

مطالعه خواص و عملکرد مواد منفجره با چگالی انرژی بالا (HEDMs)

اکبر نسیمی^{۱*}، محمدعلی دهنوی^۲، محمدتقی مجذوبی^۳

۱ و ۳- کارشناسی ارشد ۲- دانشیار

دانشگاه جامع امام حسین (ع)

*Email: KpNasimi@ihu.ac.ir

(تاریخ وصول: ۹۵/۱۰/۷، تاریخ پذیرش: ۹۶/۳/۱۳)

چکیده

نیاز به مواد منفجره با عملکرد بالا و حساسیت پایین منجر به تحقیقات گسترده در سرتاسر دنیا برای دستیابی به مواد منفجره مدرن و ایمن شده است. برای این منظور مواد با چگالی انرژی بالا گزینه مناسبی می‌باشند. در این تحقیق با مرور پیشرفت‌های اخیر در حوزه مواد با چگالی انرژی بالا و بررسی معیارها و الزامات آنها، مشخصات عملکردی، ایمنی و تأثیر ساختار مولکولی بر مشخصات آنها بررسی شده است. به‌طور کلی این مواد به چهار دسته؛ ترکیبات با ساختار حلقوی یا قفسی تحت فشار، ترکیبات غنی از نیتروژن، ترکیبات پلی نیتروژن و ترکیبات بسیار پراورشی با ساختارهای آلی-فلزی تقسیم می‌شوند. این مواد در مقایسه با مواد منفجره متداول مانند TNT، HMX و RDX خواص عملکردی مثل چگالی، خواص انفجاری و گرمای تشکیل بالاتر و حساسیت پایینی دارند. انرژی HEDM های پیشرفته ناشی از اکسیداسیون اسکلت کربنی، رهایی از فشار مولکولی ساختار قفسی و حرارت تشکیل بالای آنها ناشی می‌شود.

واژه‌های کلیدی: مواد با چگالی انرژی بالا، ترکیبات پراورشی با ساختار آلی فلزی HE-MOF، ترکیبات پراورشی غنی از نیتروژن، ترکیبات پلی نیتروژن، نمک‌های پراورشی.

Review of Properties and Performance of High Energy Density Materials (HEDMs)

A.Nasimi^{1*}, M.A.Dehnavi², M.T.Majzobi³

1,2,3-Imam Hossein University, Tehran, Iran

(Received: 12/27/2016, Accepted: 6/3/2017)

Abstract

Need to high performance and low sensitivity explosives, led to wide spread research throughout the world for access to modern and safe explosive materials. For this purpose high energy-density materials (HEDM) are good candidate. In this paper, has been reviewed the recent developments in the field of High energy density materials (HEDMs) and investigated their criteria and requirements. Also study their safety and performance characteristics and the impact of molecular structure on their characteristics. This materials are classified in four type's including, strained ring and cage compounds, nitrogen rich compounds, polynitrogen compounds and high energy metal-organic frameworks compounds. In comparison with traditional explosive materials such as TNT, HMX and RDX the high energy-density materials (HEDM) have better properties such as high density, detonation performance, high heat formation, low sensitivity. Modern HEDMs derive most of their energy from oxidation of the carbon backbone, the ring or cage strain and their very high positive heat of formation.

Keywords: High Energy Density Materials, HEDMs, High Energy Metal Organic Frameworks; HE- MOF, Nitrogen-Rich Energetic Compounds, Poly Nitrogen Compounds, Energetic Salts.

۱- مقدمه

حرارت تشکیل مثبت بسیار بالای آن‌ها ناشی می‌شود. ترکیبات نیترو مدرن مانند CL-20 یا هپتا و اکتا نیترو کوبان متعلق به گروه دوم (حلقه یا قفس تحت فشار) هستند. گروه سوم ترکیبات دارای محتوای نیتروژن زیاد می‌باشند (۸۵٪ محتوای نیتروژن)، مانند مشتقات آمینو تترازول و نیترو تترازول که عدم حساسیت قابل توجهی به تخلیه الکترواستاتیکی، اصطکاک و ضربه نشان می‌دهند در حالی که دارای گرمای تشکیل مثبت بسیار بالایی هستند و قدرت عملکردی قابل توجهی دارند. همچنین یکی از ویژگی‌هایی که یک ترکیب را نامزد مناسبی برای مواد چگالی انرژی بالا می‌سازد، محتوای نیتروژن بالای آن ترکیب است. زیرا یکی از محصولات تجزیه ترکیبات حاوی نیتروژن، N_2 است که در زمان تشکیل آن، تقریباً 954 kJ/mol انرژی آزاد می‌شود [۴].

توسعه مواد پرنرزی مدرن، به دلیل مشکل اصلی تسلیحات برای عملکرد بالاتر و حساسیت پایین تر مربوط می‌شود. چالش‌هایی که دانشمندان حوزه مواد پرنرزی با آن‌ها مواجه هستند در سه محور اصلی عملکرد، ایمنی و زیست‌محیطی است. افزایش عملکرد و عملکرد بالاتر به دنبال تقاضا برای خدمات با انرژی تخریبی بیشتر برای کاربردهای دفاعی و نظامی است و محور دوم ایمنی مربوط به غیرحساس بودن مهمات برای کاهش آسیب‌پذیری انبارهای مهمات و افزایش تعمیر پذیری مهمات است که در حین استفاده معمولاً تحت شرایط بسیار تنش‌زا قرار می‌گیرند. همچنین یکی دیگر از تقاضاهای ایمنی به حداقل رساندن اثرات ناخواسته و تهیه مهمات با آسیب‌پذیری کم است. در زمینه‌ی زیست‌محیطی تقاضا برای مواد منفجره و پیشران‌های سازگار با محیط‌زیست و سمیت قابل قبول می‌باشد. به‌عنوان مثال جایگزینی مواد منفجره TNT، RDX و HMX با مواد منفجره جدید یکی از این راه‌کارها است، چون مواد منفجره نیترو و همچنین محصولات آن‌ها از نظر زیست‌محیطی، سمی هستند. عملکرد بالای مواد منفجره ناشی از ویژگی‌های مطلوب عملکردی مثل گرمای تشکیل مثبت زیاد، چگالی بالا، سرعت و فشار انفجار بالا و پایداری حرارتی بالا است [۴-۷]. در طراحی مواد با چگالی انرژی بالا HEDM اصل برافزایش عملکرد این مواد و کاهش حساسیت آن‌ها می‌باشد. از طرف دیگر افزایش عملکرد با پایداری و حساسیت مواد منفجره در تضاد است [۸]. بنابراین یکی از مشکلات اصلی در انتخاب یک ترکیب به عنوان HEDM، این است که برخی از آن‌ها دارای قدرت زیاد بوده اما نسبتاً حساس هستند و برخی از آن‌ها به‌طور قابل ملاحظه‌ای حساسیت کمی دارند در حالی که قدرت بالایی ندارند. نمودار دو بعدی شماتیک بین قدرت انفجاری و عدم حساسیت در شکل (۱) نشان داده شده است [۹ و ۱۰].

تلاش‌های تحقیقاتی زیادی بر روی سنتز مواد منفجره با ساختارهای تحت فشار یا قفسی و مواد منفجره با محتوای نیتروژن بالا متمرکز شده است که به مواد با چگالی انرژی بالا^۱ (HEDMs) معروف هستند [۲۰]. این مواد در دهه‌های اخیر به علت کاربردهای بالقوه‌ای که در پیشران‌ها و مواد منفجره دارند، بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. پارامترهای ارزیابی عملکردی مواد منفجره شامل چگالی، سرعت و فشار انفجار، موازنه اکسیژن و گرمای تشکیل می‌باشد. یعنی اگر مقادیر این پارامترها برای یک ترکیب بیشتر باشد، ماده منفجره قوی‌تری است. در جدول (۱) مشخصات عملکردی مواد منفجره نیتروآمین، قفسی و پلی نیتروژن با همدیگر مقایسه شده است. همان‌طور که در این جدول ملاحظه می‌گردد، مشخصات عملکردی مواد منفجره قفسی و پلی نیتروژن که از خانواده مواد با چگالی انرژی بالا هستند، نسبت به مواد منفجره متداول نیتروآمین افزایش فراوانی دارند، به همین خاطر این ترکیبات بسیار مورد توجه قرار گرفته‌اند. ترکیبات آلی با ساختارهای قفسی، به علت ساختارهای متراکم و انرژی‌های تحت فشار، به‌عنوان گروه مهمی از HEDM ها مورد توجه می‌باشند. مثال‌هایی از این ترکیبات ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲-هگزانیترو هگزا ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲-آزا ایزو وورتزیتان^۲ (CL-20) و اکتانیترو کوبان (ONC) هستند. اخیراً دو نوع از ترکیبات آلی با ساختارهای قفسی، مشتقات پلی نیترو هگزا آزاآدامانتان^۳ (PNHAAs)، به‌عنوان نامزدهای HEDM مورد تحقیق قرار گرفته‌اند. در نهایت گروه وسیعی از مواد به‌منظور الزامات چالش‌برانگیز و بهبود عملکرد مواد پرنرزی، با روش‌های سنتزی جدید به وجود آمده‌اند [۱-۳].

جدول ۱- مقایسه مشخصات عملکردی مواد منفجره نیتروآمین، قفسی و پلی نیتروژن [۱-۳]

ماده منفجره	نوع ترکیب	چگالی (g/cm^3)	سرعت انفجار (m/s)	فشار انفجار (kbar)	موازنه اکسیژن (%) (OB)
TNT	نیتروآمین	۱/۶	۷۱۷۸	۲۰/۵	-۷۲/۹۶
RDX	نیتروآمین	۱/۸۲	۸۷۴۸	۳۴/۹	-۲۱/۶
HMX	نیتروآمین	۱/۹۱	۹۱۰۰	۳۸/۳۹	-۲۱/۶۸
CL-20	قفسی	۲	۹۴۰۰	۴۲۰	-۱۰/۴۸
ONC	قفسی	۲/۱	۱۰۰۰۰	۵۰	۰/۰
N8	پلی نیتروژن	۲/۱۵	۱۴۸۶۰	۱۰۸۴	-

انرژی مواد با چگالی انرژی بالا از (۱) اکسیداسیون اسکلت کربنی، مانند ترکیبات پرنرزی متداول (۲) از حلقه یا قفس تحت فشار (۳)

1- High Energy Density Materials

2- 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitane

3- Polynitrohexaazadamantanes

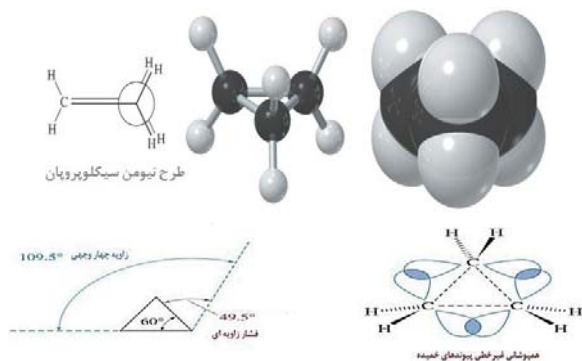
انرژی زیادی همراه است [۱۱]. از جمله ترکیبات دارای حلقه یا ساختار قفسی تحت فشار می‌توان به ترکیبات نیترو مدرن مانند ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲-هگزانیتروهگزا ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲-آزا ایزو وورتزیتان (CL-20)، هپتا و اکتا نیتروکوبان‌ها که به تازگی گزارش شده است و هم‌چنین ترکیبات TNAZ (۱،۳،۳-تری نیتروآزیتیدین)، FOX-7 (۱،۱-دی‌آمینو-۲،۲-دی‌نیتروواتان)، ۳،۳-آزوبیس (۶-آمینو-۱،۲،۴-تترازین) و تترازول آزید اشاره کرد [۵]. بطور کلی ترکیبات دارای حلقه یا ساختار قفسی تحت فشار به دو دسته ترکیبات حلقوی ساده تحت فشار و ترکیبات چند حلقوی تقسیم می‌شوند.

