

## مروری بر مواد پراثری سازگار با محیط زیست

نرگس زهری<sup>۱</sup>، فاطمه ابریشمی<sup>۲\*</sup>، سید علی پورموسوی<sup>۳</sup>

۱-۲- استادیار، ۳- دانشجوی کارشناسی ارشد

تهران - دانشگاه صنعتی مالک اشتر

\*Email: fatemeabrishami@yahoo.com

(تاریخ وصول: ۹۵/۴/۱۲، تاریخ پذیرش: ۹۵/۹/۷)

## چکیده

امروزه به واسطه‌ی تهدیدهای فراوانی که از سوی مواد و فرایندهای شیمیایی متوجه انسان و محیط زیست است، شیمی سبز بسیار مورد اقبال و توجه دانشمندان قرار گرفته است. به نظر می‌رسد در آینده‌ای نزدیک، توجه به اصول شیمی سبز در کلیه‌ی مراحل طراحی مواد پراثری و فرایندهای تولید، بهینه‌سازی و یا دفع ضایعات و پساب‌های صنعتی الزامی گردد. این مقاله، مروری اجمالی در مورد نگرش شیمی سبز به مواد پراثری در کلاس‌های مختلف آن اعم از مواد منفجره، پیشرانها و ترکیبات پیروتکنیک دارد. مواد پراثری سبز باید براساس اصول دوازده‌گانه‌ی شیمی سبز تولید شوند. بنابراین، تولید مواد زاید ضمن چرخه‌ی تولید، آزمون، نگهداری و حمل و نقل مواد پراثری به حداقل می‌رسد. همچنین محصولات آلاینده‌ی ناشی از احتراق و انفجار و یا تجزیه‌ی این مواد می‌بایست به کمترین مقدار ممکن برسد. مواد پراثری با محتوای نیتروژن بالا، یکی از دسته‌های مواد پراثری هستند که بسیار مورد توجه محققین در این حوزه از علوم قرار گرفته‌اند. از آنجایی که بخش عمده‌ای از گازهای ناشی از تجزیه، احتراق یا انفجار این مواد را گاز نیتروژن تشکیل می‌دهد، این مواد را سبز می‌خوانند. همچنین طراحی فرمولاسیون‌هایی برای پیشرانها و پیروتکنیک‌ها که حتی‌الامکان عاری از فلزاتی مانند سرب باشد و یا عاری از عناصر هالوژنی باشد، از اهداف دیگر دانشمندان علم مواد پراثری به منظور تحقق اهداف شیمی سبز می‌باشد. همچنین تلاش‌های انجام گرفته برای دستیابی به اکسیدکننده‌ها و بایندهای سبز به منظور جایگزینی با مواد فعلی در فرمولاسیون‌های مواد پراثری به اختصار آمده است.

واژه‌های کلیدی: شیمی سبز، مواد پراثری با محتوای نیتروژن بالا، پیشرانهای سبز، اکسیدکننده‌های سبز، بایندهای سبز.

## A Review on Environmentally Friendly Energetic Materials

N. Zohari<sup>1</sup>, F. Abrishami<sup>2\*</sup>, S.A. Pourmosavi<sup>3</sup>

Maleke Ashtar University of Technology, Tehran

(Received:07/02/2016, Accepted:11/27/2016)

## Abstract

Since the number of threats originated from chemicals and chemical processes to human health and environment is not negligible, green chemistry has attracted the attention of scientists. It seems that application of the green chemistry principles in all stages of design energetic materials and production processes, optimizing or disposal of wastes and industrial effluents would be required in future. In this paper, different aspects of Green Chemistry's attitude to various energetic materials, including explosives, propellants and pyrotechnics will be discussed. Green-energetic materials must be produced based on twelve principles of green chemistry. To this end, the production waste's life-cycle, testing and maintenance of energetic materials should be minimized. The pollutants originated from combustion, explosion or decomposition of these compounds should also be reduced to the least amount. Energetic materials with high nitrogen content are one of the main classes of energetic materials that have attracted many attentions in this area of science. Since nitrogen gases are the major components of the products formed through the decomposition, ignition or explosion of these materials, they are called green materials. Another goal of scientists in this field is to formulate lead- and halogen-free propulsions and pyrotechnics. This paper also considers the main efforts to achieve green oxidizers and binders as alternatives for current energetic formulations.

**Keywords:** Green Chemistry, Energetic Materials with High Nitrogen Content, Green Propellants, Green Oxidizers, Green Binders.

## ۱- مقدمه

ساختارهای پیچیده و این سطح انرژی اغلب با به کارگیری معرف‌های واکنش‌پذیر، حلال‌های ویژه، شرایط حدی واکنش و از طریق استفاده از گروه‌های محافظت‌کننده یا ساخت مشتق‌ها حاصل می‌شود. لیکن مطالعات کتابخانه‌ای پیرامون تحقیقاتی که امروزه در مورد مواد پرانرژی در سطح جهان صورت می‌گیرد، حکایت از آن دارد که پیشرفت‌های زیادی با پذیرش اصول شیمی سبز در طراحی فرایندهای تولید این مواد در حال انجام است. مواردی مانند استفاده از کاتالیزورهای زیستی یا انجام فرایندهای پیوسته، استفاده از روش‌های الکتروشیمیایی در سنتز و بازیابی مواد زاید شیمیایی و استفاده از آب به عنوان حلال متداول در بسیاری از فرایندهای مرتبط با مواد پرانرژی قابل ذکر است.

از طرفی در هنگام طراحی مواد پرانرژی سبز، این سؤال مطرح می‌شود که آیا توجه به اصول شیمی سبز می‌بایست بر کارایی و ایمنی کار با این مواد اولویت داده شود؟ ایمنی کار کردن با مواد پرانرژی تا حدی در اصل دوازدهم در نظر گرفته شده است. با این وجود، نتیجه‌ی بالقوه‌ی یک حادثه در مورد یک ماده‌ی پرانرژی اغلب از چنان اهمیتی برخوردار است که ایمنی کار با این مواد، بر سایر موارد، اولویت دارد. اهمیت اولویت عملکرد این مواد نیز موضوع پیچیده‌ای است و تا حدی به کاربرد آن‌ها بستگی دارد. بدیهی است که عملکرد یک محصول بر اقتصاد آن<sup>۳</sup> اثر خواهد گذاشت. برای مثال، اگر یک ماده‌ی جدید نیمی از عملکرد یک ماده قدیمی را داشته باشد، ما نیاز به استفاده از دو برابر ماده‌ی جدید برای انجام همان کار، خواهیم داشت. در حالی که در بعضی کاربردها، اثر کاهش عملکرد می‌تواند مضر باشد. به عنوان مثال در مورد راکت‌ها برای اکتشاف فضایی، کاهش حتی چند درصد عملکرد (ضربه ویژه<sup>۴</sup>) پیشران، به‌طور قابل توجهی اندازه‌ی ظرفیت حمل را کاهش خواهد داد. کاربردهای بسیار دیگری از مواد پرانرژی وجود دارد که در آن‌ها، حفظ عملکرد بالا، از اهمیت زیادی برخوردار است [۳].

باتوجه به مباحث مطرح شده، می‌توانیم مفهوم ماده پرانرژی سبز را تعریف کنیم. یک ماده‌ی پرانرژی سبز، ماده‌ای طراحی و تولید شده براساس اصول شیمی سبز است با حفظ حداقل سطح عملکرد و ایمنی کار نسبت به ماده‌ی پرانرژی که از قبل وجود داشته و حالا قرار است با ماده‌ی جدید جایگزین شود.

مهم است به خاطر داشته باشیم که همیشه طراحی یک ماده که به‌طور کامل با این تعریف انطباق داشته باشد ممکن نیست و در صورتی که جایگزینی یک ترکیب قدیمی ضرورت داشته باشد، ممکن است مجبور به جایگزینی ماده‌ای باشیم که به‌طور کامل سبز نیست، بلکه فقط سبزتر از مواد متداول قدیمی است. در بسیاری از موارد، این روش می‌تواند موجب بهبود قابل توجهی در وضعیت موجود شود.

