



نیترات استرها و روش های سنتز آن ها

داریوش فلاح^{*}، محمد علی ذرعی، محمد مهدی بحری رشت آبادی

مجتمع دانشگاهی شیمی و مهندسی شیمی، دانشگاه صنعتی مالک اشتر، تهران، ایران

Email: Fallah.Dariush@mut.ac.ir

چکیده

نیترات استرها دسته مهمی از مواد پرانرژی هستند که اغلب توانسته‌اند به عنوان جایگزین‌هایی شایسته نسبت به نرم‌کننده‌های خنثی شناخته شوند. این نرم‌کننده‌ها علاوه بر بهبود خواص مکانیکی، به بهبود محتوای انرژی سامانه نیز کمک می‌کنند. دانش نیترات استرها می‌تواند در انتخاب آن‌ها به عنوان نرم‌کننده کمک شایانی بکند. در این مطالعه، نیترات استرهای مختلف و روش‌های سنتز آن‌ها مورد بررسی قرار گرفت. جایگزین کردن روش‌های نیتراسیون جدید با روش‌های مرسوم که اغلب از نیتریک اسید استفاده می‌شد، می‌تواند به حل مشکلات زیست-محیطی کمک کند. در روش‌های جدید نیتراسیون عموماً سعی می‌گردد که از نیتریک اسید که خطرات بالقوه‌ای برای محیط زیست و انسان‌ها دارد با روش‌های جدید و سبز نیتراسیون جایگزین گردد. روش‌های جدید نیتراسیون از قبیل استفاده از امواج مایکروویو می‌توانند خطرات ناشی از نیتریک اسید را به حداقل برسانند. امید است که با بهبود استفاده از نیتریک اسید، خطرات آن به حداقل برسد.

واژگان کلیدی: نیترات استر، مشکلات زیست-محیطی، نرم کننده پرانرژی، روش‌های نیتراسیون

مقدمه

عاملی نیترو، آزیدو و یا دیگر گروههای پرانرژی می‌باشند به تدریج جایگزین نرم‌کننده‌های خنثی و مرسوم شده‌اند. از آنجایی که نیتروسلولز یک ترکیب الیافی است، تبدیل آن به صورت پیشرانه مشکل می‌باشد؛ بنابراین برای ایجاد حالت فرم‌پذیری و تبدیل نیتروسلولز به اشکال هندسی مورد نظر، از نرم‌کننده‌ها استفاده می‌شود. نرم‌کننده‌ها اصولاً ترکیباتی هستند که جهت تسريع پدیده‌ی ژلاتینی شدن طراحی شده‌اند و موجب تسهیل در عملیات تولید پیشرانه می‌شوند؛ به عبارتی دیگر، نرم‌کننده‌ها ترکیبات آلی دارای جرم مولکولی کم، نقطه‌ی جوش بالا و فشار بخار کم هستند که در صنعت پلیمر و پیشرانه بهعنوان یک افزوندنی به کار می‌روند. نقش اصلی نرم‌کننده‌ها، بهبود خواص مکانیکی پلیمرها می‌باشد [۵، ۶]. این ترکیبات از طریق افزایش انعطاف‌پذیری^۷، کاهش استحکام کششی^۸ و کاهش دمای انتقال شیشه‌ای^۹، موجب بهبود خواص مکانیکی پلیمرها می‌شوند. به منظور افزایش محتوای انرژی، عملکرد و همچنین خواص مکانیکی پیشرانه‌ها و مواد منفجره پلاستیکی^{۱۰} (PBX) را می‌توان با استفاده از بایندرهای پرانرژی، نرم‌کننده‌های پرانرژی، یا محلولی از هر دو بهبود بخشد [۷]. نرم‌کننده‌های پرانرژی به منظور بهبود فرآیندپذیری، خواص مکانیکی و شاخص انرژی پیشرانه مورد استفاده قرار می‌گیرند. سازگاری شیمیایی نرم‌کننده‌های پرانرژی با ماتریس پلیمری نیز به منظور جلوگیری از مهاجرت و افزایش فاکتور ایمنی موردنظر طراحان پیشرانه می‌باشد [۸].

از طرفی، تعادل اکسیژن در داخل ماده منفجره یا اکسیدکننده توسط پارامتری نشان داده می‌شود که بهعنوان تعادل اکسیژن^{۱۱} (OB) شناخته می‌شود. تعادل اکسیژن یک پارامتر مهم برای تعیین توانایی‌های بالقوه ماده بهعنوان یک ماده منفجره یا اکسیدکننده است. تعادل اکسیژن بهعنوان مقدار اکسیژن باقی مانده بعد از اکسیداسیون هیدروژن، کربن و فلزات برای تولید H_2O , CO_2 و غیره است. اگر اکسیژن

مواد منفجره^۱ برای نخستین بار در قرن هفتم توسط چینی‌ها به دنیا عرضه شدند. مواد منفجره، پیشرانه‌ها و پیروتکنیک‌ها متعلق به گروه وسیعی از ترکیبات هستند که مواد پرانرژی نام دارند. یکی از راه‌ها برای طبقه‌بندی مواد منفجره بر اساس ساختار شیمیایی و گروههای عاملی آن‌ها می‌باشد که هر یک از آن‌ها دارای ویژگی و خواص انفجری متفاوتی هستند [۱]. برای تحقیق یک انفجر، اجزائی مانند چاشنی (مواد منفجره اولیه با حساسیت بالا)، خرج اصلی (مواد منفجره ثانویه با حساسیت کمتر)، عامل تحریک و عامل انتقال لازم می‌باشد. دلایلی از قبیل عملکرد بالاتر و بهتر و همچنین تولید مواد منفجره با حساسیت کمتر که مریوط به سه محور اصلی عملکرد، ایمنی و مشکلات زیست محیطی مواردی هستند که توسعه مواد پرانرژی را با کندی مواجه کرده است [۲]. عملکرد بالای مواد منفجره ناشی از ویژگی‌های مطلوب عملکردی مانند گرمای تشکیل مثبت زیاد، چگالی بالا، سرعت و فشار انفجر بالا و پایداری حرارتی بالا است. محور دوم یعنی ایمنی مریوط به غیرحساس بودن مهمات برای کاهش آسیب‌پذیری و همچنین در زمینه زیست محیطی تقاضا برای مواد منفجره و پیشرانه‌های سازگار با محیط زیست و سمیت قابل قبول، می‌باشد. بهعنوان مثال جایگزینی مواد منفجره TNT^۲، سیکلوتری‌متیلن‌تری‌نیترامین^۳ (RDX)، سیکلوترامیلن‌ترانیترامین^۴ (HMX) و

ایزو ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزانیترو ۱۲،۱۰،۸،۶،۴،۲-هگزا ورتزیتان^۵ (CL-20) با مواد منفجره جدید یکی از این راه‌کارها است. در طراحی مواد پرانرژی با چگالی بالا^۶ (HEDM) اصل بر افزایش عملکرد این مواد و کاهش حساسیت آن‌ها می‌باشد [۳، ۴]. از میان مواد منفجره، نرم‌کننده‌های پرانرژی بسیار حائز اهمیت بوده که در فرمولاسیون پیشرانه‌های پرانرژی نوین، نرم‌کننده‌های پرانرژی که دارای گروههای

⁷ Flexibility⁸ Tensile Strength⁹ Glass Transition Temperature¹⁰ Plastic-bonded explosives¹¹ Oxygen Balance¹ Explosives² 2,4,6-Trinitrotoluene³ Cyclotrimethylenetrinitramine⁴ Cyclotetramethylenetrinitramine⁵ 2,4,6,8,10,12 - Hexanitro - 2,4,6,8,10,12 -hexaisowurtzitane⁶ High energy density materials

تا ۰.۸ گرم بر سانتی‌متر مکعب متغیر است و مانند سرعت انفجار با افزایش چگالی، خردشده‌گی بیشتری ایجاد می‌گردد. در بین فرمولاسیون مواد منفجره نرم‌کننده‌های دارای چگالی و تعادل اکسیژن بالا از اهمیت زیادی برخوردارند، زیرا این ترکیبات به دلیل کاهش ویسکوزیته در پلیمرها علاوه بر بهبود خواص مکانیکی، قدرت انفجار را نیز افزایش خواهند داد [۱۱، ۱۲]. نیتروگلیسیرین^۱ (NG) یک نیترات استر با عملکرد بالا می‌باشد و به عنوان اولین نرم‌کننده پرانرژی برای مواد منفجره تجاری در نظر گرفته می‌شود. برخی از نیترات‌استرهای اصلی، شامل اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات^۲ (DEGDN)، دی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات^۳ (EGDN)، تری‌متیلولاتان-تری‌نیترات^۴ (TEGDN)، تری‌متیلول‌تری‌نیترات^۵ (MTN)، تری‌نیترات^۶ (TMETN) یا متربول‌تری‌نیترات^۷ (BTTN) و ۱،۲-پروپان‌دی-ال‌دی‌نیترات^۸ (PDDN) می‌باشند. هدف اصلی از توسعه‌ی چنین نیترات‌استرهای انرژی‌زایی، بررسی استفاده از آن‌ها به عنوان مواد افزودنی نیتروگلیسیرین جهت کاهش نقطه‌ی انجماد آن و هم‌زمان کاهش حساسیت آن به ضربه و اصطکاک می‌باشد تا تولید، نگهداری و حمل و نقل آن‌ها، راحت‌تر و ایمن‌تر شود. در حال حاضر TEGDN و BTTN در انگلستان، ایالات متحده و فرانسه در حال آزمایش می‌باشند تا به عنوان جایگزینی برای نیتروگلیسیرین در پیشرانه‌ها و مواد منفجره به کار گرفته شوند [۱۳]. همچنانی می‌توان به پلیمرهای نیترات‌استر اشاره کرد که معمولاً با وزن مولکولی پایین‌سنتر شده و در نقش نرم‌کننده عمل می‌کنند که از جدیدترین آن‌ها می‌توان به پلی-۴،۶-تری‌نیتروفنیل استال آکریلات اشاره کرد که توسط فعال^۹ و همکاران سنتز شد [۱۴].