۲-۱- ترکیبات حلقوی ساده تحت فشار

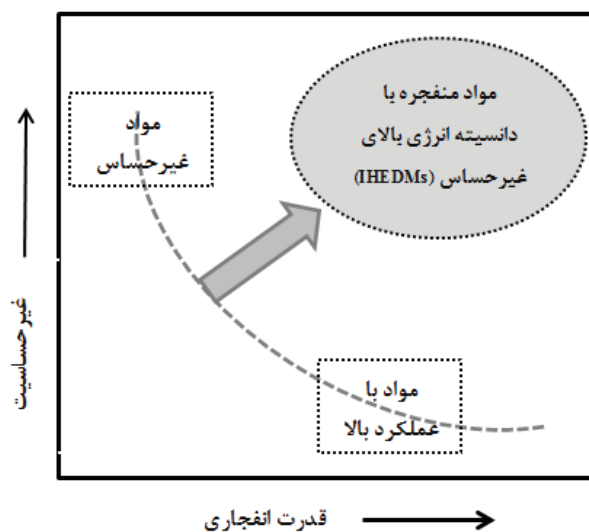
یک روش مؤثر برای افزایش عملکرد یک ماده منفجره، اتصال ساختارهای قفسی و حلقوی تحت فشار به مولکول است. معمولاً ساختارهای حلقوی به دلیل فشردگی بیشتر، چگالی بالاتری نسبت به مواد منفجره متعارف دارند. همچنین انرژی فشار مرتبط با برخی ساختارهای قفسی منجر به افزایش ΔH_f شده که آن نیز به نوبه خود موجب افزایش عملکرد انفجاری می‌شود [۱۲].

۲-۱-۱- سیکلوپروپان‌ها و اسپیروسیکلوپروپان‌ها

سیکلوپروپان (شکل ۲) ساختار مثلی دارد و زاویه پیوند بین پیوندهای C-C آن 60° است، این مقدار خیلی کمتر از زاویه 109.5° برای پیوند بین اتم‌ها با اوربیتال‌های هیبریدی sp^3 می‌باشد که از لحاظ ترمودینامیکی بسیار پایدار است، در نتیجه این اختلاف منجر به فشار حلقه می‌شود. از طرف دیگر چون سیکلوپروپان انعطاف پذیری صورت‌بندی کمتری دارد، دارای فشار پیچشی به خاطر صورت‌بندی پوشیده اتم‌های هیدروژن هست که به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای باعث تضعیف پیوند بین اتم‌های کربن نسبت به آلکان‌های معمولی می‌شود، در نتیجه این مولکول بسیار واکنش‌پذیر است. گرمای تشکیل سیکلوپروپان تقریباً 276 kJ/mol و انرژی فشار پیوند متناظر 230 kJ/mol است. در نتیجه، مشتقات پلی‌نیتروسیکلوپروپان و اسپیروسیکلوپروپان، گروهی از مواد پراثری با وزن مولکولی پایین را تشکیل می‌دهند [۱۳ و ۱۴].



شکل ۲- ساختار مولکولی (فرم نیومن) و زاویه پیوندی سیکلوپروپان [۱۳].



شکل ۱- نمودار دوبرعی شماتیک بین قدرت انفجاری و عدم حساسیت [۹].

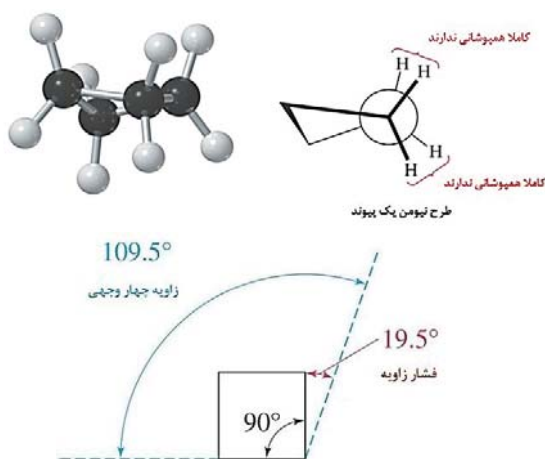
همان‌طور که در شکل (۱) نشان داده شده است، منحنی خط چین ممکن است یک مرز فنی در توسعه HEDM باشد. بیشتر مولکول‌های با انرژی بالا که در حال حاضر استفاده می‌شوند، در محدوده خطی قرار دارند که از بالای سمت چپ به طرف پایین سمت راست کشیده شده است. مولکول‌هایی که در منطقه سمت راست پایین قرار دارند دارای قدرت بالایی هستند، اما حساس می‌باشند. از طرف دیگر، آن‌هایی که در منطقه سمت چپ قسمت فوقانی قرار می‌گیرند غیرحساس، اما قدرت کمتری دارند. بنابراین موادی به عنوان مواد منفجره با چگالی انرژی بالا در نظر گرفته می‌شوند که بالای منحنی خط چین و به سمت گوشه بالایی و سمت راست باشند. در این صورت علاوه بر اینکه عملکرد بالایی دارند، هم‌زمان ایمن نیز می‌باشند. مواد با چگالی انرژی بالا به چهار دسته با عناوین ذیل تقسیم می‌شوند:

- ۱- ترکیبات با حلقه یا ساختار قفسی تحت فشار
- ۲- ترکیبات غنی از نیتروژن
- ۳- ترکیبات پلی نیتروژن
- ۴- ترکیبات بسیار پراثری با ساختارهای آلی - فلزی

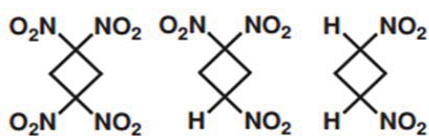
۲- ترکیبات دارای حلقه یا ساختار قفسی تحت فشار

برخی از مولکول‌های حلقوی به دلایل مختلفی مثل انحراف از زاویه پیوندی ایده‌آل، انحراف از طول پیوندی مناسب خود و یا دافعه بین اوربیتال‌های اتم‌های مجاور، دچار تنش شده و تحت فشار قرار می‌گیرند. این تنش ایجاد شده در ساختار مولکولی، انرژی آن را شدیداً افزایش می‌دهد. بنابراین مولکول‌های حلقوی که دارای ساختارهای تحت فشار یا قفسی هستند تمایل دارند از این تنش آزاد شده و از فشار مولکولی رهایی پیدا کنند که این کار با آزاد سازی

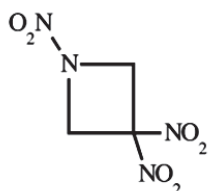
حلقه تحت فشار در حین تجزیه آزاد می‌شود، افزایش می‌یابد. از جمله این مواد، ماده منفجره ۳،۳،۱-تری‌نیتروآزوتیدین (TNAZ) است که ساختار مولکولی آن در شکل (۷) نشان داده شده است که برای اولین بار توسط آرچی بالد^۱ و همکارانش سنتز شد. محتوی انرژی TNAZ به خاطر کشش حلقه چهارتایی افزایش می‌یابد و دارای گرمای تشکیل مثبت ۲۶/۱ kJ/mol و دارای نقطه ذوب ۳۷۷-۳۷۶ K و چگالی کریستالی ۱/۸۴ g/cm^۳ و به لحاظ حرارتی تا دمای ۲۴۰ °C پایدار است. میزان حساسیت به شوک آن نصف HMX، سازگار با بسیاری از مواد (مانند آلومینیوم، برنج، شیشه، فولاد) و قابل ریخته‌گری در حالت مذاب است که کاربردهای آن را آسان می‌سازد. از معایب عمده ماده منفجره TNAZ فراریت و هزینه آن است. محققان آمریکایی روش سنتز آن را ساده کرده و راندمان سنتز را تا ۷۰٪ افزایش دادند [۱۶-۲۰].



شکل ۵- ساختار مولکولی (فرم نیومن) سیکلوبوتان و انحراف زاویه و فشار حلقوی ناشی از آن [۱۳].

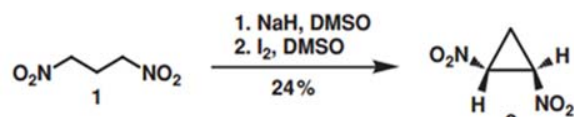


شکل ۶- ساختار مولکولی دی، تری و تترا نیترو سیکلوبوتان [۱۶].



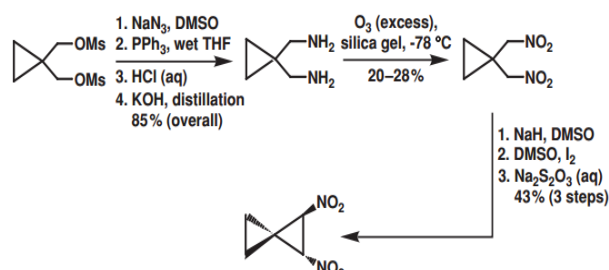
شکل ۷- ساختار مولکولی TNAZ [۱۸].

از جمله مشتقات سیکلوپروپان‌ها می‌توان به دی‌نیترو سیکلوپروپان اشاره کرد که با استفاده از حلقوی شدن اکسایشی دی‌آنیون‌های ۳،۱-دی‌نیترووات زنجیر باز مورد نظر و با استفاده از واکنش ید در دی‌متیل سولفوکسید سنتز می‌گردد (شکل ۳) [۱۳ و ۱۴].



شکل ۳- سنتز یکی از مشتقات پلی‌نیتروسیکلوپروپان [۱۴].

از مشتقات اسپرو سیکلو پروپان‌ها نیز می‌توان به ۲،۱-دی‌نیترو اسپرو پنتان اشاره کرد که بوسیله واکنش دی‌آنیون ۱،۱-بیس (نیترومتیل) سیکلو پروپان به همراه ید در حلال DMSO و با بهره ۴۳ درصد سنتز می‌گردد (شکل ۴) [۱۴].



شکل ۴- روش سنتز ترانس ۲،۱-دی‌نیترو اسپرو پنتان [۱۴].

۲-۱-۲- سیکلوبوتان‌ها و مشتقات آن‌ها

اوربیتال‌های هیبریدی سیکلوبوتان (شکل ۵) هیبریداسیون sp^3 دارد و زاویه پیوند بین پیوند های C-C آن 90° است، که خیلی کمتر از زاویه 109.5° است. بنابراین این اختلاف منجر به فشار حلقه در سیکلو بوتان‌ها و مشتقات آن‌ها می‌شود. این مولکول هم‌چنین به دلیل صورت‌بندی پوشیده اتم‌های هیدروژن دارای فشار پیچشی می‌باشد که به‌طور قابل‌ملاحظه‌ای باعث تضعیف پیوند بین اتم‌های کربن نسبت به آلکان‌های معمولی می‌شود، در نتیجه این مولکول بسیار واکنش‌پذیر است [۱۵].

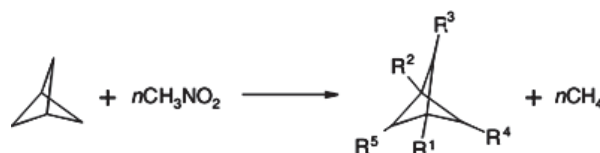
از جمله مشتقات پیرانزی سیکلوبوتان‌ها ۳،۱-دی‌نیتروسیکلوبوتان، ۳،۱،۱-تری‌نیتروسیکلوبوتان و ۳،۳،۱،۱-تترا نیترو سیکلوبوتان هستند که ساختار مولکولی آن‌ها در شکل (۶) دیده می‌شود [۱۳، ۱۴ و ۱۶].

۲-۱-۲- ماده منفجره ۳،۳،۱-تری‌نیتروآزوتیدین (TNAZ)

کربوسیکل‌ها و هتروسیکل‌های کوچک که دارای فشار حلقه می‌باشند و هم‌چنین زیاد نیترا ته شده‌اند، مواد پیرانزی مورد توجهی هستند زیرا عملکرد آن‌ها به خاطر انرژی اضافی که در موقع باز شدن سیستم

۲-۱-۴- پلی نیترو بای سیکلو [۱،۱،۱] پنتان ها

بای سیکلوپنتان ها از هیدروکربن های حلقوی بسیار متراکم می باشند که به علت ساختار حلقوی تحت فشاری که دارند، بسیار مورد توجه می باشند. وارد کردن گروه های نیترو به ترکیبات بای سیکلو پنتان ها منجر به تشکیل ترکیبات قفسی پلی نیترو بای سیکلو [۱،۱،۱] پنتان های پراثری (شکل ۸) می شود. افزایش گروه های نیترو هم چنین در بهبود موازنه اکسیژن و گرمای تشکیل بسیار مؤثر است و موجب عملکرد بهتر این ترکیبات به عنوان مواد با چگالی انرژی بالا می شود. انتظار می رود واکنش بین ۲ پیوند انتهایی پل اگزوسیکل باعث ناپایداری قفس بای سیکلو [۱،۱،۱] پنتان در حالت پایه شود. چنین دافعه ای بین لوب های پستی^۱ هیبریده های انتهایی پل اگزوسیکل یکی از مهم ترین عوامل انرژی تحت فشار قفس بای سیکلو [۱،۱،۱] پنتان است [۱۷].



