày lần lượt trong bảng 1 và bảng 2. Dựa vào kết quả của các công trình đã công bố [4, 8, 9] về nhiệt độ nóng chảy của HBIW và TADBIW thấy rằng, nhiệt độ nóng các mẫu HBIW, TADBIW do nhóm tác giả tổng hợp đều có giá trị tương đương với các công trình đã công bố.

Dựa vào các kết quả phân tích phổ, nhiệt độ nóng chảy và kết quả của các công trình đã được công bố [8, 9] có thể khẳng định rằng, cấu trúc lồng hexaazaisowurtzitan đã được xây dựng.

b. Phân tích phổ FT-IR, ¹HNMR và EDX của TADBIW

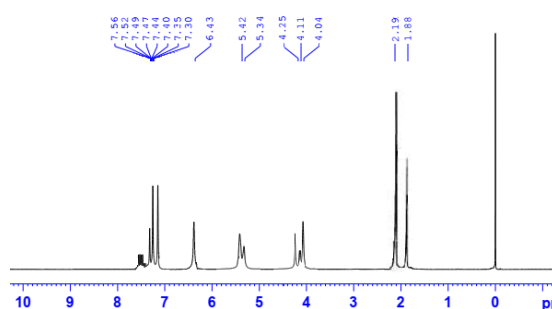
Kết quả phân tích phổ FT-IR và ¹HNMR và EDX của TADBIW được thể hiện trong Hình 3, hình 4 và hình 5.



Hình 3. Phổ FT-IR của TADBIW.

Căn cứ vào phổ FT-IR của TADBIW (Hình 3) thấy rằng, các dao động với số sóng của TADBIW tương tự với phổ FT-IR của HBIW, ngoài ra thì xuất hiện thêm dao động ở số sóng 1728 và 1652 (cm⁻¹) tương ứng với dao động của liên kết C=O. Như vậy có thể khẳng định rằng đã có sự xuất hiện của liên kết C=O trong cấu trúc lồng hexaazaisowurtzitan.

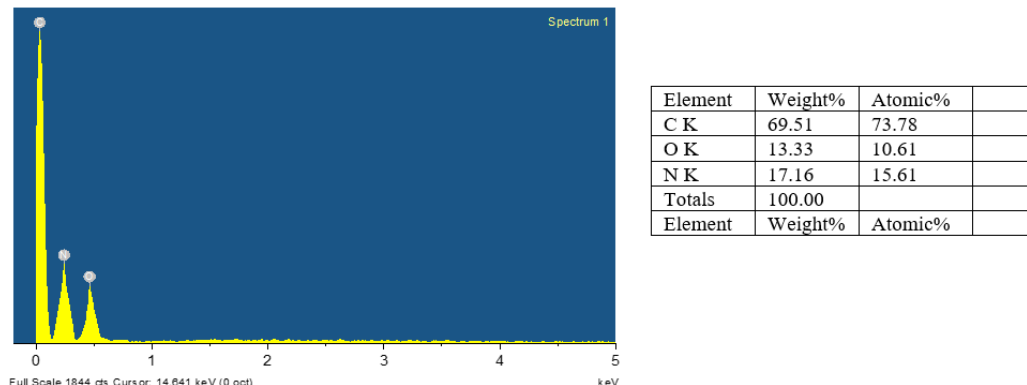
Để khẳng định rằng, liên kết C=O là của nhóm axetyl (-CO-CH₃), nhóm tác giả đã tiến hành chụp phổ ¹HNMR của TADBIW. Kết quả phổ ¹HNMR của TADBIW được thể hiện trong hình 4. Từ hình 4 cho thấy, có các tín hiệu có độ dịch chuyển hóa học δ=7,56-7,30 ppm (10H, phenyl); δ=6,43 ppm (2H, CH); δ=5,42-5,34 ppm (4H, CH); δ=4,25-4,04 ppm (4H, CH₂); δ=2,19-1,88 ppm (12H, CH₃), trong đó, tín hiệu δ=2,19-1,88 ppm tương ứng với độ dịch chuyển của proton liên kết với nhóm C=O. Như vậy, có thể kết luận rằng, cấu trúc lồng hexaazaisowurtzitan đã chứa nhóm chức axetyl (-CO-CH₃).



Hình 4. Phổ ¹HNMR của TADBIW.

