

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 اتیل گوانیدین، دی متیل گوانیدین، ملامین، سیکلوهگزامتیلن تترآمین و سمی کاربازید، بازهایی هستند که برای تهیه نمکهای NTO مورد استفاده قرار گرفته اند. نمکهای NTO با روش های 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 روش های استاندارد، اندازه گیری 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.

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

۱. مقدمه

دفاعی دنیا، مورد توجه هستند. کاربرد مهمات غیرحساس همچنین می تواند 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

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

۵- Insensitive Munition (I.M.)

۶- Accidental environmental stimuli

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

۱- استادیار دانشگاه امام حسین (ع)

۲- استاد دانشگاه امام حسین (ع)

۳- مربی دانشگاه امام حسین (ع)

۴- دانشجوی کارشناسی ارشد

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

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

سنتز نمکهای آمین برای بهره‌گیری از توانایی تولید گاز NTO به منظور استفاده در پیشرانه های تفنگی پیشرفته انجام گرفته است. برخی محققین در ایالات 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 نمکهای آمین NTO انجام داده‌اند. با وجودی که روش‌های تهیه و خواص تعداد زیادی از نمکهای 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 نمکهای آمین NTO نسبت به ضربه، کمتر از RDX هستند [۹ و ۱۱] و در آزمایش جرقه الکترو استاتیک^۶ کاملاً غیر حساس می‌باشند [۹].

مطالعات اولیه خواص ترکیباتی مانند نمکهای فلزی NTO [۲۲]، نمک آمونیوم NTO و برخی دیگر از نمکهای آمین مشابه، نشان داده است که این مواد، خواص مواد منفجره ی اولیه را ندارند. با این وجود، این ترکیبات را می‌توان 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].

جنبه‌های کاربردی دیگری که مطالعه ی نمکهای NTO پیرامون آنها متمرکز شده است، استفاده از این نمکها در پیشرانه‌ها است. به عنوان نمونه کارایی، هفت نمک آمین NTO شامل نمکهای حاصل از مشتقات آمینوگوانیدین، اتیلن‌دی‌آمین، هیدرازین و آمونیوم با NTO به عنوان اجزاء پیشرانه‌های تفنگی، مورد بررسی قرار گرفته است.

کننده الزامات مهمات غیرحساس باشد، وجود دارد. روش اول، استفاده از مواد منفجره پلاستیکی^۱ (PBX) می‌باشد که در آن، مواد پرنرژی حساس را در درون مواد لاستیکی^۲، محبوس می‌کنند. روش دوم، استفاده از مواد پرنرژی 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) می‌باشد که بوسیله‌ی حجم بالایی از پیوندهای هیدروژنی برون ملکولی و درون ملکولی پایدار می‌شوند [۵-۱].

NTO به عنوان یک ماده منفجره پرنرژی و غیرحساس، در فرمولاسیون‌های انفجاری، فرمولاسیون‌های PBX، فرمولاسیون‌های پرس شده و باروتها مورد استفاده قرار می‌گیرد [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 پرنرژی دیگر مانند RDX^۳، HMX^۴ و PETN^۵ نشان می‌دهد که TATB و NTO از نظر حساسیت به ضربه، اصطکاک و موج انفجار، غیرحساس تر از مواد منفجره متداول بوده و با توجه به اینکه در فشار معمولی نمی‌سوزند، 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].