- S1 R¹ = NO₂, R² = R³ = R⁴ = R⁵ = H, n = 1
- S2 R¹ = R² = NO₂, R³ = R⁴ = R⁵ = H, n = 2
- S3 R¹ = R² = R³ = NO₂, R⁴ = R⁵ = H, n = 3
- S4 R¹ = R² = R³ = R⁴ = NO₂, R⁵ = H, n = 4
- S5 R¹ = R² = R³ = R⁴ = R⁵ = NO₂, n = 5

شکل ۸- وارد کردن گروه نیترو به بای سیکلو [۱،۱،۱] پنتان [۱۷].

نتایج بررسی نشان داده است که مولکول های S₃ و S₄ و S₅ خواص عملکردی بهتری نسبت به مواد منفجره متداول دارند و می توان آن ها را به عنوان HEDM به کار برد. این ترکیبات در بهترین حالت دارای سرعت انفجار ۱۰/۱۰ km/s، فشار انفجار ۴۹/۰۱ GPa و انرژی انفجار ۲۱۵۲/۰۴ (kJ/mol) است که مربوط به مشتق S₅ است [۱۷].

۲-۲- ترکیبات چند حلقوی

اخیراً، پیش بینی شده است که ساختارهای قفسی دو حلقوی و هتروسیکل ها، ترکیباتی با خواص پایداری بالا، موازنه اکسیژن مناسب و حرارت تشکیل بالایی هستند. هم چنین پیش بینی شده است که عملکرد و چگالی هیدروکربن های چند حلقوی قفسی (ساختارهای بسیار متراکم سفت) بیشتر از مشابه های غیرحلقوی آن ها می باشد. بنابراین ترکیبات قفسی (چند حلقوی) بسیار نیراته شده بیشترین نوید را به عنوان مواد پراثری دارند. مشکل اصلی این دسته از ترکیبات مشکلات سنتزی آن ها است [۲۱]. از جمله ترکیبات چند حلقوی می توان به موارد زیر اشاره کرد:

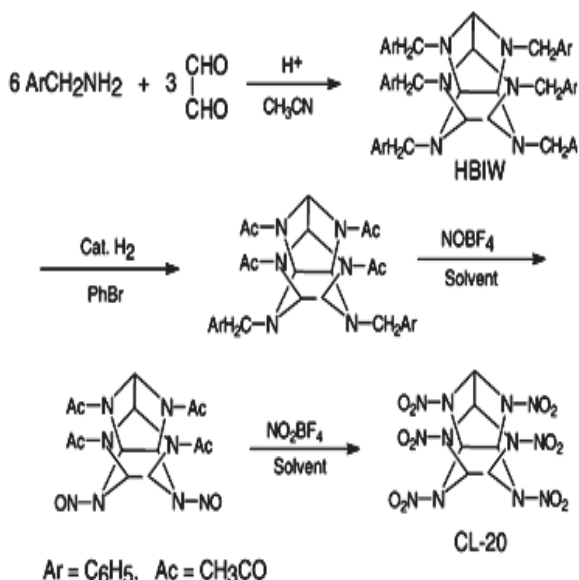
۲-۲-۱- ماده منفجره ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- هگزانیتروهگزا ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰- آزا ایزو وورتزیتان (CL-20)

ماده منفجره ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- هگزانیتروهگزا ۲، ۴، ۶، ۸، ۱۰، ۱۲- آزا ایزو وورتزیتان^۲ که به CL-20 معروف است، قوی ترین ماده منفجره است که در مقیاس های بزرگ (۴۵۰ kg) تولید می شود. CL-20 به صورت یک پودر سفیدرنگ است و چگالی بسیار بالایی دارد و دارای بالاترین چگالی در میان مواد منفجره نیترامینی پایدار در حال حاضر شناخته شده است. در جدول (۲) مشخصات این ماده آورده شده است.

جدول ۲- مشخصات عملکردی و حساسیتی CL-20 [۸و۶].

مشخصه	چگالی (g/cm ³)	سرعت انفجار (m/s)	فشار انفجار (GPa)	گرمای تشکیل (kcal/mol)
مقدار	۲/۰۴	۹۳۸۰	۴۴/۹	+۹۸
مشخصه	حساسیت به اصطکاک (N)	حساسیت به ضربه (J)		
مقدار	۵۴	۴		

CL-20 نسبت به مواد منفجره نیترامینی متداول موازنه اکسیژن بهتری دارند و ۲۰٪ قوی تر از HMX می باشد و تا دمای ۲۲۸ °C پایدار می باشد. شرکت پیشرانس ATK Thiokol تولید در مقیاس بالای CL-20 را با بودجه وزارت دفاع تحت پروتکل Man Tech توسعه داده است. ساختار مولکولی و روش سنتز ماده منفجره قوی CL-20 در شکل (۹) آورده شده است [۶، ۸ و ۲۵-۲۲].



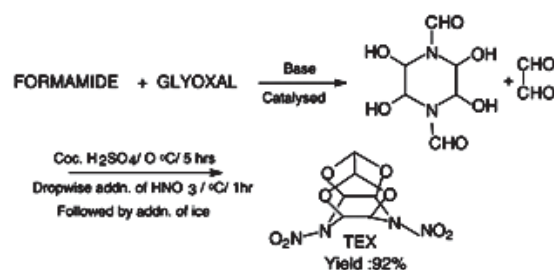
شکل ۹- روش سنتز ماده منفجره قوی هگزاآزا ایزو وورتزیتان CL-20 [۲۶].

۲-۲-۲- ماده منفجره ۴، ۱۰- دی نیترو-۲، ۶، ۸، ۱۲- تترااکسا-۴، ۱۰- دی آزا ایزو اورزیتان TEX

بویر و همکارانش [۲۱]، سنتز ۴، ۱۰- دی نیترو-۲، ۶، ۸، ۱۲- تترااکسا-۴، ۱۰- دی آزا ایزو اورزیتان^۱ (TEX) را از طریق متراکم سازی پایه کاتالیزوری گلی اکسال با فرماید گزارش کردند (شکل ۱۰). ماده منفجره TEX حساسیت به شوک و اصطکاک کمتری نسبت به HMX یا RDX داشته و تا تا دمای ۲۴۰ °C پایدار است در جدول (۳) مشخصات این ماده آورده شده است [۲۱، ۲۷].

جدول ۳- مشخصات عملکردی TEX [۲۱، ۲۷].

مشخصه	چگالی (g/cm ³)	سرعت انفجار (m/s)	فشار انفجار (GPa)
مقدار	۱/۹۹	۸۶۶۵	۳۷



شکل ۱۰- روش سنتز TEX [۲۱].

۲-۳-۲- ترکیبات با ساختار قفسی تحت فشار

در مولکول‌های با ساختار قفسی، تنش ایجاد شده درون مولکول، انرژی آن را شدیداً افزایش می‌دهد. بنابراین مولکول‌های حلقوی نیز که دارای ساختارهای تحت فشار یا قفسی هستند تمایل دارند از این تنش آزاد شده و از فشار مولکولی رهایی یابند که این کار با آزادسازی انرژی زیادی همراه است. کوبان و مشتقات آن از جمله این موارد می‌باشند که در ادامه توضیح داده خواهد شد [۷ و ۱۱].

۲-۳-۱- مشتقات کوبان‌ها

از ساختارهای قفسی مختلف بررسی شده برای سنتز ترکیبات پراورزی، برخی فشار داخلی بیشتری از سایر ترکیبات دارند. ساختار قفسی کوبان بسیار پراورزی (آنتالپی تشکیل حدود ۶۲۰ kJ/mol) است و درجه بالایی از فشار مولکولی^۲ را نشان می‌دهند. در نتیجه، مشتقات نیتروکوبان عملکرد بسیار بالاتری از آدامانتان بدون فشار مولکولی نشان داده شده، دارند. مشتقات نیترو کوبان معمولاً از لحاظ حرارتی پایدار می‌باشند. هنگامی که برآوردهای مطالعاتی نشان داد ترکیبات پلی نیتروکوبان‌ها می‌توانند چگالی بلوری بالایی همراه با خصوصیات

عملکردی انفجاری بیشتری از مواد منفجره C- نیترو استاندارد نظیر TNT داشته باشند، توجه به این ترکیبات گسترش یافت [۱۶ و ۲۸].

کوبان یک هیدروکربن با فرمول بسته (CH)_۸ است که به خاطر داشتن اسکلت مکعبی شکل آن به اختصار کوبان نام گذاری شده است. کوبان از لحاظ سینتیکی یک ترکیب پایدار است که در دمای بالای ۲۰۰ °C تجزیه می‌شود. در مراجع از کوبان به عنوان خانه قدرت^۳ (۶۲۰ kJ/mol) ذکر شده است که متناظر با انرژی کشش کلی (ΔH_f ~ ۶۹۴/۵ می‌باشد. هم‌چنین کوبان به عنوان یک بایندر برای پیشرانه‌هایی با ایمپالس ویژه بالا (کوبان / Al / AP و کوبان / Al / HAP) گزارش شده است. بنابراین پیش‌بینی می‌شود کوبان با گروه‌های نیترات زیاد، دارای چگالی بالا، انرژی زیاد، غیرحساس به شوک بوده و پتانسیل بالایی برای به کارگیری به عنوان مواد منفجره و پیشرانه داشته باشد. متأسفانه این مولکول‌ها را نمی‌توان به‌طور مستقیم مثل نیتراسیون هیدروکربن‌ها تهیه کرد، زیرا ساختارهای قفسی در شرایط واکنش دوام نمی‌آورند. در نتیجه اغلب واکنش‌های چند مرحله‌ای دقیق و مرتب مورد نیاز است. کوبان یکی از چگال‌ترین هیدروکربن‌های شناخته شده است که دارای چگالی ۱/۲۹ g/cm³ می‌باشد. انرژی فعالسازی برای تجزیه گرمای کوبان در فاز گازی بسیار بزرگ بوده و در حدود ۱۸۰ kJ/mol در دمای ۲۶۰-۲۳۰ °C است [۱۲، ۱۶، ۲۶ و ۲۹].

۲-۳-۲- تترانیتروکوبان

تترانیتروکوبان (TNC) در اثر نیتراسیون کمتر کوبان حاصل می‌شود. این ترکیب یک جامد کریستالی با چگالی ۱/۸۱۴ g/cm³ است و از نظر سینتیکی کاملاً پایدار بوده و تا ۲۷۰ °C ذوب نمی‌شود. محاسبات نشان می‌دهد که تترانیتروکوبان (TNC) ممکن است پیشرانه تک جزئی بهتری از اکتانیتروکوبان (ONC) باشد. ماهیت اسیدی زیاد هیدروژن اتمی موجود در ۲، ۴، ۶، ۸- تترانیتروکوبان (TNC)، امکان سنتز نیترو کوبان‌های بیشتر را فراهم می‌کند. در شکل (۱۱) ساختار مولکولی تترانیتروکوبان (TNC) آورده شده است [۱۲، ۱۶، ۲۶ و ۲۹].

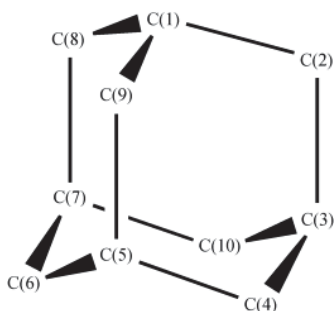
۲-۳-۳- اکتا نیتروکوبان

اکتا نیترو کوبان ONC حاصل نیتراسیون کامل کوبان (ساختار مکعبی) است که در هر گوشه مکعب گروه‌های نیترو وجود دارد. فرمول شیمیایی آن C_۸(NO_۲)_۸ است (شکل ۱۱). در اوایل ۱۹۸۰ اکتانیتروکوبان (ONC) به عنوان یک ماده پراورزی با پتانسیل بالا معرفی شده است. بر اساس روش‌های محاسباتی و آماری، چگالی اکتانیتروکوبان (ONC) برابر با ۲/۱ تا ۲/۲ g/cm³ و موازنه اکسیژن کامل (صفر) است. مقدار گرمای تشکیل اکتانیتروکوبان (ONC) جامد

هگزاپریسمان، سنتز مشابه موفقیت آمیز سیکلوهگزان پریسمان است که در آن فقط یک پیوند C-C حذف شده است. بنابراین پیش بینی می شود که هگزاپریسمان احتمالاً در آینده با موفقیت سنتز شود [۱۱].

