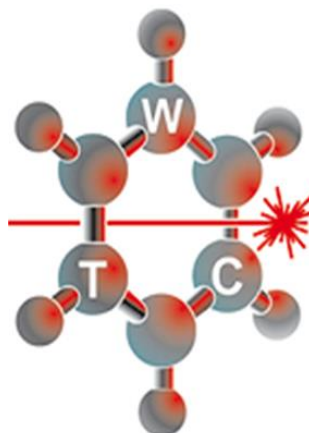


WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA
im. Jarosława Dąbrowskiego
WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII



ROZPRAWA DOKTORSKA

Judyta REĆKO

(imiona i nazwisko dyplomanta)

**Otrzymywanie i badanie koordynacyjnych związków
wybuchowych zawierających 4,4',5,5'-tetranitro-1*H*,1*H*'-2,2'-
biimidazol**

(tytuł rozprawy doktorskiej)

Nauki chemiczne, Chemia

(dziedzina nauki, dyscyplina naukowa)

prof. dr hab. inż. Stanisław CUDZIŁO

(stopień wojskowy/naukowy, imię i nazwisko promotora pracy)

WARSZAWA - 2020r

Spis treści

Wykaz stosowanych skrótów.....	4
Wprowadzenie	7
1. Związki koordynacyjne.....	8
2. Koordynacyjne materiały wybuchowe	10
2.1. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające amoniak.....	10
2.2. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające hydrazynę.....	11
2.3. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające aminy alifatyczne	14
2.4. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające karbohydryd	17
2.5. Koordynacyjne materiały wybuchowe z pochodnymi guanidyny.....	19
2.6. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające imidazol	20
2.7. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1,2,4-triazole	21
2.7.1. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 4-amino-1,2,4-triazol	22
2.7.2. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 3,4-diamino-1,2,4-triazol	24
2.7.3. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 3-hydrazyno-4-amino-1,2,4-triazol.....	25
2.8. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1 <i>H</i> -tetrazole	28
2.8.1. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-aminotetrazol	29
2.8.2. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1,5-diaminotetrazol	30
2.8.3. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-nitrotetrazol.....	31
2.8.4. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-cyjano-1 <i>H</i> -tetrazol.....	35
2.8.5. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1 <i>H</i> -tetrazole podstawione w pozycji 5	36
2.8.6. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-nitroimino-1 <i>H</i> -tetrazol.....	38
2.8.7. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1-metylo-5 <i>H</i> -tetrazol	39
2.8.8. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1-bis(1 <i>H</i> -tetrazol-5-ilo)metan i jego pochodne	40
2.8.9. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające N,N-bis(1(2)- <i>H</i> -tetrazolo)aminę	41
2.8.10. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5,5'-azo[1 <i>H</i> -bistetrazol].....	43
2.9. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające pentylenotetrazol.....	45
2.10. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1 <i>H</i> -pentazol.....	46
2.11. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1,2,4,5-tetrazynę.....	47
2.12. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające pirydynę	48
2.13. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające kwas pikrynowy	49
2.14. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające dipikryloaminę	49
2.15. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 2,4,6-trinitrorezorcynę	50
2.16. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-pikryloaminotetrazol.....	50
2.17. Podsumowanie	51
3. Wykorzystane techniki badawcze.....	53
3.1. Mikroskopia optyczna i elektronowa.....	53
3.2. Analiza elementarna	53

3.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego	53
3.4. Spektroskopia w podczerwieni	53
3.5. Absorpcyjna spektrometria atomowa	54
3.6. Analiza termiczna i badania kinetyki rozkładu.....	54
3.7. Pomiar gęstości kryształu	55
3.8. Pomiar ciepła spalania oraz wyznaczenie entalpii tworzenia.....	55
3.9. Obliczenia termochemiczne.....	55
3.10. Wrażliwość na bodźce mechaniczne	55
3.11. Wrażliwość na iskrę elektryczną	56
3.12. Wrażliwość na promieniowanie laserowe	56
3.13. Wrażliwość na ogrzewanie przeponowe.....	57
3.14. Zdolność do detonacji.....	57
3.15. Prędkość detonacji	57
3.16. Test cylindryczny i określenie zdolności miotających	58
3.17. Kruszość.....	59
3.18. Twardość.....	59
3.19. Kaloryczność	59
3.20. Badania balistyczne	59
4. Cel i zakres pracy.....	61
5. Otrzymywanie kompleksów 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1 <i>H</i> -imidazolu i badanie ich właściwości	62
5.1. Synteza 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1 <i>H</i> -imidazolu	63
5.2. Synteza i identyfikacja kompleksów TNBI.....	63
5.2.1. Synteza i charakterystyka kompleksu miedziowego TNBI.....	63
5.2.2. Synteza i charakterystyka kompleksu niklowego TNBI.....	69
5.2.3. Synteza i charakterystyka kompleksu kadmowego TNBI.....	71
5.2.4. Synteza i charakterystyka kompleksu kobaltowego TNBI.....	74
5.2.5. Synteza i charakterystyka kompleksu cynkowego TNBI.....	76
5.3. Podsumowanie	81
6. Rozszerzone badania właściwości wybuchowych kompleksów miedziowego i cynkowego TNBI.....	82
6.1. Zdolność do detonacji.....	82
6.2. Prędkość detonacji	82
6.3. Kruszość CuTNO/Viton	83
6.4. Zdolność miotająca CuTNO/Viton.....	84
7. Badania możliwości wykorzystania kompleksów TNBI.....	87
7.1. Modyfikatory liniowej prędkości spalania złożonych paliw raketowych	87
8. Podsumowanie i wnioski	97
Literatura.....	99

Wykaz stosowanych skrótów

- ¹H NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego wodoru
¹³C NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego węgla
¹⁵N NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego azotu
1-MeHAtNO₂ – 1-metylo-5-nitriminotetrazol
1,2-DTE – 1,2-di(1*H*-tetrazolo)etan
1,5-DTM – bis(1*H*-tetrazolo)metan
2-MeHAtNO₂ – 2-metylo-5-nitraminotetrazol
4-AT – 4-amino-1,2,4-triazol
5-AT – 5-amino-1*H*-tetrazol
ANQ – 1-amino-3-nitroguanidyna
ANT – 5-amino-1-nitrozotetrazol
AP – chloran(VII) amonu
AAS – absorpcyjna spektrometria atomowa
ASA (mieszanina) – mieszanina inicjująca (azydek ołowiu 65 %, trinitrorezorcynian ołowiu 32,5 %, Al – 2,5 %)
ATR IR – metoda osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia spektroskopii w podczerwieni
BI – 2,2'-bi-1*H*-imidazol
BMDTE – 1,2-bis(1-metylotetrazolo)etan
BNCP – chloran(VII) di(5-nitrotetrazolo-*N*2)teraaminakobaltu(III)
BNNP – chloran(VII) bis- (5-nitro-2*H*-tetrazolo)tetraaminaniklu(III)
B_t – bilans tlenowy
BTA – N,N-bis(1(2)-*H*-tetrazolo)amina
CCoN(CoCN) – diazotan(V) tris(karbohydrazyd)kobaltu(II)
CCoP (CoCP) – dichloran(VII) tris(karbohydrazyd)kobaltu(II)
CCP (KKP) – dichloran(VII) tris(karbohydrazyd)kadmu(II)
CCuN (CuCN) – diazotan(V) di(karbohydrazyd)miedzi(II)
CCuP (CuCP) – dichloran(VII) di(karbohydrazyd)miedzi(II)
CHZ – karbohydrazyd
CI-20 – HNIW, 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcylan
CNiN – diazotan(V) tris(karbohydrazyd)niklu(II)
CoHN – diazotan(V) trihydrazynakobaltu(III)
CP – dichloran(VII) (5-cyjanotetrazolo-*N*2)pentaaminakobaltu(III)
CdTNO – tetranitrobiimidazolan akwadiaminakadmu(II)
CoTNO – tetranitrobiimidazolan akwadiaminakobaltu(II)
CuTNO – tetranitrobiimidazolan akwadiaminamiedzi(II)
DAT – 1,5-diamino-1*H*-tetrazol
DATr – 3,4-diamino-1,2,4-triazol
DDI – diizocyjanian dimerylu