P_{k_0} برای NTO ۳/۷۶ گزارش شده است [۸]. بر این اساس، NTO دارای خصلت اسیدی است و می‌تواند در واکنش های انتقال پروتون شرکت کند. از این خاصیت برای تهیه‌ی نمک‌های متفاوتی از NTO استفاده شده است. NTO دارای دو دسته نمک فلزی و آمینی می باشد (شمای ۱) [۱]. تنوع موادی که می‌توانند 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 نمک‌های NTO می‌باشد. نمک‌های فلزات قلیایی خاکی NTO مستقیماً از واکنش NTO با هیدروکسید فلزی یا کربنات فلزی حاصل می‌شوند و نمک های فلزات واسطه NTO از واکنش نمک سدیم یا لیتیم NTO با نیترات یا سولفات فلز واسطه بدست می‌آیند. خواص کلی نمک‌های

۶- Electrostatic spark test

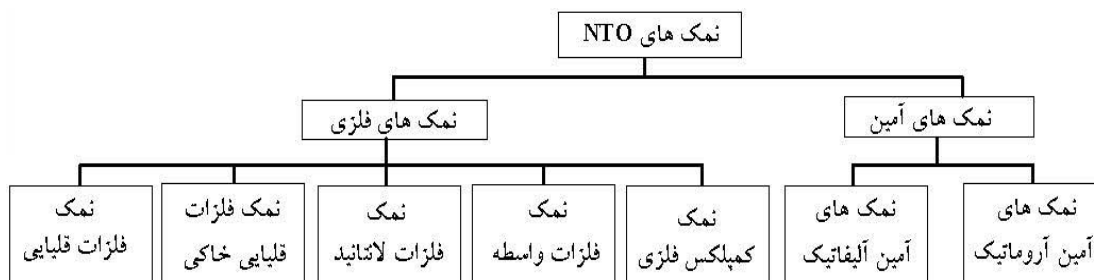
۱- Plastic Bonded Explosives

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، سیکلوهگزامتیلین 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 پراکین/لمر 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^۶ 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 طیف‌سنجی 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 [۹ و ۱۱]. همچنین نمک‌های فلزی NTO بصورت بالقوه به عنوان اصلاح‌کننده‌های بالستیکی پرنرژ^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 [۲۷-۳۰]. 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

۴- Merck

۵- Fluka

۶- Differential Scanning Calorimeter

۷- Free base

۱- Monopropellant

۲- High energetic ballistic modifier

۳- Hydroxyl terminated polybutadiene

گردید (شماي ۲ ترکیب ۴). دمای ذوب محصول 295°C و بازده فرآیند، ۸۵ درصد بود.

۲-۷- سنتز نمک سیکلوهاگزامتیلن تترآمین NTO

۲/۵ گرم NTO (۲۰ میلی مول) با ۲/۸ گرم (۲۰ میلی مول) سیکلوهاگزامتیلن تترآمین در آب، واکنش داده شد. ابتدا تغییر رنگی حاصل نشد، لیکن با حرارت دادن محلول تا دمای 80°C ، رنگ محلول نارنجی شد که با تبخیر حلال، ترکیب بسیار چسبنده‌ای حاصل گردید (شماي ۲ ترکیب ۵). دمای ذوب محصول 145°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 شده‌اند. همانطور که ملاحظه می‌شود، بجز نمک سیکلوهاگزامتیلن تترآمین NTO که بصورت ترکیبی بسیار ویسکوز و نارنجی رنگ است، سایر نمکهای تهیه شده ظاهری مشابه با NTO خالص دارند، هرچند 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 پایین‌تر از آن (در مورد سایر نمکهای تهیه شده) می‌باشند.

۳-۲- بررسی طیفهای IR نمکهای NTO

جدول ۲، داده‌های طیفی حاصل از بررسی های طیف سنجی مادون قرمز NTO و نمکهای جدید تهیه شده را نشان می‌دهد. در طیف مادون قرمز NTO تعدادی پیک شاخص قابل تشخیص است [۳۴،۹،۱]. از جمله ی این پیکها می‌توان 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 می‌شوند. به عنوان مثال، در طیف IR نمک NTO با فلزات قلیایی و فلزات واسطه اغلب این پیکها به سمت اعداد موجی کمتر جابجا می‌شوند. این نتایج، نشان می‌دهد که بار منفی روی حلقه NTO هنگام تشکیل نمک با فلزات کاهش می‌یابد [۹ و ۸] رفتار نسبتاً مشابهی برای سایر نمکهای جدید تهیه شده از NTO مشاهده می‌شود.

