

نمکهای جدید ۳- نیترو-۱،۲،۴- تری آزول-۵- اون (NTO) سنتز شده از آمینها

مصطفی نجفی^{۱*}، ابوالقاسم مقیمی^۲، حسین مومنیان^۳، مجید رشیدزاده^۴

تهران- دانشگاه امام حسین (ع)- دانشکده علوم و مهندسی - گروه شیمی

چکیده

در این کار تحقیقاتی، پنج نمک جدید NTO تهیه و شناسایی شده است. دی-تیل گوانیدین، دی-متیل گوانیدین، ملامین، سیکلوهگزامتیلن-ترآمین و سمی کاربازید، بازهایی هستند که برای تهیه نمکهای NTO مورد استفاده قرار گرفته‌اند. نمکهای NTO با روش‌های طیف بینی مادون قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته (1H NMR, ^{13}C NMR) شناسایی شدند. برخی خواص انفجاری مانند حساسیت به ضربه و اصطکاک نمکهای جدید NTO به وسیله روش‌های استاندارد، اندازه‌گیری شد. نتایج بدست آمده نشان داد که این نمکها نسبت به NTO در برابر ضربه غیرحساس تر هستند و حساسیت به اصطکاک آنها در مقایسه با NTO، تغییر نکرده است. آنالیز حرارتی این نمکها با روش DSC انجام گرفت و اگزوترم دمایی بدست آمده، نشان داد که همه ی آنها، دارای پایداری حرارتی مناسبی هستند.

واژه‌های کلیدی: NTO، نمک آمین، مهمات غیرحساس، حساسیت به ضربه، حساسیت به اصطکاک.

۱. مقدمه

مهمات غیرحساس^۵ به دلیل حداقل بودن حساسیت آنها نسبت به تحریک‌کننده‌های محیطی تصادفی^۶ و در نتیجه افزایش ایمنی، در صنایع

دفاعی دنیا، مورد توجه هستند. کاربرد مهمات غیرحساس همچنین می‌تواند تأثیر اقتصادی و لجستیکی مهمی در انتقال و انبارداری مواد انفجاری داشته باشد [۱]. دو روش کلی برای فرمولاسیون مواد منفجره، به نحوی که تأمین

۱- استادیار دانشگاه امام حسین (ع)

۲- استاد دانشگاه امام حسین (ع)

۳- مربی دانشگاه امام حسین (ع)

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد

۵- Insensitive Munition (I.M.)

۶- Accidental environmental stimuli

* E-mail: mnajafi@ihu.ac.ir

کننده الزامات مهمات غیرحساس باشد، وجود دارد. روش اول، استفاده از مواد منفجره پلاستیکی^۱ (PBX) می باشد که در آن، مواد پراثری حساس را در درون مواد لاستیکی^۲، محبوس می کنند. روش دوم، استفاده از مواد پراثری با حساسیت ذاتی پایین، مانند ۵،۳،۱-تری آمینو-۶،۴،۲-تری نیترو بنزن (TATB) یا ۳-نیترو-۴،۲،۱-تری آزول-۵-اون (NTO) می باشد که بوسیله ی حجم بالایی از پیوندهای هیدروژنی برون ملکولی و درون ملکولی پایدار می شوند [۱-۵].

NTO به عنوان یک ماده منفجره پراثری و غیرحساس، در فرمولاسیون های انفجاری، فرمولاسیون های PBX، فرمولاسیون های پرس شده و باروتها مورد استفاده قرار می گیرد [۱]. این ترکیب، کارایی و عملکرد بهتری نسبت به TATB به عنوان ماده منفجره غیر حساس دارد. مقایسه خواص مختلف NTO و TATB و برخی مواد پراثری دیگر مانند RDX^۳، HMX^۴ و PETN^۵ نشان می دهد که NTO و TATB از نظر حساسیت به ضربه، اصطکاک و موج انفجار، غیرحساس تر از مواد منفجره متداول بوده و با توجه به اینکه در فشار معمولی نمی سوزند، از نظر سوختن خودبخودی، ایمن تر از RDX و HMX هستند [۶] و [۷]. همچنین سرعت انفجار NTO نسبت به RDX و HMX، کمتر، اما نسبت به TATB بیشتر است. سرعت انفجار ترکیباتی که هم حاوی TATB و هم دارای NTO هستند، مشابه یکدیگر و قدری کمتر از ترکیباتی است که فقط RDX دارند. حساسیت کامپوزیتهای حاصل از PBX غیر حساس شده با NTO و TATB، یکسان، اما سرعت انفجاری PBX غیر حساس شده با NTO، بیشتر است [۱].

P₈ برای NTO ۳/۷۶ گزارش شده است [۸]. بر این اساس، NTO دارای خلصت اسیدی است و می تواند در واکنش های انتقال پروتون شرکت کند. از این خاصیت برای تهیه ی نمک های متفاوتی از NTO استفاده شده است. NTO دارای دو دسته نمک فلزی و آمینی می باشد (شما ی ۱) [۱]. تنوع موادی که می توانند از این طریق با NTO وارد واکنش شوند، موجب دستیابی به محصولات متنوع با کاربردهای خاص خواهد شد که به نوبه ی خود، بیانگر اهمیت تهیه نمک های NTO می باشد. نمک های فلزات قلیایی خاکی NTO مستقیماً از واکنش NTO با هیدروکسید فلزی یا کربنات فلزی حاصل می شوند و نمک های فلزات واسطه NTO از واکنش نمک سدیم یا لیتیم NTO با نیترات یا سولفات فلز واسطه بدست می آیند. خواص کلی نمک های

NTO، تا حدودی مشابه با NTO است. به عنوان مثال، پایداری حرارتی نمک های فلزی NTO کمتر از NTO می باشد. مقایسه پایداری حرارتی NTO و برخی نمک های فلزی آن با یکدیگر و با تعدادی از ترکیبات انفجاری بصورت زیر گزارش شده است. مقایسه حساسیت به ضربه بین نمک های مختلف NTO نشان می دهد که نمک های فلزات واسطه NTO نسبت به ضربه حساس تر هستند [۱۰،۹،۱].