DMSO – dimetylosulfotlenek
 DMSO-*d*₆ – deuterowany dimetylosulfotlenek
 DSC – różnicowa kalorymetria skaningowa
 DTA – różnicowa analiza termiczna
 DTA/TG – różnicowa analiza termiczna sprzężona z termogravimetrią
 DTE – 1,2-di(1*H*-tetrazolo)etan
 DTP – 2,2-bis(5-tetrazolo)propan
 E_a – energia aktywacji
 E_b – energia pęcherza wodnego
 en – etylenodiamina (1,2-diaminoetan)
 E_s – energia fali uderzeniowej generowanej przez MW w teście podwodnym
 FAAS – technika płomieniowa absorpcyjnej spektrometrii atomowej
 FCP – dichloran(VII) tris(karbazydu)żelaza(II)
 ρ [g/cm³] – gęstość
 H₂AtNO₂ – 5-nitriminotetrazol
 HAT – 3-hydrazyno-4-amino-1,2,4-triazol
 HEDM – materiały wybuchowe o wysokiej gęstości
 HMX – oktogen
 HTPB – polibutadien zakończony grupami hydroksylowymi
 IMI – imidazol
 IMW – inicjujące materiały wybuchowe (MWI)
 IR – spektroskopia w podczerwieni
 I_s – impuls właściwy
 KKP (CCP) – dichloran(VII) tris(karbohydrazyd)kadmu(II)
 KMW – kruszące materiały wybuchowe
 LA – azydek ołowiu
 LK – liczba koordynacyjna
 LRM – laboratoryjny silnik raketowy
 MNCuP – chloran(VII) (5-nitro-2*H*-tetrazolo)triaminamiedzi(II)
 MNZnP – chloran(VII) (5-nitro-2*H*-tetrazolo)triaminacynku(II)
 MWK (KMW) – kruszące materiały wybuchowe
 MW – materiały wybuchowe
 MTZ – 1-metylo-5*H*-tetrazol
 MS – spektrometria mas
 MZT-1-metylo-5*H*-tetrazol
n – wykładnik potęgowy prawa palenia
 N [%] – zawartość azotu
 NCAm – nitrozocyjanamid
 NCP (NiCP) – dichloran(VII) tris(karbohydrazyd)niklu(II)
 NHN (NiHN) – diazotan(V) trihydrazynaniklu(II)
 NH₂TzDMP – 3-amino-6-(3,5-dimetylopirazolilo)-1,2,4,5-tetrazyna
 NKT – chloran(VII) pentaamina(5-nitro-2*H*-tetrazol)kobaltu(III)
 NMP – *N*-metylopirolidon
 NMR – spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

NiTNO – tetranitroimidazolan akwadiaminaniklu(II)
NT – 5–nitrotetrazol
pa – *n*–propyloamina
PAC – chloran(VII) (1,5–cyklopentametylenotetrazol–N³) kobaltu (III)
PETN – pentryt
PMT – corazol, 1,5–cyklopentametylenotetrazol
py – pirydyna
PETN – pentryt
ppm – parts per million
PTFE – politetrafluoroetan
PVMT – polimetakrylan metylu
Q_{sp} – ciepło spalania
Q_{wyb} – ciepło wybuchu
r – szybkość spalania paliw bez dodatku energetycznego
r_o – szybkość spalania paliw z dodatkiem energetycznym
RDX – heksogen
SA – azydek srebra
T_{CJ} – temperatura wybuchu
TACN – azotan (V) tetraamina miedzi (II)
TACuC – dichloran(V) tetraaminamiedzi(II)
TACuP – dichloran(VII) tetraaminamiedzi(II)
TATm – 1,2,5–triamino–1,2,3–triazol
TCuP – {[Cu(4-AT)₃](ClO₄)₂]_n
TG – termograwimetria
TMS – tetrametylosilan
TNBI – 4,4',5,5'–tetranitro–2,2'–bi–1*H*–imidazol
TNF – kwas pikrynowy, 2,4,6–trinitrofenol (PA)
TNT – trotyl, 2,4,6–trinitrotoluen
TNR – 2,4,6–trinitrorezorcyna
TNRO – trinitrorezorcynian ołowiu
TriTzDMP – 1,2,4–triazolo[4,3-*b*]–[1,2,4,5]–tetrazyna
ZnCP – dichloran(VII) tris(karbazydu)kadmu(II)
ZnTNO – tetranitroimidazolan akwadiaminacynku(II)

Wprowadzenie

Rosnące wymagania stawiane materiałom wysokoenergetycznym stosowanym w amunicji powodują, że coraz intensywniej poszukuje się zamienników dotychczas używanych związków. Oprócz podstawowych wymagań, tj. bezpieczeństwa użytkowania, pewności działania i trwałości, materiały te często muszą posiadać dodatkowe zalety. Rozwój programów kosmicznych, perforacja złóż ropy naftowej głęboko pod powierzchnią ziemi i inne zastosowania w szczególnych warunkach, doprowadziły do wzrostu zapotrzebowania na materiały wybuchowe o wyjątkowych właściwościach, np. odpornych na wysokie temperatury, promieniowanie jonizujące lub ekstremalnie mało wrażliwych. W wielu ośrodkach na całym świecie prowadzone są prace nad otrzymaniem nowych materiałów, które spełniają te wymagania i jednocześnie mają wysokie parametry energetyczne. W trakcie wieloletnich prac najszerzej badane były trzy grupy nowoczesnych materiałów wybuchowych: wysokoazotowe materiały wybuchowe, polimery wysokoenergetyczne oraz koordynacyjne materiały wybuchowe.

Wysokoazotowe materiały wybuchowe to materiały, których cząsteczki posiadają wysoką zawartość azotu, nawet ponad 80%. Obecność dużej liczby wiązań N-N i C-N korzystnie wpływa na parametry detonacyjne oraz właściwości fizykochemiczne związków. Materiały takie charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną, obniżoną wrażliwością na bodźce mechaniczne oraz wysokimi teoretycznymi parametrami detonacyjnymi. Duża zawartość azotu w gazowych produktach rozkładu sprzyja obniżeniu temperatury gazów oraz minimalizacji ilości stałych cząstek oraz związków o działaniu korozyjnym w produktach wybuchu. Z tego względu często określa się je mianem „zielonych” materiałów wybuchowych.

Polimery wysokoenergetyczne to wielkocząsteczkowe związki zawierające w swojej strukturze grupy eksplozoforowe, takie jak $-N_3$ i $-NO_2$. Posiadają one typowe cechy materiałów polimerowych oraz wybuchowych. Materiały te ulegają deflagracji generując gazowe produkty, które rozprężając się wykonują pracę. Dodatek wysokoenergetycznych polimerów do materiałów wybuchowych poprawia ich wrażliwość oraz właściwości mechaniczne. Związki te proponowane są jako lepiszcza w plastycznych materiałach wybuchowych oraz jako energetyczne składniki do kompozycji miotających.

Kompleksowe materiały wybuchowe to związki zbudowane z atomu centralnego, którym jest kation metalu, anionu kwasu tlenowego oraz wysokoazotowego związku organicznego jako liganda. Materiały te charakteryzują się dobrą stabilnością chemiczną i termiczną, małą wrażliwością na bodźce mechaniczne i cieplne oraz wysoką entalpią tworzenia. Ich parametry detonacyjne są zbliżone do klasycznych materiałów wybuchowych. Ze względu na dużą objętość gazów powybuchowych, których głównym składnikiem jest azot, bezpieczną i prostą metodą otrzymywania w środowisku wodnym oraz niską toksyczność produktów rozkładu, w wielu przypadkach można je uznać za ekologiczne materiały wybuchowe.

1. Związki koordynacyjne

Związki koordynacyjne, nazywane także kompleksowymi, są to związki chemiczne zbudowane z atomu centralnego oraz ligandów [6-8]. Atomem centralnym jest najczęściej kation lub atom metalu przejściowego posiadający pusty orbital elektronowy typu *d*, natomiast ligandem jest donor pary elektronowej. Wiązanie pomiędzy nimi nosi nazwę koordynacyjnego i ma charakter akceptorowo – donorowy. W zależności od sumarycznego ładunku atomu centralnego oraz ligandów związki koordynacyjne mogą występować jako kationy (np. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^{2+}$), aniony (np. $[\text{Fe}(\text{CN})_3]^{3-}$) lub cząsteczki obojętne (np. $[\text{Ni}(\text{CO})_4]$ oraz $\text{PtCl}_2(\text{NH}_3)_2$). Ligandy stanowią wewnętrzną strefę koordynacji, zaś przeciwjony, które równoważą ładunek jonu centralnego, to zewnętrzna strefa koordynacji. Ogólny wzór jonów kompleksowych wygląda następująco:



gdzie:

M - atom lub jon centralny,

L - ligand,

n - liczba ligandów,

z - ładunek kompleksu.

Związki kompleksowe najczęściej tworzone są przez metale przejściowe z grup 3-12 układu okresowego, ponieważ w swojej powłoce walencyjnej posiadają wolne orbitale *d*, umożliwiające tworzenie wiązań koordynacyjnych. Atomami centralnymi mogą być także jony niemetalu, takie jak krzem czy bor (np. $[\text{SiF}_6]^{2-}$ oraz $[\text{BH}_4]^-$). Gdy w związku jest kilka atomów centralnych jednego lub różnych pierwiastków, jest on kompleksem wielordzeniowym. Ze względu na atom donorowy liganda (**D**) kompleksy dzieli się na:

- typu Wernerowskiego, gdzie **D**: N, O, S, P, X (halogen),
- metaloorganiczne, gdzie **D**: C,
- metalnieorganiczne, gdzie **D**: Si, B, As.

Związki koordynacyjne zawierające wyłącznie ligandy jednego typu nazywane są kompleksami homoleptycznymi, zaś zawierające dwa lub więcej różnych ligandów – heteroleptycznymi. Ligandami są cząsteczki obojętne, takie jak H_2O , NH_3 , aminy, związki organiczne, a także mogą nimi być aniony zawierające atom pierwiastka grup 14 - 17 z wolną parą elektronową, takie jak OH^- , F^- , Cl^- , CN^- .