مقدمه بر نیترات‌استرهای

توسعه‌ی مواد پرانرژی با خواص جدید در سال‌های اخیر به وفور دنبال شده است. نیترات‌استرهای از جمله مواد منفجره مهمی هستند که جزو اولین مواد کشف شده‌ی دارای نیروی انفجاری قدرتمند می‌باشند که روش‌های سنتزی مختلف

باقي‌مانده بعد از واکنش اکسیداسیون، اضافی باشد، گفته می‌شود ماده منفجره یا اکسیدکننده دارای تعادل اکسیژن مثبت است. از سوی دیگر، در صورتی که اکسیژن به طور کامل مصرف شود و سوخت اضافی باقی بماند، ماده منفجره یا اکسیدکننده دارای تعادل اکسیژن منفی است. بنابراین، این پارامتر می‌تواند مثبت یا منفی باشد. با این حال، اگر یک مولکول ماده منفجره، فقط اکسیژن کافی برای تبدیل کامل کربن موجود در خود به دی‌اکسیدکربن (CO₂) و تمام هیدروژن موجود در خود به آب (H₂O) و تمام فلز خود را به اکسید فلزی بدون هر مقدار اضافی داشته باشد، می‌گویند دارای تعادل اکسیژن صفر است، اما مواد منفجره به ندرت کاملاً موازن‌هه هستند. به عبارت دیگر، این ویژگی بیانی است برای نشان دادن درجه‌ای که ماده منفجره می‌تواند اکسید شود [۹]. نرم‌کننده‌های خنثی در بهبود خواص مکانیکی مؤثراند، اما عملکرد فرمولاسیون را با کاهش موازن‌هی اکسیژن تنزل می‌دهند. نرم‌کننده‌های پرانرژی علاوه بر نقش مشابه در بهبود خواص مکانیکی، با افزایش تعادل اکسیژن، انرژی بالاتری ایجاد می‌نمایند که این مزیت، موجب برتری آن‌ها نسبت به نرم‌کننده‌های خنثی، برای استفاده در پیشرانه‌ها می‌شود. به همین منظور طراحی نرم‌کننده‌های جدید با تعادل اکسیژن مثبت مورد توجه قرار گرفته و حائز اهمیت است [۱۰].

از دیگر پارامترهای تاثیرگذار که بسیار حائز اهمیت می‌باشد چگالی ماده منفجره می‌باشد که به جرم آن در واحد حجم اشاره دارد. هرچه چگالی ماده منفجره بیشتر باشد، باعث افزایش قدرت انفجار می‌شود زیرا مقدار بیشتری گاز تولید می‌شود علاوه بر این، چگالی بالا ماده منفجره باعث افزایش سرعت انفجار می‌شود زیرا، فشردگی مواد بیشتر است و حرکات موج انفجار در ستون ماده منفجره سرعت بیشتری دارد. از طرفی هرچه چگالی افزایش یابد، حساسیت ماده منفجره کاهش یافته و در موقعی اگر این فشردگی و افزایش چگالی از یک حد مجاز بیشتر باشد، انفجار انجام نخواهد شد یا ناقص انجام خواهد شد. چگالی اغلب مواد منفجره بین ۱/۶

^۶ Material Trinitrate

^۷ 1,2,4-Butanetriol Trinitrate

^۸ 1,2-Propanediol Dinitrate

^۹ Faal

^۱ NitroGlycerine

^۲ Ethylene Glycol Dinitrate

^۳ DiEthylene Glycol Dinitrate

^۴ TriEthylene Glycol Dinitrate

^۵ 1,1,1-Trimethylolethane Trinitrate

نیتروگوانیدین همچنین در طی جنگ جهانی دوم و بعد از آن در پیشرانه‌های سه پایه مورد استفاده قرار گرفت [۱۷]. ترکیب پنتاریتریتول تترانیترات^۴ (PETN) اولین بار در سال ۱۸۹۱ توسط تولنز^۵ تهیه شد. این ترکیب یک کریستال سفید و از پایدارترین نیترات استرها بوده که دارای طیف وسیعی از برنامه‌های کاربردی است [۱۹]. پس از آن مخلوط‌های انفجری با ترکیب درصد ۵۰ درصد PETN و ۵۰ درصد TNT به نام پنتولیت^۶ یا پنتولیت^۷ گسترش پیدا کرد که برای پر کردن نارنجک‌های دستی و چاشنی‌ها به کار برده می‌شود [۲۰، ۲۱].

نیترات استرها جدیدتر نظیر گلیکول‌دی‌نیترات، دی‌اتیلن-گلیکول‌دی‌نیترات، تری‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات، پنتاریتول-تری‌نیترات و غیره در بسیاری از کشورها گسترش و پیشرفت یافته‌اند [۲۲]. این ترکیبات در چاشنی‌ها، جرقه‌زن‌ها، طناب‌های منفجرکننده و برای ساخت قطعات پلاستیکی مواد منفجره (PBX) استفاده می‌شود [۲۳].

خواص فیزیکی نیترات‌استرها

نیترات‌استرها با نوع الكل سبک‌تر از طریق واکنش بین نیتریک اسید و گروه عاملی الكل تشکیل می‌شوند. عموماً مایع می‌باشند و نقطه جوش آن‌ها کمی بالاتر از نقطه جوش الكل مربوط (الکلی که برای ساخت آن نیترات استر استفاده شده) است. بنابراین، نیترات‌استرها فشار بخار بالاتری نسبت به الكل مربوطه داشته و راحت‌تر از الكل مربوطه تبخیر می‌شوند [۲۴].

پایداری شیمیایی نیترات‌استرها

منظور از پایداری که عموماً ثبات شیمیایی نیز نامیده می‌شود، اشاره به هر پایداری ماده شیمیایی یا پایداری محصول است که با عملکرد پایداری شیمیایی حاصل می‌شود. پایداری نیترات‌استر عامل ارزیابی و تصمیم‌گیری است برای اینکه آیا می‌توان آن‌ها را در مدتی طولانی ذخیره‌سازی کرد. پایداری به ساختار شیمیایی نیترات‌استر بستگی دارد. به دلیل ساختار نیترات‌استر، آن‌ها می‌توانند با انجام هیدرولیز

موجود برای سنتز و تشکیل گروه عاملی نیترات استر در ترکیبات آلی را مورد بحث قرار می‌دهد [۱۵]. گروه نیترات استر عاملی با خصلت انفجری مهم است و این گروه پرانرژی در تعداد زیادی از مواد منفجره یافت می‌شود. نیترات‌استرها برای بسیاری از کاربردهای تجاری و نظامی مورد استفاده قرار می‌گیرند. نیتروگلیسیرین اولین بار در سال ۱۸۴۷ به وسیله یک فرد ایتالیایی به نام اسکانیو سوبررو^۸ با افزودن گلیسیرون به مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید تهیه شد. پس از کشف، ابتدا به عنوان جزء اصلی دینامیت به کار رفت و سپس به عنوان نرم‌کننده در خرچ‌های دوپایه و چندپایه به کار گرفته شد. نیتروگلیسیرین به شوک، اصطکاک و ضربه بسیار حساس است و تنها زمانی به کار گرفته می‌شود که با مایعات و یا جامداتی جاذب و یا با اختلاط با نیتروسولولز غیرحساس شود. حساسیت نیتروگلیسیرین با کاهش دما کاهش می‌یابد. نیتروگلیسیرین خالص در شرایط معمولی یک مایع پایدار است و در دمای بیشتر از ۶۰ درجه سلسیوس تجزیه می‌شود. نیتروگلیسیرین یک ماده منفجره ثانویه قوی با اثرات تخریبی خیلی بالا است و یکی از مهم‌ترین و پراستفاده‌ترین اجزای ترکیبی برای مواد منفجره تجاری ژلاتینی می‌باشد. نیتروگلیسیرین یک منبع انرژی بالا در پیشرانه‌ها فراهم می‌کند و در ترکیب با نیتروسولولز و تثبیت‌کننده‌ها، جزء اصلی پودرهای انفجری و پیشرانه‌های جامد موشکی است [۱۶]. پیرامون زمان کشف نیتروگلیسیرین ترکیبات دیگری مانند تری‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات (TEGDN) ۴،۲،۱-بوتان‌تری-آل‌تری‌نیترات (BTTN) به عنوان جایگزین‌های نیتروگلیسیرین در فرمولاسیون‌های پیشرانه و ماده منفجره، مورد بررسی قرار گرفتند [۱۷]. نمونه دیگر از نیترات‌استرها، نیتروگوانیدین می‌باشد که اولین بار توسط جوسلین^۹ در سال ۱۸۷۷ تهیه شد و خواص آن در سال ۱۹۹۱ توسط وی ایل^{۱۰} بررسی شد. نیتروگوانیدین در جنگ جهانی اول نیز توسط آلمانی‌ها به عنوان یک جزء در خرچ‌های انفجری مورد استفاده قرار گرفت. مخلوط آن با آمونیوم‌نیترات و پارافین برای پر کردن پوسته‌های خمپاره‌های کوچک به کار می‌رفت.