۴-۵- مشتقات آدامانتان

آدامانتان^۱ (کوچک ترین واحد هیدروکربن های الماس) یک ترکیب قفسی آلی است (شکل ۱۳) که دارای تقارن زیاد، ساختار چند حلقه ای سخت بدون انرژی تحت فشار، پایداری زیاد و انرژی زیاد می باشد که موجب شده تا در داروسازی، هوافضا و امور نظامی به کار برده شود. اسکلت بسیار صلب آدامانتان منجر به چگالی های بلوری بسیار بالاتری در مقایسه با اجزای باز زنجیر آن و عملکرد بالاتری برای مشتقات نیترو آن می شود. اخیراً مشتقات نیترو هگزا آزا آدامانتان^۲ (HAA) و سری های آدامانتان، به عنوان نامزدهای امیدوار کننده HEDM ها بررسی شده است. مطالعات تئوری برای بررسی سیستماتیک عملکردها و ساختارهای پلی نیترو آدامانتان ها (مشتقات نیترو آدامانتان، PNAS) انجام شده است. به طور معمول، زمانی که یک ترکیب چگالی بیشتری از $1/9 \text{ g/cm}^3$ ، سرعت انفجار بیشتری از 9 km/s و فشار انفجار بیشتری از 40 Gpa داشته باشد به عنوان مواد با چگالی انرژی بالا (HEDM) در نظر گرفته می شود. بر این اساس پلی نیترو آدامانتان ها (PNA) با ۸ گروه نیترو یا بیشتر، از معیارهای لازم برخوردار هستند. با توجه به پایداری حرارتی سه نوع PNA ممکن است به عنوان نامزد HEDM بالقوه انتخاب شوند [۱۴، ۳۲ و ۳۳].

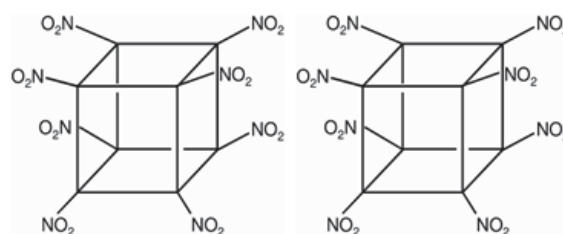


شکل ۱۳- ساختار مولکولی آدامانتان [۳۳].

۴-۳- ترکیبات غنی از نیتروژن

ترکیبات با محتوی نیتروژن بالا^۳ (HNC) یک دسته منحصر به فردی از مواد پرانرژی جدید هستند که بیشتر انرژی آن ها از گرمای تشکیل مثبت بسیار بالای آن ها ناشی می شود. انرژی مواد پرانرژی متداول مثل TNT و HMX برخلاف مواد با محتوی نیتروژن بالا (HNC) از

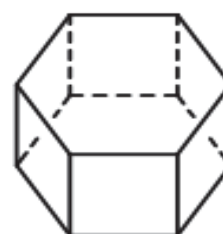
594 kJ/mol می باشد که متناظر با 74 kJ بر مول CNO_2 است. بیشترین گرمای تشکیل محاسبه شده در حدود 200 kJ/mol و متناظر با 33 kJ به ازای هر مول CNO_2 است که کمتر از نصف ONC می باشد [۳۰ و ۳۱].



شکل ۱۱- ساختار مولکولی تترا و اکتانیتروکوبان [۳۱].

۴-۲- هگزاپریسمان

هگزاپریسمان ها با فرمول مولکولی $\text{C}_{12}\text{H}_{12}$ (شکل ۱۲) نیز ترکیباتی با ساختار قفسی تحت فشار می باشند، بنابراین پیش بینی می شود این ترکیبات دارای گرمای تشکیل برابر با 680 kJ/mol و چگالی $1/34$ داشته باشند که بیشتر از کوبان است. هم چنین گزارش شده است که پایداری ترمودینامیکی هگزاپریسمان ها بهتر از کوبان ها باشد. برخی از مشخصات هگزاپریسمان و $11,907,531$ - هگزا آزا هگزا پریسمان در جدول (۶) آورده شده است [۱۱].



شکل ۱۲- ساختار مولکولی هگزاپریسمان [۱۱].

جدول ۴- گرمای تشکیل و چگالی کوبان، هگزاپریسمان و $11,907,531$ - هگزا آزا هگزا پریسمان [۱۱].

نام ترکیب	گرمای تشکیل (kJ/mol)	چگالی (g/cm^3)
کوبان (C_8H_8)	۶۴۶/۹	۱/۲۷
هگزاپریسمان ($\text{C}_{12}\text{H}_{12}$)	۷۰۴/۳	۱/۳۳
هگزا آزا هگزا پریسمان ($\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_6$)	۹۶۷/۰	۱/۶۲

اگرچه تاکنون هگزاپریسمان ها سنتز نشده اند، ولی استراتژی سنتزی مختلف جدیدی توسعه یافته است و مهم ترین پیشرفت در جهت سنتز

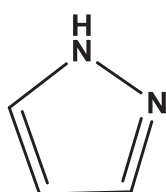
1- Adamantane
2- Nitrohexaazaadamantane
3- High Nitrogen Content

در آب حل می شوند و رطوبت گیر می باشند، که یک خاصیت منفی است از جمله ترکیبات غنی از نیتروژن می توان به موارد زیر اشاره کرد [۳۶-۳۸].

۱-۳- پیرازول ها

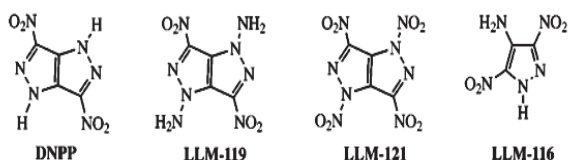
۱-۱-۳- هتروسیکل های بر پایه پیرازول ها

پیرازول ترکیب آلی با فرمول مولکولی $C_3H_3N_2H$ است این ترکیب یک هتروسیکل با حلقه ۵ عضوی است که در آن ۳ اتم کربن در مجاور ۲ اتم نیتروژن قرار دارد. پیرازول ها از واکنش تراکمی ۳،۱-دی کتون ها با هیدرازین به دست می آیند. ساختار مولکولی پیرازول در شکل (۱۴) آورده شده است [۲۹].



شکل ۱۴- ساختار مولکولی پیرازول [۲۹].

ترکیبات مولکولی قفسی و سیستم های حلقوی جوش خورده^۱ معمولاً نسبت به آنالوگ های تک حلقه ها آن ها چگالی بیشتری دارند. بررسی ها نشان داده است که سیستم های حاوی ۲ حلقه ۵ عضوی چگالی بیشتری از ۲ حلقه ۶ عضوی یا ۴ عضوی دارند. سنتز این مواد با ۶،۳-دی نیترو پیرازولو [c,۴,۳] پیرازول [DNPP] شروع می شود. از نظر حرارتی پایدار بوده و نسبت به شوک غیر حساس است. پایداری حرارتی و عملکرد خوب DNPP، این ترکیب را یک جایگزین جذاب برای RDX، TATB، TNT، کرده است. DNPP هم چنین به عنوان پیش ماده ۴،۱-دی آمینو -۶،۳-دی نیترو پیرازولو [C-۳،۴] پیرازول (LLM-۱۱۹) به کار می رود. مشتقات N-آمینو نیترو هتروسیکل ها در مقایسه با ترکیبات والد، دارای عملکرد پیش بینی شده افزایش یافته ای بوده و بدون پروتون اسیدی می باشند. در شکل (۱۵) ساختار مولکولی ترکیبات DNPP، LLM-۱۱۹، LLM-۱۲۱- و LLM-۱۱۶ آورده شده است [۲۹].



شکل ۱۵- ساختار مولکولی ترکیبات DNPP، LLM-۱۱۹، LLM-۱۲۱ و LLM-۱۱۶ [۲۹].

اکسیداسیون اسکلت کربنی حاصل می شود. مولکول های غنی از نیتروژن به دلیل محتوی بالای انرژی پیوندهای N-N برای به کارگیری در مواد پراورزی مطلوب هستند. تحقیقات اولیه نشان داده که مواد با محتوی نیتروژن بالا در مقایسه با ساختار های کربنی مشابه مزایای زیادی به دلیل پتانسیل بالای آن ها در رهاسازی محتوی انرژی دارند. ترکیبات غنی از نیتروژن حاوی گروه های اکسید کننده بسیار حائز اهمیت است، زیرا بر عکس مخلوط ها، همیشه آمیخته شدن هر دو بخش اکسید کننده و سوخت در یک مولکول به طور هم زمان مناسب می باشد. زیرا منجر به بیشتر شدن پارامترهای انفجاری مثل سرعت انفجار بیشتر و فشار انفجار بیشتر می شود. همچنین با سنتز مولکول های هتروسیکلیک با محتوی نیتروژن بالا، پیشرفت های قابل توجهی در جهت افزایش عملکرد و افزایش پایداری مواد پراورزی حاصل شده است. علی رغم سال ها تحقیق، روش ها و امکانات محدودی برای رسیدن به یک افزایش قابل ملاحظه در عملکرد در مقایسه با مواد منفجره C-H-N-O متداول وجود دارد. یکی از دلایل اصلی آن ترکیبات نیتروآمین یا نیترو آروماتیک های متداول مثل TNT، RDX یا HMX و سایر مولکول های مشابه است که به طور کلی سه مشکل مشابه دارند [۳۴ و ۳۵]:

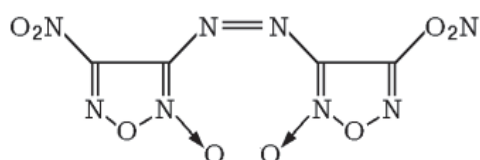
- ۱) آن ها غنی از نیتروژن نیستند یعنی محتوی نیتروژن آن ها کمتر از ۵۰٪ ($N \leq 50\%$) است.
- ۲) موازنه اکسیژن آن ها به صفر نزدیک نیست.
- ۳) فرمولاسیون ها (مخلوط های HE های مختلف) نیازمند رسیدن به موازنه اکسیژن خوب می باشند.

در سال های اخیر، سنتز ترکیبات غنی از نیتروژن حائز اهمیت بوده است، زیرا این ترکیبات معمولاً دارای گرمای تشکیل بالا، موازنه اکسیژن و چگالی بالا هستند. آن ها همچنین دارای اجزاء مناسبی در پیشرانه های کم دود می باشند. در ادامه تلاش برای جستجوی مواد منفجره با قدرت بیشتر، حساسیت کمتر و مواد پراورزی دوستدار محیط زیست، توجه ها به ترکیبات هتروسیکلی جلب شده است که درصد بالایی از هر دو اکسیژن و نیتروژن و مقدار کمتری کربن و هیدروژن دارند. ترکیبات هتروسیکل با محتوی نیتروژن بالا دوستدار محیط زیست می باشند و گرمای تشکیل بالایی داشته و گرماگیر می باشند. در ضمن، اتصال یک حلقه تری آزول به یک ترکیب، روشی شناخته شده برای افزایش پایداری حرارتی است. بسیاری از ترکیبات تری آزول حساسیت حرارتی بالا همراه با حساسیت کم نسبت به شوک و ضربه نشان می دهند. هم چنین نمک های غنی از نیتروژن پراورزی نیز مواد با چگالی انرژی بالا سازگار با محیط زیست هستند. اساساً فشار بخار پایین هتروسیکل ها خطر استنشاق ترکیبات سمی را حذف می کند علاوه بر این ترکیبات یونی معمولاً چگالی بالاتر، پایداری حرارتی بالا و قطر بحرانی بزرگ تری دارند. از طرف دیگر، نمک ها اغلب

براساس محاسبات ۵،۴۲- تری نیترو ایمیدازول - ال (HTNIO) و ۵،۴۳- تری نیترو پیرازول - ال (HTNPO) از ترکیبات خانواده متناظر قدرت بیشتری دارند [۴۰].