Theo Anthony [4], những nhóm benzyl ở các vị trí 2, 6, 8 và 12 dễ dàng bị thế bởi các nhóm axetyl hơn ở các vị trí 4 và 10. Do đó, các nhóm axetyl sẽ ưu tiên thế vào các nhóm benzyl ở vị trí 2, 6, 8, 10, còn các nhóm benzyl ở vị trí 4, 10 vẫn bất động. Để xác định số lượng nhóm benzyl được thay thế bởi nhóm axetyl, nhóm tác giả đã tiến hành phân tích phổ EDX của sản phẩm TADBIW đã tổng hợp được, kết quả được thể hiện trong hình 5. Căn cứ vào phổ EDX ta thấy, tỷ lệ phần trăm số lượng nguyên tử của các nguyên tố C, O, N lần lượt là: 73,78%; 10,61% và 15,61%, đưa về công thức gần đúng với TADBIW (C₂₈H₃₂N₆O₄) bằng cách chia tất cả phần trăm số lượng các nguyên tử cho 2,6 lần ta được công thức phân tử C_{28,38}N_{6,00}O_{4,08}. Bổ sung thêm 32 phân tử H (do nguyên tử H rất nhẹ không hiển thị peak trên phổ EDX) vào ta được công thức phân tử có dạng C_{28,38}H₃₂N_{6,00}O_{4,08}. Từ đó, ta có thể tính được phần trăm khối lượng mol nguyên tử là C = 65,25%; O = 12,51%; N = 16,10% (phần trăm khối lượng mol nguyên tử của TADBIW theo tính toán là: C = 65,12%; H = 6,20%; O = 12,4%; N = 16,28%)

Căn cứ vào kết quả đo nhiệt độ nóng chảy; kết quả phân tích phổ FT-IR, phổ ^1H NMR, phổ EDX của TADBIW cùng với kết quả các công trình đã công bố [3, 5, 9] có thể khẳng định nhóm tác giả đã tổng hợp thành công TADBIW.



Hình 5. Phổ tán sắc năng lượng tia X của TADBIW.

3.3. Khảo sát ảnh hưởng của một số yếu tố tới hiệu suất tổng hợp TADBIW từ HBIW

a. Ảnh hưởng của dung môi tới hiệu suất phản ứng

Để khảo sát ảnh hưởng của dung môi tới hiệu suất phản ứng, nhóm tác giả lựa chọn 4 dung môi gồm: cloroform, axetonitril, etyl axetat, anhydrit axetic. Việc lựa chọn các dung môi này dựa vào khả năng hòa tan HBIW trong dung môi, mức độ phổ biến và giá thành của các dung môi.

Ảnh hưởng của các dung môi khác nhau tới hiệu suất phản ứng được thể hiện trong bảng 3. Trong các thí nghiệm này, nhóm tác giả thấy rằng phản ứng tổng hợp TADBIW từ HBIW phụ thuộc vào dung môi phản ứng. Dựa vào Bảng 3 nhận thấy rằng, hiệu suất của phản ứng khi sử dụng dung môi etyl axetat và axetonitril gần tương đương nhau. Các dung môi còn lại (cloroform, anhydrit axetic) cho hiệu suất rất thấp, khi sử dụng dung môi là cloroform hoặc anhydrit axetic (vừa đóng vai trò là dung môi vừa đóng vai trò là tác nhân phản ứng) thì nhóm tác giả nhận thấy rằng sản phẩm sau quá trình phản ứng có màu nâu sẫm (đó là sự có mặt của N-axetyl benzylamin là sản phẩm phân hủy của HBIW trong anhydrit axetic và cloroform). Như vậy, dung môi sử dụng tốt nhất cho phản ứng này là etyl axetat và axetonitril. Tuy nhiên, giá thành của axetonitril cao hơn nhiều so với etyl axetat, vì vậy, để giảm chi phí cho quá trình thí nghiệm, nhóm tác giả chỉ sử dụng etyl axetat cho các thí nghiệm tiếp theo.

Bảng 3. Ảnh hưởng của dung môi tới hiệu suất phản ứng.^(a)

TT	Tên dung môi	Hiệu suất, %
1	Cloroform	8,2
2	Axetonitril	21,3
3	Etyl axetat	20,1
4	Anhydrit axetic	6,0

^(a) Điều kiện phản ứng: HBIW (2 g; 0,0028 mol), anhydrit axetic (8,6 g; 0,0843 mol ($=30n_{\text{HBIW}}$) khi dùng các dung môi 1, 2, 3 trong bảng 3), dung môi (80 ml), Pd(OH)₂/C (0,5 g), thời gian (12 giờ), nhiệt độ (0 °C).

3.4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng

Để xác định ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng, nhóm tác giả đã tiến hành khảo sát ở các nhiệt độ khác nhau, kết quả khảo sát được thể hiện trong bảng 4.