^۱ Ascanio Sobrero

^۲ Jousselin

^۳ Vieille

^۴ Pentaerythritol tetranitrate

^۵ Tollens

^۶ Pentrolit

^۷ Pentolite

غلب از سردردهایی شکایت می‌کردند که در آخر هفته از بین می‌رفت، سپس، کارگران کارخانه که از نارسایی قلبی رنج می‌بردند، اغلب در طول هفته کاری از درد قفسه سینه تسکین یافته، اما در آخر هفته دوباره عود می‌کرد که هر دو به اثر گشادکننده عروق نیتروگلیسیرین نسبت داده شد که به سرعت برای پزشکان و فیزیولوژیست‌ها در جوامع محلی آشکار شد. اما مکانیسم این عمل گشادکننده عروق قوی‌ترین ماده شیمیایی انفجاری کشف شده در قرن نوزدهم مشخص نشد و در اوخر دهه ۱۹۷۰ و اوایل دهه ۱۹۸۰، اثر گشادکننده عروق ترکیب فوق و اولین مزیت بالینی نیتروگلیسیرین کشف شد [۲۶].

مثال‌هایی از نیترات استرها

در نیم قرن گذشته، نیترات استرهای جدیدتری نظری، گلیکول دی‌نیترات، دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌نیترات، تری‌اتیلن-گلیکول دی‌نیترات، پنتالریتول تری‌نیترات، تترانیترات‌ها و غیره در بسیاری از کشورها گسترش و پیشرفت یافته‌اند که در ادامه به معرفی برخی از این نیترات استرها پرداخته شده است [۲۳].

دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌نیترات

دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌نیترات^۲ که به نام دی‌اتیلن‌گلیکول دی‌نیترات نیز شناخته می‌شود، نام تجاری آن دی‌اتیلن‌گلیکول (DEGN) یا دی‌اتیلن‌گلیکول نیترات (DEGDN) می‌باشد. ترکیب فوق یک مایع روغنی بی‌رنگ یا زرد کمرنگ با انرژی خیلی بالا و خواص انفجاری قوی که از آن به طور گستردگی در پیشانه‌ها استفاده می‌شود. این ترکیب با جرم مولکولی ۱۹۶/۱۲ گرم بر مول و چگالی ۱۳۸۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، دارای تعادل اکسیژن ۴۰/۰۸-درصد می-باشد که بر اساس مقدار تولید گاز CO₂ می‌باشد. این ترکیب دارای محتوای نیتروژن ۱۴/۲۸ درصد است و دمای تجزیه و جوش آن ۱۶۰ درجه سلسیوس گزارش شده است. دی‌اتیلن-گلیکول دی‌نیترات دارای دو نوع کریستال است. فرم پایدار آن دارای یک نقطه ذوب ۲۰ درجه سلسیوس و شکل ناپایدار دارای نقطه ذوب ۱۰/۹- درجه سلسیوس است. این ترکیب در اتر، متانول و سایر مواد آلی حل می‌شود؛ اما در آب حلایت

تجزیه شوند و خودبه‌خود سوخته و به انفجار منجر شوند. هرچه درصد خلوص نیترات استرها بالاتر باشد، خطر تجزیه آن‌ها پایین‌تر است. به عنوان نمونه، پایداری خالص‌ترین نیترات استر، مانند متیلن‌گلیکول دی‌نیترات یا نیتروگلیسیرین تا حد قابل قبولی بالا می‌باشد. تجزیه حرارتی نیترات استر عامل بسیار مهمی در کاربردهای این ماده است. نگهداری طولانی مدت سلاح‌ها و محصولات صنعتی، ایمنی و امنیت عملیات نظامی نیز به پایداری تجزیه حرارتی مواد وابسته است [۲۵].

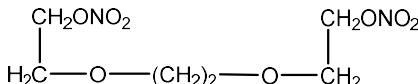
کاربرد نیترات استرها

نیترات استرها دسته‌ای از مواد منفجره قوی هستند و این مسئله اساساً به تعادل اکسیژن بهتر آن‌ها نسبت به ترکیبات نیتروآروماتیک نسبت داده می‌شود. آن‌ها عموماً برای اهداف معدنی و نظامی استفاده می‌شوند. پنتالریتول تترانیترات (PETN) در چاشنی‌ها، جرقه‌زن‌ها، طناب‌های انفجاری و برای تولید مواد منفجره پلاستیکی (PBX) استفاده می‌شود. این ترکیب یک ماده منفجره قوی است که هنگام انفجار اثر خردکننده‌گی چشمگیری نشان می‌دهد (سرعت انفجار حدود ۸۳۱۰ متر بر ثانیه در دانسیته ۱/۷۷ گرم بر سانتی‌متر مکعب). حساسیت نسبتاً بالای آن به ضربه و اصطکاک دلالت بر این دارد که این ترکیب عموماً با غیرحساس کننده‌هایی مانند واکس غیرحساس می‌شود و محصول در فتیله انفجاری، بوسترها و به عنوان خرج پایه در چاشنی‌ها استفاده می‌شود. نقطه ضعف نیترات استرها این است که نسبت به ترکیبات نیترو به شوک، اصطکاک و دماهای بالا حساس‌تر هستند (ذخیره طولانی مدت منجر به تجزیه می‌شود). با این حال، پس از خالص‌سازی دقیق، این ترکیبات به اندازه کافی پایدار هستند و در جابه‌جایی و ذخیره‌سازی نسبتاً ایمن هستند.

نیترات استرها در زمینه پژوهشی نیز در حال پیشرفت هستند. نیتروگلیسیرین، که در ابتدا توسط اسکانیو سوبرو سنتز شد، توسط آلفرد نوبل^۱ برای تولید دینامیت استفاده شد. در اوخر دهه ۱۸۶۰ در کارخانه‌های دینامیت نوبل بود که اثر گشادکننده عروق نیتروگلیسیرین کشف شد. دو مشاهده جالب رخ داد. ابتدا اینکه، کارگران کارخانه در اوایل هفته

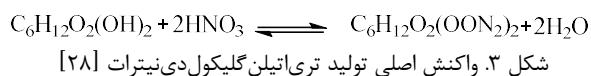
² Diethylene Glycol Dinitrate

^۱ Alfred nobel



شکل ۲. ساختار شیمیایی تری‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات [۲۸]

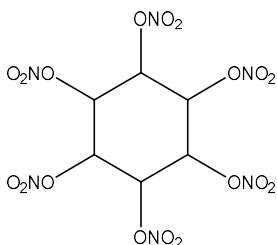
آماده‌سازی، تجهیزات تولید و روش تولید اتیلن‌گلیکول-دی‌نیترات دقیقاً مشابه نیترات استرهای دیگر مانند نیتروگلیسیرین و دی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات است [۲۸]. واکنش اصلی برای تولید این ترکیب در شکل (۳) نشان داده شده است.



شکل ۳. واکنش اصلی تولید تری‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات [۲۸]

اینوزیتول هگزانیترات

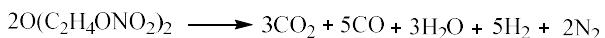
اینوزیتول هگزانیترات یک محصول جامد سفید رنگ می‌باشد که از نیتراسیون سیکلوهگزانول تحت یک معرف حفاظتی تولید شده است [۲۹، ۳۰]. شکل (۴) ساختار شیمیایی ترکیب فوق را نشان می‌دهد.