مفهوم «شیمی سبز» اولین بار در دهه‌ی ۱۹۹۰ به‌وسیله‌ی آنانس محیط زیست ایالات متحده‌ی آمریکا به صورت «ترویج و توسعه فناوری‌های شیمیایی ابتکاری، که استفاده یا تولید مواد خطرناک را در طراحی، ساخت و استفاده از محصول‌های شیمیایی کاهش می‌دهد و یا حذف می‌کند» معرفی شد [۱].

اصول دوازده‌گانه‌ی شیمی سبز که توسط آناستاز<sup>۱</sup> و وارنر<sup>۲</sup> در سال ۱۹۹۸ مطرح گردید [۲-۴] عبارتند از:

پرهیز از تولید ضایعات، افزایش بهره‌وری و در نتیجه تبدیل حداکثر واکنشگرها به محصولات، استفاده از مواد اولیه با کمترین سمیت، تولید محصولات جایگزین به گونه‌ای که ضمن حفظ کارایی مورد انتظار از سمیت کمتری نیز برخوردار باشند، استفاده از حلال‌ها و مواد جانبی با سمیت کمتر در واکنش‌ها، طراحی فرایندها به طوری که حتی‌الامکان در دما و فشار محیط انجام شوند، استفاده از مواد اولیه‌ی تجدیدپذیر، اجتناب از انجام فرایندها و واکنش‌هایی که منجر به تولید مشتقات غیرضروری می‌شوند، واکنش‌های کاتالیزوری با قابلیت انتخابی‌گری ارجحیت دارند، طراحی محصولاتی که در انتهای عملکردشان امکان تجزیه به مواد بی‌اثر و بازگشت به طبیعت را داشته باشند، تجزیه و تحلیل به موقع و همزمان با انجام فرایند تا از تشکیل آلودگی‌ها و مواد خطرناک اجتناب شود، نوع مواد و شکل ماده‌ی مورد استفاده در فرایند شیمیایی باید به گونه‌ای انتخاب شود که خطر حوادث شیمیایی مانند رهاسازی در محیط، انفجار، آتش‌سوزی به حداقل رسانده شود.

این اصول سبز به شیمیدان‌ها کمک می‌نمایند تا فعالیت‌ها و تحقیقات علمی خود را از مسیری ایمن‌تر و پاک‌تر انجام دهند. به علاوه به مهندسين شیمی و طراحی فرایند کمک می‌کنند تا فرایندی را طراحی نمایند که به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه باشد.

از آنجایی که در مورد بسیاری از مواد شیمیایی، بیشترین اثرات زیان-بار این مواد بر روی سلامت انسان و محیط زیست ناشی از فرایند تولید آنها می‌باشد، لذا اصول شیمی سبز تا حد زیادی به سمت هدایت طراحی فرایند تولید پیش می‌رود. محدودیت‌های ناشی از بازیافت و دفع مناسب مواد زاید ناشی از مصرف مواد پرانرژی بسیار متفاوت هستند. این مواد تجزیه می‌شوند و محصول‌های تجزیه یا احتراق به‌طور مستقیم وارد محیط زیست می‌شوند. بنابراین بررسی اثرات زیست محیطی تولید و مصرف محصول نهایی مهم است. البته در نگاه اول به نظر می‌رسد که رعایت برخی از اصول شیمی سبز در حیطه‌ی مواد پرانرژی ممکن است دشوار باشد. بیشتر مواد پرانرژی ساختارهای پیچیده و محتوای انرژی بالایی دارند. دستیابی به این

3 - Atom Economy  
4 - Specific Impulse

1- Anastas  
2- Warner

انرژی آزاد شده ضمن احتراق اختلاف بین انرژی تشکیل ماده‌ی پرنرزی و انرژی تشکیل ترکیبات گازی حاصل از احتراق آن می‌باشد، پس هر چه گرمای تشکیل خود ماده مقدار بزرگ‌تر و مثبت‌تری باشد، انرژی آزاد شده، مقدار بزرگ‌تری خواهد بود [۵].

محققین و شیمیدان‌های حوزه‌ی مواد پرنرزی قبل از اقدام عملی به سنتز این ترکیبات باید موارد کلیدی را که تعیین‌کننده‌ی یک ماده پرنرزی ایده‌آل می‌باشد، پاسخ داده باشند. این موارد عبارتند از الف) دانسیته، سرعت و فشار انفجار ترکیب باید بالا باشد و پارامترهای حساسیت آن باید در سطح قابل قبولی باشد. ب) محصولات حاصل از احتراق یا انفجار ماده باید سازگار با محیط زیست باشد. ج) ساختار ماده بهتر است عاری از عناصر فلزی باشد [۴].

هیدرازینیوم آزید ماده‌ای است که سرعت انفجاری بالاتری از ماده منفجره‌ی RDX دارد. لیکن این ماده فرار و جاذب رطوبت است، پس نمی‌تواند به عنوان یک ماده‌ی پرنرزی محسوب شود [۶]. اما تحقیقات نشان داده که هیدرازینیوم هیدرازینات<sup>۱</sup> خصوصیات یک ماده با دانسیته‌ی انرژی بالا را داراست [۷].

دسته‌ی دیگری از مواد منفجره‌ی سبز، مواد منفجره با محتوای نیتروژنی بالا هستند. این مواد در حال حاضر مرکز توجه محققین علوم نظامی و فضایی هستند. ویژگی حائز اهمیت این مواد آن است که محتوای نیتروژنی آن‌ها به گاز نیتروژن تبدیل می‌شود. به دلیل اختلاف زیاد میان انرژی پیوند  $N \equiv N$ ، در قیاس با  $N=N$  و  $N-N$  در هنگام تشکیل مولکول‌های گاز نیتروژن انرژی بسیار زیادی آزاد می‌نمایند. از آنجایی که عمده‌ی گاز حاصل از احتراق این مواد یا تجزیه‌ی آن‌ها گاز  $N_2$  است، دوستدار محیط زیست محسوب می‌شوند و انتخاب خوبی برای مولدهای گازی هستند [۸].

ترکیبات پرنرزی با محتوای نیتروژن بالا، دارای تعداد زیادی پیوندهای  $N-N$  و  $C-N$  هستند و از این رو گرمای تشکیل مثبت بالایی دارند. درصد پایین کربن و هیدروژن در این ترکیبات، سه مزیت اساسی دارد. اول این که دانسیته‌ی این ترکیبات بالا است. دوم این که باعث می‌شود موازنه‌ی اکسیژن خوبی داشته باشند. سوم این که منجر به تولید تعداد مول‌های گازی بیش‌تری به ازای گرم ماده‌ی منفجره می‌شود. همچنین به دلیل آن که نیتروژن محصول عمده تجزیه‌ی این ترکیبات می‌باشد، محصولات به‌طور ذاتی خنک‌کننده هستند [۹].

هیدرازین‌ها و آزیدها، مثال‌هایی از ترکیبات نیتروژنی هستند که به عنوان ماده‌ی پرنرزی نیز شناخته شده هستند. ترکیبات با محتوای نیتروژن بالا نسبت به تخلیه‌ی الکتریسیته ساکن، ضربه و اصطکاک به‌طور محسوسی غیرحساس نشان می‌دهند. تری‌آزول‌ها، تترازین‌ها و تری‌آزین‌ها، ترکیبات غنی از نیتروژن هستند که امروزه برای کاربردهای انرژی‌زایی مورد استفاده قرار می‌گیرند [۱۰-۱۸]. ترکیبات پلی‌نیتروژن که از اتصال پشت سر هم اتم‌های نیتروژن تشکیل

از این منظر، اصول شیمی سبز را می‌توان برای طراحی مواد پرنرزی و تولید آن‌ها به کار گرفت. تمرکز اصول شیمی سبز در حوزه‌ی مواد پرنرزی بر آن است که [۴]:

الف) تولید مواد زاید ضمن چرخه‌ی تولید، آزمون، نگهداری و حمل و نقل مواد پرنرزی به حداقل برسد.

ب) محصولات آلاینده‌ی ناشی از احتراق و انفجار مواد پرنرزی ضمن عملکرد مهمات به حداقل برسد.