Từ bảng 4 cho thấy, hiệu suất cao nhất khi nhiệt độ phản ứng diễn ra ở 0 °C, tại nhiệt độ -10 °C, phản ứng diễn ra chậm, lượng HBIW chưa tham gia phản ứng thu được còn nhiều. Khi nhiệt độ

phản ứng là 20 °C, HBIW bị phân hủy một phần do cấu trúc lồng của HBIW kém bền [10], sản phẩm phân hủy có chứa N-axetyl benzylamin sẽ hấp thụ lên bề mặt chất xúc tác làm cho chất xúc tác mất tác dụng vì nó ức chế sự kết hợp của HBIW [10], do vậy, hiệu suất quá trình phản ứng rất thấp khi thực hiện ở nhiệt độ cao.

^(a) Điều kiện phản ứng: HBIW (2 g; 0,0028 mol), anhydrit axetic (8,6 g; 0,0843 mol), etyl axetat (80 ml), Pd(OH)₂/C (0,5 g), thời gian phản ứng (12 giờ).

3.5. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phản ứng

Vì nhiệt độ, dung môi đã được tối ưu hóa nên ảnh hưởng của thời gian phản ứng sẽ được khảo sát tiếp theo. Ảnh hưởng của thời gian đến hiệu suất phản ứng tổng hợp TADBIW từ HBIW được khảo sát và kết quả thể hiện trong Bảng .

Từ bảng 5 cho thấy, hiệu suất phản ứng sau thời gian 24 giờ đạt cao nhất và gần tương đương với thời gian 20 giờ. Như vậy, có thể kết luận rằng, sau thời gian 20 giờ, phản ứng gần như đã đạt trạng thái cân bằng.

^(a) Điều kiện phản ứng: HBIW (2 g; 0,0028 mol), anhydrit axetic (8,6 g; 0,0843 mol), etyl axetat (80 ml), Pd(OH)₂/C (0,5 g), nhiệt độ (0 °C).

3.6. Ảnh hưởng của hàm lượng chất xúc tác tới hiệu suất phản ứng

Để xác định sự ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác tới hiệu suất phản ứng tổng hợp TADBIW từ HBIW, phản ứng được thực hiện ở điều kiện cố định ^(a) và hàm lượng xúc tác Pd(OH)₂/C (10% Pd) là 0,3; 0,5; 0,7 và 1,0 g. Hiệu suất của phản ứng khi thay đổi hàm lượng xúc tác được thể hiện trong Bảng . Từ bảng 6 ta thấy, hiệu suất phản ứng tăng lên khi tăng hàm lượng chất xúc tác. Tuy nhiên, do xúc tác Pd(OH)₂/C có giá thành cao, vì vậy, nhóm tác giả chỉ khảo sát để đánh giá ảnh hưởng của hàm lượng xúc tác tới hiệu suất phản ứng mà không xác định hàm lượng xúc tác tối ưu để hiệu suất đạt cao nhất khi tối ưu được dung môi, nhiệt độ, thời gian phản ứng.

^(a) Điều kiện phản ứng: HBIW (2 g; 0,0028 mol), anhydrit axetic (8,6 g; 0,0843 mol), etyl axetat (80 ml), nhiệt độ (0 °C), thời gian phản ứng (12 giờ).

4. KẾT LUẬN

TADBIW tổng hợp từ HBIW bằng phản ứng axetyl hóa sử dụng xúc tác Pd(OH)₂/C (10% Pd), H₂ (áp suất không khí); dung môi etyl axetat, tác nhân phản ứng anhydrit axetic (với số mol = 30n_{HBIW}) trong điều kiện nhiệt độ phản ứng 0 °C; thời gian phản ứng 20 giờ đạt hiệu suất cao nhất là 31,8%. TADBIW thu được sau khi tinh chế có nhiệt độ nóng chảy T_{nc} = 320,5 ÷ 325,2 °C; tỷ lệ phần trăm khối lượng mol phân tử (%): C = 65,25%; O = 12,51%; N = 16,10%

Bảng 4. Ảnh hưởng của nhiệt độ tới hiệu suất phản ứng.^(a)

TT	Nhiệt độ, °C	Hiệu suất, %
1	-10	9,1
2	-5	12,3
3	0	20,1
4	5	14,3
5	10	10,8
6	20	7,5

Bảng 5. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phản ứng.^(a)

TT	Thời gian, giờ	Hiệu suất, %
1	8	14,2
2	12	20,1
3	16	25,2
4	20	31,8
5	24	32,4

Bảng 6. Ảnh hưởng của thời gian tới hiệu suất phản ứng.^(a)

TT	Hàm lượng xúc tác, g	Hiệu suất, %
1	0,3	18,3
2	0,5	20,1
3	0,7	26,4
4	1,0	30,7

(hàm lượng theo tính toán của TADBIW ($C_{28}H_{32}N_6O_4$) là: C = 65,12%; H = 6,20%; O = 12,4%; N=16,28%). Dựa vào kết quả kiểm tra nhiệt độ nóng chảy; phân tích phổ FT-IR, phổ $^1\text{HNMR}$, phổ EDX có thể kết luận rằng, nhóm tác giả đã tổng hợp thành công TADBIW từ HBIW.