HMX > NTO > ENTO > KNTO > RDX > PETN > Tetryl > PbNTO > CuNTO

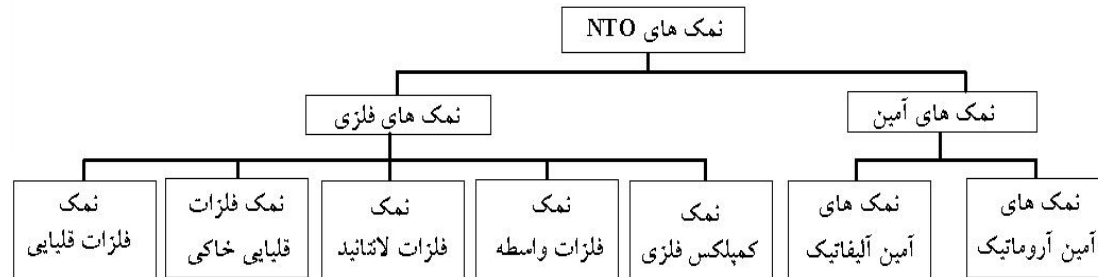
سنتز نمک های آمین برای بهره گیری از توانایی تولید گاز NTO به منظور استفاده در پیشرانه های تفنگی پیشرفته انجام گرفته است. برخی محققین در ایلات متحده (۳-۱۳)، چین [۵]، [۱۷-۱۴]، تایوان [۱۸ و ۱۹]، هند [۲۰] و روسیه [۲۱]، مطالعاتی را در خصوص تهیه و تعیین مشخصات برخی نمک های آمین NTO انجام داده اند. با وجودی که روش های تهیه و خواص تعداد زیادی از نمک های NTO، در منابع علمی در دسترس قرار دارد، ولی گزارشات مربوط به تحلیل کارایی انفجاری این مواد به ندرت ارائه شده است. با این وجود، مشخص شده است که حساسیت های نمک های آمین NTO نسبت به ضربه، کمتر از RDX هستند [۹ و ۱۱] و در آزمایش جرقه الکترو استاتیک^۶ کاملاً غیر حساس می باشند [۹].

مطالعات اولیه خواص ترکیباتی مانند نمک های فلزی NTO [۲۲]، نمک آمونیوم NTO و برخی دیگر از نمک های آمین مشابه، نشان داده است که این مواد، خواص مواد منفجره ی اولیه را ندارند. با این وجود، این ترکیبات را می توان با مواد منفجره دارای اتکتیک ذوب پایین مانند آمونیوم نیترات مورد استفاده قرار داد [۲۳]. همچنین مشخص شده است که نمک آمونیوم NTO به عنوان یکی از اجزا کامپوزیتهای انفجاری نسبت به آمونیوم نیترات و آمونیوم پرکلرات دارای مزایای بیشتری است [۲۴ و ۲۵].

جنبه های کاربردی دیگری که مطالعه ی نمک های NTO پیرامون آنها متمرکز شده است، استفاده از این نمکها در پیشرانه ها است. به عنوان نمونه کارایی، هفت نمک آمین NTO شامل نمک های حاصل از مشتقات آمینوگوانیدین، اتیلن دی آمین، هیدرازین و آمونیوم با NTO به عنوان اجزاء پیشرانه های تفنگی، مورد بررسی قرار گرفته است.

۶- Electrostatic spark test

۱- Plastic Bonded Explosives
۲- Rubbery matrix
۳- Research Department Explosive (Cyclotrimethylenetrinitramine)
۴- High Melting Explosive (Cyclotetramethylenetetranitramine)
۵-Pentaerythritol tetranitrate



شمای ۱- انواع نمک‌های NTO

طیف‌سنجی انجام گرفت [۳۱]. دی‌متیل‌گوانیدین و دی‌اتیل‌گوانیدین، از نمک‌های گوانیدینیومی مربوطه تهیه شده و پس از خالص‌سازی، مورد استفاده قرار گرفتند [۳۲] و [۳۳]. ملامین، سیکلوهاگزامتیلین تترآمین و سمی‌کاربازید و سایر مواد اولیه و حلال‌های مورد نیاز، از شرکت‌های مرک^۴ یا فلوکا^۵ تهیه شده‌اند. برای تعیین مشخصات و خواص فیزیکی نمک‌های تهیه شده از دستگاه‌های اسپکتروفوتومتر مادون‌قرمز پرکین‌لمر/مدل ۷۸۳، اسپکترومترهای رزونانس مغناطیسی هسته بروکر ۲۵۰ و ۴۰۰ مگاهرتز و دستگاه نقطه ذوب متلر FP61 استفاده شد. آنالیز حرارتی نمک‌های NTO با استفاده از دستگاه DSC مدل DSC910S و حساسیت به ضربه و اصطکاک آنها توسط آزمایشگاه فیزیک پژوهشکده صنایع شیمیایی پارچین انجام شد.

۲-۲- تهیه نمک‌های NTO

نمک‌های NTO، معمولاً با مخلوط کردن محلول آبی NTO با بازهای مربوط تهیه می‌شوند. لازم به ذکر است که برخی از مشتقات آمینی که برای تهیه نمک‌های NTO مورد استفاده قرار می‌گیرند، به شکل نمک وجود دارند که ابتدا باید باز آزاد^۷ آنها تهیه شود. آزمایش در دمای محیط انجام می‌گیرد و محصول خام با تبخیر حلال مخلوط نهایی، بدست می‌آید. در ادامه، نمک‌های خالص با تبلور مجدد محصول خام در آب یا محلول آب/اتانول تهیه می‌شود. نمک‌های حاصل شده عموماً زرد رنگ هستند و ساختار مولکولی آنها با روش‌های طیف سنجی مادون قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته (¹H NMR, ¹³C NMR) مورد بررسی قرار گرفته است.