شکل ۴. ساختار اینوزیتول هگزانیترات [۲۹]

ترکیب اینوزیتول هگزانیترات با جرم مولکولی ۴۵۰/۱۵ گرم بر مول، دارای تعادل اکسیژن ۳۰/۰۴ +۳۰/۰۴ درصد، محتوای نیتروژن ۱۸/۶۷ درصد، دانسیته ۱/۶۶ گرم بر سانتی‌متر مکعب و نقطه ذوب ۱۳۲/۵ درجه سلسیوس می‌باشد. اینوزیتول هگزانیترات می‌تواند جایگزین دینامیت در چاشنی‌ها شود. شکل (۵) واکنش اصلی برای تهیه اینوزیتول هگزانیترات را نشان می‌دهد.

خوبی ندارد. دی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات در واکنش با اسید به‌آسانی تجزیه می‌شود که عمدتاً به وجود پیوند اتری در مولکول نسبت داده می‌شود و با افزایش غلظت اسید سرعت تجزیه افزایش می‌یابد. ترکیب فوق یک ماده منفجره مایع بسیار پرانرژی و انفجاری است. واکنش تجزیه این ترکیب در شکل (۱) نشان داده شده است [۲۷].



شکل ۱. واکنش تجزیه دی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات [۲۷]

دی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات دارای گرمای انفجار ۴۴۷۶/۹۶ ژول بر گرم است. با این حال، حساسیت آن به ضربه نسبت به نیتروگلیسیرین کمتر است. محلولی از ترکیب فوق با نیتروگلیسیرین و اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات یک ماده منفجره مایع با قدرت انفجار نزدیک به دو برابر TNT را تشکیل می‌دهد. ترکیب فوق از واکنش تراکم محلول اتیلن اکساید با اتیلن‌گلیکول در ۱۰۰ درجه سلسیوس تهیه می‌شود [۲۸] و سپس نیتراسیون در مخلوط نیتریک اسید و سولفوریک اسید ۲۵ درجه سلسیوس است. تحت این شرایط، ۱۰۰ کیلوگرم دی-اتیلن‌گلیکول می‌تواند ۱۶۸/۷ کیلوگرم محصول نیتره شده تولید کند.

تری‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات

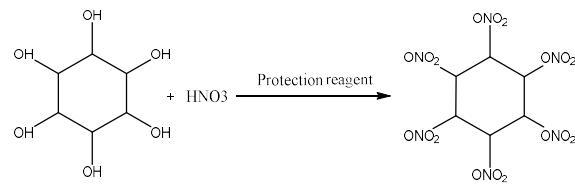
تری‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات^۱ که به اختصار (TEGDN) نامیده می‌شود. تا به امروز، ترکیبی است که دارای بهترین قابلیت نرم‌کنندگی نسبت به نیتروسلولز در میان پلی‌ال‌ها داشته و یک مایع روغنی است که سایر خواص آن شبیه به ترکیب دی‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات می‌باشد. این ترکیب با جرم مولکولی ۲۴۰/۱۷ گرم بر مول و چگالی ۱۳۳۵ گرم بر سانتی‌متر مکعب، دارای تعادل اکسیژن ۶۶/۶ - ۶۶/۶ درصد می‌باشد که بر اساس مقدار تولید CO_2 می‌باشد. این ترکیب دارای محتوای نیتروژن ۱۶۶/۱ درصد است. گرمای انفجار تری‌اتیلن‌گلیکول‌دی‌نیترات ۳۱۳۸ ژول بر گرم است. ساختار شیمیایی این ترکیب در شکل (۲) نشان داده شده است.

^۱ Triethylene Glycol Dinitrate

اکسیژن $+3/83$ درصد، محتوای نیتروژن $2/10$ درصد، گرمای انفجار $44/330$ ژول بر گرم سرعت انفجار 69616 متر بر ثانیه، نقطه ذوب $124/5$ و دمای تجزیه $192/1$ درجه سلسیوس می‌باشد [۳۱].

روش‌های تهییه DNCHTN

تعداد زیادی از مواد پرانرژی جدید در سال‌های اخیر گزارش شده‌اند جستجو برای اکسیدکننده‌های متراکم با انرژی بالا یکی از اولویت‌ها در توسعه مواد پرانرژی جدید می‌باشد [۲۲]. بررسی‌های زیادی جهت سنتز جایگزین‌های سازگار با محیط زیست و غیرحساس به جای آمونیوم پرکلرات به عنوان اکسیدکننده در کامپوزیت پیشرانه‌های صورت گرفته است. برای مثال، تری‌نیترواتیل نیتروکاربامات^۳ (TNE-NC) ماده‌ای با تعادل اکسیژن بالا و حساسیت متوسط بر روی آلومینیوم، تکانهای ویژه ایجاد می‌کند. سنتز نیتروکاربامات‌های اولیه معمولاً از الکل‌های مربوطه شروع می‌شوند که با واکنش آسان با کلروسولفونیل ایزوسیانات^۴ (CSI)، کاربامات‌ها سنتز می‌شوند و نیتراسیون در نیتریک اسید یا اسیدهای مخلوط، نیتروکاربامات‌های زیادی با بازده و خلوص بالا تولید می‌کند. به طور کلی، نیتروکاربامات‌ها در مقایسه با نیترات‌های مربوطه آن‌ها، به ضربه و اصطکاک حساسیت کمتری داشته و علاوه بر آن نسبت به تجزیه توسط هیدرولیز قلیایی یا حملات هسته‌دوستی پایدارتر هستند. تراکم نیتروومتان با فرمالدهید و گلی‌اکسال، انواع الکل‌های نیترو و پلی‌نیترو تولید می‌کند که در شکل (۷) نشان داده شده‌اند. به عنوان مثال، ۲-بیس-هیدروکسی‌متیل $3,2\text{-Dinitrobutan-1,4-dial}$ در گزارشی با یک سنتز پنج مرحله‌ای به طور مکرر از نیتروومتان و فرمالدهید به دست آمد و مورد بررسی قرار گرفت [۳۲].

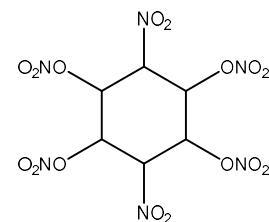


شکل ۵. واکنش اصلی تهییه اینوزیتول هگزانیترات [۲۹]

در این واکنش آمونیوم نیترات معرف محافظتی است و می‌توان آن را با اوره و غیره جایگزین کرد. واکنش در دمای -60°C درجه سلسیوس شروع می‌شود و در فرآیند نیتراسیون، دما می‌تواند تا 90°C درجه سلسیوس افزایش یابد [۳۰].

۴-دی‌نیتروسیکلوهگزان-۲،۳،۵،۶-تترانیترات

نرم‌کننده پرانرژی $4,1\text{-Dinitro-2,3,5,6-tetracyclic hexanitrate}$ (DNCHTN) که اولین بار در سال ۱۹۹۶ توسط فریدر ریختنر^۲ و همکاران سنتز شد، یک جامد سفید رنگ با چگالی 1.97 g/cm^3 بر سانتی‌متر مکعب، یکی از نیترات استرها با بالاترین چگالی انرژی می‌باشد که تاکنون شناخته شده است. این ترکیب دارای فشار و سرعت انفجار بالا و همچنین دارای انرژی انفجار بالایی است. شکل (۶) ساختار شیمیایی ترکیب فوق را نشان می‌دهد [۳۱].



شکل ۶. ساختار شیمیایی DNCHTN [۳۱]

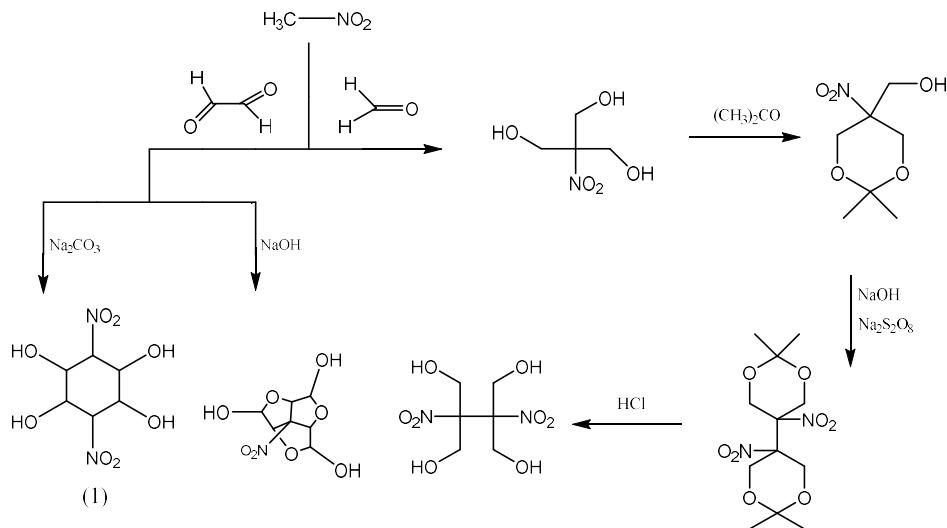
این ماده دارای جرم مولکولی 418.17 g/mol ، تعادل