به منظور دستیابی به این اهداف باید موارد زیر مورد توجه قرار گیرند:

- پیامدهای محیطی وابسته به مواد پرنرزی باید ارزیابی شوند تا حوزه‌های اصلی که باید روی آن‌ها تمرکز صورت گیرد، شناخته شوند.
- در تولید و فرمولاسیون پیشرانها و مواد منفجره باید از بایندهایی استفاده شود که حتی الامکان قابلیت بازیابی و کاربرد مجدد را داشته باشند.

- از مواد پرنرزی استفاده شود که به طور ذاتی غیرآلاینده باشند. مانند ترکیبات پرنرزی که محتوای نیتروژن بالایی دارند و یا آن‌هایی که عاری از عناصری مانند کلر هستند.

- در تولید پیشرانهای تفنگی روش‌هایی به کار گرفته شود که نیاز به استفاده از حلال در آن‌ها کمتر است.

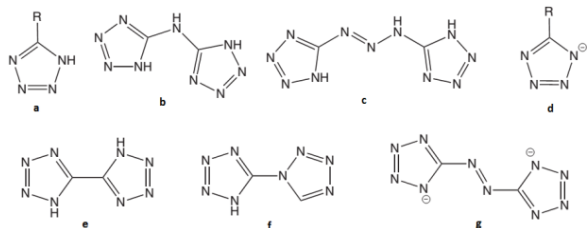
- در سنتز ترکیبات پرنرزی تکنولوژی‌هایی به کار گرفته شود که در آن‌ها از کربن دی‌اکسید مایع یا فوق‌بحرانی و آنزیم‌ها استفاده می‌شود.
- مواد پرنرزی تولید شوند که قابلیت تجزیه به روش‌های بیولوژیکی را داشته باشند تا مسئله آلودگی آب و خاک توسط مواد پرنرزی و محصولات ناشی از تجزیه آن‌ها کمتر مطرح باشد.

## ۲- مواد پرنرزی سبز

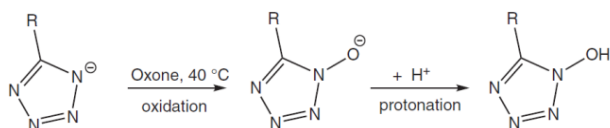
### ۲-۱- مواد منفجره سبز

مواد منفجره با دانسیته‌ی انرژی بالا، ماده‌ی هستند که از گذشته تاکنون بسیار مورد توجه شیمیدان‌ها بوده‌اند. این مواد به‌طور بالقوه هم می‌توانند به عنوان مواد منفجره محسوب شوند و هم در سیستم‌های پیشران به کار گرفته می‌شوند. تجزیه این دسته از ترکیبات مقدار انرژی زیادی را آزاد می‌کنند و از طرفی به لحاظ محصولات گازی که تولید می‌نمایند؛ دوستدار محیط زیست به حساب می‌آیند. برای دستیابی به این ویژگی‌ها یک ماده با دانسیته انرژی بالا باید عاری از عناصر فلزی باشد. کارایی یک ماده با دانسیته انرژی بالا به استوکیومتری آن بستگی دارد. یعنی باید از موازنه‌ی خوبی بین اکسیدکننده و سوخت برخوردار باشد و از سوی دیگر گرمای تشکیل محصولات احتراقی آن باید مقداری بزرگ و منفی باشد. همچنین دانسیته‌ی بالا، سرعت سوزش بالا، حجم محصولات گازی بالا و از همه مهم‌تر این که گرمای تشکیل خود ماده باید بالا باشد. از آنجایی که

یابد. اختلاف بین آنیون تترازولات و آنیون تترازولات -N- اکسید در اکسایش ساده‌ی اتم N1 یا N2 با تشکیل گروه N→O است. گروه N→O می‌تواند سپس به شکل هیدروکسی تترازول خنثی پروتونه شود. مثالی از تولید آنیون‌های تترازولات -N- اکسید به وسیله اکسایش آنیون تترازولات مربوطه در شکل (۳) نشان داده شده است. اکسایش آنیون ۵-R- تترازولات، گونه‌های تترازولات -N- اکسید را تشکیل می‌دهد و سپس پروتون‌دار کردن آن، مولکول ۱- هیدروکسی ۵-R- تترازول را به وجود می‌آورد.



شکل ۲- (a) ۱H- تترازول، (b) بیس (تترازولیل) آمین، (c) بیس (تترازولیل) تری‌آزن، (d) آنیون تترازولات، (e) ۵،۵- بیس (تترازولات)، (f) ۱، ۵- بیس (تترازول)، (g) ۵، ۵- آزوبیس تترازولات.

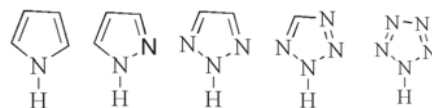


شکل ۳- شمای نشان‌دهنده‌ی مثالی از تولید آنیون‌های تترازولات -N- اکسید به وسیله اکسایش آنیون تترازولات مربوطه.

اگر چه وارد کردن اکسیژن درصد محتوای نیتروژنی تترازول را افزایش نمی‌دهد، اما موازنه‌ی اکسیژنی را در مقایسه با گونه‌های تترازول اکسید نشده، افزایش می‌دهد. به علاوه، تترازول -N- اکسیدها نشان داده‌اند، به‌طور معمول موجب افزایش دانسیته (فشار انفجار با مربع دانسیته و سرعت انفجار با دانسیته‌ی ماده‌ی پرنرزی متناسب است) و عملکرد ماده‌ی پرنرزی در مقایسه با تترازول اکسید نشده‌ی متناظر می‌شوند، اما هم زمان حساسیت به اصطکاک مکانیکی (یعنی شوک، ضربه) آن نیز کاهش می‌یابد. بنابراین، علاقه به تبدیل ترکیب‌های تترازول به مشتق‌های تترازول -N- اکسید برای استفاده به‌عنوان مواد پرنرزی مانند مواد منفجره‌ی ثانویه قابل توجه است [۳]. سنتز و شناسایی ماده‌ی منفجره‌ی بیس هیدروکسی آمونیوم ۵، ۵- بیس (تترازولات)-1N- (اکسید) TKX-50 نشان داده است که این زمینه، پتانسیلی برای سنتز مواد پرنرزی ارائه می‌دهد که از نظر زیست محیطی نه تنها سازگار است، بلکه برخی خواص انرژی‌زایی دارد که حتی بر ε-CL-20 پیشی می‌گیرد [۲۰] (جدول ۱).

می‌شوند، معمولاً ناپایدارند و بسیار نسبت به ضربه حساس هستند. یک روش برای پایدار نمودن این ترکیبات مزدوج نمودن حلقه‌ها است. زیرا در این حالت انرژی پیوند N-N به واسطه‌ی تغییر اتم‌های نیتروژن با الکترون‌گاتیویته‌ی متفاوت افزایش می‌یابد.

از آنجایی که پیوندهای ساده‌ی N-N پایداری کمتری از پیوندهای N=N یا N≡N دارند، زنجیره‌ی بلندی از نوع (N-N-N)<sub>x</sub> نمی‌تواند در دمای محیط جدا شوند. حتی منومتیل هیدرازین، Me(H)NNH<sub>2</sub>، که دارای فقط یک زنجیره N<sub>2</sub> است، به آرامی در مجاورت هوا در دمای محیط تجزیه می‌شود [۱۹]. بنابراین، تهیه‌ی حلقه‌های چند هسته‌ای شبه آروماتیک با چندین اتم نیتروژن ممکن است، بهترین راه کار برای سنتز ترکیب‌های پایدار در دمای محیط باشد که در آن‌ها اتم‌های نیتروژن بسیاری به یکدیگر متصل هستند. اگر به مجموعه‌ی پیرول، پیرازول، تری‌آزول، تترازول و پنتازول توجه کنید، می‌توان دید که با حرکت از چپ به راست در این سری، یک گروه -CH با یک اتم نیتروژن هم لپ<sup>۱</sup> و ایزواستری<sup>۲</sup> جایگزین می‌شود (شکل ۱).



گرما- تشکیل (kcal.mol <sup>-1</sup> )	پنتازول	تترازول	تری‌آزول	پیرازول	پیرول
۱۰۹/۸	۷۶/۰	۵۶/۴	۳۸/۶	۲۰/۴	

شکل ۱- گرمای تشکیل برخی از ترکیبات حلقوی نیتروژن‌دار [۱۹].