۲-۳- سنتز نمک دی‌متیل‌گوانیدینیوم NTO

ابتدا ۱/۶۸ گرم (۱۰ میلی‌مول) نمک دی‌متیل‌گوانیدینیوم برمید به ۵۰ میلی‌لیتر اتانول حاوی ۱۰ میلی‌مول سدیم هیدروکسید به منظور ایجاد

مطالعه نمک‌های مذکور نشان داده است که این ترکیبات، هنگامیکه بصورت پیش‌رانه تک جزئی^۱ مورد استفاده قرار می‌گیرند، دمای اشتعال و نیروی محرکه کمتری از تری‌آمینوگوانیدین نیترات دارند. با این وجود، مخلوط این نمک‌ها با HMX دمای شعله‌ی بسیار پایین‌تر و نیروی محرکه‌ی تقریباً مشابهی نسبت به HMX خالص ایجاد می‌کنند. در این میان، نمک آمونیوم NTO دارای دمای تشکیل بالاتری نسبت به اجزاء پیش‌رانه‌های جامد مرسوم، مانند آمونیوم پرکلرات و آمونیوم نیترات بوده و تجزیه حرارتی خودکاتالیزشونده‌ای نشان می‌دهد و به همین دلیل می‌تواند به عنوان جایگزین مناسبی برای آمونیوم پرکلرات در پیش‌رانه‌های موشکی جامد محسوب شود [۱۱ و ۹]. همچنین نمک‌های فلزی NTO بصورت بالقوه به عنوان اصلاح‌کننده‌های بالستیکی پرنرژی^۲ برای پیش‌رانه‌های جامد مطرح شده‌اند [۲۶]. بر همین اساس در یکی از مطالعات اخیر فعالیت کاتالیزوری NTO و نمک‌های آن به عنوان کاتالیزور سرعت سوزش برای HTPB^۳ و پیش‌رانه‌های جامد کامپوزیتی حاوی آمونیوم پرکلرات مورد مطالعه قرار گرفته است. نتایج این بررسی نشان می‌دهد که نمک‌های فلزات واسطه NTO دارای پتانسیل بالایی برای این منظور هستند [۳۰-۲۷]. در این کار تحقیقاتی، به منظور توسعه نمک‌های آمین NTO و بررسی خصوصیات این ترکیبات، تعدادی از نمک‌های آمین جدید NTO تهیه و شناسایی شده و برخی خواص فیزیکی، حرارتی و انفجاری آنها مورد مطالعه قرار گرفته‌اند.

۲. بخش تجربی

۲-۱- مواد و تجهیزات

NTO با استفاده از مواد اولیه‌ی اسید فرمیک، اوره، هیدرازین، اسید سولفوریک و اسیدنیتریک غلیظ، تهیه و آنالیز کیفی آن با روش‌های

۱- Monopropellant

۲- High energetic ballistic modifier

۳- Hydroxyl terminated polybutadiene

۴- Merck

۵- Fluka

۶- Differential Scanning Calorimeter

۷- Free base

دی-متیل گوانیدین بصورت باز آزاد اضافه شد. پس از دو ساعت اختلاط، مخلوط نهایی صاف شد. محلول زیر صافی حاوی باز آزاد دی-متیل گوانیدین است. بازهای آزاد گوانیدین در حالت محلول، پایدار نیستند و باید بلافاصله برای تهیه نمک مورد نظر، مورد استفاده قرار گیرند. در ادامه ۱/۳ گرم (۱۰ میلی مول) NTO به آرامی و همراه با همزدن به محلول زیر صافی اضافه شد. با اضافه شدن NTO، رسوب زرد رنگی بدست آمد (شما ۲ ترکیب ۱). تبلور مجدد محصول در آب انجام گرفت. رسوب حاصل با صاف کردن تحت خلاء جدا شد و در دمای اتاق، خشک گردید. دمای ذوب محصول ۱۸۵°C و بازده فرآیند، ۹۱ درصد بود.

۴-۲- سنتز نمک دی اتیل گوانیدینیوم NTO

۱/۷۸ گرم (۱۰ میلی مول) نمک دی اتیل گوانیدینیوم نیترات به ۵۰ میلی لیتر اتانول حاوی ۱۰ میلی مول سدیم هیدروکسید، به منظور ایجاد دی اتیل گوانیدین بصورت باز آزاد اضافه شد. پس از دو ساعت اختلاط و صاف کردن مخلوط، ۱/۳ گرم (۱۰ میلی مول) NTO به محلول زیر صافی اضافه شد. با اضافه شدن NTO، واکنش انتقال پروتون، به سرعت انجام شده و رسوب زرد رنگی تشکیل شد (شما ۲ ترکیب ۲). رسوب حاصل، توسط صاف کردن تحت خلاء جدا شد و در دمای اتاق خشک گردید. دمای ذوب محصول ۱۹۰°C و بازده فرآیند، ۷۵ درصد بود.

۵-۲- سنتز نمک سمی کاربازید NTO

مشابه با تهیه مشتقات گوانیدینی، ۱/۱ گرم سمی کاربازید هیدروکلراید (۱۰ میلی مول) در اتانول حاوی ۱۰ میلی مول سدیم هیدروکسید، آزادسازی شد. سپس به محلول صاف شده حاصل مرحله قبل که حاوی سمی کاربازید بصورت باز آزاد است، ۱/۳ گرم (۱۰ میلی مول) NTO جامد اضافه گردید. رسوب زرد رنگ بدست آمد که پس از صاف کردن در دمای اتاق خشک شد (شما ۲ ترکیب ۳). دمای ذوب محصول ۱۵۵°C و بازده فرآیند، ۸۷ درصد بود.

۶-۲- سنتز نمک ملامین NTO

به ۱/۲۶ گرم (۱۰ میلی مول) مخلوط معلق ملامین در آب داغ (۶۰°C)، ۱/۳ گرم (۱۰ میلی مول) NTO اضافه شد. ملامین در آب، نامحلول است و با اضافه شدن NTO حل می گردد که بیانگر انجام واکنش انتقال پروتون و تشکیل نمک ملامین NTO است. پس از تبخیر حلال و تغلیظ محلول، رسوب زرد تیره ای حاصل شد که پس از صاف کردن در دمای اتاق خشک

گردید (شما ۲ ترکیب ۴). دمای ذوب محصول ۲۹۵°C و بازده فرآیند، ۸۵ درصد بود.