³ Trinitroethyl-nitrocarbamate

⁴ Chlorosulphonyl isocyanate

¹ 1,4-dinitrocyclohexane-2,3,5,6-tetranitrate

² Lichtenhaller, Frieder



[۳۲] شکل ۷. سنتز الکل‌های نیترو و پلی نیترو

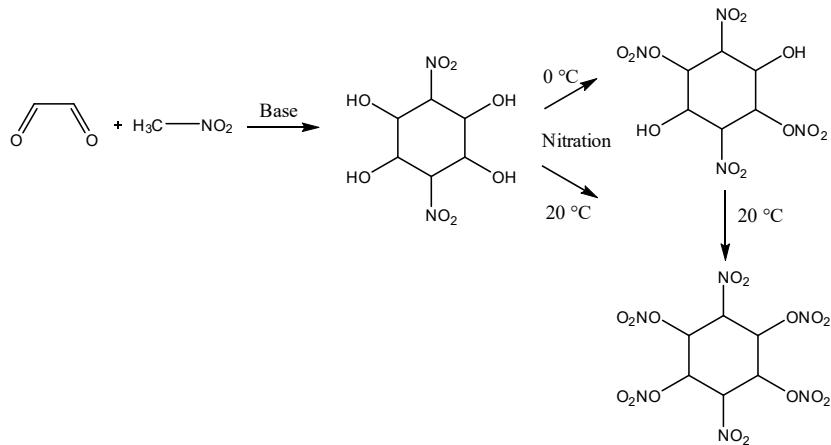
پرانرژی DNCHTN از طریق نیتراسیون با نیتریک اسید دودکننده (در استیک انیدرید) سنتز کردند [۳۵,۳۶]. این ماده یک نرم‌کننده پرانرژی است که برای استفاده به عنوان یک جزء پرانرژی در گلوله‌ها کاربرد دارد. مشتقات نیترات استر مانند ماده فوق، مواد منفجره و ترکیبات پرانرژی مفید ترکیبات پیشانه هستند که با واکنش ماده اولیه با یک عامل نیتره کننده ساخته می‌شوند. عامل نیتره کننده می‌تواند نیتریک اسید باشد که ترجیحاً در مخلوط با یک عامل جاذب آب به عنوان مثال، استیک انیدرید، سولفوریک اسید غلیظ یا فسفریک اسید استفاده می‌شود. استفاده از مقدار زیادی از عامل نیتره کننده وجود یک عامل آبگیری قوی که خودش اسید قوی نباشد باعث تولید نیترات استر می‌شود (کاملاً نیتره شود). شکل (۸) واکنش کلی سنتز ماده اولیه ۴،۴-دی-نیتروسیکلوهگزان-۲،۶،۵،۳،۲-تترال و نیتراسیون ماده فوق توسط نیتریک اسید و استیک انیدرید را نشان می‌دهد.

۴،۴-دی-نیتروسیکلوهگزان-۲،۶،۵،۳،۲-تترال (شماره ۱) از نیترومتان و گلی‌اکسال تحت شرایط بازی سنتز می‌گردد [۲۴]. این ماده دارای سنتزی آسان و ارزان قیمت بوده و انبارداری آن ایمن می‌باشد. تراکم مونوآلدیهیدهای آلیفاتیک با ترکیبات نیتروآلیفاتیک (به ویژه با نیترومتان) به خوبی شناخته شده و معمولاً در سنتز آلی، مسیر راحتی برای تولید بسیاری از محصولات مفید است. در دهه ۱۹۵۰ تراکم مشابهی از ترکیبات نیترو با دی‌آلدهیدهای آلیفاتیک شناخته شده است [۳۳, ۳۱]. نوویکو^۱ و همکاران در سال ۱۹۶۰ دی-نیترو-۱،۳-بوتادیان از واکنش محلول گلی‌اکسال با نیترومتان (نسبت مولی ۱:۲) سنتز کردند [۳۴]. لیختنثالر^۲ و همکاران در سال ۱۹۶۱ ترکیب ۴،۱-دی-نیترو-۱،۳-بوتادیان از واکنش محلول آبی نیتروسیکلوهگزان-۲،۶،۵،۳،۲-تترال را در واکنش محلول آبی گلی‌اکسال و نیترومتان به دست آوردند [۳۱]. دینوودی^۳ و همکاران نیز در سال ۱۹۶۸ از ترکیب فوق نیترات استر

³ Dinwoodie

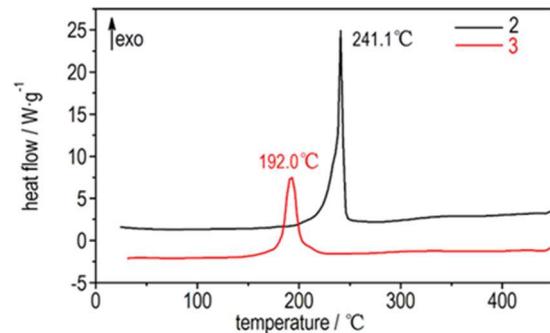
¹ Novikov

² Lichtenhaller



شکل ۸. واکنش کلی تولید ماده اولیه ۱،۴-دی‌نیتروسیکلوهگزان ۲،۳،۵،۶-تراال و نیتراسیون آن [۳۵]

نشان می‌دهد [۳۶]. هر دوی آن‌ها در دماهای کمتر از دمای تجزیه نسبتاً پایدار هستند. این ترکیبات به ترتیب در دمای ۲۴۱/۱ درجه سلسیوس و ۱۹۲/۰ درجه سلسیوس پیک‌های گرم‌ازا را نشان می‌دهند. قله‌های گرم‌ازا تیز و باریک هستند و نشان می‌دهند که تجزیه گرم‌ازا رخ داده است.



شکل ۹. منحنی DSC-DNCHTN

شکل (۱۰) منحنی DSC-TGA ترکیب DNCHTN را نشان می‌دهد. این ترکیب، در دماهای زیر ۱۲۴/۴۶ درجه سلسیوس پایدار است و حداکثر اوج کاهش وزن در ۱۹۹/۸ درجه سلسیوس رخ می‌دهد. با افزایش دما به ۲۴۲/۹۰ درجه سلسیوس، ۹۴/۳۷ درصد ترکیب فوق تجزیه شده و کاملاً تجزیه می‌شود. در ۲۹۲/۶۰ درجه سلسیوس، ۲/۶۲۸ درصد باقی‌مانده، باقی می‌ماند. مقایسه بین DSC و TGA منحنی‌ها نشان می‌دهد که این دو ماده تحت هیچ فرآیند ذوبی قرار نگرفته‌اند.

در جدول (۱) به مقایسه برخی از خواص ترکیباتی مانند، TNT، RDX و HMX با ترکیب نرم‌کننده پرانژیزی DNCHTN پرداخته شده است [۳۷]. همان‌گونه که در جدول (۱) مشخص است، DNCHTN دارای تعادل اکسیژن، چگالی و سرعت انفجار بسیار بهتری نسبت به TNT و HMX بوده و می‌توان به عنوان نسل جدید مواد منفجره در نظر گرفت.

جدول ۱. مقایسه خواص ترکیبات TNT، RDX، DNCHTN و [HMX]

DNCHTN	TNT	RDX	HMX	خواص
۴۱۸/۱۷	۲۲۷/۱	۲۲۲/۱	۲۹۶/۲	جرم مولی ($\text{g}\cdot\text{mol}^{-1}$)
+۳/۸۳	-۷۳/۹۶	-۲۱/۶	-۲۱/۷	تعادل اکسیژن (%)
۲/۱۰	۱۸/۵	۳۷/۸۴	۳۷/۸۴	محتوای نیتروژن (%)
۱/۹۷	۱/۶۵	۱/۸۲	۱/۹۱	چگالی ($\text{g}\cdot\text{cm}^{-3}$)
۹۶۱۶	۷۱۷۸	۸۷۹۵	۹۱۴۴	سرعت انفجار ($\text{m}\cdot\text{s}^{-1}$)
۱۲۴/۵	۸۰/۳۵	۲۰/۴	۲۷۵	نقطه ذوب (°C)
۱۹۲/۱	۲۹۵	۲۱۰	۲۷۹	دمای تجزیه (°C)

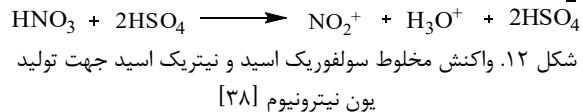
خواص حرارتی DNCHTN

شکل (۹) منحنی‌های DSC ترکیبات DNCHTN و ۶-دی-هیدروکسی ۲،۳-دی‌نیترات ۱،۴-دی‌نیتروسیکلوهگزان را

کنترل شدید از جمله، هدایت از راه دور، رآکتورهای پیچیده و ساختمانهای ضد انفجار نیاز دارد. جداسازی محصول، مشکل متدالو در نیترو دار کردن پلی‌ال‌ها با مخلوط اسید است. باقی‌مانده مخلوط اسید و محلول‌های شستشوی آبی اغلب حاوی مقادیر قابل توجهی نیترات استر حل شده است که بیانگر مشکل ایمنی و مواد زائد است. واکنش سولفوریک اسید و نیتریک اسید جهت تولید یون نیترونیوم در شکل (۱۲) نشان داده شده است [۳۸].