تعداد زیادی از مشتق‌های ۱، ۲، ۳- تری‌آزول، ۱، ۲، ۴- تری‌آزول و ۱، ۲، ۳، ۴- تترازول تهیه شده‌اند. مشتق‌هایی از تترازول‌ها تهیه شده‌اند که در آن‌ها گروه R متصل به اتم کربن با تعدادی گروه‌های دیگر مانند گروه‌های غنی از نیتروژن استخلاف‌دار شده‌اند، همچنین ترکیب‌هایی نیز تهیه شده‌اند که در آن‌ها دو حلقه‌ی تترازول به وسیله‌ی پل‌های -NH-، -N=N-، یا -NH-N=N- به یکدیگر متصل می‌شوند. علاوه‌براین بیس (تترازول) که در آن دو حلقه‌ی تترازول به‌طور مستقیم به وسیله‌ی اتم کربن (۵، ۵- بیس تترازول) از هر حلقه تترازول یا یک اتم کربن و یک اتم نیتروژن (۱، ۵- بیس تترازول) از حلقه تترازول دیگر به یکدیگر متصل می‌شوند، توصیف شده‌اند. به علاوه، نمک‌های دارای آنیون‌های تترازول بدون پروتون متناظر آن‌ها نیز تهیه شده‌اند (شکل ۲).

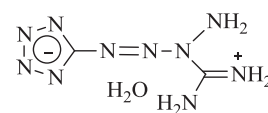
اخیراً، نشان داده شده است که بسیاری از خواص انرژی‌زایی ترکیب‌های دارای تترازول می‌تواند با تشکیل -N- اکسید مربوط بهبود

1 -Isolobal  
2- Isostreic

جدول ۱- مقایسه‌ی برخی خواص ماده‌ی جدید TKX-50 با مواد منفجره شناخته شده‌ی دیگر [۲۰].

خواص	مواد	RDX	HMX	CL-20	TKX-50
دانسیته (g.cm <sup>-3</sup> )	۱/۸۲۰	۱/۹۰۵	۲/۰۳۸	۱/۹۱۵	
گرمای تشکیل (kJ.kg <sup>-1</sup> )	۴۱۷	۳۵۳	۹۸۲	۲۰۱۰	
حساسیت به ضربه (J)	۷/۵	۷	۴	۲۰	
حساسیت به اصطکاک (N)	۱۲۰	۱۱۲	۴۸	۱۲۰	
حساسیت به الکتریسیته ساکن (J)	۰/۲	۰/۲	-	۰/۱	

ماده منفجره اولیه تجاری تتراسن (۱-۵-تترازولیل)-۳-گوانیل تتراسن هیدرات، یک ماده پراثری سازگار با محیط زیست است؛ زیرا دارای هیچ فلز سنگین یا یون‌های پرکلرات نمی‌باشد (شکل ۴).



شکل ۴- ساختار ماده منفجره اولیه تجاری تتراسن

در حال حاضر، ساختار یون دوقطبی بالا پذیرفته شده است. این ترکیب دارای دانسیته‌ی بلور حدود  $1/63 \text{ g/cm}^3$  و سرعت انفجاری  $5300 \text{ m/s}$  است. حساسیت تتراسن به ضربه و اصطکاک بالاتر از سرب آزید (LA) و سرب استیفات (LS) است. در عمل، در آغازگرهای ضربه‌ای و در آغازش کپسول‌های انفجاری از LA و LS به عنوان افزایش دما استفاده می‌شود. دمای اشتعال این ترکیب حدود  $160^\circ \text{C}$  و دمای شروع به تجزیه آن در حدود  $140^\circ \text{C}$  است. تتراسن تحت فشار بیش از  $15 \text{ MPa}$  توانایی آغازش در کپسول انفجاری شماره‌ی ۸ را از دست می‌دهد. این ترکیب در بالای  $60^\circ \text{C}$  به آهستگی و در  $90^\circ \text{C}$  به طور کامل تجزیه می‌شود [۲].

## ۲-۲- پیشراندهای سبز

«سبز» تعریف وسیعی است و چندین جنبه از چگونگی تعریف برای «سبز» در زمینه پیشراندهای سبز وجود دارد. بیشترین تعریف مورد استفاده این است که پیشرانه خود می‌بایست برای محیط زیست مضر نباشد و محصول‌های حاصل از احتراق آن نباید برای طبیعت و محیط زیست خطرناک باشند. اگر تعریف گسترده‌تر شود، اثرات زیست محیطی کل چرخه‌ی از تولید تا مصرف پیشرانه باید بررسی شود، مانند سنتز و تولید مواد خام، ساخت پیشرانه، ذخیره‌سازی، حمل و نقل و استفاده، احتراق، پیرسازی و بازیافت [۲۱].

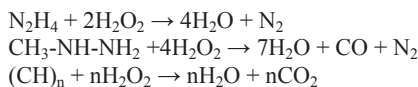
کارایی پیشراندهایی دوپایه کم دود که حاوی دو جزء اصلی نیتروسولونز و نیتروگلیسرین هستند، کمتر از پیشراندهای بر پایه‌ی آمونیوم

پرکلرات است. به منظور بهینه‌سازی کارایی این دسته از پیشراندها، از ترکیبات سرب استفاده می‌شود و از آنجایی که ترکیبات سرب‌دار سمی هستند، این گونه پیشراندهای دوپایه جزء پیشراندهای دوستدار محیط زیست محسوب نمی‌شوند [۲۲].

در سال ۲۰۰۱، ایالات متحده گزارشی را در مورد برنامه‌ی «موشک سبز» کامل کرد [۲۳]. هدف نهایی برنامه‌ی «موشک سبز» حذف مواد سمی/خطرناک در سیستم‌های پیشراندهای جامد راکت بود. اهداف شامل پیشراندهای قابل ریخته‌گری فاقد سرب برای سیستم‌هایی با حداقل دود، پیشراندهای قابل اکستروژن فاقد سرب برای سیستم‌هایی با حداقل دود، احتراق کامل و تمیز پیشراندهایی فاقد HCl و روش بدون حلال برای فراوری اکسیدکننده‌های پراثری بود. روش دیگر برای دستیابی به پیشراندهای فاقد سرب استفاده از اجزای سازنده‌ی پیشراندهای است که نیاز به اصلاح‌کننده‌های بالستیک بر پایه‌ی سرب نداشته باشند. پیشراندهایی بر پایه‌ی آمونیوم دی‌نیترامد نیاز به ترکیب‌های سرب برای احتراق خوب ندارند. آمونیوم دی‌نیترامد (ADN) بنا به بسیاری از دلایل اکسیدکننده‌ی جالبی است، اما به خصوص ماده‌ای است که تصور می‌شود از آمونیوم پرکلرات بیشتر دوستدار محیط زیست است به طوری که به طور طبیعی به آمونیوم نیترات کاهش می‌یابد. متاسفانه، فرمولاسیون‌های GAP/ADN حساسیت به اصطکاک نشان می‌دهند که قابل پذیرش نیست [۲۴].

در سال ۲۰۰۶، گزارشی بر روی تلاش‌های ارتش ایالات متحده برای توسعه‌ی پیشراندهای سبز دوستدار محیط زیست برای مهمات کالیبر متوسط منتشر شد [۲۵]. بسیاری از اجزای سازنده‌ی پیشراندهای تفنگی کالیبر متوسط از قبیل باریم نیترات، دی‌بوتیل فتالات و دی‌فنیل آمین، اجزایی هستند که به خصوص هنگامی که در معرض محیط زیست و انسان قرار می‌گیرند، مشکل ساز می‌شوند و هر یک از این مواد، سمی، خطرناک و سرطان‌زا هستند. به طور خاص، دی‌بوتیل فتالات که ماده‌ی سرطان‌زایی شناخته شده است، برای ایجاد خواص نرم‌کنندگی استفاده می‌شود. در طول ساخت پیشراندهای تفنگ، کارگران به طور مداوم در تماس با این ماده قرار می‌گیرند. فتالات‌ها در حال حاضر تحت بررسی هستند و مسئولین نظامی در اتحادیه اروپا خواستار حذف آن‌ها شده‌اند [۲۶ و ۲۷]. فتالات‌ها همچنین مشکوک به مختل کردن غدد درون ریز هستند. دی‌فنیل آمین به عنوان پایدارکننده در مقابل کاهش نیترات استر استفاده می‌شود، اما سمی شناخته می‌شود. جالب توجه است که دی‌فنیل آمین همچنین دارای ناخالصی سرطان‌زایی ۴-آمینوبی‌فنیل است که می‌تواند از طریق پوست یا به وسیله‌ی استنشاق در طول فرایند تولید پیشرانه، جذب شود. باریم نیترات ترکیب فلز سنگین است که مقداری سمیت نشان می‌دهد و می‌تواند باعث بیماری پوستی و همچنین التهاب غشاء مخاطی شود.