۷-۲- سنتز نمک سیکلوهگزامتیلن تتر آمین NTO

۲/۵ گرم NTO (۲۰ میلی مول) با ۲/۸ گرم (۲۰ میلی مول) سیکلوهگزامتیلن تتر آمین در آب، واکنش داده شد. ابتدا تغییر رنگی حاصل نشد، لیکن با حرارت دادن محلول تا دمای ۸۰°C، رنگ محلول نارنجی شد که با تبخیر حلال، ترکیب بسیار چسبنده ای حاصل گردید (شما ۲ ترکیب ۵). دمای ذوب محصول ۱۴۵°C و بازده فرآیند، ۹۵ درصد بود.

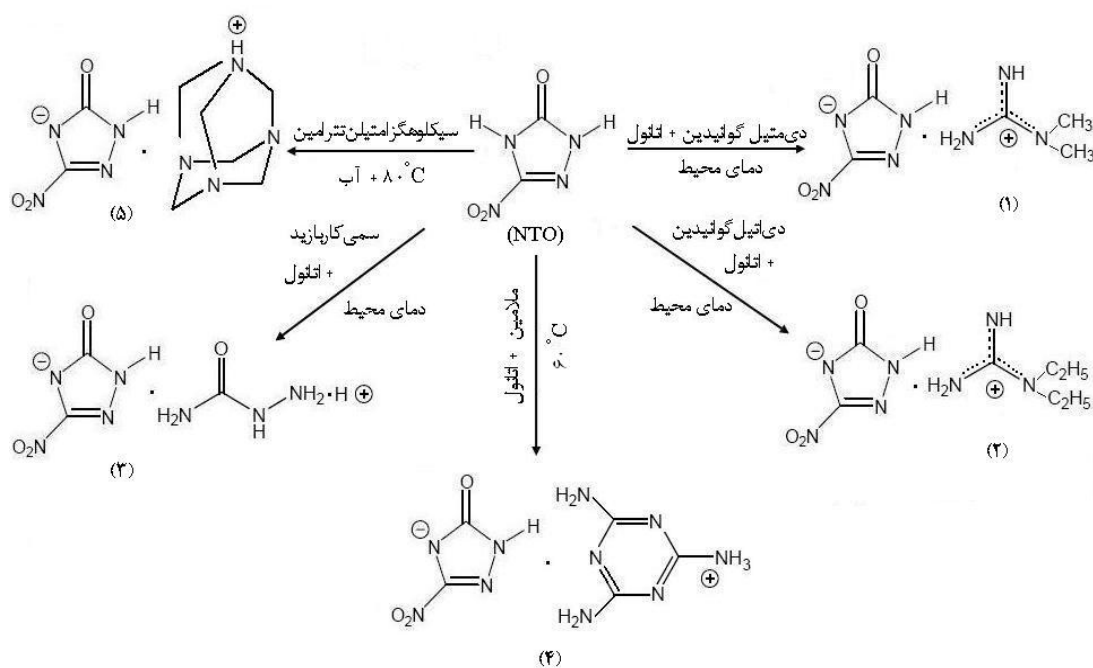
۳. نتایج و بحث

۳-۱- خواص ظاهری نمکهای آمین NTO

خواص ظاهری و نقطه ذوب نمکهای آمین جدید سنتز شده، در جدول ۱ نشان داده شده اند. همانطور که ملاحظه می شود، بجز نمک سیکلوهگزامتیلن تتر آمین NTO که بصورت ترکیبی بسیار ویسکوز و نارنجی رنگ است، سایر نمکهای تهیه شده ظاهری مشابه با NTO خالص دارند، هر چند رنگ آنها کاملاً یکسان نیست. همچنین نمکهای NTO مورد مطالعه، احتمالاً به دلیل ساختارهای متفاوت مولکولی، دارای دمای ذوب (همراه با تجزیه) بالاتر از NTO (در مورد نمک ملامین) یا پایین تر از آن (در مورد سایر نمکهای تهیه شده) می باشند.

۳-۲- بررسی طیفهای IR نمکهای NTO

جدول ۲، داده های طیفی حاصل از بررسی های طیف سنجی مادون قرمز NTO و نمکهای جدید تهیه شده را نشان می دهد. در طیف مادون قرمز NTO تعدادی پیک شاخص قابل تشخیص است [۳۴،۹،۱]. از جمله ی این پیکها می توان به پیک NH در 3212cm^{-1} ، پیک گروه کربونیل در 1720cm^{-1} ، ارتعاش نامتقارن گروه نیترو در 1550cm^{-1} ، پیک گروه آمید در 1470cm^{-1} و ارتعاش متقارن گروه نیترو در 1360cm^{-1} اشاره کرد. این پیکها، هنگام تشکیل نمک، مقدار کمی جابجا می شوند. به عنوان مثال، در طیف IR نمک NTO با فلزات قلیایی و فلزات واسطه اغلب این پیکها به سمت اعداد موجی کمتر جابجا می شوند. این نتایج، نشان می دهد که بار منفی روی حلقه NTO هنگام تشکیل نمک با فلزات کاهش می یابد [۹و۸] رفتار نسبتاً مشابهی برای سایر نمکهای جدید تهیه شده از NTO مشاهده می شود.