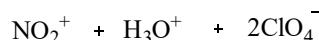
واکنش کلی



۲- عامل نیتراسیون مت Shank از نیتریک اسید و سایر

اسیدهای قوی

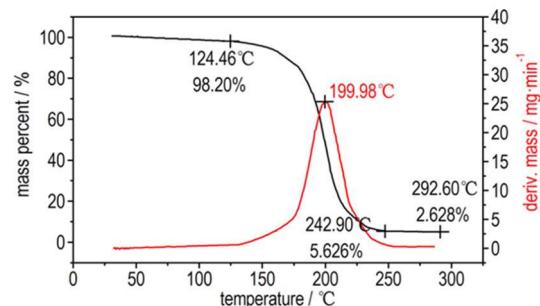
پرکلریک اسید قدرت اسیدی و ظرفیت نیتراسیون بالاتری نسبت به نیتریک اسید است [۳۹]. شکل (۱۳) واکنش نیتریک اسید و پرکلریک اسید جهت تولید یون نیترونیوم را نشان می‌دهد.



شکل ۱۳. واکنش نیتریک اسید و پرکلریک اسید جهت تولید یون نیترونیوم [۳۹]

واکنش بین نیتریک اسید و سلنیک اسید برای تولید یون‌های نیتریل شبیه یون‌های نیتریک اسید-سولفوریک اسید هستند. شکل (۱۴) واکنش نیتریک اسید و سلنیک اسید جهت تولید یون نیترونیوم را نشان می‌دهد.

شکل ۱۴. واکنش نیتریک اسید و سلنیک اسید جهت تولید یون نیترونیوم [۳۹]



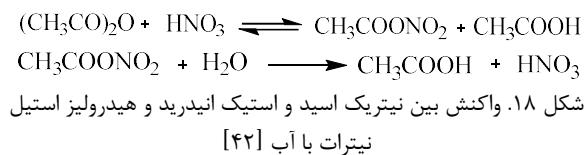
شکل ۱۰. منحنی DNCHTN-DSC-TGA

نیتراسیون الكلها

نیتراسیون یک واکنش بسیار مهم برای افزودن گروه نیترو به ترکیبات آلی است. در بیشتر موارد بر این باورند که نیتریک اسید، بر اساس تئوری اسید-باز، می‌تواند به عنوان یک معرف تهاجمی عمل کند. که در ادامه به بررسی عوامل مختلف نیتراسیون کننده مختلف پرداخته خواهد شد [۳۸]. واکنش نیتراسیون ترکیبات آلی منحصرأ بهو سیله مخلوط اسید یا ۶۵ درصد تا ۱۰۰ درصد از HNO_3 انجام می‌شود. مخلوط اسید می‌تواند آمیخته‌ای از نیتریک اسید غلیظ و سولفوریک اسید باشد که به دلیل حضور یون NO_2^+ به عنوان عامل نیتراسیونی قوی عمل کند.

بررسی‌ها نشان می‌دهد که عوامل نیتراسیونی به نوعی دارای مشکلاتی از قبیل سمیت، قیمت بالا، عدم دسترسی نامناسب، حمل و نقل و غیره می‌باشند؛ بنابراین انتخاب نوع واکنشگر نیتراسیونی که بتواند حداقل به بعضی از این مشکلات فائق آید می‌تواند بسیار مفید باشد.

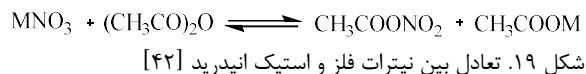
۱- عامل نیتراسیون نیتریک اسید و سولفوریک اسید
نیتریک اسید به عنوان یک عامل نیتره‌کننده خوب برای واکنش‌های نیتراسیون می‌باشد که عموماً با افزودن یک سری واکنشگرها به آن، شرایط را برای انجام نیتراسیون تسهیل می‌کنند. عملکرد مستقیم نیتریک اسید و مخلوط‌های آن بر روی الكل مادر، مهم‌ترین روش برای تولید نیترات استرها در مقیاس صنعتی و آزمایشگاهی است. نیترودار کردن با مخلوط سولفوریک اسید و نیتریک اسید، گرمایش است و در مقیاس بالا مشکل خارج کردن حرارت و انفجار وجود دارد. در نتیجه، در مقیاس صنعتی، نیتره کردن پلی‌ال‌ها با مخلوط اسیدی به



۴-نیترات فلزی

نیترات فلز و مخلوط آن با اسید پروتونیک یا اسید لوئیس می‌تواند ترکیبات آروماتیک و اتمهای کربن اشباع آلیفاتیک را نیتره کند. این نیترات‌ها عبارت‌اند از نیترات بیسموت، نیترات جیوه، نیترات آلومینیوم، نیترات نقره، نیترات منگنز، نیترات کبات، نیترات نیکل، نیترات مس و غیره. مخلوطی از نیتراسیون متوسط است که می‌تواند نیتره کند [۴۲].

شكل ۱۹) تعادل بین نیترات فلز و استیک اندیزید را نشان می‌دهد.



اثر کاتیون‌ها بر میزان نیتراسیون: Li>Ag>Na>K>NH₄>H

۵-دی نیتروژن پنتوکسید

دی‌نیتروژن پنتوکسید عامل نیتروکننده عمومی با مزایای بسیاری نسبت به نیترو دار کردن متعارف با استفاده از مخلوط اسید است [۴۳، ۴۴]. از جمله مزایای آن می‌توان به

- (۱) واکنش سریعتر
- (۲) سهولت کنترل دما
- (۳) سهولت جداسازی محصول
- (۴) محصولاتی با خلوص بالاتر

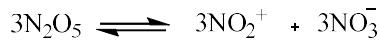
اشاره کرد. دی‌نیتروژن پنتوکسید در حلال قطبی به فرم شکل (۲۰) تفکیک می‌شود.



شكل ۲۰. واکنش فرم تفکیک دی‌نیتروژن پنتوکسید در حلال قطبی [۴۳]

محلول سولفوریک اسید و دی‌نیتروژن پنتوکسید یک عامل نیتره کننده قوی است و نیتراسیون آن بسیار شبیه به نیتریک

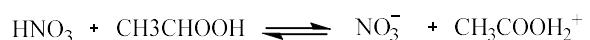
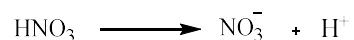
فسفریک اسید، اسید نسبتاً ضعیفی است، اما رطوبت سنگی قوی دارد. به خصوص پنتوکسید فسفر دارای ظرفیت جذب بسیار قوی است که می‌تواند اسید نیتریک را در حالت غلظت بالا نگه دارد. شکل (۱۵) واکنش نیتریک اسید و P₂O₅ جهت تولید یون نیترونیوم را نشان می‌دهد.



شكل ۱۵. واکنش نیتریک اسید و P₂O₅ جهت تولید یون نیترونیوم [۳۹]

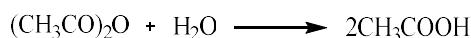
۳-عامل نیتراسیون نیتریک اسید ، استیک اسید و استیک اندیزید

استیک اسید یک اسید ضعیف در دمای اتاق است که ثابت دی‌الکتریک کمتر از آب دارد و در نتیجه یونیزاسیون نیتریک اسید در استیک اسید تکمیل نشده است. از آنجا که اسیدیته استیک اسید بسیار ضعیفتر از نیتریک اسید است، اسید استیک در اسیدهای مخلوط نقش باز ایفا می‌کند. اسید استیک یک حلal خوب برای انواع ترکیبات آلی است. مخلوطی از استیک اسید و نیتریک اسید معمولاً اجازه می‌دهد تا واکنش در شرایط همگن ادامه یابد. بنابراین، در برخی موارد، از این مخلوط در نیتراسیون و مطالعات سینتیک استفاده می‌شود. شکل (۱۶) واکنش نیتریک اسید و استیک اسید جهت تولید یون نیترونیوم را نشان می‌دهد [۴۰، ۴۱].



شكل ۱۶. واکنش نیتریک اسید و استیک اسید جهت تولید یون نیترونیوم [۴۱]

استیک اندیزید را می‌توان با آب به استیک اسید هیدرولیز کرد [۴۲]. شکل (۱۷) هیدرولیز استیک اندیزید با آب را نشان می‌دهد.