Kryteria podziału ligandów są różnorodne, jednakże najbardziej podstawowym z nich jest podział ze względu na posiadany ładunek elektryczny. Rozróżnia się: ligandy obojętne, takie jak woda, amoniak, hydrazyna, aminy organiczne; ligandy anionowe, takie jak anion hydroksylowy, chlorkowy, octanowy czy cyjankowy oraz ligandy kationowe, do których

należy np. kation 1,1,1-trimetylohydrazyniowy występujący w $[\text{NiCl}_4(\text{Me}_3\text{NNH}_2)_2]$). Jednakże ze względu na odpychające oddziaływania elektrostatyczne są one najrzadziej spotykane.

Ligandy można podzielić także ze względu na rodzaj atomu donorowego. Dlatego ligand łączący się z jonem centralnym za pomocą atomu azotu jest ligandem *N*-donorowym. Innym kryterium może być sposób oddawania wolnej pary elektronowej. Ligandy oddające jedną parę elektronową i wiążące się z metalem za pomocą jednego atomu donorowego z zajęciem jednego miejsca koordynacyjnego to **ligandy jednokleszczowe** (monodentne, proste lub jednofunkcyjne), takie jak amoniak. Ligandy zawierające minimum dwa atomy donorowe łączące się z jednym atomem centralnym i tworzące tym samym pierścień to **ligandy wielokleszczowe** (polidentne, chelatowe lub wielofunkcyjne). Wśród nich wyróżnia się ligandy didentne, tridentne, tetradentne itd. Przykładem może być anion kwasu wersenowego, który jest ligandem heksadentnym.

Jeśli ligand związany jest z minimum dwoma atomami centralnymi poprzez kilka wolnych par elektronowych jest **ligandem mostkującym**. Tworzy on tzw. polimery koordynacyjne, w których liczba atomów centralnych połączonych z ligandem mostkowym określana jest jako krotność mostka. Wyróżniamy mostki dwukrotne, trójkrotne oraz o wyższej krotności, jednakże jest to bardzo rzadkie. **Ligandy makrocycliczne i klatkowe** to duże cząsteczki pierścieniowe posiadające minimum dwa atomy donorowe, które koordynują atom centralny wewnątrz struktury ligandów (np. ftalocyjanina). Wyróżniamy także ligandy, których odbicie lustrzane jest takie same jak cząsteczka liganda (**achiralne**) oraz takie, których odbicie lustrzane nie jest identyczne (**chiralne**). Cząsteczki zawierające system wiązań Π są zwane **ligandami Π -skoniugowanymi**, zaś związki zawierające parę elektronową na różnych atomach, przez co mogą być wiązane w różny sposób – **ambidentnymi** (M-NCS, M-SCN). Znane są także cząsteczki **spektaktorowe** i **aktorowe**, czyli odpowiednio cząsteczki, które są niezmiennie w czasie transformacji chemicznej oraz takie, które ulegają pewnym przemianom chemicznym./

Liczba przyłączonych bezpośrednio do jonu centralnego ligandów nazywana jest **liczbą koordynacyjną (LK)**, decyduje ona o przestrzennej strukturze związku. Budowa kompleksu zależy także od rodzaju metalu i ligandów oraz sposobu ich połączenia. Każdej liczbie koordynacyjnej przypisana jest pewna geometria. LK zależy przede wszystkim od wielkości jonu metalu – jej wartość rośnie wraz ze zwiększeniem promienia jonu. Wpływ na nią mają także struktura elektronowa metalu i ligandów, ładunek liganda, zdolności polaryzacyjne, właściwości donorowe ligandów i właściwości akceptorowe kationów, charakter wiązania koordynacyjnego, stan skupienia kompleksu oraz stężenie roztworu. Może ona przybierać różne wartości dlatego samego jonu, najczęściej jest to liczba parzysta.

Oddziaływanie między ligandami, a jonem centralnym jest opisywane przez dwie teorie. Pierwsza z nich wyjaśnia, iż jest to wiązanie jonowe (teoria pola krystalicznego). Według drugiej jest zlokalizowanym wiązaniem koordynacyjnym utworzonym poprzez nakrywanie się orbitali molekularnych ligandów posiadających wolne pary elektronowe (teoria pola ligandów).

2. Koordynacyjne materiały wybuchowe

Koordynacyjne związki wybuchowe to stosunkowo nowa grupa materiałów wysokoenergetycznych [9, 10]. Pierwsze takie związki otrzymywano już w XIX wieku, jednak nie zwróciły one szczególnej uwagi naukowców. Dopiero badania nad otrzymywaniem niskotoksycznych materiałów inicjujących przyspieszyły rozwój tej dziedziny.

Zbudowane są one z atomu centralnego (kationu metalu), ligandów oraz anionów reszt kwasowych. Kation metalu jest czynnikiem strukturotwórczym, decyduje o budowie związku i determinuje ilość ligandów. Wpływa także na właściwości wybuchowe oraz jego trwałość.

Cząsteczki ligandów są reduktorami ze względu na silnie ujemny bilans tlenowy (np. amoniak, hydrazyna, 4-amino-1,2,4-triazol), ale mogą też zawierać grupy eksplozoforowe (np. 5-nitrotetrazol). Ze względu na ilość energii zmagazynowanej w strukturze najbardziej korzystne są ligandy o wysokiej zawartości azotu, takie jak pochodne triazoli, czy 1*H*-tetrazoli.

Poprzez dobór odpowiednich elementów struktury związków kompleksowych możliwa jest modyfikacja ich właściwości fizykochemicznych i wybuchowych. Aniony mogą odgrywać rolę utleniacza poprawiając bilans tlenowy i ciepło wybuchu (azotany, chlorany) lub zwiększać wrażliwość na bodźce mechaniczne (azydki). Trwałość chemiczna takich związków uwarunkowana jest siłą wiązań koordynacyjnych, która zależy od rodzaju ligandów oraz centrum koordynacji.

2.1. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające amoniak

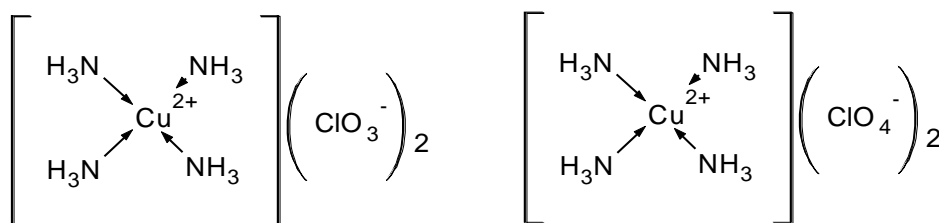
Najprostszym ligandem, który może występować w energetycznych związkach kompleksowych jest amoniak. Posiada on wolną parę elektronową na atomie azotu, która tworzy wiązanie koordynacyjne z kationem metalu.

Historycznie pierwszy koordynacyjny materiał wybuchowy, który znano już w średniowieczu, to tzw. złoto piorunujące. Jest produktem reakcji związków złota(III) (halogenki, tlenki, wodorotlenki) z amoniakiem. Związek został opisany dopiero w 1585 r. przez niemieckiego alchemika Sebalda Schwaertzera [11]. Obecnie uznaje się, że jest amorficzną mieszaniną polimerycznych związków, w których atomy złota są połączone mostkami $\mu\text{-NH}_2$ i $\mu_3\text{-NH}$. Ogromne zainteresowanie w średniowieczu piorunującym złotem przyczyniło się do opracowania wielu sposobów jego otrzymywania. Steinhauser i inni [11] zauważyli, że nie wszystkie metody syntezy prowadziły do tego samego produktu, a stosowanie różnych ilości amoniaku wpływa na zmienny stosunek Au, N i H w strukturze związku. Piorunujące złoto jest bardzo wrażliwe na tarcie oraz płomień. Jest stabilne do temperatury 200 °C, powyżej której rozkłada się wybuchowo (210 °C).

Diazotan(V) tetraaminamiedzi(II) $[\text{Cu}(\text{NH}_3)_4](\text{NO}_3)_2$ (TACN) to związek kompleksowy zawierający w swojej strukturze amoniak jako ligand [12-15]. Występuje on w postaci niebieskich kryształów o gęstości 1,91 g/cm³. Charakteryzuje się dużą wrażliwością na uderzenie (4 J) oraz małą średnicę krytyczną (<4 mm). W stalowej rurze przy gęstości 0,87 g/cm³ detonuje z prędkością 3500 m/s. Kompleks badany był przez Kunzela i in. jako dodatek do azotanu(V) amonu mający na celu umożliwienie detonacji w małej średnicy [13].

Spośród badanych mieszanin proces detonacji uzyskano w stalowej rurze o średnicy 2 mm dla kompozycji zawierającej 16% TACN ($0,91 \text{ g/cm}^3$, 1480 m/s). Oznacza to, że dodatek kompleksu do azotanu(V) amonu ułatwia pobudzenie go do detonacji oraz umożliwia użycie detonatora o mniejszej masie.