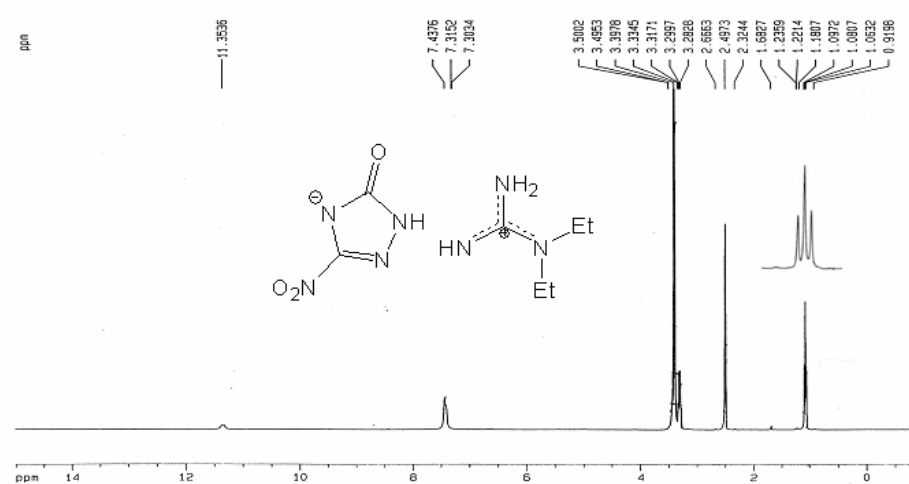
شماره ۲- تهیه نمکهای آمین جدید NTO

جدول ۱- خواص ظاهری و نقطه ذوب نمکهای NTO

| ماده | ظاهر | دمای ذوب (°C) (همراه با تجزیه) |
|--------------------------------|-----------------|--------------------------------|
| NTO | پودر زرد رنگ | ۲۷۳-۲۷۴ |
| نمک دی‌متیل گوانیدینیوم NTO | پودر زرد رنگ | ۱۸۳-۱۸۵ |
| نمک دی‌اتیل گوانیدینیوم NTO | پودر زرد رنگ | ۱۸۹-۱۹۱ |
| نمک سیکلوگزامتیلین تترامین NTO | جامد نارنجی رنگ | ۱۴۳-۱۴۷ |
| نمک سمی کاربازید NTO | پودر زرد رنگ | ۱۵۳-۱۵۷ |
| نمک ملامین NTO | پودر زرد رنگ | ۲۹۵ < |

جدول ۲- داده های طیف مادون قرمز برای NTO و نمکهای جدید تهیه شده

| مراجع | IR (cm ⁻¹) | | | | | ترکیب |
|-----------------|------------------------|-------|--------------------------|----------|-------------------------|--------------------------------|
| | v(NH) | v(CO) | v(NO ₂) asym | v(amide) | v(NO ₂) sym | |
| [۱]، [۹] و [۳۴] | ۳۱۶۰ | ۱۷۸۰ | ۱۵۵۰ | ۱۴۷۰ | ۱۳۵۰ | NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۱۴۰ | ۱۶۴۰ | ۱۵۵۰ | ۱۴۷۰ | ۱۳۵۵ | نمک دی‌متیل گوانیدینیوم NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۱۰۰ | ۱۶۳۰ | ۱۵۴۰ | ۱۴۶۵ | ۱۳۴۵ | نمک دی‌اتیل گوانیدینیوم NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۳۵۰ | ۱۶۰۰ | ۱۵۱۰ | ۱۴۷۰ | ۱۳۷۵ | نمک سیکلوگزامتیلین تترامین NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۱۳۰ | ۱۶۴۵ | ۱۵۸۰ | ۱۵۰۰ | ۱۳۸۰ | نمک سمی کاربازید NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۱۲۵ | ۱۶۷۰ | ۱۵۲۰ | ۱۴۸۵ | ۱۳۴۵ | نمک ملامین NTO |



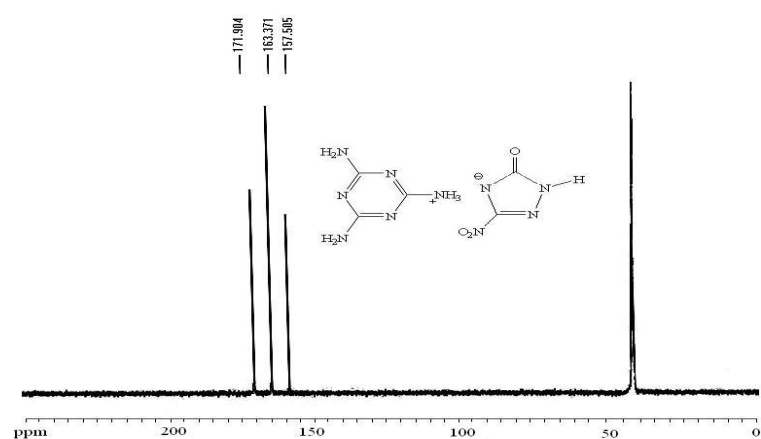
شکل ۱- طیف ^1H NMR مربوط به نمک دی اتیل گوانیدینیوم NTO در حلال $\text{DMSO}-d_6$

۳-۳- بررسی طیف‌های NMR نمکهای NTO

طیف ^1H NMR مربوط به ترکیب NTO دو پیک یگانه با جابجایی شیمیایی $12/8$ ppm و $13/5$ ppm را نشان می‌دهد، که به ترتیب نشان دهنده ی هیدروژن های دو گروه NH می باشند [۱]. همچنین طیف ^1H NMR دی اتیل گوانیدینیوم نیترات نیز دارای سه پیک است. پیک سه تایی با جابجایی شیمیایی $1/23$ ppm نشان دهنده ی گروه متیل، پیک چهار تایی با جابجایی شیمیایی $3/44$ ppm نشان دهنده ی گروه متیلن و پیک یک تایی با جابجایی شیمیایی $7/25$ ppm نشان دهنده گروه آمین می باشند [۳۳]. بنابراین انتظار می رود که در طیف ^1H NMR نمک دی اتیل گوانیدینیوم NTO نیز این پیکها وجود داشته باشند. طیف ^1H NMR نمک دی اتیل گوانیدینیوم NTO در شکل ۱ نشان داده شده است. در این طیف، پیک سه تایی با جابجایی شیمیایی $1/2$ ppm نشان دهنده ی پروتون گروه متیل، پیک چهار تایی با جابجایی شیمیایی $3/2$ ppm نشان دهنده ی پروتون گروه متیلن، پیک یک تایی با جابجایی شیمیایی $7/2$ ppm نشان دهنده پروتون گروه آمین و پیک یک تایی با جابجایی شیمیایی $11/3$ ppm مربوط به پروتون NH در ترکیب NTO می باشند. قابل توجه است که پیک با جابجایی شیمیایی $13/5$ ppm، مربوط به هیدروژن اسیدی گروه NH در ترکیب NTO، به دلیل انتقال هیدروژن اسیدی به دی اتیل گوانیدین در این طیف دیده نمی شود. این شواهد، نشان دهنده ی واکنش دی اتیل گوانیدین با NTO و تشکیل نمک مربوطه می باشد.