Lời cảm ơn: Nhóm tác giả xin cảm ơn sự tài trợ về kinh phí của đề tài định hướng nghiên cứu cán bộ trẻ: “Nghiên cứu tổng hợp 2,6,8,12-tetraaxetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (TADBIW) dùng để chế tạo thuốc nổ CL-20 sử dụng trong nhiên liệu rắn hỗn hợp”, sự giúp đỡ, tạo điều kiện của Viện Hoá học-Vật liệu để hoàn thành các kết quả trong bài báo trên.

TÀI LIỆU THAM KHẢO

- [1]. TCVN 4336:1986, "Hợp chất hữu cơ phương pháp xác định nhiệt độ nóng chảy", (1986).
- [2]. Phan Đức Nhân, Cơ sở công nghệ nhiên liệu tên lửa rắn hỗn hợp, Nhà xuất bản Quân đội nhân dân, (2011).
- [3]. AK Sider, Nirmala Sikder, BR Gandhe, JP Agrawal, Haridwar Singh, "Hexanitrohexaazaisowurtzitan or CL-20 in India: synthesis and characterisation", Defence Science Journal. **52** (2), pp. 135, (2002).
- [4]. Anthony J Bellamy, "Reductive debenzoylation of hexabenzylhexaazaisowurtzitan", Tetrahedron. **51** (16), pp. 4711-4722, (1995).
- [5]. Arnold T Nielsen, Robin A Nissan, David J Vanderah, Clifford L Coon, Richard D Gilardi, Clifford F George, Judith Flippen-Anderson, "Polyazapolycyclics by condensation of aldehydes with amines. 2. Formation of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexabenzyl-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazatetracyclo [5.5.0.0.5.9.0.3, 11] dodecanes from glyoxal and benzylamines", The Journal of Organic Chemistry. **55** (5), pp. 1459-1466, (1990).
- [6]. Dabir S Viswanath, Tushar K Ghosh, Veera M Boddu, "Emerging energetic materials: synthesis, physicochemical, and detonation properties", Springer, (2018).
- [7]. J Venkata, KJ Venugopal, NV Srinivasa, A Venkataraman, "An overview on importance, synthetic strategies and studies of 2, 4, 6, 8, 10, 12-hexanitro-2, 4, 6, 8, 10, 12-hexaazaisowurtzitan (HNIW)", Defence Technology. **12** (5), pp. 401-418, (2016).
- [8]. Sahar Shokrollahi, Ali Ramazani, Seyed Jamal, Seyed Jamal Tabatabaei Rezaei, Asemeh Malekzadeh, Azimzadeh Asiabi, Sang Joo, "Citric acid as an efficient and green catalyst for the synthesis of hexabenzyl hexaazaisowurtzitan (HBIW)", Iranian journal of catalysis. **6**, pp. 65-68, (2015).
- [9]. T.Nielsen Arnold, Santa Barbara, Calif, Caged Polyntramine Compound, United States Patent No. 5693794, (1997).
- [10]. Yuxiang Ou, Huiping Jia, Yongjiang Xu, Boren Chen, Guangyu Fan, Lihua Liu, Fuping Zheng, Zelin Pan, Cai Wang, "Synthesis and crystal structure of β -hexanitrohexaazaisowurtzitan", Science in China Series B: Chemistry. **42** (2), pp. 217-224, (1999).

ABSTRACT

Investigating some factors affecting the synthesis yield of 2,6,8,12-tetraacetyl-4,10-dibenzyl-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (TADBIW) used to make CL-20 explosive

TADBIW is the raw material used to synthesize CL-20 explosive (an important energy additive in the production of mixed solid missile fuel). This paper presents the synthesis of TADBIW in two steps: Step 1- Synthesis of hexabenzyl-hexaazaisowurtzitan (HBIW) from glyoxal and benzylamine; Step 2- Synthesize TADBIW from HBIW by acetylation reaction using catalyst $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$, H_2 . The structure of TADBIW has been studied by spectroscopic techniques FT-IR, $^1\text{HNMR}$, EDX. Several factors affecting the yield of the synthesis have been evaluated. Experimental results show that with catalyst used $\text{Pd}(\text{OH})_2/\text{C}$ (10% Pd), H_2 at atmospheric pressure, ethyl acetate as solvent, reaction time 20 hours, reaction efficiency reached 31.8%.

Keywords: CL-20; TADBIW; Hexaazaisowurtzitan.