Dichloran(V) tetraaminamiedzi(II) (TACuC) to inicjujący materiał wybuchowy (Rys. 1.) [16]. Związek może zostać zaprasowany „na martwo”, dlatego też w zapalniku najlepiej stosować go w metalowych miseczkach bez prasowania. Jego wrażliwość na uderzenie jest duża (3 J). Detonuje z prędkością 4300 m/s , zaś po zapaleniu ulega deflagracji, której towarzyszy pojawienie się zielonego płomienia. Otrzymuje się go dwuetapowo w wyniku reakcji pomiędzy metanolowymi roztworami siarczanu(VI) miedzi(II) i chloranu(V) amonu, a następnie chloranem(V) miedzi(II) i gazowym amoniakiem w roztworze metanolowym. Dużą wadą tego materiału jest jego powolny rozkład podczas przechowywania oraz brak odporności na wodę.



Rys. 1. Wzory strukturalne TACuC oraz TACuP

Analogiem TACuC jest TACuP, czyli dichloran(VII) tetraaminamiedzi(II) [17]. Jest to kruszący materiał wybuchowy o mniejszej wrażliwości niż dichloran(V) tetraaminamiedzi(II). Związek w kontakcie z płomieniem ulega szybkiemu spalaniu dając jasny niebieski płomień, a w zamkniętej przestrzeni spalanie przechodzi w detonację. Jest nieodporny na wodę, pod wpływem której ulega hydrolizie. Występuje w postaci sześciennych kryształów o niebiesko-fioletowej (szafirowej) barwie. Otrzymuje się go z azotanu(V) miedzi(II), amoniaku i chloranu(VII) amonu.

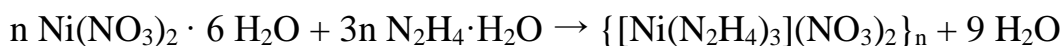
W literaturze można znaleźć także informacje o związkach aminakobaltu z anionami: chloranowym(V), chloranowym(VII), jodanowym(III), manganianowym(VII) oraz boranowym(III) [18-22]. Materiały te charakteryzują się wysoką wrażliwością na uderzenie oraz małą trwałością termiczną. Niestety w literaturze brakuje informacji na temat pozostałych wybuchowych związków koordynacyjnych z amoniakiem jako ligandem. Materiały te ze względu na swoją wysoką wrażliwość nie wzbudziły większego zainteresowania i nie zostały gruntownie zbadane.

2.2. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające hydrazynę

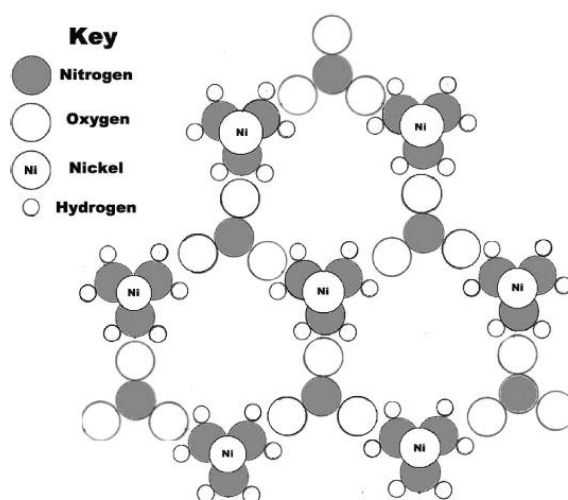
Kolejnym niecyklicznym ligandem jest hydrazyna, silny reduktor, związek nieorganiczny zbudowany z dwóch atomów azotu oraz czterech atomów wodoru. Obecność wolnych par elektronowych na atomach azotu umożliwia tworzenie kompleksów dwukleszczowych oraz polimerów koordynacyjnych. W literaturze dostępne są informacje o koordynacyjnych

materiałach wybuchowych zawierających w swojej strukturze takie aniony jak azotanowy(V), chloranowy(VII), azydki oraz aniony trinitrometylowe.

Najważniejszym przedstawicielem tej grupy materiałów jest diazotan(V) trihydrazynaniklu(II) (NHN), który otrzymywany jest poprzez powolne wkroplenie roztworu hydrazyny do wodnego roztworu azotanu niklu [23-26]:



NHN jest polimerem koordynacyjnym, w którym jony niklu, cząsteczki hydrazyny oraz aniony azotanowe(V) tworzą heksagonalną strukturę krystaliczną (Rys. 2.).



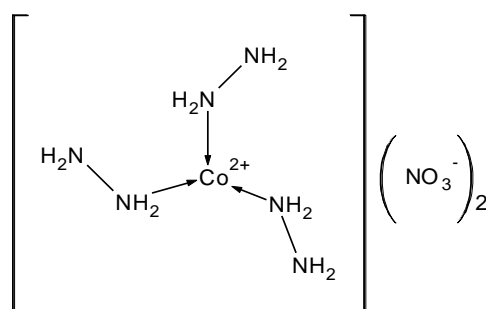
Rys. 2. Struktura NHN [22]

Związek ten charakteryzuje się wysokimi parametrami detonacyjnymi [23-29]. Przy gęstości $1,7 \text{ g/cm}^3$ detonuje z prędkością 7000 m/s . Ciśnienie detonacji wynosi $20,8 \text{ GPa}$. W ładunkach o gęstości $0,8 \text{ g/cm}^3$ prędkość detonacji jest równa 4300 m/s . Jego ciepło wybuchu ma wartość 4200 kJ/kg . Wrażliwość na bodźce mechaniczne wynosi 10 J na uderzenie i 24 N na tarcie oraz $0,02 \text{ J}$ na iskrę elektryczną i jest znacznie niższa względem typowych inicjujących materiałów wybuchowych [26]. NHN rozkłada się w temperaturze $218 \text{ }^\circ\text{C}$. Zamknięty w hermetycznym pojemniku wypełnionym ditlenkiem węgla i w obecności wilgoci nie ulega żadnym przemianom podczas 24 godzinowego ogrzewania w $50 \text{ }^\circ\text{C}$. Jest odporny na działanie składników atmosferycznych, promieniowania słonecznego oraz 48 godzinnej ekspozycji na promieniowanie UV o długości fali 366 nm . Nie rozpuszcza się w takich rozpuszczalnikach jak woda, metanol, etanol, aceton i eter dietylowy. W obecności stężonych kwasów ulega przemianie wybuchowej. Wykazuje zdolność do zaprasowywania się „na martwo”. Detonuje także w stanie zawilgoconym. Wykazuje dobrą zdolność do wykonania pracy w teście podwodnym, którą to szacuje się na poziomie 100% TNT, 75% PETN, RDX i HMX. Zaprasowany do gęstości $1,6 \text{ g/cm}^3$ detonuje od impulsu ogniowego lontu prochowego oraz elektrycznej główki zapalczącej. W masie powyżej 250 mg pobudza do detonacji pentryt zaprasowany w splonce nr 8. Jego zdolność inicjująca jest

lepsza niż obecnie stosowanych materiałów inicjujących. Może być stosowany jako samodzielny MW, ale także w mieszaninach z KClO_3 , $\text{Pb}_2[\text{Fe}(\text{CN})_6]$, AgN_3 oraz mielonym szkłem [26].

NHN ma zdecydowanie wyższe parametry detonacyjne niż $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ [25]. Jego prędkość oraz ciśnienie detonacji, a także objętość gazowych produktów rozkładu są o wiele większe niż azydku ołowiu. Kompleks nikłowy charakteryzuje się mniejszą wrażliwością na bodźce mechaniczne oraz iskrę elektryczną, co jest kluczową kwestią dla inicjujących materiałów wybuchowych. Jedynie temperatura rozkładu oraz gęstość kryształu mają mniejsze wartości niż w przypadku $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$.

Kolejnym ważnym związkiem koordynacyjnym jest diazotan(V) trihydrazynakobaltu(III) (CoHN) (Rys. 3.) [24]. Występuje on w postaci brązowego proszku. Jego wrażliwość na uderzenie i tarcie wynosi odpowiednio >25 J i 60 N. Jest też najmniej wrażliwy na iskrę elektryczną (2,25 J) spośród kompleksów hydrazyny z anionem azotanowym(V). Tak jak NHN, wybucha w kontakcie ze stężonymi kwasami. Temperatura rozkładu CoHN wynosi 188 °C. Kompleks nie posiada właściwości inicjujących i jest zaliczany do materiałów kruszących. Może być stosowany samodzielnie oraz w mieszaninach wybuchowych, a także w paliwach raketowych. W czasie wstępnych badań nad kompozycjami miotającymi zaobserwowano, że powoduje wzrost szybkości palenia w porównaniu do referencyjnych paliw, dlatego też mógłby być wykorzystany jako modyfikator prędkości palenia.



Rys. 3. Wzór strukturalny diazotanu trihydrazynakobaltu(III)

Oprócz kompleksu nikłowego i kobaltowego otrzymano także związki z kadmem, cynkiem, żelazem, manganem oraz chromem [27, 30]. Ze względu na wysoki potencjał redukujący hydrazyny nie udało się otrzymać związków miedzi i rtęci. Rozkład kompleksów jest gwałtowny, a produktem tych reakcji jest tlenek metalu. Kompleks cynkowy rozkłada się w bardzo wysokiej temperaturze (310 °C), jest niewrażliwy na tarcie i uderzenie, ale wykazuje wrażliwość na iskrę elektryczną. Analogiczny kompleks manganowy rozkłada się w 150 °C i jest niewrażliwy na tarcie. Związki przebadano w zapalnikach elektrycznych i poddano testowi podwodnemu. Najsilniejszym z badanych związków jest kompleks nikłowy, wartość energii generowanej przez niego fali uderzeniowej (E_s) oraz energii pęcherza wodnego (E_b) znajduje się pomiędzy TNT, a PETN.