پیکهای ظاهر شده در جابجایی های شیمیایی حدود $2/5$ و $3/5$ در شکل ۱ به ترتیب مربوط به حلال (DMSO) و آب همراه حلال

می باشد. برای طیف ^1H NMR نمک دی متیل گوانیدینیوم NTO نیز الگوی کم و بیش مشابهی بدست آمده است، با این تفاوت که در ناحیه آلفاتیک، فقط پیک مربوط به گروه متیل مشاهده می شود ($1/1$ ppm (NTO NH)، $7/6$ ppm (guanidinium NH)، $1/1$ ppm ($\text{CH}_3, 6\text{H}$)). طیفهای ^1H NMR برای ترکیبات مورد استفاده در این تحقیق که پروتون متصل به کربن ندارند، به دلیل مبادله سریع پروتون بین مکانهای مختلف پذیرنده ی پروتون در مولکول، اطلاعات مفیدی برای شناسایی ساختار در اختیار نمی گذارند و تنها بصورت یک پیک پهن مشاهده می شوند. به عنوان نمونه، برای نمک ملامین NTO، تنها یک پیک در جابجایی شیمیایی $7/1$ ppm مشاهده شد. مفیدترین روش برای شناسایی نمکهای NTO، استفاده از داده های طیف ^{13}C NMR است. NTO دارای دو کربن متفاوت، یکی گروه کربونیل و دیگری کربن متصل به گروه NO_2 ، با جابجایی شیمیایی به ترتیب $154/40$ و $148/00$ ppm در حلال $\text{DMSO}-d_6$ می باشد. بدیهی است که در صورت انجام واکنش انتقال پروتون بین NTO و یک گروه گیرنده پروتون جابجایی های شیمیایی فوق الذکر دچار تغییر قابل ملاحظه ای خواهند شد. این امر به عنوان بهترین شاهد برای اثبات واکنش انتقال پروتون NTO و تشکیل نمک های وابسته، قابل استناد است. به عنوان مثال، طیف ^{13}C NMR نمک ملامین NTO، در شکل ۲ نشان داده شده است. با توجه به اینکه طیف ^{13}C NMR ملامین دارای یک پیک با جابجایی شیمیایی 173 ppm می باشد، برای نمک ملامین با NTO، سه پیک در طیف ^{13}C NMR قابل انتظار است.

شکل ۲- طیف ^{13}C NMR نمک ملامین NTO در حلال $\text{DMSO-}d_6$ جدول ۳- داده های طیف رزونانس مغناطیس هسته (^{13}C) برای NTO و نمک های تهیه شده در حلال $\text{DMSO-}d_6$

| مراجع | جابجایی شیمیایی ppm | | ترکیب |
|------------|---------------------|---------------|---------------------------------|
| | $>\text{C-NO}_2$ | $>\text{C=O}$ | |
| [۹] و [۱] | ۱۴۸/۰ | ۱۵۴/۴ | NTO |
| تحقیق حاضر | ۱۵۹/۶ | ۱۶۴/۸ | نمک دی متیل گوانیدینیوم NTO |
| تحقیق حاضر | ۱۵۹/۹ | ۱۶۵/۵ | نمک دی اتیل گوانیدینیوم NTO |
| تحقیق حاضر | ۱۵۸/۳ | ۱۶۴/۸ | نمک سیکلوهگزامتیلن تتر آمین NTO |
| تحقیق حاضر | ۱۵۷/۳ | ۱۶۳/۱ | نمک سمی کاربازید NTO |
| تحقیق حاضر | ۱۵۷/۹ | ۱۶۳/۳ | نمک ملامین NTO |

گوانیدینیوم و سیکلوهگزامتیلن تتر آمین با افزایش درصد نیتروژن، پایداری حرارتی نسبت به NTO کاهش پیدا کرده، در صورتیکه برای نمک های ملامین و سمی کاربازید با وجود افزایش درصد نیتروژن، پایداری حرارتی، افزایش یافته است. همچنین پایداری حرارتی تمامی نمکها نسبت به RDX بیشتر شده است. چنین رفتاری بر اساس طراحی از پیش تعیین شده برای مواد با خاصیت های دلخواه اجازه کاربردهای مختلف برای این نمکها را در اختیار می گذارد. حساسیت به ضربه برای این نمکها، بالای ۵۰ ژول و حساسیت به اصطکاک بیش از ۳۲۵ N به دست آمده است. با توجه به این داده ها مشخص شد که نمک های حاصل نسبت به NTO در برابر ضربه، غیر حساس تر شده اند. از طرف دیگر، چون تغییری در حساسیت به اصطکاک، روی نداده است، می توان نتیجه گرفت که تبدیل کردن NTO به نمک های آمین، حساسیت آن را در مقابل اصطکاک افزایش نمی دهد.

همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می شود، پیکهای با جابجایی شیمیایی 157.565 ppm و 163.371 ppm به ترتیب مربوط به کربن متصل به گروه NO_2 ، کربن گروه کربونیل در NTO و کربن ملامین هستند که به واسطه ی تشکیل نمک جابجا شده اند. داده های طیف سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (^{13}C NMR) برای NTO و سایر نمک های جدید تهیه شده در جدول ۳ نشان داده شده اند. تمامی داده ها به خوبی جابجایی و تغییرات ناشی از تشکیل نمک های جدید NTO را نشان می دهند.