صورت گرفته است. استفاده از هیدروژن پراکسید به عنوان اکسیدکننده و هیدروکربن‌ها به عنوان سوخت، راه‌کاری است که انتظار می‌رود در آینده‌ای نزدیک عملی گردد [۲۹]. احتراق چنین سوختی محصولات زیر را تولید میکند:



دینگ<sup>۱</sup> و ایناجاکی<sup>۲</sup> [۳۰] که در زمینه‌ی مواد سبز با دانسیته‌ی انرژی بالا تحقیقات بسیاری انجام داده‌اند، گزارش کردند که ایزومرهای  $N_2H_2O$  و سیستم‌های سیلان/اکسیژن/آب، مواد پرنرزی سبز به‌شمار می‌آیند. دانسیته‌های انرژی این نوع سیستم‌ها بالاتر یا قابل مقایسه با سیستم‌های مرسوم  $H_2/O_2$  و  $N_2H_4/O_2$  است. در جدول (۲) مشخصات برخی اکسیدکننده‌های کلیدی آورده شده است.

جدول ۲- برخی خواص فیزیکی و شیمیایی اکسیدکننده‌های پرنرزی [۴].

اکسیدکننده	گرمای تشکیل ( $\Delta_f$ ) (kJ/mol)	موازنه‌ی اکسیژن (%)	دانسیته (g/cm <sup>3</sup> )
AP	-۲۹۸	۳۵	۱/۹
ADN	-۱۵۱	۲۶	۱/۸
HNF	-۷۱	۱۳	۱/۹
RDX	۶۳	-۲۲	۱/۸
HMX	۷۶	-۲۲	۱/۹
CL-20	۴۵۴	-۱۱	۲/۱

از دیگر اجزا سازنده‌ی پیشرانده‌ها بایندها هستند. بایندها، پلیمرهایی هستند که به عنوان نگهدارنده برای نگهداشتن اجزای پیشرانده در کنار یکدیگر عمل می‌کنند. بدیهی است اکسیدکننده‌ها در برابر پلیمر نگهدارنده باید بی‌اثر باشند و براساس انتخاب اکسیدکننده‌ها، گستره‌ای از گروه‌های عاملی باید کنار گذاشته شوند. وسعت عمل دمایی که در آن نگهدارنده باید از نظر مکانیکی پایدار باشد، همچنین استحکام خزشی بالا از دیگر معیارهای انتخاب بایندها هستند [۳۱].

الاستومرهای ترموپلاستیک پرنرزی به عنوان یکی از پیشنهادها برای بایندها مطرح می‌باشند. یک پلیمر ترموپلاستیک قابلیت احیای مجدد و استفاده‌ی مجدد را دارد. در دماهای عملیاتی الاستومر مذکور جامد است و بسیار شبیه به پلیمرهایی است که امروزه از آن‌ها استفاده می‌شود. در دماهای بالاتر آن‌ها ذوب و نرم می‌شوند. با ذوب شدن بایندها اجزای تشکیل دهنده‌ی پیشرانده می‌توانند در کنار یکدیگر قرار گیرند و الاستومر ترموپلاست می‌تواند جدا شده، احیا شود و برای استفاده‌ی مجدد نگهداری شود. آن‌ها می‌توانند بارها ذوب شده و برای

محیط زیست نیز در معرض این مواد به‌خصوص در مکان‌های آزمایش قرار دارد. محدوده‌ی شلیک می‌تواند به طور فزاینده‌ای در طول زمان آلوده شود. پاکسازی محیط زیست به دلیل همراه بودن با خطرات پیشرانده‌های کهولت یافته، پیچیده‌تر می‌شود. روشی برای حل کردن مشکلات محیط زیست در ارتباط با پیشرانده‌ی تفنگی، استفاده از فرایند تولید پیشرانده‌ی بدون حلال است. این فرایندها بر استفاده از نرم‌کننده‌های نیترات استر مانند نیتروگلیسرین یا دی‌فنیل‌گلیکول دی‌نیترات در ارتباط با نیتروسولوز تکیه دارند.

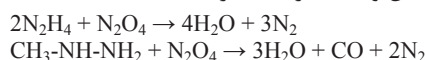
یکی از اجزای اصلی پیشرانده‌ها، اکسیدکننده‌ها هستند. اکسیدکننده‌ی ترکیبات شیمیایی با محتوای اکسیژن بالا هستند. یک اکسیدکننده‌ی قوی باید موازنه‌ی اکسیژن بالایی داشته باشد. نقش مهم اکسیدکننده در فرمولاسیون یک پیشرانده فراهم نمودن اکسیژن لازم برای عناصر سوخت که عمدتاً کربن و هیدروژن هستند و تبدیل آن‌ها به محصولات گازی است. علاوه بر این یک اکسیدکننده‌ی خوب باید گرمای تشکیل بالا، دانسیته‌ی بالا و پایداری حرارتی بالایی داشته باشد.

آمونیم پرکلرات (AP) برای حداقل ۵۰ سال به دلیل عملکرد بالای آن و خطر نسبی پایین، اکسیدکننده‌ی جامد انتخابی بوده است. با این وجود، AP اثر منفی بر روی محیط زیست و سلامت افراد دارد. آنیون‌های پرکلرات ( $ClO_4^-$ ) می‌تواند منابع آب آشامیدنی را آلوده نمایند. پرکلرات می‌تواند به اشتباه به جای ید قرار گیرد و در این صورت می‌تواند عملکرد غده تیروئید را تحت تأثیر قرار دهد [۲۱].

نیاز به یافتن جایگزینی برای آمونیم پرکلرات ( $AP, NH_4^+ClO_4^-$ ) که از نظر زیست محیطی خطرناک است در پیشرانده‌های جامد راکت دلیل اصلی برای افزایش علاقه به دی‌نیترامیدها و به‌خصوص آمونیم دی‌نیترامید ( $ADN, NH_4^+N(NO_2)_2$ ) است [۲۸].

آمونیم دی‌نیترامید و هیدرازینوم نیتروفرمات (HNF) جایگزین‌های مناسبی برای آمونیم پرکلرات هستند. این اکسیدکننده‌ها تا حدود زیادی سبز محسوب می‌شوند. می‌توانند با بایندهای پرنرزی مانند گلیسیدیل آزید پلیمر (GAP)، پلی‌گلیسیدیل نیترات (PGN)، پلی‌نیترومتیل اکستان (PLN) و ۳،۳- بیس (آزیدومتیل) اکستان (BAMO) همراه شده و کارایی پیشرانده‌های حاصل را افزایش دهند. ضمن آن‌که محصولات حاصل از احتراق آن‌ها تا حدود زیادی به لحاظ محیطی پاک به شمار می‌آیند.

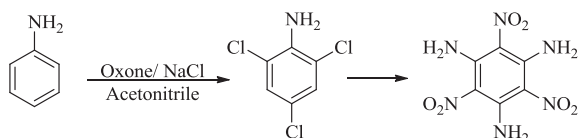
در موتورهای فضاپیماها اغلب از دی‌نیتروژن تتراکسید ( $N_2O_4$ ) و هیدرازین ( $N_2H_4$ ) و مونومتیل هیدرازین به عنوان سوخت استفاده می‌شود [۲۹]. هر دوی این اجزا (سوخت و اکسیدکننده) سمی هستند و اثرات مضر روی انسان و محیط زیست دارند.