شكل ۱۷. هیدرولیز استیک اندیزید [۴۲]

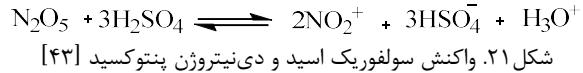
شكل (۱۸) واکنش بین نیتریک اسید و استیک اندیزید و هیدرولیز استیل نیترات با آب را نشان می‌دهد.

محصولات آلاینده‌ی ناشی از احتراق و انفجار مواد پرانرژی ضمن عملکرد مهمات کاهش پیدا کنند. در نیتراسیون از طریق معرفه‌های نیتره‌کننده سبز می‌توان به نیتراسیون الکترولیتی، نیتراسیون پرتو، فناوری نیتراسیون اولتراسونیک و نیتراسیون مایکروویو اشاره کرد [۴۵,۳۹]. بررسی‌ها نشان می‌دهد که عوامل نیتراسیون مورد استفاده در این روش‌ها به نوعی دارای مشکلاتی همچون عدم دسترسی مناسب، قیمت بالا، سمیت، مشکلات ذخیره‌سازی و حمل و نقل و غیره را با خود همراه دارد. بنابراین انتخاب نوع واکنشگر نیتراسیونی که بتواند حداقل به برخی از این مشکلات فائق آید می‌تواند بسیار مفید و سودمند باشد. نیتریک اسید یک عامل نیتره‌کننده خوب برای واکنش‌های نیتراسیون می‌باشد که عموماً با افزودن یک سری واکنشگرها به آن، شرایط را برای انجام نیتراسیون تسهیل می‌کنند. امروزه عامل N_2O_5 به عنوان یکی از بهترین واکنشگرهای مورد استفاده در واکنش‌های نیتراسیون می‌باشد. دسترسی تجاری به این ماده دشوار بوده و عموماً از روش‌هایی استفاده می‌شود که بتوان در حین واکنش آن را تولید کرد که از جمله آن‌ها می‌توان به استفاده از عوامل آب‌گیر قوی مثل استیک ایندیرید اشاره کرد که قابلیت جذب آب از نیتریک اسید را دارا می‌باشد.

۱- نیتراسیون به کمک مایکروویو

امروزه، تلاش‌های زیادی در زمینه‌های مختلف علم و صنعت برای توسعه فناوری‌های سازگار با محیط‌زیست با صرف‌جویی در منابع و انرژی انجام می‌شود. در این راستا، تابش مایکروویو اهمیت فرایندی پیدا می‌کند، زیرا امکان انجام فرآیندهای مختلف، از جمله آن‌هایی را که با استفاده از تکنیک‌های سنتی نمی‌توان بهینه‌سازی کرد، را ممکن می‌سازد. یکی از اصول دوازده گانه «شیمی سبز» [۴۶] این است که انرژی مورد نیاز فرآیندهای شیمیایی باید از نظر اثرات زیست محیطی و اقتصادی آن‌ها شناخته شده و به حداقل برسد. استفاده از منابع انرژی غیر متعارف، مانند تابش امواج فراصلوت یا مایکروویو (MW)، ممکن است تا حد زیادی مصرف انرژی را کاهش دهد. استفاده از امواج مایکروویو در سنتز آلی در سال‌های اخیر رشد زیادی داشته است و از جمله مزایای آن در مقایسه با واکنش‌های انجام شده در گرمایش معمولی، کاهش

اسید-سولفوریک اسید است که در شکل (۲۱) نشان داده شده است.



شکل (۲۲) کاتالیز اسید لوئیس و دی‌نیتروژن پنتوکسید را نشان می‌دهد.



شکل (۲۲). کاتالیز اسید لوئیس و دی‌نیتروژن پنتوکسید [۴۳]

۶- معرفه‌های نیتره‌کننده سبز

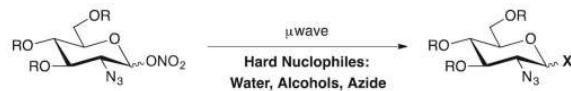
امروزه به واسطه‌ی تهدیدهای فراوانی که از سوی مواد و فرایندهای شیمیایی متوجه انسان و محیط زیست است، شیمی سبز بسیار مورد اقبال و توجه محققین و دانشمندان قرار گرفته است. به نظر می‌رسد در آینده ای نزدیک، توجه به اصول شیمی سبز در کلیه مراحل طراحی مواد پرانرژی و فرایندهای تولید، بهینه‌سازی و یا دفع ضایعات صنعتی الزامی گردد. مواد پرانرژی سبز باید براساس اصول دوازده گانه شیمی سبز تولید شوند [۳۹]. مواد پرانرژی با محتوای نیتروژن بالا، یکی از دسته‌های مواد پرانرژی هستند که امروزه 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 پیشرانه‌ها و پیروتکنیک‌ها که حتی امکان عاری از فلزاتی مانند سرب باشد و یا عاری از عناصر هالوژنی باشد، از اهداف دیگر دانشمندان علم مواد پرانرژی به منظور تحقق اهداف شیمی سبز می‌باشد. مفهوم «شیمی سبز» اولین بار در دهه ۱۹۹۰ به وسیله‌ی آزانس محیط زیست ایالات متحده آمریکا به صورت «ترویج و توسعه فناوری‌های شیمیایی ابتکاری، که استفاده یا تولید مواد خطرناک را در طراحی، ساخت و استفاده از محصولات شیمیایی کاهش می‌دهد و یا حذف می‌کند، مطرح گردید» [۳۹]. تمرکز اصول شیمی سبز در حوزه‌ی مواد پرانرژی بر آن است که چرخه‌ی عمر تولید مواد زائد ضمن تولید، آزمون، نگهداری و ... به حداقل برسد و همچنین،

دارای خطرات زیست-محیطی و خطرات بالقوه برای انسان می‌باشد که می‌تواند سوختگی‌های شدید ایجاد کند و باعث تخریب بافت‌های زنده شود. در این بین، روی آوردن به روش‌های نیتراسیون سبز به سرعت در حال انجام است. روش‌های نیتراسیون سبز در ترکیبات نیتروآروماتیک پیشرفت‌های قابل ملاحظه‌ای داشته است اما در نیترات‌هاست‌هنوز نیازمند تحقیقات بسیار بیشتر می‌باشد. در حال حاضر شاید بتوان استفاده از امواج مایکروویو را بهترین روش نیتراسیون دوست‌دار محیط زیست معرفی کرد.

منابع

- [1] Zapata, F., García-Ruiz, C., Chemical classification of explosives, *Crit Rev Anal Chem.* **2021**, 51, 656-673.
- [2] Akhavan, J., The chemistry of explosives, *R. Soc. Chem.* **2022**, 1-186.
- [3] Liu, J., Liu, L., Liu, X., Development of high-energy-density materials, *Sci. China Inf. Sci.* **2020**, 63, 195-213.
- [4] Shekhar, H., Studies on empirical approaches for estimation of detonation velocity of high explosives, *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2012**, 9, 39-48.
- [5] Sears, J. K., Darby, J. R., Mechanism of plasticizer action. The technology of plasticizers, **1982**, 35-77.
- [6] Garg, B., Bisht, T., Ling, Y.C., Sulfonated graphene as highly efficient and reusable acid carbocatalyst for the synthesis of ester plasticizers, *RSC advances.* 2014, 4, 57297-57307.
- [7] Ek, S., Latypov, N., Goede, P., Energetic plasticizers based on gem-dinitrodiols, *J. Energ. Mater.* **2012**, 30, 324-334.
- [8] Walters, P., Cadogan, D.F., Howick, C.J., "Plasticizers," Ullmann's encycl. ind. chem. **2000**, 1-27.
- [9] Lobry, E., Berthe, J., Hübner, E., Schnell, J., Spitzer, D., Tuning the oxygen balance of energetic composites: crystallization of ADN/secondary explosives mixtures by spray flash evaporation, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2021**, 46, 398-412.

زمان واکنش و در بسیاری موارد افزایش قابل توجه در بازده محصولات مورد نظر است. تابش مایکروویو با بهبود عملکرد محصول، واکنش را تسريع می‌کند. تنها خطری که در استفاده از تابش مایکروویو وجود دارد این است که گرمای بیش از حد ممکن است باعث تجزیه زیرلایه و همچنین محصول شود [۴۷]. تونسد^۱ و همکاران موفق به سنتز یک سری از نیترات‌های استرها به کمک امواج مایکروویو شدند (شکل ۲۳). از مزایای کار آن‌ها می‌توان به کم بودن زمان واکنش، بازده بالا، تک مرحله‌ای بودن و عاری از معرفه‌های مختلف اشاره کرد [۴۸].