دی‌متیل‌گوانیدین بصورت باز آزاد اضافه شد. پس از دو ساعت اختلاط، مخلوط نهایی صاف شد. محلول زیر صافی حاوی باز آزاد دی‌متیل‌گوانیدین است. بازهای آزاد گوانیدین در حالت محلول، پایدار نیستند و باید بلافاصله برای تهیه نمک مورد نظر، مورد استفاده قرار گیرند. در ادامه $1/3$ 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 (شماي 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 185°C و بازده فرآیند، ۹۱ درصد بود.

۲-۴- سنتز نمک دی‌اتیل‌گوانیدینوم NTO

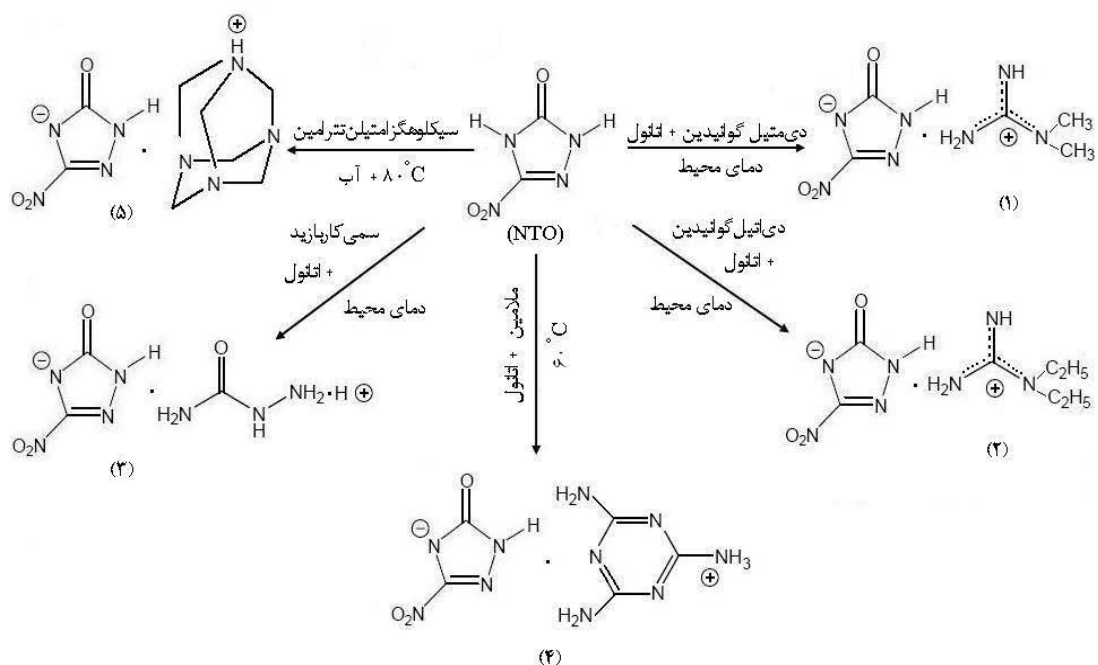
۱/۷۸ گرم (۱۰ میلی مول) نمک دی‌اتیل‌گوانیدینوم نیترات به 50 میلی‌لیتر اتانول حاوی 10 میلی‌مول سدیم هیدروکسید، به منظور ایجاد دی‌اتیل‌گوانیدین بصورت باز آزاد اضافه شد. پس از دو ساعت اختلاط و صاف کردن مخلوط، $1/3$ گرم (۱۰ میلی مول) NTO به محلول زیر صافی اضافه شد. با اضافه شدن NTO، واکنش انتقال پروتون، به سرعت انجام شده و رسوب زرد رنگی تشکیل شد (شماي ۲ ترکیب ۲). رسوب حاصل، توسط صاف کردن تحت خلاء جدا شد و در دمای اتاق خشک گردید. دمای ذوب محصول 190°C و بازده فرآیند، ۷۵ درصد بود.