کوشش‌های فراوانی برای یافتن جایگزین‌های مناسب برای این اجزا

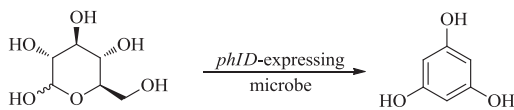
1- Ding  
2- Inagaki

تجزیه‌ی طبیعی آن خیلی آهسته است، اما تحرک در خاک، متوسط تا بالایی دارد. حد مجاز برای RDX در آب آشامیدنی  $2 \mu\text{g/l}$  (ppb) است. به عنوان یک مثال برای پیش ماده‌های سبز می‌توان از اکسون<sup>۲</sup> برای کلردار کردن مشتق‌های آروماتیک نام برد. این ترکیب‌های آروماتیک پیش ماده‌هایی برای مواد پرانرژی هستند. اکسون مورد استفاده در حضور یون کلر می‌تواند روش موثری برای پیش بردن مسیرهای اکسایش باشد [۳۴]. کلردار کردن آنیلین به ۲، ۴، ۶-تری‌کلرو آنیلین مرحله‌ی کلیدی در سنتز ۱، ۳، ۵-تری‌کلروبنزن است که پیش ماده در سنتز ۱، ۳، ۵-تری آمینو -۲، ۴، ۶-تری‌نیتروبنزن (TATB) است. اکسون، در حضور یون کلر، برای کلردار کردن آنیلین به ۲، ۴، ۶-تری‌کلروآنیلین استفاده شده است (شکل ۵). واکنش در حلال استونیتریل پیش می‌رود، اما سایر حلال‌ها مانند متانول نیز می‌توانند استفاده شوند. اگر چه این واکنش نمی‌تواند در آب انجام شود، اما در حال حاضر برای سنتز ۲، ۴، ۶-تری‌کلروبنزن، روش بالقوه مفیدی است. مزیت کلی که این روش کلردار کردن را سازگار با محیط زیست می‌سازد، آن است که منبع کلر برای واکنش‌های کلردار کردن، نمک کلر غیرسمی است. اگر چه همین تبدیل می‌تواند به طور موثری با گاز کلر انجام شود، این روش از واکنش‌پذیری بسیار زیاد و سمیت گاز کلر رنج می‌برد.



شکل ۵- شمای کلردار کردن آنیلین به کمک اکسون و  $\text{NaCl}$  [۳۴].

در سال ۲۰۰۴، فراست<sup>۳</sup> و همکاران مسیر زیست سنتزی<sup>۴</sup> برای تبدیل گلوکز به فلوروگلوکوسینول [۳۵]، که پیش ماده‌ی شیمیایی برای سنتز TATB است را گزارش کردند (شکل ۶). فلوروگلوکوسینول در محیط زیست به صورت استخلافی در چندین محصول طبیعی حضور دارد [۳۶].



شکل ۶- شمای سنتز فلوروگلوکوسینول از گلوکز [۳۵]

فراست و همکاران نشان دادند که فلوروگلوکوسینول و مشتق‌های فلوروگلوکوسینول می‌توانند به TNT و TATB تبدیل شوند [۳۷]. در فرایند سنتز TNT شرح داده شده، ادعا شده است که روش فاقد آب قرمز در تهیه‌ی TNT است (شکل ۷).

تولید محصولات جدید به کار روند، بدین ترتیب نه تنها به لحاظ اقتصادی مقرون به صرفه هستند بلکه دوستدار محیط زیست نیز محسوب می‌شوند، چرا که ضایعات فرایندی را کاهش می‌دهند [۳۲].

## ۲-۳- پیروتنیک‌های سبز

پیروتنیک‌های تجاری مورد استفاده در تجهیزات باید حداقل مقدار دود و محصول‌های احتراق خطرناک را تولید کنند، هر دو برای بهبود اثرات بصری و همچنین به منظور کاهش قرار گرفتن در معرض محصول‌های احتراق مخاطبان می‌باشند.

در سال ۲۰۱۰، اختراعی ثبت شد که توصیف‌کننده‌ی ترکیبات رنگی پیروتنیک بود [۳۳]. هدف کلی اختراع، کاهش اثرات محیطی آتش‌بازی‌ها از طریق تهیه‌ی فرمولاسیون‌های کم دود فاقد پرکلرات بود که در تولید آتش‌بازی‌ها در مقیاس بالا استفاده می‌شد. اشکال اصلی این است که مواد غنی از نیتروژن از نظر تجاری در دسترس نیستند و برخی از سوخت‌ها با استفاده از پیش ماده‌های شیمیایی سمی یا مشکل‌ساز با محیط تولید شده‌اند. به منظور غلبه بر این چالش‌ها، مخترعین ۵-آمینو تترازول را به عنوان منبع بالقوه برای تهیه‌ی انواع نمک‌های فلزی استفاده کردند. برخی از نمونه‌های نمک‌های تهیه شده شامل نمک‌های استرانسیوم و باریم ۵-آمینو تترازول (5-AT) می‌باشد. این نمک‌ها ادعا می‌شود برای نگهداری ایمن باشند و فاقد خطر خود احتراقی هستند. روش معمول برای تولید نمک‌های فلزی شامل واکنش ۵-آمینو تترازول با ترکیب هیدروکسید فلز در حلال آب است.

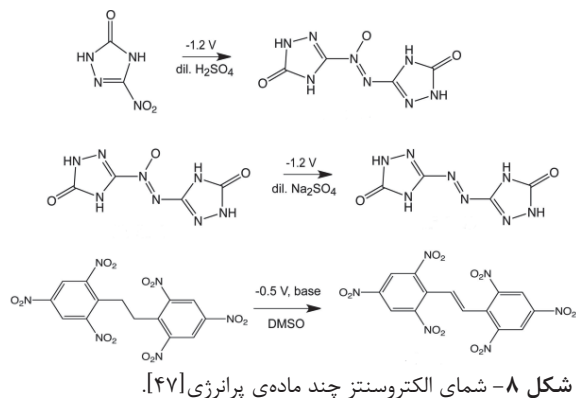
## ۳- روش‌های سبز برای سنتز

پیش ماده‌های مواد شیمیایی برای استفاده در تولید مواد پرانرژی رکن مهمی در توسعه‌ی فرایندهای تولید سازگار با محیط زیست برای مواد پرانرژی هستند. اگر پیش ماده‌های مواد شیمیایی در روشی سازگار با محیط زیست تولید نشوند، فرایندهای مواد پرانرژی دوستدار محیط زیست ممکن است در نهایت شکست بخورند. بدین منظور باید تهیه‌ی پیش ماده‌های مواد شیمیایی از منابع تجدیدپذیر صورت گیرد و با استفاده از روش‌های سازگار تولید شوند. روش جالبی برای تولید مواد منفجره‌ی دوستدار محیط زیست، توسعه‌ی مواد منفجره‌ی خود پالایی<sup>۱</sup> است. در هر دو شرایط آموزشی و در جنگ‌های واقعی، موضوع مهمات منفجر نشده همیشه وجود دارد. مواد پرانرژی در این مهمات نه تنها خطر ایمنی دارند، بلکه ممکن است خطر زیست محیطی نشان دهند. یکی از مواد پرانرژی این چنینی، RDX است. دیده شده که RDX به سیستم‌های آب مانند رودهای آب و سفره‌های آبی وارد شده است.

2- Oxone  
3- Frost  
4- Biosynthesis

1- Self-remediating

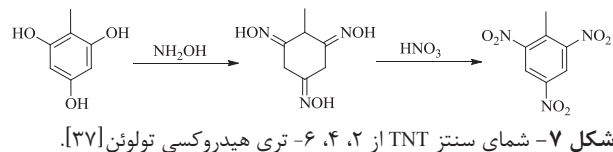
این مشکل ارائه دهد و همچنین ماده‌ی پزانرزی سبز جدیدی ایجاد کند. این واکنش نیز واکنش‌پذیری متفاوتی نشان می‌دهد که می‌تواند با استفاده از الکتروشیمی به دست می‌آید، چرا که کاهش شیمیایی NTO، آمینوتری‌آزولون را به جای AZTO به‌عنوان محصول می‌دهد [۴۳].