۳-۲- ترکیب ۵،۲،۱-اکسیدازولها (فورازانها)

۵،۲،۱-اکسیدازولها (فورازانها) و ۲-اکسیدهای آنها، به علت چگالی بالای کریستال های مولکولی آنها و آنتالپی تشکیل مثبت، واحدهای ساختاری بسیار امیدبخشی برای بعضی از مواد با عملکرد بالا هستند، زیرا اتم های اکسیژن فعال به طور هم زمان در داخل حلقه مولکولی حضور دارند. اضافه کردن گروه های اکسپلوسفور^۱ به حلقه های فورازان و فوراکسان باعث افزایش انرژی و چگالی می شود. یکی از مواد جالب پرنانرژی برپایه فوراکسان که در انیستیتو زیلینسکی شیمی آلی (ZIOC) مسکو تهیه شده است، ترکیب ۴،۴-دی نیترو-۳،۳-دی آزوفوراکسان (DNAF) است. سرعت انفجار در DNAF به طور تجربی به وسیله برون یابی داده ها بر روی نمونه های فشرده (۸۵،۹۴٪ مقدار تئوری)، گزارش شده است و چگالی تک کریستال برابر با ۲ g/cm³ است که نزدیک به چگالی ONC است. ۴،۴-دی نیترو-۳،۳-دی آزوفوراکسان (DNAF) به طور موفقیت آمیزی در سه مرحله از یک سینتون کلیدی ۳-آزیدوکربونیل-۴-آمینوفوراکسان سنتز می شود. به مرحله عملکرد و حساسیت ۴،۴-دی نیترو-۳،۳-دی آزوفوراکسان (DNAF) در مقایسه با CL-20 و ONC باید از نظر دمای تجزیه کم (۱۲۸-۱۲۷) و به ویژه حساسیت زیاد به ضربه، ثابت شود. در شکل (۱۶) ساختار مولکولی ۴،۴-دی نیترو-۳،۳-دی آزوفوراکسان (DNAF) آورده شده است [۶].



شکل ۱۶- ساختار مولکولی ۴،۴-دی نیترو-۳،۳-دی آزوفوراکسان (DNAF) [۴۱].

مواد پرنانرژی با محتوی نیتروژن زیاد (HNC-HEMs) کانون اصلی تحقیق درباره HEMهای پیشرفته در جهت نیازهای بخش صنایع دفاعی و فضایی می باشند. محتوای انرژی زیاد HEMهای به علت حضور اتم های نیتروژن مجاور به شکل نیتروژن مولکولی است. به عنوان یک نتیجه طبیعی از ساختار شیمیایی آنها، HNC-HEMها حجم زیادی از گاز N₂ را در هر گرم HEM تولید می کنند که آنها را به عنوان مواد ممکن برای تولیدکننده های گازی پاک مطرح می کنند [۶] و [۴۱].

تلاش برای نیتراسیون بیشتر DNPP به LLM-121 یک محصول بسیار حساس را تولید می کند. این ترکیب بسیار واکنش پذیر بوده و خودش یک عامل نیتراسیون عملکرد می باشد. LLM-121 با استفاده از حلال های متداول اضافی به طور خود به خود به DNPP بر می گردد. ۴-آمینو-۵،۳-دی نیترو پیرازول (LLM-۱۱۶) با استفاده از ۱،۱،۱-تری متیل هیدرازینیوم یدید (TMHI) به عنوان یک واکنش گر آمیناسیون هسته دوستی در آمیناسیون یک سری از نیتروبنزن های سه استخلافی سنتز می شود. ترکیب LLM-۱۱۶ چگالی ۱/۹ g/cm³ و نقطه تجزیه ۴۵۱ K دارد و نسبتاً به شوک غیر حساس است [۲۹].

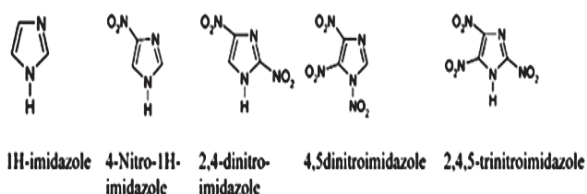
۳-۱-۲- نمک های ۴-آمینو-۵،۳-دی نیترو پیرازولات

این نمک های پرنانرژی شامل آنیون ها و کاتیون های با محتوی نیتروژن بالا می باشند که دارای تعداد زیادی از پیوندهای C-N و N-N پرنانرژی می باشند. این نمک ها پیوند هیدروژنی گسترده ای دارند و محصولات تجزیه حاصل از آنها حاوی درصد بالایی از N₂ (دی نیتروژن) می باشند [۳۰]. نمک های آمینو یا پلی آمینو معمولاً به عنوان کاتیون های پرنانرژی مثل ۳-آمینو، ۴-آمینو، ۵،۳-دی آمینو و ۵،۴،۳-تری آمینو تترازولیوم و ۵،۱-دی آمینو تترازولیوم استفاده می شوند. بر اساس اتصال یک یا چندین گروه نیترو، چگالی و موازنه اکسیژن افزایش یافته و در نتیجه عملکرد انفجاری ترکیبات پرنانرژی (سرعت و فشار انفجار) بهبود می یابد. به طور کلی این نمک ها دارای چگالی قابل قبول ۱/۸۴-۱/۵۴ g/cm³ و پایداری حرارتی ۳۰۳-۱۶۹ C می باشند. همچنین این ترکیبات دارای فشار انفجار ۳۴/۵۵ Gpa - ۲۰/۹۹ و سرعت انفجار ۷۴۴۴-۸۷۵۱ m/s می باشند. این نمک ها نسبت به ضربه بسیار غیر حساس می باشند [۳۹].

۳-۱-۳- ترکیب ۵،۴،۳-تری نیترو پیرازول-۱-ال و نمک های پرنانرژی آن

این ترکیب جزو خانواده هتروسیکل های حاوی نیتروژن ۵ عضوی است که این هتروسیکلها به دلیل داشتن پایداری گرمایی و گرمای تشکیل بالا یک روش بسیار مؤثر، در طراحی HEDMها می باشد. همان طور که گفته شد، چون حضور گروه های نیترو چگالی و عملکرد انفجاری (سرعت و فشار انفجار) را افزایش می دهد، نیترازولها به عنوان مواد پرنانرژی با عملکرد بالا بویژه آزلول های C- نیترا نه شده مثل ۵- نیترو تترازول، ۵،۳-دی نیترو-۴،۲،۱- H۱ تری آزلول ۵،۴-دی نیترو-۳،۲،۱- H۲ تری آزلول ۵،۴،۲- تری نیترو ایمیدازول ۵،۴،۳- تری نیترو پیرازول و ۵،۴،۳،۲- تترانیترو پیرول بسیار مورد بررسی و مطالعه قرار گرفته است. علاوه بر این مشتقات هیدروکسیل آزلول های C- نیترا نه شده کامل (نیترازولها-ال) با موازنه اکسیژن مثبت بسیار مورد توجه قرار گرفته است که در این میان ۵- نیتروتترازول-۲-ال عملکرد انفجاری بهتری از ۵- نیترو تترازول نشان می دهد. هم چنین

نیتروایمیدازول‌هایی مثل ۴،۲-دی‌نیتروایمیدازول، ۵،۴-دی‌نیتروایمیدازول، ۵،۴،۲-دی‌نیتروایمیدازول و ۵،۴،۵،۴-تترانیترو-۲،۲-بی‌ایمیدازول کشف شده‌اند. آمینو نیتروایمیدازول‌ها پایداری گرمایی عالی و حساسیت به ضربه بهتر از TNT و در حد TATB دارد. علاوه بر این ترکیبات N-تری‌نیترو اتیل‌آمینو نیتروایمیدازول‌ها موازنه اکسیژن مثبتی داشته و محتوی اکسیژن خوبی دارند. خصوصیات تفضیلی این ترکیبات بر پایه ای‌میدازول سازگاری خوبی را با N-تری‌نیترو اتیل‌آمیناسیون نشان می‌دهد. در نتیجه یک استراتژی N-عامل دار شده نویدبخش برای مواد پرنرزی با عملکرد بالا هست [۳۴].



شکل ۱۸- مشتقات نیترو ای‌میدازول [۳۴].

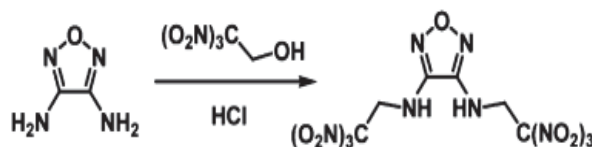
۳-۴-۲- نمک‌های پرنرزی بر پایه ۵،۴،۲-تری‌نیترو ای‌میدازول نمک ۵،۴،۲-تری‌نیترو ای‌میدازول (TNI) با کاتیون‌های نیتروژن بالا تمایل به تشکیل پیوند هیدروژنی داشته و گرمای تشکیل میانگین بالای ۶۱۶ kJ/mol دارند. با حضور TNI چگالی، موازنه اکسیژن و پایداری حرارتی افزایش می‌یابد. به‌طور کلی نمک‌های TNI از یک روش سنتزی مستقیم و راحت سنتز می‌شوند. ویژگی‌های فیزیکی قابل قبول مثل چگالی نسبتاً بالا ($1/75 \text{ g/cm}^3$)، پایداری حرارتی نسبتاً بالا ($T_d > 198 \text{ }^\circ\text{C}$) دارند. همه این نمک خواص انفجاری قابل مقایسه با مواد منفجره TATB و RDX دارند [۴۴ و ۳].

۴- ترکیبات پلی‌نیتروژن

ترکیبات پلی‌نیتروژن یک حوزه قابل دستیابی در آینده نزدیک برای مواد پرنرزی سبز با چگالی و عملکرد بالا هست. ترکیبات پلی‌نیتروژن، به طور گسترده‌ای مورد مطالعه قرار گرفته و تقریباً مدت ۲۰ سال است که شیمی‌دانان این مواد را به‌عنوان نامزدهای مواد با چگالی انرژی بالا (HEDM) پیشنهاد کرده‌اند. شیمی پلی‌نیتروژن دارای پتانسیل زیادی برای مواد با چگالی انرژی بالا است. براساس پیش‌بینی‌ها، پیشراندهای تک جزیی با ایمپالس ویژه در محدوده ۵۰۰-۳۵۰ ساخت می‌شوند که آن‌ها را با سیستم پیشراندهای دو جزیی اکسیژن/هیدروژن مایع قابل مقایسه می‌سازند، اما به‌طور قابل ملاحظه‌ای موجب افزایش چگالی و ایمپالس و کاهش زیاد دنباله یا اثر دود می‌شود. بیشترین بهبود عملکرد در حوزه مواد منفجره می‌باشد. به نظر می‌رسد بهبود ۱۰ برابری در فشار انفجار HMX

۳-۲-۱- ترکیب ۳،۴-بیس (۲،۲،۲-تری‌نیترو متیل آمینو) فورازان

ترکیب فورازان پرنرزی ۳،۴-بیس (۲،۲،۲-تری‌نیترو متیل آمینو) فورازان (BTNEDAF) یکی از نمونه‌های مشتقات فورازان است که توسط دیوید چاوز و همکارانش [۴۰] سنتز شده و از نظر عملکردی، حساسیت مکانیکی و پایداری حرارتی مشخصه گذاری شده است (شکل ۱۷).



شکل ۱۷- سنتز ۳،۴-بیس (۲،۲،۲-تری‌نیترو متیل آمینو) فورازان (BTNEDAF) [۴۰].

۳-۳- مشتقات پرنرزی غنی از نیتروژن ترکیب $\text{C}_4\text{N}_6\text{H}_8(\text{NO}_2)_n$

در بین HEDM‌های مختلف توجه ویژه‌ای به ترکیبات هتروسیکلی نیتروژن دار مثل مواد منفجره شناخته شده، ۶،۴،۳،۱-تترانیترو گلیکوریل^۱ (TNGU)، هگزاهیدرو-۵،۳،۱-تری‌نیترو-۵،۳،۱-تری‌آزین (RDX) و ۷،۵،۳،۱-تترانیترو-۷،۵،۳،۱-تترا آزا سیکلواکتان (HMX) و ترکیبات جدیدتر ترانس ۸،۵،۴،۱-تترانیترو-۸،۵،۴،۱-تترا آزا دکالین^۲ (TNAD)، ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزاهیدرو-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-تترانیترو-۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزاهیدرو وورتزیتان (CL-20) و سپس ۸،۵،۴،۱-تترانیترو-۸،۵،۴،۱-تترا آزا بای سیکلو [۵،۳،۳] اکتان (HMX دو حلقه ای) شده است که همه آن‌ها مواد منفجره با گرمای تشکیل مثبت و خواص انفجاری عالی هستند. اگرچه بسیاری از انواع مختلف HEDM وجود دارند ولی هر کدام با توجه به خواص انفجاری و پایداری مزایا و معایب مختلفی دارند [۴۲].

۳-۴- ای‌میدازول‌ها

۳-۴-۱- مشتقات نیترو ای‌میدازول‌ها

مشتقات ای‌میدازول با بیش از دو گروه نیترو، پیش بینی می‌شود که اجزاء پرنرزی بالقوه‌ای برای فرمولاسیون مواد منفجره غیر حساس باشد. ۴،۲-دی‌نیتروایمیدازول (DNI) از HMX، RDX و TATB حساسیت بسیار کمتری دارد (شکل ۱۸). هزینه تولید DNI نیز بسیار کم است [۴۳].