۲-۵- سنتز نمک سمی کاربازید NTO

مشابه با تهیه مشتقات گوانیدینی، $1/1$ گرم سمی کاربازید هیدروکلراید (۱۰ میلی‌مول) در اتانول حاوی 10 میلی‌مول سدیم هیدروکسید، آزادسازی شد. سپس به محلول صاف شده مرحله قبل که حاوی سمی کاربازید بصورت باز آزاد است، $1/3$ گرم (۱۰ میلی مول) NTO جامد اضافه گردید. رسوب زرد رنگ بدست آمد که پس از صاف کردن در دمای اتاق خشک شد (شماي ۲ ترکیب ۳). دمای ذوب محصول 155°C و بازده فرآیند، ۸۷ درصد بود.

۲-۶- سنتز نمک ملامین NTO

به $1/26$ گرم (۱۰ میلی مول) مخلوط معلق ملامین در آب داغ (60°C)، $1/3$ گرم (۱۰ میلی مول) NTO اضافه شد. ملامین در آب، نامحلول است و با اضافه شدن NTO حل می‌گردد که بیانگر انجام واکنش انتقال پروتون و تشکیل نمک ملامین NTO است. پس از تبخیر حلال و تغلیظ محلول، رسوب زرد تیره‌ای حاصل شد که پس از صاف کردن در دمای اتاق خشک



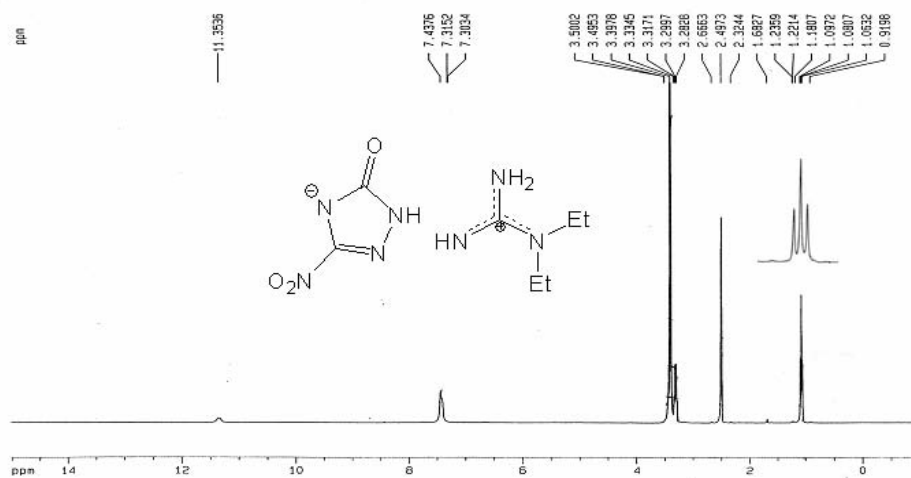
شماره ۲- تهیه نمک‌های آمین جدید NTO

جدول ۱- خواص ظاهری و نقطه ذوب نمک‌های NTO

ماده	ظاهر	دمای ذوب ($^\circ\text{C}$) (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 سیکلووهگزامتیلین تترآمین NTO	جامد نارنجی رنگ	۱۴۳ - ۱۴۷
نمک سمی کاربازید NTO	پودر زرد رنگ	۱۵۳ - ۱۵۷
نمک ملامین NTO	پودر زرد رنگ	< 295

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

مراجع	IR(cm^{-1})					ترکیب
	$\nu(\text{NH})$	$\nu(\text{CO})$	$\nu(\text{NO}_2)$ asym	$\nu(\text{amide})$	$\nu(\text{NO}_2)$ 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 سیکلووهگزامتیلین تترآمین 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 $\text{DMSO-}d_6$