۳-۴- آنالیز حرارتی، حساسیت به ضربه و اصطکاک نمک های

جدید NTO

جدول ۴، نتایج تجربی حاصل از آنالیز حرارتی، حساسیت به ضربه و اصطکاک را برای نمک های جدید سنتز شده نشان می دهد. در مورد نمک های آلکیل

جدول ۴- برخی خواص انفجاری نمکهای جدید NTO و مقایسه آنها با RDX و NTO

| مراجع | حساسیت به | | DSC (اگزوترم °C) | فرمول | نیتروزن % | ترکیب |
|------------|----------------|------------|---------------------|--|-----------|--------------------------------|
| | اصطکاک (نیوتن) | ضربه (ژول) | | | | |
| [۳۵] | ۱۲۰ | ۷/۵ | ۲۰۵ | C ₃ H ₆ N ₆ O ₆ | ۳۷/۸۴ | RDX |
| [۱] و [۳۶] | ۳۵۳ < | ۲۲ (۳۰)* | ۲۷۳ | C ₂ H ₂ N ₄ O ₃ | ۴۳/۱ | NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۵۳ < | ۵۰ < | ۲۲۲ | C ₃ H ₁₂ N ₇ O ₃ | ۴۴/۹۵ | نمک دی متیل گوانیدینیوم NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۵۳ < | ۵۰ < | ۲۱۳ | C ₇ H ₁₆ N ₇ O ₃ | ۳۹/۸۳ | نمک دی اتیل گوانیدینیوم NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۵۳ < | ۵۰ < | ۲۰۸ | C ₈ H ₁₄ N ₆ O ₃ | ۴۱/۴۸ | نمک سیکلوهگزامتیلن تترآمین NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۵۳ < | ۵۰ < | ۲۸۵ | C ₃ H ₇ N ₇ O ₄ | ۴۷/۸۰ | نمک سمی کاربازید NTO |
| تحقیق حاضر | ۳۵۳ < | ۵۰ < | ۳۰۱ | C ₅ H ₈ N ₆ O ₃ | ۴۹/۱۲ | نمک ملامین NTO |

* اندازه گیری شده توسط آزمایشگاه فیزیک پژوهشکده صنایع شیمیایی پارچین

۴. نتیجه گیری

نتایج داده‌های حاصل از روش‌های طیف سنجی مادون قرمز (IR) و رزونانس مغناطیسی هسته (¹H NMR, ¹³C NMR)، نشان می‌دهد که واکنش بین NTO با آمین‌های مورد استفاده شامل دی‌اتیل‌گوانیدین، دی‌متیل‌گوانیدین، ملامین، سیکلوهگزامتیلن تترآمین و سمی‌کاربازید، با موفقیت منجر به تشکیل نمک‌های جدید آمین NTO شده است. مقایسه درصد نیتروزن نمک‌های تهیه شده با RDX نشان می‌دهد که این ترکیبات همگی دارای درصد بالاتر نیتروزن نسبت به RDX هستند. علاوه بر این، بررسی پایداری حرارتی با استفاده از داده‌های DSC نشان می‌دهد که پایداری حرارتی تعدادی از نمک‌ها نسبت NTO کاهش و پایداری حرارتی برخی نسبت به آن افزایش یافته است. همچنین بررسی حساسیت به ضربه و اصطکاک نمک‌های تهیه شده نشان داد که نمک‌های حاصل نسبت به NTO در برابر ضربه غیرحساس‌تر شده‌اند ولی در حساسیت به اصطکاک آنها نسبت به NTO تغییری ایجاد نشده است. ترکیباتی با خصوصیات فوق، برای استفاده به عنوان اجزاء پیش‌رانه‌های جامد، مناسب هستند و تحقیق در مورد آنها می‌تواند از ارزش زیادی برخوردار باشد.

۵. مراجع

- [1]. Smith, M. W. and Cliff, M. D., "NTO-Based Explosive Formulations: A Technology Review" Report No. DSTO-TR-0796 (1999).
- [2]. Spear, R.J. and Davis, L.M., "An Australian Insensitive Munitions Policy: A Working Paper Prepared for the Australian Ordnance Council" Report No. MRL-GD-0020 (1989).
- [3]. Lee, K.Y. and Coburn, M.D., "3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, "A Less Sensitive Explosive" Report No. LA-10302-MS, USA, (1985).
- [4]. Cromer, D.T., Hall, J.H., Lee, K.Y. and Ryan, R.R., "Structure of the 1,3-Diaminoguanidinium Salt of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, CH₈N₃⁺.C₂HN₄O₃⁻" Acta Cryst., Vol. C44, pp.2206,(1988).
- [5]. Jiarong, L., Boren, C., Yuxiang, O. and Neijue, Z., "Crystal Structure of Ammonium 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-onate" Propellants, Explos., Pyrotech., Vol.16, pp.145-146, (1991).
- [6]. Lee, K.Y., and Coburn M.D., "3-nitro-1,2,4-triazol-5-one, a Less Sensitive Explosive" US Patent 4,733,610, (1988).
- [7]. Singh, G. and Felix S. P., "Studies on Energetic Compounds 25: An Overview of Preparation, Thermolysis and Applications of the Salts of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO)" J. Hazard. Mater., Vol. A90, pp.1-17, (2002).
- [8]. Lee, K.Y., Chapman, L.B., and Coburn, M.D., "3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, a less sensitive explosive" J. Energ. Mater. Vol. 5, pp. 27-33, (1987).