Przykładem kompleksu zawierającego w swojej strukturze anion azydkowy może być diazydek dihydrazynaniklu(II) [34]. Jest to materiał inicjujący, który pobudza ładunek heksogenu już w ilości $0,05$ g. Jego wrażliwość na uderzenie i tarcie jest duża. Rozkłada się w temperaturze powyżej 165 °C. Oprócz kompleksu nikłowego otrzymano także jego analogi

z kationami kobaltu, cynku oraz magnezu. Wszystkie te materiały charakteryzują się wyższą temperaturą rozkładu przekraczającą 200 °C. Także wrażliwość na uderzenie opisywanych związków jest nieznacznie mniejsza niż diazydku dihydrazynaniklu(II).

Ciekawym związkiem jest $[\text{Cd}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)_4]_n$, który jest polimerem koordynacyjnym [32]. Otrzymuje się go w jednoetapowej syntezie polegającej na dodaniu azydku sodu do wodnego roztworu azotanu(V) kadmu, a następnie wkropleniu roztworu hydrazyny. Materiał jest bardzo wrażliwy na uderzenie (4 J). Podczas ogrzewania ulega dwuetapowej dekompozycji. Pierwszy etap związany jest z utratą cząsteczek hydrazyny oraz rozpadem anionu azydkowego, drugi rozpoczyna się w 180 °C i przebiega z największą szybkością w 222 °C.

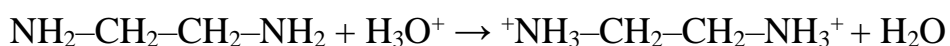
Innym przykładem polimeru koordynacyjnego jest kompleks cynkowy $[\text{Zn}(\text{N}_2\text{H}_4)_2(\text{N}_3)]_n$ [33]. Powstaje on w reakcji pomiędzy octanem cynku, wodzianem hydrazyny i azydkiem sodu w roztworze wodnym. Wydajność reakcji wynosi ok. 59%. Związek ten zawiera ok. 65,6% azotu w cząsteczce. Rozkłada się powyżej 200 °C i charakteryzuje dużą wrażliwością na bodźce mechaniczne.

Kompleksy z anionem trinitrometylowym są materiałami wrażliwymi i topią się z rozkładem w niskich temperaturach, już powyżej 50 °C [9, 10]. Związki z anionem chloranowym(V) wykazują wrażliwość na poziomie typowym dla inicjujących materiałów wybuchowych, co utrudnia dalsze ich badanie [27, 30]. Kompleksy z anionem chloranowym(VII) są materiałami o wysokiej wrażliwości na tarcie, uderzenie oraz iskrę elektryczną, wyjątek stanowi kompleks cynku (>25 J). Analog miedziowy detonuje już podczas suszenia po syntezie w temperaturze otoczenia, zaś niklu potrafi detonować będąc jeszcze w mieszaninie poreakcyjnej podczas dotknięcia bagietką.

Związki kompleksowe zawierające hydrazynę jako ligand stanowią grupę perspektywicznych materiałów wybuchowych z możliwością zastosowania ich w systemach inicjowania detonacji (NHN) oraz w mieszaninach zapalających. Godnymi uwagi są dwa związki NHN oraz CoHN. Parametry detonacyjne kompleksów lokują je pomiędzy inicjującymi i kruszącymi materiałami wybuchowymi.

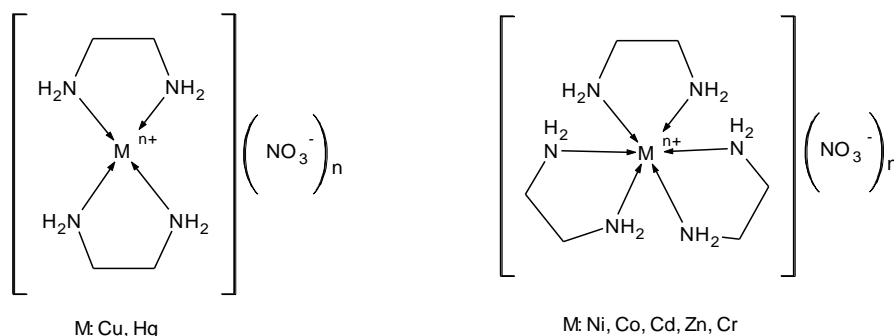
2.3. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające aminy alifatyczne

Etylenodiamina (En), czyli 1,2-diaminoetan jest związkiem zawierającym 46,61% azotu. Jak każda amina wykazuje właściwości zasadowe ($\text{p}K_b=10,712$). Pod wpływem kwasu łatwo ulega protonowaniu, nawet po jej skoordynowaniu. Wolna para elektronowa na obydwu atomach azotu wiąże jon H^+ zamiast tworzyć wiązanie koordynacyjne. W konsekwencji tracą one kontakt z kationem metalu, który zwykle koordynuje w to miejsce cząsteczki wody.



Etylenodiamina jako ligand dwukleszczowy łącząc się z metalem tworzy pierścienie pięciocłonowe, może także tworzyć polimery koordynacyjne [27]. Otrzymano szereg kompleksowych materiałów wybuchowych, w których ligandem były cząsteczki En, zaś anionami azotany(V), chlorany(VII), azydki oraz jodany. Synteza takich materiałów jest

bardzo prosta i polega na wkropleniu etylenodiaminy do etanolowego roztworu soli metalu [26].



Rys.4. Wzory strukturalne kompleksów etylenodiaminy z anionem azotanowym(V)

Kompleksy z anionem azotanowym(V) charakteryzują się bardzo małą wrażliwością na uderzenie >25 J i stosunkowo dużą na tarcie, zbliżoną do wrażliwości takich materiałów jak PETN, czy RDX (Rys. 4., Tab. 1.) [27]. Związek chromu ($[\text{Cr}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_3$) można uznać za materiał małowrażliwy. Trwałość termiczna kompleksów oraz energia aktywacji rośnie w kolejności $\text{Cu} < \text{Co} < \text{Ni} < \text{Zn}$.

Tab. 1. Wrażliwość kompleksów etylenodiaminy na bodźce mechaniczne oraz iskrę elektryczną [27]

Związek	Wrażliwość na		
	Uderzenie [J]	Tarcie [N]	Iskrę [J]
$[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{NO}_3)_2$	>25	96	0,900
$[\text{Ni}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_2$	>25	192	2,500
$[\text{Cd}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_2$	>25	120	1,000
$[\text{Co}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_3$	>25	160	1,167
$[\text{Zn}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_2$	>25	96	1,333
$[\text{Cr}(\text{En})_3](\text{NO}_3)_3$	>25	>360	0,833
$[\text{Hg}(\text{En})_2](\text{NO}_3)_2$	>25	84	0,320

Kompleks miedziowy charakteryzuje się bardzo krótkim czasem przejścia palenia w detonację, jego prędkość detonacji szacowana jest na 8100 m/s w ładunkach o gęstości 1,97 g/cm³ [27,36]. Diazotan(V) tris(etylenodiamina)niklu(II) o wzorze $\text{Ni}(\text{En})_3(\text{NO}_3)_2$ występuje w postaci kryształów o głęboko niebieskiej barwie. Związek ogrzewany powoli rozkłada się w temperaturze 262 °C. Kompleks niklowy może występować także w postaci uwodnionej $[\text{Ni}(\text{En})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{NO}_3)_2$, wystarczy podczas syntezy zmienić rozpuszczalnik z etanolu na wodę. Temperatura jego rozkładu (ok. 200 °C) jest niższa niż kompleksu miedziowego.

Kompleksy wykorzystano w kompozycji miotającej z chloranem(VII) amonu oraz HTPB (3:1) jako modyfikatory liniowej prędkości spalania (Tab. 2.) [36]. Każdy z badanych

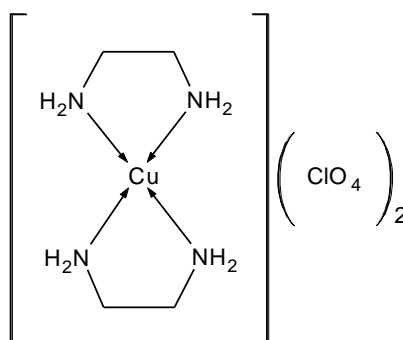
związków przyczynił się do zwiększenia prędkości spalania. Największy wzrost odnotowano w przypadku kompleksu miedziowego oraz kobaltowego (prawie dwukrotny).