در سال‌های اخیر نیترو ای‌میدازول‌ها به عنوان یک نوع جدید اسکلت پرنرزی توجه زیادی را به خود جلب کرده است و مشتقات

1- 1,3,4,6-Tetranitroglycouril

2- Trans-1,4,5,8-Tetranitro-1,4,5,8-Tetraazadecalin

از جمله ترکیبات پلی نیتروژن می توان به N_4 ، N_5 ، N_6 ، N_8 ، N_{10} ، N_{12} و N_{60} اشاره کرد که ساختار و خواص آن ها که توسط مکانیک کوانتوم و نرم افزارهای Chettah و EXPLO 5 محاسبه شده است. برخی از مشخصات عملکردی این ترکیبات در جدول (۵) آورده شده است.

جدول ۵- ترکیبات پلی نیتروژن به عنوان مواد پرنرژی [۴۵].

ترکیب	ساختار مولکولی	چگالی (g/cm^3)	گرمای تشکیل نمک (kcal/mol)	فشار انفجار (Gpa)	سرعت انفجار (m/s)
N_4		۱/۷۵۲	۲۶۸/۷	۷۷/۰۲	۱۳۲۴۰
N_5		۱/۸۵	۳۵۰	۷۳/۹۵	۱۲۵۱۰
N_6		۱/۹۷۴	۳۴۵/۵۸	۹۳/۳۲	۱۴۰۴۰
N_8		۲/۱۵	۳۴۵/۵۸	۱۰۸/۳۹	۱۴۸۶۰
N_{10}		۲/۲۱	۴۷۳/۴	۵۸/۰۵	۱۲۵۳۰
N_{12}	-	۲/۲۸	۵۷۹/۸	۶۴/۰۷	۱۲۵۳۰
N_{60}		۲/۶۷	۵۴۶	۱۹۶/۰	۱۷۳۱۰
ONC		۲/۱	۱۱۱/۰	۵۰/۰	۱۰۰۱۰

۴-۱- تری نیترو اتیل بر پایه تترازول، تترازین

از میان ترکیب گروه های تری نیترو اتیل بسیار غنی از اکسیژن با سیستم های حلقوی تترازین و تترازول گرمازا و غنی از نیتروژن، سنتز سه مشتق تری نیترو اتیل بسیار پرنرژ (۱) تری نیترو اتیل - تترازول - $5,1$ -دی آمین (TTD) (۲) بیس (تری نیترو اتیل) - تترازول - $5,1$ -دی آمین (BTAT) (۳) بیس (تری نیترو اتیل) - $5,4,2,1$ -تترازین - $6,3$ -دی آمین (BTAT) مطرح شده است. یکی از ویژگی های مهم این ترکیبات به علت گروه های نیترو دو قطبی، تشکیل برهمکنش های درون و بیرون مولکولی قوی از جمله پیوندهای هیدروژنی است که این برهمکنش ها نه تنها پایداری حرارتی را افزایش می دهند، بلکه باعث چگالی بالاتر نیز می شوند. سنتز این ترکیبات با استفاده از تری نیترو اتانول و آمین های متنظر بر احتی قابل انجام می باشد [۳۶].

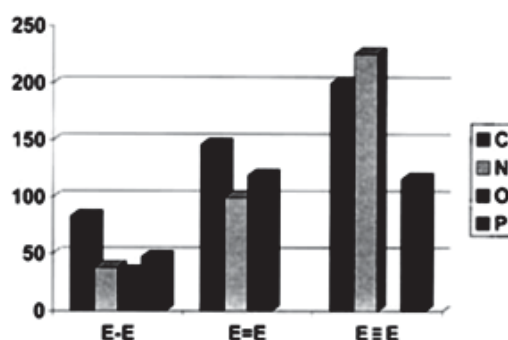
۵- ترکیبات بسیار پرنرژ با ساختارهای آلی - فلزی

ساختار های آلی - فلزی (MOFs) ^۱ به علت معماری پایداری، ساختار

امکان پذیر باشد. پیش بینی های تئوری در رابطه با گونه های پلی نیتروژن به عنوان نامزدهای بالقوه HEDM به منظور سنتز و توصیف دو نمک حاوی N_5^+ تقویت شده است. ترکیبات پلی نیتروژن دارای گرمای انفجار زیادی می باشند که دلالت بر گرماگیری این مولکول ها دارد، به نحوی که هیچ یک از اجزاء آن ها قادر به اکسید کردن بایندر، فلز یا سوخت جهت ایجاد ایمپالس (Isp) و یا فشار انفجار را ندارند [۱]. محاسبات تئوری پیش بینی می کند که بسیاری از این ترکیبات پلی نیتروژن دارای حرارت تشکیل مثبت (حرارت تشکیل محاسبه شده ترکیب ناشناخته، N_4 برابر 732120 J/mol است، در حالی که حرارت تشکیل HMX برابر 75019 J/mol است)، چگالی بالاتر (چگالی محاسبه شده N_4 برابر $2/757$ g/cm^3 است، در حالی که چگالی HMX برابر $1/905$ g/cm^3 است). مزیت های قابل انتظار برای ترکیبات پلی نیتروژن شامل موارد زیر می باشد [۳ و ۴۴]:

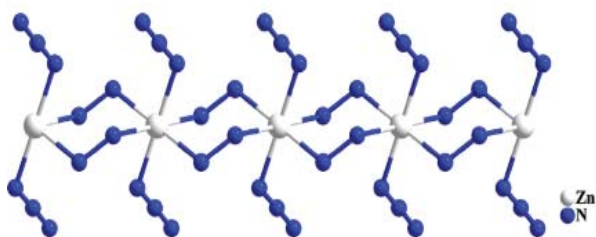
- ✓ فقط محصولات گازی دارند.
- ✓ گرمای تشکیل بالا دارند.
- ✓ قدرت انفجاری و یا پیشرانش بالا دارند.
- ✓ ایمپالس ویژه بالا
- ✓ دمای شعله پایین

مولکول های غنی از نیتروژن و پلی نیتروژن به عنوان ترکیبات پرنرژ بسیار مورد توجه قرار گرفته است. همان طور که در شکل (۱۹) دیده می شود، نیتروژن در میان سایر عناصر جدول تناوبی به خاطر افزایش انرژی پیوند دو الکترون پیوندی، از یگانه به پیوند دو گانه و سه گانه، منحصر به فرد می باشد. برای اتم کربن وضعیت کاملاً برعکس است و ممکن است در واکنش اگزوترمیک بجای $N \equiv N$ (N_2) که نسبت به سایر گونه های نیتروژن بسیار پایدار است، استیلن ($H-C \equiv C-H$) تشکیل شود. انرژی پیوند بالای بسیار شگفت انگیز پیوند سه گانه $N \equiv N$ در ترکیبات پلی نیتروژن و غنی از نیتروژن باعث می شود که این ترکیبات تجزیه گرمازای شدیدی در موقع تشکیل N_2 از خود نشان دهند. به علاوه می توان مشاهده کرد که برخلاف نیتروژن، کربن پیوندهای یگانه را بر پیوندهای دو گانه و سه گانه ترجیح می دهد [۳ و ۳۶].



شکل ۱۹- تخمین انرژی پیوند پیوندهای یگانه، دو گانه و سه گانه C-C، N-N، O-O، و P-P (بر حسب kcal/mol) [۳۶].

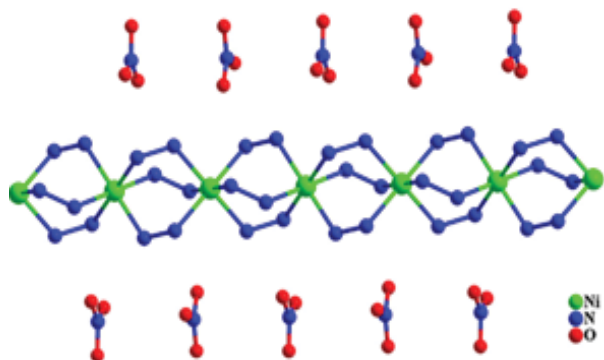
1- Metal-Organic Frameworks



شکل ۲۰- یک زنجیر یک بعدی ترکیب $Zn_3(N_2H_4)_2(N_3)_2$ که در طول محور a سلول واحد با حلقه‌های Zn_4 Zn ۶ عضوی متناوب اجرا می‌شود [۵۶].

۱-۳- MOF های یک بعدی مشتقات هیدرازین پرکلرات

با استفاده از روش خود انباشتگی، سه ماده MOF پراثری ناپایدار نیکل هیدرازین پرکلرات (NHP)، کبالت هیدرازین پرکلرات (CHP) نیکل هیدرازین نیترات (۱۳ NHN) تهیه می‌شوند. CHP و NHP یک واحد پلیمری خطی را تنها با استفاده از پل هیدرازین تشکیل می‌دهند. درحالی که NHP یک پل قفسی هیدرازین سه‌گانه در ساختار پلیمری دارد که همه لیگاندهای هیدرازین به‌طور متوالی با مراکز نیکل تشکیل پل می‌دهند (شکل ۲۱). هر دو ترکیب NHP و CHP خواص انرژی‌تیک خوبی را از خود نشان می‌دهند. این ترکیبات گرمای انفجار قابل مقایسه با مواد منفجره شناخته شده‌ای مثل CI-20، PETN، RDX، آزید سرب دارند. متأسفانه MOF های یک بعدی بر پایه کبالت و نیکل نسبت به شعله، جرقه و ضربه بسیار حساس هست که مانع از کاربرد تجاری آن‌ها می‌شود [۵۴ و ۵۶].



شکل ۲۱- ساختار کریستالی NHN احاطه شده با آنیون های NO_3^- در ناحیه خارجی [۵۶].

۲-۵- MOF های دوبعدی

برای تحقیق در زمینه ی قابلیت MOF های پیشرفته برای کاربردهای پراثری بیشتر، MOF های پراثری دوبعدی (2DHE-MOFs) مورد بررسی قرار گرفته است. از جمله این ترکیبات می‌توان به موارد ذیل اشاره کرد:

قابل کنترل، ویژگی‌های قابل اصلاح و کاربردهای بالقوه در ذخیره‌سازی گاز شیمیایی، جداسازی شیمیایی کاتالیزورهای ناهمگن، رسانایی، تفکیک کایرال، کاربردهای دارویی و غیره مورد توجه قرار گرفته است. در این زمینه خوشه‌ها یا یون‌های فلزی به‌وسیله لیگاندهای آلی و معدنی در معماری یک، دو و سه بعدی (1D-3D) متصل می‌شوند. به علت مزایای ذاتی مثل چگالی بالا، پایداری حرارتی مناسب، سختی و استحکام مکانیکی عالی پیش‌بینی می‌شود که اگر MOF ها با انرژی بالا و گرمای انفجار زیاد همراه باشند، می‌توانند به‌عنوان مواد پراثری بالقوه تبدیل شوند که نوید بخش یک تلاش مستمر برای پیشرفت مواد با چگالی انرژی بالا (HEDMs) می‌باشد. درحالی که به‌طور تجربی مشخص شده است که زمانی که لیگاندهای پراثری غنی از نیتروژن مختلف با یون‌های فلزی همراه شوند، حساسیت HEDM ها به‌طور تصاعدی با افزایش انرژی زیاد می‌شود که ممکن است تا حد زیادی کاربردهای HE-MOFs را در زمینه ی مواد پراثری محدود کند [۱۳، ۴۶-۵۲].

۱-۵- MOF های پراثری یک بعدی

ترکیبات پراثری با ساختارهای آلی - فلزی یک بعدی شامل ساختار آلی فلزی یک بعدی با لیگاندهای پراثری می‌باشند. از جمله این مواد می‌توان موارد زیر اشاره کرد [۵۳]:

۱-۱-۵- MOF یک بعدی با فرمول $[Cu(ATZ)](ClO_4)_2$

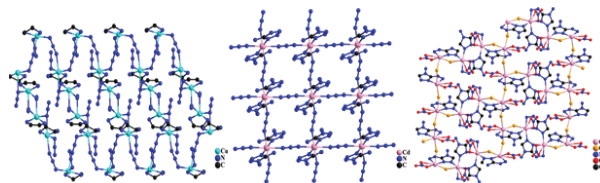
لیگاند ATZ در این ترکیب ۴- آمینو -۴،۲،۱- تری آزول است و در آن کاتیون‌های $Cu(II)$ به‌وسیله پل‌های تری آزول سه‌گانه به همدیگر متصل می‌شوند و با آنیون‌های پرکلرات در ناحیه خارجی احاطه می‌شوند. این ترکیب پایداری نسبی (بالای $250^\circ C$)، حساسیت پایین نسبت به اصطکاک (۱۰ N) و خواص انفجاری پراثری (سرعت انفجار $6/5 km/s$ در $1/4 g/cm^3$) دارد. این ترکیب با قرار گرفتن در معرض شعله در خرج‌های $200 mg$ منفجر می‌شود و موجب آغاز انفجار خرج‌های PETN می‌شود. بنابراین این ترکیب می‌تواند به‌عنوان یک جایگزین ایمن و دوستدار محیط زیست جایگزین آزید سرب (LA) و استیفینات سرب (LS) مورد استفاده قرار گیرد [۵۴ و ۵۵].