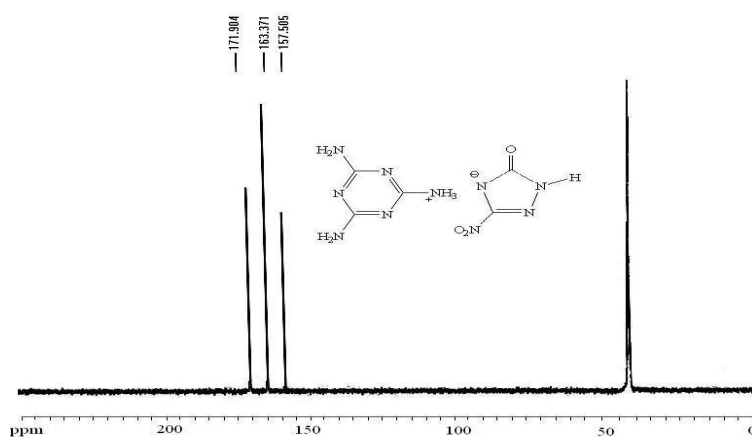
۳-۳- بررسی طیف‌های NMR نمکهای NTO

می‌باشد. برای طیف ^1H NMR نمک دی‌متیل‌گوانیدینیوم NTO نیز الگوی کم و بیش مشابهی بدست آمده است، با این تفاوت که در ناحیه آلفاتیک، فقط پیک مربوط به گروه متیل مشاهده می‌شود.

($\text{CH}_3, 6\text{H}$) ppm ۰.۱۱، (guanidinium NH) ppm ۷.۱۶، (NTO NH) ppm ۱۱.۱۱).
 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 نمی‌گذارند و تنها بصورت یک پیک پهن مشاهده می‌شوند. به عنوان نمونه، برای نمک ملامین NTO، تنها یک پیک در جابجایی شیمیایی ۷.۱ ppm مشاهده شد. مفیدترین روش برای شناسایی نمک‌های NTO، استفاده از داده‌های 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 ۱۵۴/۴۰ ppm و ۱۴۸/۰۰ در حلال $\text{DMSO-}d_6$ می‌باشد. بدیهی است که در صورت انجام واکنش انتقال پروتون بین NTO و یک گروه گیرنده پروتون جابجایی‌های شیمیایی فوق‌الذکر دچار تغییر قابل ملاحظه‌ای 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 ۱۷۳ ppm می‌باشد، برای نمک ملامین با NTO، سه پیک در طیف ^{13}C NMR قابل انتظار است.

طیف ^1H NMR مربوط به ترکیب NTO دو پیک یگانه با جابجایی شیمیایی ۱۳/۵ ppm و ۱۲/۸ ppm را نشان می‌دهد، که به ترتیب نشان دهنده ی هیدروژن های دو گروه NH می باشند [۱]. همچنین طیف ^1H NMR دی‌اتیل‌گوانیدینیوم نیترات نیز دارای سه پیک است. پیک سه‌تایی با جابجایی شیمیایی ۱/۲۳ ppm نشان‌دهنده ی گروه متیل، پیک چهارتایی با جابجایی شیمیایی ۳/۴۴ ppm نشان دهنده ی گروه متیلن و پیک یک‌تایی با جابجایی شیمیایی ۷/۲۵ ppm نشان دهنده گروه آمین می‌باشند [۳۳]. بنابراین انتظار می‌رود که در طیف ^1H NMR نمک دی‌اتیل‌گوانیدینیوم NTO نیز این پیک‌ها وجود داشته باشند. طیف ^1H NMR نمک دی‌اتیل‌گوانیدینیوم NTO در شکل ۱ نشان داده شده است. در این طیف، پیک سه تایی با جابجایی شیمیایی ۱/۲ ppm نشان دهنده ی پروتون گروه متیل، پیک چهارتایی با جابجایی شیمیایی ۳/۲ ppm نشان دهنده ی پروتون گروه متیلن، پیک یک‌تایی با جابجایی شیمیایی ۷/۲ ppm نشان‌دهنده پروتون گروه آمین و پیک یک‌تایی با جابجایی شیمیایی ۱۱/۳ ppm مربوط به پروتون NH در ترکیب NTO می‌باشند. قابل توجه است که پیک با جابجایی شیمیایی ۱۳/۵ ppm، مربوط به هیدروژن اسیدی گروه NH در ترکیب NTO، به دلیل انتقال هیدروژن اسیدی به دی‌اتیل‌گوانیدین در این طیف دیده نمی‌شود. این شواهد، نشان‌دهنده ی واکنش دی‌اتیل‌گوانیدین با NTO و تشکیل نمک مربوطه می‌باشد.