Tab. 2. Prędkość spalania paliw NH_4ClO_4 – HTPB [36]

Dodatek	Prędkość spalania [mm/s]	r_0/r
-	$1,23 \pm 0,08$	1,00
$[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{NO}_3)_2$	$2,21 \pm 0,06$	1,80
$[\text{Co}(\text{En})_2](\text{NO}_3)_2$	$2,20 \pm 0,07$	1,79
$[\text{Ni}(\text{En})_2](\text{NO}_3)_2$	$1,38 \pm 0,08$	1,12
$[\text{Zn}(\text{En})_2](\text{NO}_3)_2$	$1,35 \pm 0,09$	1,10

r_0 - prędkość spalania paliw z dodatkiem kompleksu, r - prędkość spalania paliw bez dodatku kompleksu

Jednym z ważniejszych związków z anionem chloranowym(VII) jest $[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{ClO}_4)_2$ przedstawiony na rys. 5. [27, 37]. Kompleks jest związkiem wrażliwym na ciepło, a w kontakcie z płomieniem wybucha. Materiał krystalizuje w postaci purpurowych kryształów i dobrze rozpuszcza się w wodzie. Związek ten wykazuje stosunkowo wysokie parametry detonacyjne i charakteryzuje się dobrą zdolnością do wykonania pracy w teście podwodnym na poziomie 110% wartości TNT i ok. 75% wartości PETN, RDX i HMX.



Rys. 5. Wzór strukturalny kompleksu $[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{ClO}_4)_2$

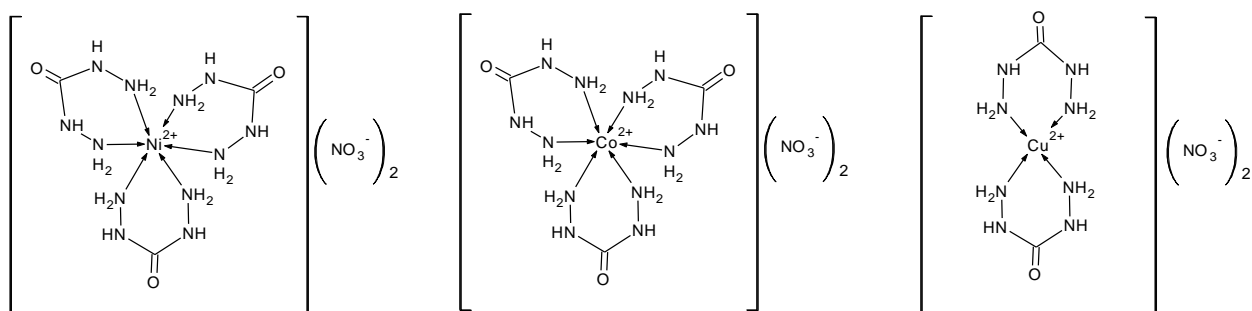
Ciekawym związkiem jest kompleks kadmowy etylenodiaminy z anionem azydkowym [38]. Jest to polimer koordynacyjny otrzymany z wodnego roztworu azotanu(V) kadmu, etylenodiaminy oraz azydku sodu z wydajnością 45%. Materiał rozkłada się w 265 °C, jednakże początek dekompozycji następuje już powyżej 200 °C. Jest związkiem wrażliwym na uderzenie.

Kompleksy zawierające etylenodiaminę charakteryzują się małą wrażliwością oraz krótkim czasem przejścia palenia w detonację. Dodatek 2% związku kompleksowego miedzi lub kobaltu do kompozycji NH_4ClO_4 – HTPB (3:1) zwiększa jej prędkość palenia dwukrotnie. Związki koordynacyjne etylenodiaminy ($[\text{Cu}(\text{En})_2](\text{NO}_3)_2$ i $[\text{Co}(\text{En})_2](\text{NO}_3)_2$) z powodzeniem mogą być stosowane jako modyfikatory prędkości palenia kompozycji miotających.

2.4. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające karbohydrazyd

Karbohydrazyd (CHZ) posiada pięć atomów z wolnymi parami elektronowymi (4 atomy azotu i atom tlenu), przez które może być koordynowany przez kationy metalu tworząc pierścienie cztero-, pięcio- oraz sześcioczłonowe [40-48]. CHZ tak jak hydrazyna wykazuje właściwości silnie redukujące. Ze względu na dużą zawartość azotu i możliwość tworzenia licznych wiązań wodorowych przez ten ligand kompleksy zawierające CHZ przyciągają uwagę badaczy. Dotychczas zsyntetyzowano i dokładnie zbadano zwłaszcza kompleksowe chlorany(VII) z tym ligandem [41-48]. Wykazują one dobrą stabilność termiczną, wysokie parametry detonacyjne i są rozważane jako obiecujące inicjujące materiały wybuchowe.

Kompleksy niklowy (CNiN), kobaltowy (CCoN) oraz miedziowy (CCuN) (Rys. 6.) otrzymano w reakcji pomiędzy azotanem(V) metalu i karbohydrazydem w stosunku molowym 1:3, za wyjątkiem kompleksu miedziowego (1:2). Syntezy są prowadzone w środowisku wodnym. Produkty wytrąca się za pomocą alkoholu etylowego z wysoką wydajnością, przekraczającą 95% [40, 45,46,48]. Wrażliwość na uderzenie tych związków jest dość mała. Ulegają rozkładowi się w temperaturach: 276 °C (CCoN), 298 °C (CNiN) i 170 °C (CCuN).



Rys. 6. Wzory strukturalne CNiN, CCoN oraz CCuN

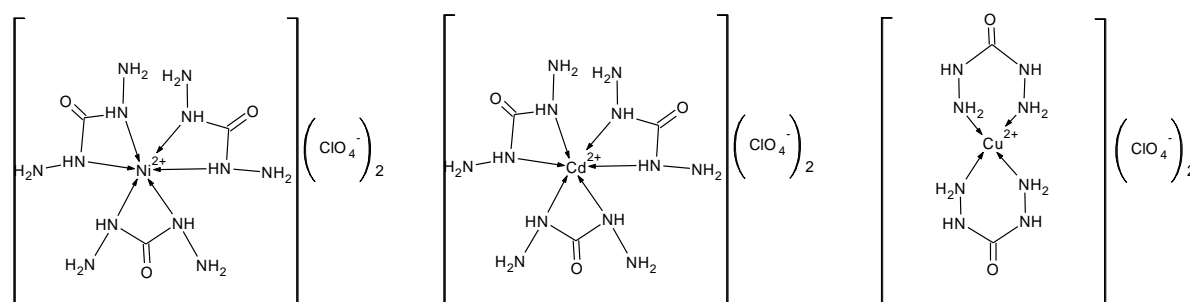
Zbadano możliwość wykorzystania kompleksu kobaltowego oraz niklowego w roli modyfikatorów prędkości spalania w paliwach na bazie chloranu(VII) amonu i HTPB [40]. Wzrost prędkości spalania w zakresie ciśnień 1,9–8,8 MPa wynosi 9–19% i 27–72% odpowiednio dla CCoN i CNiN. Szczegółowe wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli poniżej.

Tab. 3. Szybkość spalania kompozycji paliwowych z dodatkiem kompleksów [40]

Lepiszczce [%]	NH ₄ ClO ₄ [%]	Modyfikator	Prędkość spalania (mm/s) pod ciśnieniem (MPa)					N	I _s [s]
			1,9	2,9	4,9	6,9	8,8		
22	78	-	7,9	9,8	10,6	11,9	12,6	0,28	222
22	78	CCoN	8,6	10,4	12,6	14,2	15,0	0,34	223
22	78	CNiN	10,1	11,8	13,7	16,2	21,9	0,45	223

I_s- impuls właściwy

Bardzo interesującymi materiałami wybuchowymi są dichloran(VII) tris(karbohidrazyd)-kadm (KKP/CCP) oraz jego niklowy i żelazowy analog – dichloran(VII) tris(karbohidrazyd)niklu(II) (NCP) i dichloran(VII) tris(karbazydu) żelaza(II) (FCP), rys. 7. KKP to inicjujący materiał wybuchowy [9, 45]. Jak na inicjujący materiał wybuchowy, charakteryzuje się małą wrażliwością na uderzenie (12 J) i tarcie (10 N). Minimalna ilość KKP niezbędna do pobudzenia ładunku RDX wynosi 80 mg. Spośród wszystkich kompleksów karbohidrazydowych z anionem chloranowym(VII), KKP rozkłada się w najwyższej temperaturze (ok. 276 °C). Z powodu małej wrażliwości na bodźce mechaniczne i dużej odporności termicznej, a także prostoty syntezy, znalazł zastosowanie w roli ładunku pierwotnego w zapalnikach elektrycznych odpornych na przypadkowe zainicjowanie.



Rys. 7. Wzory strukturalne NCP, CCP i CuCP

Kompleksy niklowy oraz kobaltowy to także materiały inicjujące [9, 45-48]. Wykazują one bardzo dużą wrażliwość na uderzenie (1 J) oraz tarcie (≤ 5 N), rozkładają się w temperaturze powyżej 200 °C – NiCP w 273 °C, a CoCP w 243 °C, tab. 4. Obydwa materiały są proponowane jako modyfikatory prędkości palenia heterogenicznych paliw rakietowych. Kompleks miedziowy jest także bardzo wrażliwy na bodźce mechaniczne (3 J, < 5 N), a ponadto rozkłada się w temperaturze niższej od 200 °C. Różni się on od pozostałych związków swoją strukturą – kation miedzi koordynuje jedynie dwa ligandy oraz przyłącza dwa aniony.