۲-۱-۵- MOF یک بعدی با فرمول $Zn_3 [(N_2H_4)_2(N_3)]_2$

این MOF یک بعدی پراثری بر پایه آزید و هیدرازین و دارای چگالی $2/0.83 g/cm^3$ و محتوی نیتروژن $65/60$ می‌باشد که از طریق $Zn(OAC)_2(2H_2O)$ هیدرات هیدرازین و سدیم آزید در محلول آبی سنتز می‌شود. ساختار آن شامل یک زنجیر یک بعدی است که در طول محور a سلول واحد با حلقه‌های Zn_4 Zn ۶ عضوی متناوب امتداد می‌یابد (شکل ۲۰). آزمایش‌ها نشان داده‌اند که گرمای احتراق این ترکیب $5/45 MJ/kg$ است [۵۴ و ۵۶].

۵-۲-۱- لیگاند چندگانه جدید MOF دوبعدی مس II آزید اتیلن دی آمید

لیگاند چندگانه جدید MOF دوبعدی مس II آزید اتیلن دی آمید $[Cu_2(en)_2(N_3)_4]_n$ با محتوی نیتروژن $53/98\%$ و چگالی g/cm^3 $1/928$ سنتز شده است. به طور تجربی انرژی احتراق، دمای بحرانی گرمای انفجار (Td)، آنتروپی فعال سازی (ΔS^\ddagger)، آنتالپی فعال سازی (ΔH^\ddagger) و انرژی آزاد فعال سازی (ΔG^\ddagger) واکنش تجزیه این ترکیب به ترتیب $-6/84$ MJ/kg، $-1330/34$ kJ/mol، $152/13$ °C، $-160/12$ kJ/mol و $76/90$ J/kmol می باشد و همچنین حساسیت به ضربه و شعله به ترتیب $8/0$ cm (J/84) و $15/19$ J) است. ترکیب $[Cd(DAT)_2(N_3)_4]_n$ (۵،۱) دی آمینو تترازول = DAT) دارای چگالی $2/144$ g/cm³ و محتوی نیتروژن $63/42\%$ می باشد. آنالیز حرارتی در اتمسفر نیتروژن ترکیب DAT نشان داد که این ترکیب در حین تجزیه ابتدا ذوب شده و سپس عمدتاً گازهای سازگار با محیط زیست را آزاد می کند. این ترکیب در آینده احتمالاً در زمینه مواد پرانرژی مورد مطالعه و بررسی قرار گیرد. MOF کادمیم II دو بعدی $[Cd_2(NO_3)_2Cl_2(HATr)_2]_n$ دارای محتوی نیتروژن $30/29\%$ و چگالی $2/470$ g/cm³ است. ساختار مولکولی ترکیب $[Cu_2(en)_2(N_3)_4]_n$ و ترکیب $[Cd(DAT)_2(N_3)_4]_n$ در شکل (۲۲) آورده شده است [۵۴].

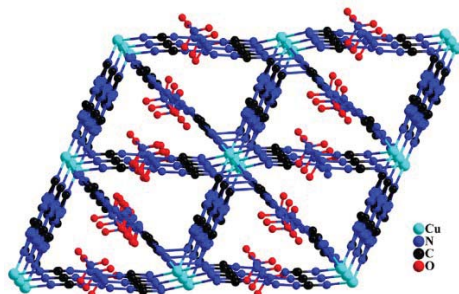


شکل ۲۲- ساختار مولکولی ترکیب $[Cu_2(en)_2(N_3)_4]_n$ (چپ) ترکیب $[Cd(DAT)_2(N_3)_4]_n$ (وسط) و کادمیم II دوبعدی $[Cd_2(NO_3)_2Cl_2(HATr)_2]_n$ (راست) [۵۴].

۵-۳- MOF های پرانرژی ۳ بعدی

ساختارهای پرانرژی سه بعدی در مقایسه با MOF های یک بعدی و دوبعدی، دارای حالت های اتصال بسیار پیچیده بوده و استحکام ساختاری آن ها افزایش یافته است. دو تا از جدیدترین MOF های پرانرژی $[Cu(atrz)_3(NO_3)_2]_n$ و $[Ag(atrz)_3(NO_3)_2]_n$ و $atr_z = 4.4$ - آزو-۴،۲،۱- تری آزول است، که به وسیله واکنش هیدرو ترمال سنتز شدند. در این ترکیبات atr_z به عنوان یک لیگاند چند دندانه ای پرانرژی برای اتصال با یون های فلزی (یون نقره یا مس) استفاده شده است. در مقایسه با هیدرازین atr_z دارای ۶ اتم نیتروژن با قابلیت کوئوردینه شدن را داشته و بنابراین الزامات هندسی برای یک معماری سه بعدی را دارد. هر دو MOF پرانرژی در هوا پایدار بوده و در اکثر حلال های

آلی مثل DMSO، متانول و استون غیرقابل حل می باشند. بررسی کریستالوگرافی نشان داد که ترکیب $[Cu(atrz)_3(NO_3)_2]_n$ دارای یک ساختار MOF متخلخل سه بعدی می باشد. این ساختار در شکل (۲۳) آورده شده است [۵۴].



شکل ۲۳- ساختار مولکولی سه بعدی متخلخل ترکیب $[Cu(atrz)_3(NO_3)_2]_n$ [۵۴].

هر دو MOF های پرانرژی سه بعدی $[Cu(atrz)_3(NO_3)_2]_n$ و $[Ag(atrz)_3(NO_3)_2]_n$ ، به ترتیب چگالی $1/68$ g/cm³ و $2/16$ g/cm³ دارند و پایداری گرمای خوب (دمای تجزیه به ترتیب 243 °C و 257 °C) نشان دادند. استحکام ساختاری قوی و شبکه های کوئوردیناسیون گسترده در چارچوب های سه بعدی ممکن است باعث این پایداری حرارتی بالا باشد. MOF های پرانرژی سه بعدی به طور قابل توجهی حساسیت کمتری به ضربه، اصطکاک و تخلیه الکتریسته ساکن نسبت به MOF های پرانرژی یک بعدی و دوبعدی دارند. ترکیب $[Cu(atrz)_3(NO_3)_2]_n$ گرمای انفجار بالایی را نشان می دهد و پایداری حرارتی خوبی دارد که آن را یک ماده بسیار پرانرژی رقابتی می کند. ایده MOF های پرانرژی سه بعدی یک چشم انداز برای توسعه آینده نسل جدید مواد منفجره اولیه با عملکرد بالا ایجاد کرده است [۵۴]. در نهایت این که به واسطه خود انباشتگی پل ساز پرانرژی با یون های فلزی به همراه توسعه روش های اندازه گیری، محاسبات تئوری و شبیه سازی، موفقیت در زمینه تهیه و تعیین خواص HE-MOF ها خارق العاده است. در حقیقت لیگاندهای پل ساز پرانرژی نه تنها منبع انرژی می باشند، هم چنین حالت های کوئوردیناسیون فراوانی را نشان می دهند و چارچوب های ابعادی مختلف از یک بعدی تا ۳ بعدی به دست می آید که دارای خواص فیزیکی و شیمیایی مطلوب هستند [۵۴].

۶- نتیجه گیری

در این مقاله یک بررسی خلاصه درباره ویژگی ها و عملکرد بعضی از مواد با دانستیه انرژی بالا که در حال حاضر و آینده مورد توجه می باشند، مطرح شده و این مواد در چهار گروه دسته بندی و بررسی شده است. دسته اول شامل ترکیبات قفسی یا چند حلقوی تحت فشار

و سه بعدی (ID-3D) هستند. این ترکیبات خواص مکانیکی و انفجاری خیلی خوبی داشته و به محرک‌های بیرونی حساسیت خیلی پایینی دارند. در نتیجه این ترکیبات خواص عملکردی و ایمنی خیلی خوبی به‌عنوان مواد منفجره با دانستیه انرژی بالا (HEDMs) را دارند. از مزایای دیگر این ترکیبات روش‌های سنتز آسان‌تر آن‌ها است که امکان افزایش مقیاس تولید آن‌ها را فراهم می‌کند.

مواد با دانستیه انرژی بالا (HEDMs) یک حوزه جدید از مواد پرنرزی می‌باشند که نسبت به مواد منفجره متداول خواص عملکردی و ایمنی بالایی دارند. با توجه به افزایش تقاضا برای مواد منفجره با عملکرد و ایمنی بالا، در مراکز تحقیقاتی و دفاعی دنیا برای دستیابی به این ترکیبات نوظهور سرمایه‌گذاری‌های سنگینی شده و بشدت بر روی آن‌ها تحقیق و بررسی می‌شود. به همین ترتیب نیاز است که در داخل کشور نیز در حوزه مواد با دانستیه انرژی بالا (HEDMs) سرمایه‌گذاری شده و تحقیقات تئوری و عملی گسترده برای دستیابی به این ترکیبات انجام شود. امید است که این مقاله مروری بتواند به توسعه و پیشرفت HEDMها در کشور مثمر ثمر واقع شود.

این ترکیبات عمدتاً خواص عملکردی بسیار خوبی دارند ولی روش‌ها و شرایط سنتزی آن‌ها بسیار دشوار است. برخی از این ترکیبات با تلاش و تحقیقات خیلی زیاد در مقیاس آزمایشگاهی سنتز شده است. دسته دوم ترکیبات غنی از نیتروژن می‌باشند که به علت داشتن محتوی نیتروژن بالا، چگالی و گرمای تشکیل بالایی دارند و در نتیجه عملکرد انفجاری خوبی دارند. این ترکیبات حساسیت خیلی کمی داشته و سازگار با محیط‌زیست می‌باشند. ترکیبات غنی از نیتروژن از مواد اولیه تجاری و قابل دسترس و از روش‌های به‌مراتب راحت‌تر قابل سنتز می‌باشند. در برخی منابع سنتز بعضی از این ترکیبات در مقیاس بچ نیز گزارش شده است. ترکیبات پلی نیتروژن که ساختار مولکولی آن‌ها تماماً از اتم نیتروژن می‌باشند، دسته سوم را تشکیل می‌دهند. برای این دسته خواص عملکردی فوق‌العاده بالایی پیش‌بینی می‌شود و هم‌چنین کاملاً غیرحساس به محرک‌های بیرونی بوده و به مواد پرنرزی سبز معروف هستند. تلاش برای سنتز این ترکیبات در مراکز تحقیقاتی مختلف ادامه دارد. دسته چهارم ترکیبات پرنرزی آلی-فلزی می‌باشند که شامل کمپلکس‌های فلزی همراه با لیگاند‌های پرنرزی آلی و معدنی در ساختارهای یک بعدی، دوبعدی