هگزانیترواستیلین (HNS) به‌طور متداول از جفت شدن اکسایشی تری‌نیتروتولون (TNT) در حلال آلی با استفاده از NaOCl تهیه می‌شود [۴۴]. اگرچه بازده تولید آن پایین (۴۰ درصد) است، اما این روش هنوز، اقتصادی‌ترین روش در نظر گرفته می‌شود [۴۵]. بازده‌های بهبود یافته‌تر HNS از طریق جداسازی حد واسط ۲، ۴، ۲'، ۴'، ۶، ۶' هگزانیتروبی‌بنزیل (HNBB) و به‌دنبال آن اکسایش شیمیایی به HNS گزارش شده‌اند [۴۶].

#### ۴- نتیجه‌گیری

تحقیقات و مطالعات نشان داده‌اند که بخش عمده‌ای از مشکلات فراوانی که امروزه گریبانگیر سلامتی انسان‌ها و محیط زیست پیرامونی آن‌ها شده است ناشی از بی‌توجهی در به‌کارگیری مواد شیمیایی و طراحی فرایندهای شیمیایی گوناگون بوده است. بیماری‌های بسیاری از قبیل سرطان، مشکلات تنفسی، پوستی و ... از یک سو و از طرفی آلودگی هوا، آب و خاک، معضلات فراوانی را برای جوامع بشری به وجود آورده است. در سالیان اخیر تلاش دانشمندان و محققین در جهت مرتفع نمودن این مشکلات منجر به مطرح شدن مقوله‌ای تحت عنوان شیمی سبز شده است. توجه به اصول شیمی سبز در طراحی، سنتز، فراوری، تولید و انهدام مواد پزانرزی از ضروریاتی است که پژوهشگران حوزه‌ی مواد پزانرزی می‌بایست به آن توجه ویژه داشته باشند. سنتز سبز مواد پزانرزی در همه‌ی زمینه‌های مرتبط از قبیل مواد منفجره، پیشرانه‌ها، ترکیبات پیروتکنیک، اکسیدکننده‌ها، پلیمرهای پزانرزی و ... باید مورد توجه قرار گیرد. از مواد پزانرزی استفاده شود که به‌طور ذاتی غیرآلاینده باشند. مانند ترکیبات



الکتروشیمی در ایجاد مواد پزانرزی سبزتر سهم زیادی دارد. به‌طور کلی روش‌های الکتروشیمیایی به‌طور گسترده‌ای برای سنتز مواد جدید و موجود، برای اصلاح پساب ناشی از فرایندهای تولید و همچنین برای تجزیه و تحلیل نمونه‌های زیست محیطی بررسی شده‌اند. در حالی که چنین تکنیک‌هایی تاکنون در مقیاس صنعتی به‌طور محدودی بهره‌برداری شده‌اند، تحقیق برای نشان دادن ابزار روش و گسترش احتمالات برای کاربردهای بیشتر این تکنولوژی ادامه دارد [۳۸-۴۲].

الکتروسنتر سال‌هاست روش سودمند زیست محیطی در نظر گرفته شده است و بسیاری از اصول دوازده‌گانه شیمی سبز را مجسم می‌کند [۲]. الکترون، واکنشگر تمیز و موثری برای اکسایش یا کاهش مستقیم است، به‌خصوص زمانی که به جای عوامل اکسیدکننده یا احیاکننده‌ی بی‌خطر استفاده می‌شود [۳۹-۴۱]. تخمین زده شده که در بسیاری موارد، الکترون نسبت به واکنشگرهای اکسید و احیای شیمیایی<sup>۱</sup> به لحاظ هزینه‌ی واکنشگر به ازای مول سوبسترای اکسید شده یا احیا شده بسیار اقتصادی‌تر است [۴۰، ۴۱]. کنترل ولتاژ پیل می‌تواند انتخاب‌پذیری بیشتری در تشکیل محصول در مقایسه با سنتز معمولی ارائه دهد و سیستم‌های حلال آبی، به‌طور معمول استفاده می‌شوند. شرایط ملایمی امکان‌پذیر است، چرا که انرژی اعمال شده به سیستم به‌وسیله‌ی پتانسیل یا دانسیته‌ی جریان اعمالی به جای کاربرد حرارت یا فشار بالا کنترل می‌شود. علاوه بر این، انواع مختلفی از تبدیل ممکن است در واکنش‌های الکتروشیمیایی امکان‌پذیر باشد که ممکن است سنتز محصول معینی را از یک ماده‌ی ذخیره‌ی جایگزین تسهیل نماید یا این که تعدادی از مراحل واکنش را کاهش دهد. سطح الکتروود ممکن است برخی فرایندها را کاتالیز کند، واکنش‌های غیراستوکیومتری را آسان کند و کارایی و صرفه‌ی اقتصادی را افزایش دهد. در فرایندهای غیرمستقیم، حد واسط واکنش‌پذیر به‌طور الکتروشیمیایی تولید می‌شود و ممکن است در جا با حذف نیاز به انبارداری و انتقال واکنشگرهای خطرناک استفاده شود. در شکل (۸) الکتروسنتر چند ماده‌ی پزانرزی نشان داده شده است.

ماده‌ی اولیه‌ی نیتروتتری‌آزولون (NTO) خود ماده منفجره‌ی قوی غیرحساس (IHE) است که در برخی کاربردها، جایگزین بالقوه‌ی RDX است، اما حلالیت بالای آن در آب در تصفیه‌ی پساب فرایند تولید، چالش‌هایی را داراست. تبدیل الکتروشیمیایی به آزوکسی تری‌آزولون (AZTO) نامحلول ممکن است یک راه حل اقتصادی برای



و یا آنزیمها استفاده می‌شود و یا از روش‌های کمتر آلاینده مانند الکتروشیمی حتی‌الامکان بهره گرفته شود. مواد پراثری تولید شوند که قابلیت تجزیه به روش‌های بیولوژیکی را داشته باشند تا مسئله آلودگی آب و خاک توسط مواد پراثری و محصولات ناشی از تجزیه آن‌ها کمتر مطرح باشد.

پراثری که محتوای نیتروژن بالایی دارند و یا آن‌هایی که عاری از عناصری مانند کلر هستند. در تولید پیشرانها روش‌هایی به کار گرفته شوند که نیاز به استفاده از حلال در آن‌ها کمتر است. همچنین در طراحی پیشرانها تا جایی که امکان دارد عناصر فلزی مضر مانند سرب حذف شوند. در سنتز ترکیبات پراثری تکنولوژی‌هایی به کار گرفته شوند که در آن‌ها از ترکیبات پاکي مانند کربن دی‌اکسید مایع