Tab. 4. Właściwości kompleksów karbohidrazydowych z anionem chloranowym(VII)

Właściwości	CuCP	NiCP	CdCP	CoCP	ZnCP	FeCP	MgCP	MnCP
Wrażliwość na uderzenie [J]	3,0	1,0	12	1,0	1,5	-	2,5	2,0
Wrażliwość na tarcie [N]	< 5	≤ 5	10	≤ 5	20	-	60	24
Wrażliwość na iskrę elektryczną [J]	0,02	0,30	0,12	0,035	0,70	-	0,20	0,50
Temperatura rozkładu [°C]	186	273	275,5	243	268	161	239	263
Gęstość nasypowa [g/cm ³]	0,85	0,95	-	0,90	0,90	-	-	-

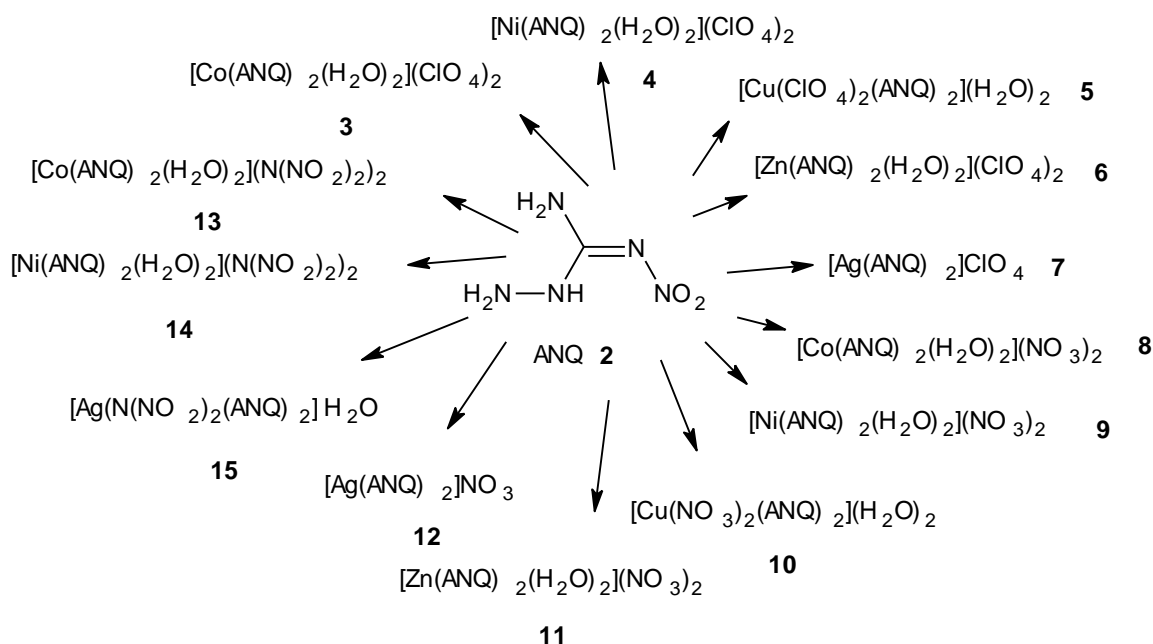
Kompleks ZnCP rozkłada się dwustopniowo z 67% ubytkiem masy [41]. Charakteryzuje się bardzo dużą wrażliwością na bodźce mechaniczne: 1,5 J i 20 N. W przypadku kompleksów MnCP i MgCP jest ona na podobnym poziomie, zaś temperatury rozkładu są nieznacznie

niższe niż ZnCP [44]. Żelazo jako atom centralny koordynuje trzy cząsteczki karbohydrydu [43]. Powstały związek rozkłada się w 161 °C. Materiał ma wysoką entalpię spalania. Jest ekstremalnie wrażliwy na tarcie, uderzenie i iskrę elektryczną; wybuch może nastąpić już podczas sączenia. Właściwości opisanych materiałów przedstawiono w tabeli 4.

Kompleksy niklowy oraz kobaltowy umieszczone w zapalniku pobudzają tetryl do detonacji, natomiast ZnCP nie wykazuje zdolności inicjujących. NiCP, CoCP i CuCP są wrażliwe na promieniowanie lasera diodowego (940 nm). Najbardziej obiecującym kompleksem karbohydrydu jest KKP. Jego względnie mała wrażliwość na bodźce mechaniczne i termiczne sprawiła, że materiał ten znalazł zastosowanie w zapalnikach odpornych na przypadkowe zainicjowanie. Mimo wysokiej wrażliwości, NCP i CoCP są proponowane do zastosowań w gazogeneratorach oraz jako modyfikatory prędkości palenia paliw raketowych, a także jako ładunki inicjujące w zapalnikach i spłonkach pobudzających. Pozostałe kompleksy charakteryzują się zbyt dużą wrażliwością, co wyklucza ich zastosowanie.

2.5. Koordynacyjne materiały wybuchowe z pochodnymi guanidyny

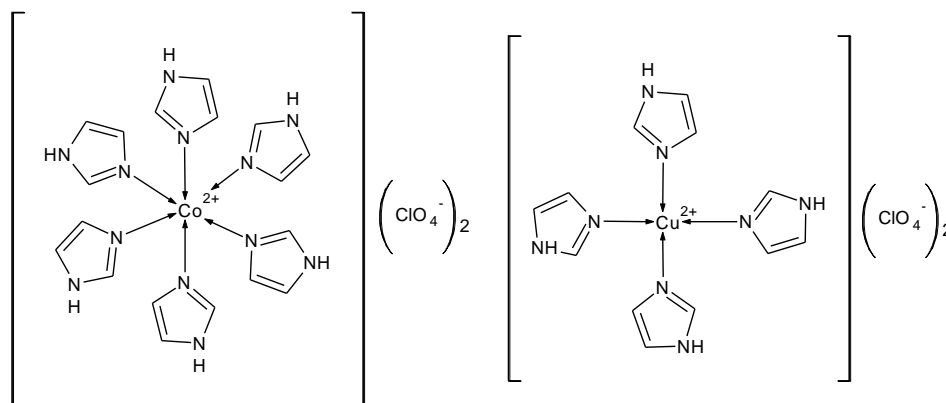
Guanidyna, czyli inaczej iminomocznik, to związek organiczny należący do pochodnych mocznika wykazujący silne właściwości zasadowe. Jest to substancja szeroko stosowana w syntezach leków, a także barwników. Pochodne aminowe są wykorzystywane w syntezie materiałów wybuchowych jako wysokoazotowe kationy lub substancje tworzące pierścień 1*H*-tetrazolowy [1]. Najpopularniejszą pochodną guanidyny jest nitroguanidyna, która jest mało wrażliwym materiałem wybuchowym szeroko stosowanym w tzw. prochach trójbazowych [127].



Rys. 8. Wzory strukturalne kompleksów z 1-amino-3-nitroguanidyną

Niko Fischer i in. [48] otrzymali kompleksy z 1-amino-3-nitroguanidyną (ANQ, 2) oraz anionem chloranowym(VII), azotanowym(V), chlorkowym oraz dinitraminowym [49].

Autorzy pracy [50] uzyskali kompleksy imidazolowe z chloranem(VII) miedzi(II), kobaltu oraz cynku o wzorach $[\text{Co}(\text{IMI})_6](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Cu}(\text{IMI})_4](\text{ClO}_4)_2$ i $[\text{Zn}(\text{IMI})_4](\text{ClO}_4)_2$ (Rys. 10). Związki te otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy węglanem metalu lub chloranem(VII) metalu a imidazolem w roztworze wodnym. Materiały częściowo rozkładają się poniżej 200 °C, po czym ulegają dekompozycji powyżej 250 °C. Kompleksy są wrażliwe na ciepło, płomień oraz bodźce mechaniczne.



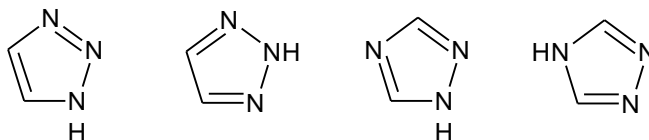
Rys. 10. Wzory strukturalne $[\text{Co}(\text{IMI})_6](\text{ClO}_4)_2$ i $[\text{Cu}(\text{IMI})_4](\text{ClO}_4)_2$

Otrzymano także kompleksy miedzi oraz niklu z anionem azydkowym o wzorze ogólnym $\text{M}(\text{IMI})_4(\text{N}_3)_2$ [51]. $\text{Cu}(\text{IMI})_4(\text{N}_3)_2$ jest materiałem wrażliwym na uderzenie oraz tarcie, kompleks $\text{Ni}(\text{IMI})_4(\text{N}_3)_2$ wykazuje małą wrażliwość na bodźce mechaniczne, jednakże jest wrażliwy na płomień. Ostateczny rozkład tych związków następuje w wysokich temperaturach, ale przed osiągnięciem tej temperatury ulegają endo- i egzotermicznym przemianom związanym z niewielkim ubytkiem masy (częściowy rozkład). Autorzy publikacji sugerują, że związki mogłyby znaleźć zastosowanie jako dodatki energetyczne do klasycznych materiałów wybuchowych lub materiałów miotających.