مراجع

- [1] National Research Council of the National Academies, *Advances Energetics Materials*, 2004.
- [2] Klapötke, T. M.; Stierstorfer, J. "The New Energetic Compounds 1, 5-Diaminotetrazolium and 5-Amino-1-Methyltetrazolium Dinitramide-Synthesis, Characterization and Testing"; *Eur. J. Inorg. Chem*, 2008, 26, 4055-4062.
- [3] Klapötke, T. M. "High Energy Density Materials"; Chapter 125: Structure and Bonding.
- [4] Linstrom, P. J.; Mallard, W. G. "NIST Standard Reference Database"; NIST Chemistry WebBook, 2013, Number 69.
- [5] Surapaneni, R. "Insensitive High Explosive Formulations" RDECOM, U.S. Army Armament Research, Development and Engineering Center, Picatinny Arsenal, NJ.
- [6] Talawar, M. B.; Sivabalan, R.; Asthana, S. N.; Singh, H. "Novel Ultrahigh-Energy Materials"; *Comb. Exp. Shock Waves*, 2005, 41, 264-277.
- [7] Fan, X. W.; Qiu, L.; Ju, X. H. "Cage Strain in Nitro-Substituted 1,3,5,7-Tetraazabicyclics"; *J. Struct. Chem*, 2009, 20, 1039-1042.
- [8] Shekhar, H. "Studies on Empirical Approaches for Estimation of Detonation Velocity of High Explosives"; *Cent. Eur. J. Energ. Mater*, 2012, 9, 39-48.
- [9] Gyeong, Ch. S. "PI Index: A New Quantitative Scale for Screening Insensitive High Energy Density Materials, Bull. "; *Korean Chem. Soc*, 2009, 30, 1177.
- [10] Boneberg, F.; Kirchner, A.; Klapötke, T. M.; Piercey, D. G.; Poller, M. J.; Stierstorfer, J. "A Study of Cyanotetrazole Oxides and Derivatives thereof"; *Chem. Asian J*, 2013, 8, 148 - 159.
- [11] Wu, Q.; Zhu, W.; & Xiao, H. "Computer-Aided Design of Two Novel and Super-High Energy Cage Explosives Dodecanitrohexaprisman and Hexanitrohexaazaprisman"; *RSC Advances*, 2014, 4, 3789-3797.
- [12] LaFrate, A. L. "Design and Synthesis of Explosives: Polynitrocubanes and High Nitrogen Content Heterocycles"; 2005.
- [13] Robert, T.; Morrison, R.; Boyd; N. "Organic Chemistry, 6th Edition" 2010.
- [14] Agrawal, J. P.; Hodgson, R. "Organic Chemistry of Explosives"; John Wiley & Sons, 2007.
- [15] Garg, S.; Jean'ne, M. S. "Trifluoromethyl-Or Pentafluorosulfonyl-Substituted Poly-1, 2, 3-Triazole Compounds as Dense Stable Energetic Materials"; *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(13), 4787-4795.
- [16] Thottempudi, V.; Shreeve, J. N. M.; "Synthesis and Promising Properties of a New Family of High-Density Energetic Salts of 5-Nitro-3-Trinitromethyl-1 H-1, 2, 4-Triazole and 5, 5'-Bis (Trinitromethyl)-3, 3'-Azo-1 H-1, 2, 4-Triazole"; *J. Am. Chem. Soc.*, 2011, 133(49), 19982-19992.
- [17] Ghule, V.; Sarangapani, R.; Jadhav, P.; Tewari, S., "Theoretical Studies on Polynitrobicyclo[1.1] 1-Pentanes in Search of Novel High Energy Density Materials *Chemical Papers*", 65, 2011, 380-388.
- [18] Mondal, T.; Saritha, B.; Ghanta, S.; Roy, T. K. "Mahapatra, S.; Prasad, M. D. "On Some Strategies to Design New High Energy Density Molecules"; *J. Mol. Struct. THEOCHEM*, 2009, 897, 42- 47.
- [19] Raza, Z.; Pickard, C. J.; Pinilla, C.; Saitta, A. M. "High Energy Density Mixed Polymeric Phase from Carbon Monoxide and Nitrogen"; *Physical Review Letters*, 2013, 111, 235501 - 1- 235501 - 5.

- [20] Leaf-nosed bat, in *Encyclopædia Britannica*. 2009, Encyclopædia Britannica Online.
- [21] Sikder, A. K.; Sikder, N. "A Review of Advanced High Performance, Insensitive and Thermally Stable Energetic Materials Emerging for Military and Space Applications", *J. Haz. Mat.*, 2004,112, 1–15.
- [22] National Research Council of the National Academies, *Advanced Energetic Material*, <http://www.national-academies.org/bmed>, 2004.
- [23] Xu, X.J.; Wei-Hua, Z.; He-Ming, X. "Hexanitrohexaazaadamantane: A New Potential High-Energy-Density Compound Superior to Hexanitrohexaazaisowurtzitane (CL-20)", *J. Energ. Mater.* 2009, 27, 262-247.
- [24] Kettner, M. A.; Klapötke, T. M.; Müller, T. G.; Sućeska, M. "Contributions to the Chemistry of N-Methylnitramine: Crystal Structure, Synthesis of Nitrogen-Rich Salts and Reactions towards 2-Nitro-2-azapropyl Derivatives", *Eur. J. Inorg. Chem.*, 2014, 28, 4756-4771.
- [25] Zhang, S.; Yang, Q.; Liu, X.; Qu, X.; Wei, Q.; Xie, G.; Gao, S. "High-Energy Metal–Organic Frameworks (HE-MOFs): Synthesis, Structure and Energetic Performance", *Coordination Chemistry Reviews*. 2016, 307, 292-312.
- [26] Sikder, A. K.; Sikder, N.; A "Review of Advanced High Performance Insensitive and Thermally Stable Energetic Materials Emerging for Military and Space Applications", *J. Hazard. Mater.*, 2004, 112, 1–15.
- [27] Klapötke, M.; Carles Miró, S. "Nitrogen-Rich, High-Performing, Insensitive Energetic Compounds", *Chem. Mater.* 2008, 20, 3629–3637.
- [28] Eaton, P.E.; Zhang, M.X.; Gilardi, R.; Gelber, N.; Iyer, S.; Surapaneni, "A New Nitrocarbon", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2001, 27, 2
- [29] Fried, L. E.; Manaa, M. R.; Pagoria, P. F.; Simpson, R. L. "Design and Synthesis of Energetic Material, Annual Review of Materials Research", 31, 2001, 291–32.
- [30] Weigand, J. J. "High Energy Density Materials Based on Tetrazole and Nitramine Compounds", PhD diss., lmu, 2005.
- [31] Smirnov, A.; Lempert, D.; Pivina, T.; Khakimov, D. "Basic Characteristics for Estimation Polynitrogen Compounds Efficiency", *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* 2011, 8, 233-247.
- [32] Xu, X.J.; Xiao, H.M.; Ju, X.H.; Gong, X.D.; Zhu, W.H. "Computational Studies on Polynitrohexaazaadamantanes as Potential High Energy Density Materials", *The J. Phys. Chem.*, 2006, 110, 5929-5933.
- [33] Xu, X.; Xiao, H.; Ju, X.; Gong, X.; Zhu, W. "Computational Studies on Polynitrohexaazaadamantanes as Potential High Energy Density Materials", *The Journal of Physical Chemistry*, 2006, 110, 5929-5933
- [34] Badgajar, D.M.; Talawar, M.B.; Asthana, S.N.; Mahulikar, P.P. "Advances in Science and Technology of modern Energetic Materials: An Overview", *J. Hazard. Mater.*, 2008, 151, 289–305.
- [35] Armstrong, R.; Short, J.; Kavetsky, R.; Anand, D. "Energetics Science and Technology in Cent. Europe", 2012.
- [36] Klapötke, T. M. "Chemistry of High-Energy Materials" 3ed, Walter DeGruyter GmbH, Berlin/Boston, 2015.
- [37] Joo, Y.H.; Twamley, B.; Garg, S.; Shreeve, J.N.M. "Energetic Nitrogen-Rich Derivatives of 1,5 Diaminotetrazole", *Angewandte Chemie*, 2008, 47, 6236–6239.
- [38] Wang, R.; Xu, H.; Guo, Y.; Sa, R.; Shreeve, J.N.M. "Bis[3-(5-Nitroimino-1,2,4-Triazol-5-yl)]-Based Energetic Salts: Synthesis and Promising Properties of a New Family of High-Density Insensitive Materials", *J. Am. Chem. Soc.*, 2010, 132, 11904–11905.
- [39] Zhang, Y.; Huang, Y.; Parrish, D. A.; Jean'ne, M. S. "4-Amino-3, 5-Dinitropyrazolate Salts—Highly Insensitive Energetic Materials", *J. Mater. Chem.*, 2011, 21(19), 6891-6897..
- [40] Zhang, Y.; Parrish, D. A.; Jean'ne, M. S. "Synthesis and Properties of 3, 4, 5-Trinitropyrazole-1-OL and Its Energetic Salts", *J. Mater. Chem.*, 2012, 22(25), 12659-12665..
- [41] Talawar, M.B.; Sivabalan, R.; Asthana, S.N.; Singh, H. "Novel Ultrahigh-Energy Materials", *Combustion, Explosion and Shock Waves*. 2005, 41, 264-277.
- [42] Jin, X.; Hu, B.; Jia, H.; Liu, Z.; Lu, C. "Dft Theoretical Study of Energetic Nitrogen-Rich C₄N₆H₈-n(NO₂)_n Derivatives", *Quim. Nova.*, 2014, 37, 74-80.
- [43] Yin, P.; Zhang, Q.; Zhang, J.; Parrish, D. A.; Jean'ne, M. S. "N-Trinitroethylamino Functionalization of Nitroimidazoles: a New Strategy for High Performance Energetic Materials", *J. Mater. Chem. A*, 2013, 1, 7500-7510..
- [44] Christie, K. O. "Recent Advances in the Chemistry of N₅+N₅-and High-Oxygen Compounds", *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2007, 32, 194–204.
- [45] Nair, U.R.; Asthana, S.N.; Rao, A.S.; Gandhe, B.R., "Advances in High Energy Materials", *Def. Sci. J.*, 2010, 60, 137-151.
- [46] Liu, X.; Gao, W.; Sun, P.; Su, Z.; Chen, S.; Wei, Q.; Xie, G.; Gao, S. "Environmentally Friendly High-Energy MOFs: Crystal Structures, Thermostability, Insensitivity and Remarkable Detonation Performances", *Green Chem.* 2015, 17, 831–836.
- [47] Gao, W.; Liu, X.; Su, Z.; Zhang, S.; Yang, Q.; Wei, Q.; Chen, S.; Xie, G.; Yang, X.; Gao, S. "High-Energy-Density Materials with Remarkable Thermostability and Insensitivity: Syntheses, Structures and Physicochemical Properties of Pb (II) Compounds with 3-(Tetrazol-5-yl) Triazole", *J. Mater. Chem.*, 2014, A 2, 11958–11965.
- [48] Liu, X.; Gao, W.; Sun, P.; Su, Z.; Chen, S.; Wei, Q.; Xie, G.; Gao, S. "Environmentally Friendly High-Energy MOFs: Crystal Structures, Thermostability, Insensitivity and Remarkable Detonation Performances", *RSC Adv.* 2014, 4, 16087–16093.
- [49] Feng, Y.Y.; Liu, X.Y.; Duan, L.Q.; Yang, Q.; Wei, Q.; Xie, G.; Gao, S. "In Situ Synthesized 3D Heterometallic Metal–Organic Framework (MOF) as a High-Energy-Density Material Shows High Heat of Detonation, Good Thermostability and Insensitivity", *Dalton Trans.* 2015, 44, 2333–2339.
- [50] Zhang, S.; Liu, X.; Yang, Q.; Su, Z.; Gao, W.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.; Gao, S. "A New Strategy for Storage and Transportation of Sensitive High-Energy Materials: Guest-Dependent Energy and Sensitivity of 3D Metal–Organic-Framework-Based Energetic Compounds", *Chem. Eur. J.* 2014, 20, 7906–7910.
- [51] Bushuyev, O.S.; Peterson, G.R.; Brown, P.; Maiti, A.; Gee, R.H.; Weeks, B.L.; Hope-Weeks, L.J. "Metal–Organic Frameworks (MOFs) as Safer, Structurally Reinforced Energetics", *Chem. Eur. J.* 2013, 19, 706–1711.
- [52] Bushuyev, O.S.; Brown, P.; Maiti, A.; Gee, R.H.; Peterson, G.R.; Weeks, B.L.; Hope-Weeks, L.J." ; Ionic Polymers as a New Structural Motif for High-Energy-Density Materials.", *J. Am. Chem. Soc.* 2012, 134, 1422–1425.

- [53] Friedrich, M.; Gálvez-Ruiz, J.C. ; Klapötke, T.M.; Mayer, P., Weber, B.; Weigand J.J. "BTA Copper Complexes"; Weigand, Inorg. Chem. 2005, 44, 8044-8052.
- [54] Zhang, S.; Yang, Q.; Liu, X.; Qu, X.; Wei, Q.; Xie, G.; Chen, S.; Gao, S, "High-Energy Metal-Organic Frameworks (HE-MOFs): Synthesis, Structure and Energetic Performance"; Coordination Chemistry Reviews, 2016 , 307, 292-312.
- [55] Cudziło, S.; Nita, M, " Synthesis and Explosive Properties of Copper (II) Chlorate (VII) Coordination Polymer with 4-Amino-1, 2, 4-Triazole Bridging Ligand." ; J. Hazard. Mater. 177 (2010) 146-149.