شکل ۲۳. نیترات‌های استر سنتز شده به کمک امواج مایکروویو

بحث و نتیجه‌گیری

نرم‌کننده‌ها به عنوان بهبود‌دهنده خواص مکانیکی به پلیمرها افروده می‌شوند. اغلب نرم‌کننده‌های مورد استفاده در صنایع مختلف، خنثی هستند. در صنایع نظامی، محتوای انرژی یک سامانه بسیار حائز اهمیت می‌باشد. به همین دلیل محققان در تلاشند تا محتوای انرژی سامانه را افزایش دهند. جایگزین نمودن نرم‌کننده‌های خنثی با نرم‌کننده‌های پرانرژی می‌تواند به بهبود محتوای انرژی بیانجامد. نیترات‌استرها به دلیل داشتن گروه‌های نیترات استر در ساختار خود محتوای انرژی مناسبی دارند. در بررسی‌های انجام شده، ۴۰۱-۴۱۶-۶،۳،۲-۲،۵،۳-۶-تترانیترات دارای خواص بسیار مطلوب‌تری نسبت به سایر نرم‌کننده‌های پرانرژی و حتی مواد منفجره دارا بود. این نرم‌کننده دارای جرم مولکولی ۴۱۸/۱۷ گرم بر مول، تعادل اکسیژن ۳/۸۳+۳ درصد، محتوای نیتروژن ۲/۱۰ درصد، گرمای انفجار ۴۳۳۰/۴۴ ژول بر گرم سرعت انفجار ۶۹۶۱۶ متر بر ثانیه، نقطه ذوب ۱۲۴/۵ و دمای تجزیه ۱۹۲/۱ درجه سلسیوس می‌باشد. این خواص مطلوب، این ماده را در جایگاه ویژه ای قرار می‌دهد.

از طرفی، سنتز نیترات‌های استرها و روش‌های نیتراسیون الكل آن‌ها همواره چالش برانگیز بوده است. نیتریک اسید یک جز جدایی‌ناپذیر در روش‌های نیتراسیون است. نیتریک اسید

^۱ Townsend

- A. S., Borisov, Y. A., Ol'shevskaya, V. A., Synthesis, characterization and DFT study of a new family of high-energy compounds based on s-triazine, carborane and tetrazoles, *mol.* **2022**, 27, 7484.
- [24] Liu, J., Nitrate esters chemistry and technology, *Springer*. **2019**.
- [25] Wang, F.W., Zeng, X.L., Fang, W.Y., Thermal decomposition characteristics of nitrates, *Chin. J. Chem.* **2010**, 27, 308-312.
- [26] Needleman, P., Johnson, E.M., Mechanism of tolerance development to organic nitrates, *Pharmacol. Exp. Ther.* **1973**, 184, 709-715.
- [27] Folly, P., Mader, P., Propellant chemistry, *Chimia*. **2004**, 58, 374-374.
- [28] Yang, R., Preparation of typical nitrate esters, *J. Beijing Inst. Technol.* **2010**.
- [29] Jiang, H., Ma, J., Wu, M., Preparation of inositol triphosphate by microwave radiation, *Chem. Res.* **2005**, 17, 424-429.
- [30] Agrawal, J.P., Recent trends in high-energy materials, *Energy Combust Sci.* 1998, 24, 1-30.
- [31] Lichtenhaller, F.W., Fischer, H.O., Cyclizations of dialdehydes with nitromethane. VII. preparation of neo-inosadiamine-1, 4, *J. Am. Chem. Soc.* **1961**, 83, 2005-2012.
- [32] Klapötke, T.M., Krumm, B., Reith, T., Polynitrocaramates derived from nitromethane, *Z. anorg. allg. Chem.* **2017**, 643, 1474-1481.
- [33] Lichtenhaller, F., New methods of preparative organic chemistry IV. cyclization of dialdehydes with nitromethane, *Angew. Chem., Int. Ed. Engl.* **1964**, 3, 211-224.
- [34] Novikov, S. S., Korsakova, I. S., Babievskii, K. K., Synthesis of 1, 4-dinitro-1, 3-b utadiene, *Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci.* **1960**, 9, 882-884.
- [35] Dinwoodie, A.H., Godfrey, F., Nitrate esters of tetrahydroxy-3, 6-dinitrocyclohexane, US3378576A, **1968**.
- [36] Zhi, L.X., Synthesis, crystal structure and thermal properties of two nitrate esters energetic materials of 3, 6-dinitrocyclohexane, *Chin. J. Energ. Mater.* **2016**, 24 664-668.
- [37] Klapötke, T.M., Energetic materials encyclopedia, in energetic materials encyclopedia, *De Gruyter*. **2018**.
- [38] Deno, N. C., Peterson, H. J., Sacher, E., Nitric acid equilibria in water-sulfuric acid, *J. Phys. Chem.* **1961**, 65, 199-201.
- [39] Liu, J., Characteristics of nitrating reagents, [10] Rahman, M., Brazel, C.S., The plasticizer market: an assessment of traditional plasticizers and research trends to meet new challenges, *Prog. Polym. Sci.* **2004**, 29, 1223-1248.
- [11] Wypych G., Plasticizer motion and diffusion, *Handbook of Plasticizers* **2004**, 165-186.
- [12] Cho, S.G., A new quantitative scale for screening insensitive high energy density materials, *Bull Korean Chem Soc.* **2009**, 30, 1177-1180.
- [13] Doriath, G., Energetic insensitive propellants for solid and ducted rockets, *J. Propuls. Power*. **1995**, 11, 870-882.
- [14] Faal, M., Mahyari, M., Hosseini, S. G., Tavangar, S., Zarei, M. A., Synthesis of poly (2, 4, 6-trinitrophenyl acetal acrylate) as a new energetic binder and calculation of its heat of formation: A theoretical and experimental study, *React. Funct. Polym.* **2021**, 168, 10506.
- [15] Bao, D., Liu, J., The development and research situation of liquid explosive, Hazardous materials and security emergency technology, *Chongqing*. **2011**.
- [16] Marsh, N., Marsh, A.A., Short history of nitroglycerine and nitric oxide in pharmacology and physiology, *Clin. Exp. Pharmacol. Physiol.* 2000, 27, 313-319.
- [17] Agrawal, J.P., Hodgson, R., Organic chemistry of explosives, *John Wiley and Sons*. **2007**.
- [18] Wagaman, K.L., Clark, C. F., Jones, W.S., Collignonm S.L., method of producing high bulk density spheroidal nitroguanidine, USH1778H. **1999**
- [19] Liu, J., Pentaerythritol Tetranitrate, in nitrate esters Chemistry and technology, *Springer*. **2019**, 341-375.
- [20] Lease, N., Kay, L. M., Brown, G.W, Chavez, D.E., Synthesis of erythritol tetranitrate derivatives: functional group tuning of explosive sensitivity, *J. Org. Chem.* **2020**, 85, 4619-4626.
- [21] Manner, V.W., Cawkwell, M. J., Kober, E.-M., Myers, T. W., Examining the chemical and structural properties that influence the sensitivity of energetic nitrate esters, *Chem. Sci.* **2018**, 9, 3649-3663.
- [22] Chavez, D.E., Hiskey, Nergetic nitrate ester, *Angew. Chem.* **2008**, 120, 8431-8433.
- [23] Makarenkov, A. V., Kiselev, S. S., Kononova, E. G., Dolgushin, F. M., Peregudov,

in nitrate esters chemistry and technology, *Springer*. **2019**, 37-125.

[40] Sun, R. K., Ren, T. S., Chemistry and technology of high explosive. *National Defense Industry Press*. **1981**.

[41] Marcus, R. A., & Fresco, J. M., Infrared absorption spectra of nitric acid and its solutions, *J. Chem. Phys.* **1957**, 27, 564-568.

[42] Pictet, A., Genequand, P., Ueber eine Verbindung der Essigsäure mit Salpetersäure, *Ber. Dtsch. Chem. Ges.* **1902**, 35, 2526-2529.

[43] Matsunaga, H., Izato, Y. I., Habu, H., Miyake, A., Thermal decomposition characteristics of mixtures of ammonium dinitramide and copper (II) oxide, *J. Therm. Anal. Calorim.* **2015**, 121, 319-326.

[44] Lan, Y., Zhai, J., Li, D., Yang, R., The influence of solution chemistry on the morphology of ammonium dinitramide crystals., *J. Mater. Sci.* **2015**, 50, 4933-4939.

[45] Hua, Q., Zhiwen, Y., Chunxu, L., Ultrasonically promoted nitrolysis of DAPT to HMX in ionic liquid, *Ultrason. Sonochem.* **2008**, 15, 326-329.

[46] Anastas, P. T., Warner, J. C., Principles of green chemistry. Green chemistry: Theory and practice, *Oxford University Press*, New York, **1998**.

[47] Badgujar, D. M., Talawar, M. B., Mahulikar, P. P., Review on greener and safer synthesis of nitro compounds, *Propellants Explos. Pyrotech.* **2016**, 41, 24-34.

[48] Keith, D. J., Townsend, S. D., Direct, microwave-assisted substitution of anomeric nitrate-esters, *Carbohydr. Res.* **2017**, 442, 20-24.