- [9]. Lee, K.Y. and Stinecipher, M.M., "Synthesis and Initial Characterization of Amine Salts of 3-Nitro-1,2,4-Triazol-5-one, Propellants" *Explos. Pyrotech.* Vol. 14, pp. 241-244, (1989).
- [10]. Singh, G., Kapoor, I.P.S., Kumar, S. and Felix, S., "Studies on Energetic Compounds Part 16. Chemistry and Decomposition Mechanisms of 5-nitro-2, 4-dihydro-3H-1,2,4-triazole-3-one (NTO)" *J. Hazard. Mater.* Vol. B81, pp.67-82, (2001).
- [11]. Lee, K.Y. and Stinecipher, M.M., "Amine Salts of Nitroazoles", US Patent 5256792, (1993).
- [12]. Cromer, D.T., Hall, J.H., Lee, K. Y. and Ryan, R.R., "The Structure of the Ethylenediammonium Salt of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one, $C_2H_4(NH_3)_2 \cdot 2C_2N_4O_3H$ " *Acta Crystallography* 44, International Union of Crystallography, pp.1144-1147, (1988).
- [13]. Hiskey, M.A., Stinecipher, M.M. and Brown, J.E. "Synthesis and Initial Characterisation of Some Energetic Salts of 3,3-Dinitroazetidine" *J. Energ. Mater.*, Vol.11, pp. 157-165, (1993).
- [14]. Shuan, D., Boren, C. and Yuxiang, O., "A Study of β -Azidoethylamine-3-nitro-1,2,4-triazol-5-onate, Beijing International Symposium on Pyrotechnics and Explosives" 3rd, Beijing, China, Ed: Yuxiang, O., China Ordnance Society, Beijing, China, pp. 112-116, (1995).
- [15]. Yi, X., Rongzu H., Xiayun, F. and Chunhua, Z. "Thermal Behaviour of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one and its Salts" *Thermochimica Acta*, Vol. 189, pp. 283-296, (1991).
- [16]. Yi, X., Rongzu, H., Chaoqing, Y., Guofu, F. and Jihua, Z. "Studies on the Critical Temperature of Thermal Explosion for 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and its Salts" *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, Vol.17, pp. 298-302, (1992).
- [17]. Yi, J. H., Zhao, F.Q., Gao, H. X., Xu, S.Y., Wang, M.C., Hu, R.Z. "Preparation, Characterization, Non-isothermal Reaction Kinetics, Thermodynamic Properties, and Safety Performances of High Nitrogen Compound: Hydrazine 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one Complex" *J. Hazard. Mater.*, Vol. 153, pp. 261-268, (2008).
- [18]. Cheng, W. C., Yeong, M. W., Te, C. C. and Cheng, C., "AM1 Study of Ammonium 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-onate (ANTO)" *Propellants, Explos., Pyrotech.*, Vol. 22, pp.240-241, (1997).
- [19]. Huang, C.C. and Wu, T. S. "A Simple Method for Estimating the Autoignition Temperature of Solid Energetic Materials with a Single Non- Isothermal DSC or DTA Curve" *Thermochimica Acta*, Vol. 239, pp.105-114, (1994).
- [20]. Singh, G., Kapoor, I.P.S., Mannan, S.M. and Tiwari, S.K., "Studies on Energetic Compounds. Part 6. Synthesis of Ring-Substituted Arylammonium Salts of 3-Nitro-1,2,4-triazole-5-one (NTO)" *J. Energ. Mater.* Vol. 16, pp. 31-43, (1998).
- [21]. Fogelzang, A.E., Sinditskii, V.P., Egorshv, V.Y., Serushkin, V.V. and Kolesov, V.I., "Combustion of 3-Nitro-1,2,4-triazol-5-one and Its Salts" *Zel'Dovich Memorial International Conference on Combustion, Combustion, Detonation, Shockwaves Proceedings, Moscow, Russia Semenov Institute of Chemical Physics, Moscow, Russia*, pp.129-132, (1994).
- [22]. Redman, L.D., and Spear, R.J., "An Evaluation of Metal Salts of NTO as Potential Primary Explosives" *MRL-TN-563*, (1989).
- [23]. Ritchie, J.P., and Kober, E.M., *Proceedings of the 9th International Symposium on Detonation, Vol. II, Portland, OR, USA*, , pp. 528, (1989).
- [24]. Korkman, T.P. *Zh. Organich. Khimii.*, Vol.16, pp. 420 (1979).
- [25]. Lee, K.Y., "Synthesis of new nitrotriazole derivatives" Report No. LA-UR-84-2038 (1984).
- [26]. Shangwen, L., Jiangming, W., Xiayun, F., and Jihua, Z., *Energy Mater.* Vol.1, pp.22, (1993).
- [27]. Singh, G., Kapoor, I.P.S. Tiwari, S.K., Kaur, J., Singh, O.P., Felix, S.P., and Pandey, D.K. *Proceedings of the 15th National Convention of Aerospace Engineers and National Seminar on Aerospace and Rocket Technologies: Challenges Ahead, Ranchi, India*, pp. IV.3.1-IV.3.7, (2001).
- [28]. Kulkarni, P.B., Reddy, T.S. Nair, J.K., Nazare, A.N., Talawar, M.B., Mukundan, T., and Asthana, S.N., "Studies on Salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino Benzoic Acid (TABA): Potential Energetic Ballistic Modifiers" *J. Hazard. Mater.* Vol. A123, pp. 54-60, (2005).
- [29]. Kulkarni, P.B., Purandare, G.N., Nair, J.K. Talawar, M.B., Mukundan, T., and Asthana, S.N., "Synthesis, Characterization, Thermolysis and Performance Evaluation Studies on Alkali Metal Salts of TABA and NTO" *J. Hazard. Mat.* Vol. A119, pp. 53-61, (2005).
- [30]. Singh G., and Felix S. P. "Studies on energetic compounds Part 36: Evaluation of transition metal salts of NTO as burning rate modifiers for HTPB-AN composite solid propellants" *Combustion and Flame* Vol.135 pp. 145-150, (2003).
- [31]. Spear, R.J., Louey, C.N. and Wolfson, M.G., "A Preliminary Assessment of NTO as an Insensitive High Explosive" Report no. MRL-TR-89-18 (1989).
- [32]. Kühle, E., Anders, B., Klauke, E., Tarnow, H., and Zumach, G., "Reactions of Isocyanide Dihalides and their Derivatives" *Angew. Chem., Int. Ed. Engl* Vol.8, pp. 20-34, (1969).
- [33]. Gagnon, P. E., Boivin, J. L., Boivin, P. A.; Dickson, J. H. "Alkylguanidine nitrates and alkylnitroguanidines" *Can. J. Chem.* Vol 36, pp. 737-743, (1958).

- [34]. Singh, G., Kapoor, I.P.S. and Felix S. P "Studies on Energetic Compounds Part 23: Preparation, Thermal and Explosive Characteristics of Transition Metal Salts of 5-Nitro-2,4-Dihydro-3H-1,2,4-Triazole-3-One (NTO)", Propellants, Explos. Pyrotech. Vol. 27, pp. 16-22 , (2002).
- [35]. Akhavan. J., "The Chemistry of Explosives" Royal Society of Chemistry, (1998).
- [36]. Bécuwe, A. and Delclos, A., "Low-Sensitivity Explosive Compounds for Low Vulnerability Warheads", Propellants, Explos. Pyrotech., Vol. 18, pp.1-10, (1993).