## مراجع

- [1] US Environmental Protection Agency, <http://www.epa.gov/p2/pubs/partnerships.htm>, 2013.
- [2] Anastas P. T.; Warner, J. C. "Green Chemistry: Theory and Practice"; Oxford University Press, Oxford, 1998.
- [3] Brinck, T. "Green Energetic Materials"; John Wiley & Sons Ltd, 2014, pp. 2-4.
- [4] Talawar, M. B.; Sivabalan, R.; Mukundan, T.; Muthurajan, H.; Sikder, A. K.; Gandhe, B. R.; Rao, A. S. "Environmentally Compatible Next Generation Green Energetic Materials (GEMs)"; J. Hazard. Mater. 2009, 161, 589-607.
- [5] Petrie, M. A.; Sheehy, J. A.; Boatz, J. A.; Rasul, G.; Surya Prakash, G. K.; Olah, G. A.; Christe, K. O. "Novel High-Energy Density Materials. Synthesis and Characterization of Triazidocarbonium Dinitramide, -Perchlorate, and -Tetrafluoroborate"; J. Am. Chem. Soc. 1997, 119, 8802-8808.
- [6] Habereeder, T.; Hammerl, A.; Holl, G.; Klapötke, T. M.; Knizek, J.; Noth, H. "Synthesis and X-ray Structure Determination of Tert-butylhydrazinium azide and *N,N,N*-Trimethylhydrazinium azide"; Eur. J. Inorg. Chem. 1999, 849-852.
- [7] Hammerl, A.; Klapötke, T. M.; Piotrowski, H. "Synthesis and Characterization of Hydrazinium azide hydrazinate"; Propel. Explos. Pyrotech. 2004, 26, 161-164.
- [8] Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. "1,2,4,5-Tetrazine Based Energetic Materials"; J. Energet. Mater. 1999, 17, 357-377.
- [9] Hiskey, M. A.; Goldman, N.; Stine, J. R. "High-nitrogen Energetic Materials Derived from Azotetrazolate"; J. Energet. Mater. 1998, 16, 119-127.
- [10] Chavez, D. E.; Gilardi, R. D.; Hiskey, M. A. "3,3-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine): A Novel High-nitrogen Energetic Material"; Angew. Chem., Int. Ed. 2000, 39, 1791-1793.
- [11] Farago, J.; Novak, Z.; Schlosser, G.; Csampai, A.; Kotschy, A. "The Azaphilic Addition of Organometallic Reagents on Tetrazines: Scope and Limitations"; Tetrahedron 2004, 60, 1991-1996.
- [12] Latosh, N. I.; Rusinov, G. L.; Ganebnykh, I. N.; Chupakin, O. N. "Pyrazole as a Leaving Group in Nucleophilic Substitution in 3,6-Bis(3,5-dimethyl-1-pyrazolyl)-1,2,4,5-tetrazines"; Russ. J. Org. Chem. 1970, 35, 1363-1371.
- [13] Boger, D. L.; Schaum, R. P.; Garbaccio, R. M. "Regioselective Inverse Electron Demand Diels-Alder Reactions of *N*-Acyl 6-amino-3-(methylthio)-1,2,4,5-tetrazines"; J. Org. Chem. 1998, 63, 6329-6337.
- [14] Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Gilardi, R. D. "Novel High-nitrogen Materials Based on Nitroguanyl-substituted Tetrazines"; Org. Lett. 2004, 6, 2889-2891.
- [15] Ali, A. N.; Son, S. F.; Hiskey, M. A.; Naud, D. "Novel High Nitrogen Propellant Use in Solid Fuel Micropropulsion"; J. Propul. Power 2004, 20, 120-126.
- [16] Kerth, J.; Lobbecke, S. "Synthesis and Characterization of 3,3-Azobis(6-amino-1,2,4,5-tetrazine) DAAT-A New Promising Nitrogen-rich Compound"; Propel. Explos. Pyrotech. 2002, 27, 111-118.
- [17] Chavez, D. V.; Hiskey, M. A. "High-nitrogen Pyrotechnic Compositions"; J. Pyrotechnol. 1998, 7, 11-14.
- [18] Chavez, D. E.; Hiskey, M. A.; Naud, D. L. "Tetrazine"; Propel. Explos. Pyrotech. 2004, 29, 209-215.
- [19] Schmidt, E. W. "Hydrazine and Its Derivatives"; vol. 1 and 2, 2<sup>nd</sup> ed., John Wiley & Sons, New York, Chichester, 2001.
- [20] Sabate, C. M.; Klapötke, T. M. "Azole-based Energetic Materials: Advances in Nitrogenrich Chemistry"; New Trends in Research of Energetic Materials, Proceedings of the Seminar, 12<sup>th</sup>, Pardubice, Czech Republic, 2009, 1, pp. 172-194.
- [21] Urbansky, E. T. "Perchlorate as an Environmental Contaminant. Environmental Science and Pollution Research"; 2002, 9, 187-192.
- [22] Wingborg, N.; Andreasson, S.; de Flon, J.; Johnsson, M.; Liljedahl, M.; Oscarsson, C.; Pettersson, A.; Wanhatalo, M. "Development of ADN-based Minimum Smoke Propellants", 46<sup>th</sup> AIAA/ASME/SAE/ASEE Joint Propulsion Conference & Exhibit, 2010, Nashville, TN.
- [23] Stanley, R.; Melvin, W.; McDonald, J. "Elimination of Toxic Materials and Solvents from Solid Propellant Components"; SERDP Project, 2001, pp-1058.
- [24] Panizza, M.; Cerisola, G. "Direct and Mediated Anodic Oxidation of Organic Pollutants"; Chem. Rev. 2009, 109, 6541-6569.
- [25] Rajeshwar, K.; Ibanez, J. G.; Swain, G. M. "Electrochemistry and the Environment"; J. Appl. Electrochem. 1994, 24, 1077-1091.
- [26] Rodgers, J. D.; Bunce, N. J. "Electrochemical Treatment of 2,4,6-Trinitrotoluene and Related Compounds"; Environ. Sci. Technol. 2001, 35, 406-410.
- [27] <http://www.serdp.org/Funding-Opportunities/SERDP-Solicitations/SEED-SONs-FY14>.
- [28] Rahm, M. "Green Propellants"; Ph.D. Thesis, Royal Institute of Technology (KTH), Stockholm, Sweden, 2010.
- [29] Klapötke, T. M.; Holl, G. "The Greening of Explosives and Propellants using High Energy Nitrogen Chemistry"; Green Chem. 2001, 3, 75-77.
- [30] Ding, Y. H.; Inagaki, S. "Green High Energy Density Material, N<sub>2</sub>H<sub>2</sub>O"; Chem. Lett. 2003, 32, 304-305.
- [31] Hussain, F.; Hojjati, M.; Okamoto, M.; Gorga, R. E. "Polymer-Matrix Nanocomposites, Processing, Manufacturing and Application: An Overview"; J. Compos. Mater. 2006, 40, 1511-1575.
- [32] Cannizzo, L. F.; Wardle, R. B.; Hamilton, R. S.; Edwards, W. W. "Poly (BAMO/AMMO) TPE Composite Propellant"; in: Proceedings of the International Symposium on Energetic Materials Technology, Phoenix, 1995, pp. 186-191.
- [33] Van Rooijen, M. P.; Webb, R.; Zevenbergen, J. F. "A Pyrotechnic Colour Composition"; EP 2,155,631 A2, 2010.
- [34] Narender, N.; Srinivasu, P.; Kulkarni, S. J.; Raghavan, K. V. "Para-selective Oxychlorination of Aromatic Compounds using Potassium chloride and Oxone"; Synthetic Commun. 2002, 32, 279-286.
- [35] Achkar, J.; Xian, M.; Zhao, H.; Frost, J. W. "Biosynthesis of Phloroglucinol"; J. Am. Chem. Soc. 2005, 127, 5332-5333.
- [36] Yang, F.; Cao, Y. "Biosynthesis of Phloroglucinol Compounds in Microorganismsreview"; Appl. Microbiol. Biot. 2012, 93, 487-495.
- [37] Frost, J. W. "Manufacture of TATB and TNT from Biosynthesized Phloroglucinols"; Final Report SERDP Project 2010, WP-1582.
- [38] Chen, G. H. "Electrochemical Technologies in Wastewater Treatment"; Sep. Purif. Technol. 2004, 38, 11-41.
- [39] Frontana-Urbe, B. A.; Little, R. D.; Ibanez, J. G.; Palma, A.; Vasquez-Medrano, R. "Organic Electrosynthesis: A Promising Green Methodology in Organic Chemistry"; Green Chem., 2010, 12, 2099-2119.

- [40] Schäfer, H. J. "Contributions of Organic Electrosynthesis to Green Chemistry"; C.R. Chim. 2011, 14, 745–765.
- [41] Scott, K. "Electrochemical Processes for Clean Technology"; The Royal Society of Chemistry, Cambridge, 1995.
- [42] Sequeira, C. A. C.; Santos, D. M. F. "Electrochemical Routes for Industrial Synthesis"; J. Brazil. Chem. Soc. 2009, 20, 387–406.
- [43] Wallace, L.; Underwood, C. J.; Day, A. I.; Buck, D. P. "Electrochemical Reduction of Nitrotriazoles in Aqueous Media as an Approach to the Synthesis of New Green Energetic Materials"; New J. Chem. 2011, 35, 2894–2901.
- [44] Shipp, K. G.; Kaplan, L. A. "Reactions of  $\alpha$ -Substituted Polynitrotoluenes .2. Generation and Reactions of 2,4,6-Trinitrobenzyl Anion"; J. Org. Chem. 1966, 31, 857–861.
- [45] Bellamy, A. J. "Identification of Chloro-2,2',4,4',6,6'-Hexanitrobibenzyl as an Impurity in Hexanitrostilbene"; J. Energ. Mater. 2010, 28, 1–16.
- [46] Gilbert, E. E. "The Preparation of Hexanitrostilbene from Hexanitrobibenzyl" Propell. Explos. Pyrot. 1980, 5, 168–172.