پیک‌های ظاهر شده در جابجایی‌های شیمیایی حدود ۲/۵ و ۳/۵ در شکل ۱ به ترتیب مربوط به حلال (DMSO) و آب همراه حلال

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 نمک‌های تهیه شده در حلال $\text{DMSO-}d_6$

مراجع	جابجایی شیمیایی ppm		ترکیب
	>C-NO ₂	>C=O	
[۹] و [۱]	۱۴۸/۰	۱۵۴/۴	NTO
تحقیق حاضر	۱۵۹/۶	۱۶۴/۸	نمک دی‌متیل‌گوانیدینیوم NTO
تحقیق حاضر	۱۵۹/۹	۱۶۵/۵	نمک دی‌اتیل‌گوانیدینیوم NTO
تحقیق حاضر	۱۵۸/۳	۱۶۴/۸	نمک سیکلوهگزامتیلن‌تترآمین NTO
تحقیق حاضر	۱۵۷/۳	۱۶۳/۱	نمک سمی‌کاربازید NTO
تحقیق حاضر	۱۵۷/۹	۱۶۳/۳	نمک ملامین NTO

گوانیدینیوم و سیکلوهگزامتیلن‌تترآمین با افزایش درصد نیتروژن، پایداری حرارتی نسبت به NTO کاهش پیدا کرده، در صورتیکه برای نمک‌های ملامین و سمی‌کاربازید 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 خاصیت‌های دلخواه اجازه کاربردهای مختلف برای این نمک‌ها را در اختیار می‌گذارد. 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 داده‌ها مشخص شد که نمک‌های حاصل نسبت به NTO در برابر ضربه، غیر حساس تر شده‌اند. از طرف دیگر، چون تغییری در حساسیت به اصطکاک، روی نداده است، می‌توان نتیجه گرفت که تبدیل کردن NTO به نمک‌های آمین، حساسیت آن را در مقابل اصطکاک افزایش نمی‌دهد.

همانگونه که در شکل ۲ مشاهده می‌شود، پیک‌های با جابجایی شیمیایی ۱۷۱/۹ ppm و ۱۶۳/۳ ppm به ترتیب مربوط به کربن متصل به گروه NO₂، کربن گروه کربونیل در NTO و کربن ملامین هستند که به واسطه ی تشکیل نمک جابجا شده‌اند. داده‌های طیف‌سنجی رزونانس مغناطیسی هسته (^{13}C NMR) برای NTO و سایر نمک‌های جدید تهیه شده در جدول ۳ نشان داده شده‌اند. تمامی داده‌ها به خوبی جابجایی و تغییرات ناشی از تشکیل نمک‌های جدید NTO را نشان می‌دهند.

۳-۴- آنالیز حرارتی، حساسیت به ضربه و اصطکاک نمک‌های جدید NTO

جدول ۴، نتایج تجربی حاصل از آنالیز حرارتی، حساسیت به ضربه و اصطکاک را برای نمک‌های جدید سنتز شده نشان می‌دهد. در مورد نمک‌های 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	* (۳۰) ۲۲	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 ₈ O ₃	۴۱/۴۸	نمک سیکلو هگزامتیلن 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 ₈ 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، سیکلو هگزامتیلن 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 غیرحساس تر 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).