Imidazole ze względu na niską zawartość azotu w strukturze nie wzbudziły zainteresowania jako potencjalne ligandy, czy aniony związków koordynacyjnych, mimo iż ich jonowe pochodne były szeroko badane.

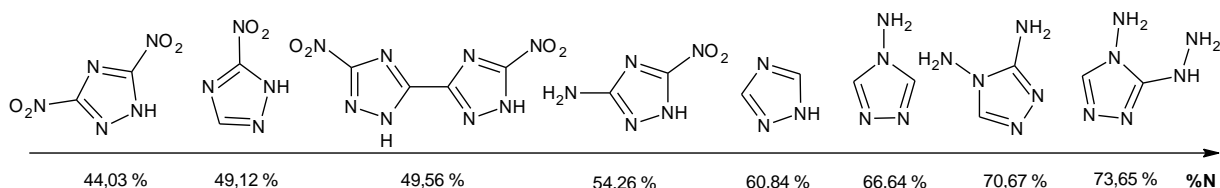
2.7. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1,2,4-triazole

Triazol to pięcioczłonowy pierścieniowy związek zawierający w swojej strukturze trzy atomy azotu. Związek ten może występować w postaci czterech izomerów: 1*H*-1,2,3-triazolu, 2*H*-1,2,3-triazolu, 1*H*-1,2,4-triazolu oraz 4*H*-1,2,4-triazolu. Ich struktury przedstawiono na rys. 11.



Rys. 11. Izomery triazolu: 1*H*-1,2,3-triazol, 2*H*-1,2,3-triazol, 1*H*-1,2,4-triazol i 4*H*-1,2,4-triazol

Triazol, zawierający 60,84% azotu, jak i jego pochodne, zaliczane są do związków wysokoazotowych. W koordynacyjnych materiałach wybuchowych najczęściej spotykane są pochodne 1,2,4-triazolu [9, 10, 53,54]. Dzięki trzem atomom azotu mogącym pełnić rolę donorów pary elektronowej możliwe jest tworzenie związków wielordzeniowych, w których cząsteczka liganda łączy centra koordynacji. 1,2,4-Triazol koordynowany jest przez metal w pozycji 1 i 2 tworząc polimery koordynacyjne. Może także łączyć się z centrum koordynacji poprzez grupy funkcyjne, takie jak aminowa lub hydrazynowa, podstawione do atomu węgla. Umożliwia to syntezę związków koordynacyjnych oferujących szeroką paletę właściwości wybuchowych.



Rys. 12. Struktury pochodnych 1,2,4-triazolu

Na powyższym rysunku przedstawiono wzory pochodnych triazolu najczęściej wykorzystywanych jak ligandy w energetycznych związkach koordynacyjnych. Podano także zawartość azotu w tych związkach, rys. 12.

2.7.1. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 4-amino-1,2,4-triazol

Po raz pierwszy kompleksy z 4-amino-1,2,4-triazolem (4-AT) zsyntezowano w latach 70. dwudziestego wieku. 4-AT charakteryzuje się wysoką zawartością azotu (66,6%) oraz może tworzyć związki jedno- i wielordzeniowe, w tym polimery koordynacyjne, poprzez mostkowanie kationów metalu [54-59].

Cudziło i Nita otrzymali kompleks miedziowy $[\text{Cu}(4\text{-AT})_4(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$ (**1**) [54]. Związek podczas ogrzewania ulega początkowemu rozkładowi z utratą cząsteczki wody w temperaturze 115-150 °C. Następnie w zakresie 160-170 °C następuje odłączenie cząsteczki 4-AT, co powoduje transformację materiału do polimeru koordynacyjnego $\{[\text{Cu}(4\text{-AT})_3(\text{ClO}_4)_2]_n\}$, który rozkłada się wybuchowo w temperaturze 310,8 °C. Materiał charakteryzuje się dość małą wrażliwością na bodźce mechaniczne (5 J, 50 N), posiada wysoką gęstość kryształu (1,926 g/cm³). Zmierzona prędkość detonacji przy gęstości 1,60 g/cm³ wynosi 6610 m/s i jest bliska wartości teoretycznej (6956 m/s). Obliczone ciśnienie detonacji to 19,3 GPa. Molowa entalpia tworzenia kompleksu wynosi 654,2 kJ/mol, a ciepło wybuchu jest równe 3480 kJ/kg. Wyznaczona energia aktywacji kompleksu to 200,6 kJ/mol. Zaprasowany materiał deflagruje pod wpływem płomienia. Nie jest w stanie pobudzić ładunku PETN w rurce zapalnikowej. Związek jest proponowany jako dodatek do mieszanin pirotechnicznych oraz paliw na bazie chloranu(VII) amonu.

Kolejnym interesującym związkiem 1,2,4-triazolu jest dichloran(VII) akwatri(4-amino-1,2,4-triazol)disrebra $[\text{Ag}_2(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ [55]. Związek ma bardzo wysoką gęstość (2,46 g/cm³) oraz charakteryzuje się dużą wrażliwością na uderzenie i tarcie (2 J, 30 N). Kompleks rozkłada się do tlenku srebra powyżej 240 °C z 53% ubytkiem masy. Materiał w ilości 0,3 g pobudza 0,5 g krystalicznego PETN. Promieniowanie laserowe o długości fali

1,064 μm i mocy 2,4 W pobudza go do detonacji. Ładunek pozbawiony otoczki zapalony otwartym ogniem nie detonuje nawet w ilości 500 mg. Materiał z powodzeniem może być używany jako inicjujący materiał wybuchowy.

Innym materiałem otrzymanym przez Cudziło i Nitę jest polimer koordynacyjny składający się z kationu miedzi związanego trzema mostkami chlorkowymi i dwoma cząsteczkami 4-AT, a także anionu chloranowego(VII) (**2**) [56]. Związek jest stabilny do temperatury 235 °C w której zaczyna powoli rozkładać się, czemu towarzyszy 26% ubytek masy. W 295 °C rozkłada się gwałtownie. Kompleks podczas badania wrażliwości na tarcie, podobnie jak azydek ołowiu, daje próby pozytywne przy sile tarcia 9,8 N w 100% przypadków. Otrzymany związek wykazuje właściwości inicjujące zbliżone do azydku ołowiu. Ładunek o masie 0,3 g pobudzany spłonką zapalającą inicjuje ładunek PETN. Ulega wybuchowi nawet w ładunku o masie 1 mg. Podczas palenia się związku w otwartej i ograniczonej przestrzeni proces ten przechodzi w detonację. Ładunki o gęstości 1,80 g/cm³ w otoczkach z duralu detonują z prędkością 1900 m/s.

Kolejnym badanym materiałem z ligandem 4-AT jest polimer koordynacyjny $\{[\text{Cu}(4\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ (TCuP, **3**), w którym ligandy 4-amino-1,2,4-triazolu tworzą 3 mostki pomiędzy kationami miedzi [57, 58]. Jest to materiał inicjujący, którego graniczny ładunek pobudzający PETN to 200 mg. Charakteryzuje się on niższą wrażliwością na bodźce mechaniczne (1 J i 10 N) niż klasyczne inicjujące materiały wybuchowe. Jest stabilny termicznie do 250 °C i rozkłada się w temperaturze 310 °C.

Materiał detonuje z prędkością 6500 m/s przy gęstości nasypowej 1,4 g/cm³. Wyznaczona w teście cylindrycznym energia Gurneya wynosi 2160 i 2410 J/g, odpowiednio dla gęstości 0,79 i 0,89 g/cm³. W kontakcie z płomieniem związek detonuje. Materiał o masie 200 mg inicjuje ładunek PETN. W próbie Trauzla 10-g ładunek o gęstości 0,69 g/cm³ powoduje wydęcie w bloku ołowianym o objętości 323 cm³. Przeprowadzono także badanie wykorzystania TCuP w spłonkach do amunicji strzeleckiej. Materiał da się zaprasować jedynie do gęstości 1,4 g/cm³. Może on być wykorzystywany jako niskotoksyczny zamiennik azydku ołowiu. Poniżej, w tab. 5, przedstawiono porównanie właściwości kompleksów zawierających 4-AT.

Tab. 5. Niektóre parametry wybranych kompleksów 4-AT

Parametr	1	2	3
Bilans tlenowy, B _t [%]	-41,50	-10	-27,98
Gęstość [g/cm ³]	1,926	-	-
Energia aktywacji, E _a [kJ/mol]	200,6	-	182,6
Entalpia tworzenia, ΔH _{tw} [kJ/g]	654,3	-	801,5
Prędkość detonacji [m/s]	6610 (1,60 g/cm ³)	1900 (1,8 g/cm ³)	6500 (1,4 g/cm ³)
Wrażliwość na uderzenie [J]	5	-	1
Wrażliwość na tarcie [N]	50	-	10
Temperatura rozkładu, T _r [°C]	-	295	310

Kompleksy z 4-amino-1,2,4-triazolem jako ligandem są obiecującą grupą związków wybuchowych ze względu na możliwości tworzenia różnych struktur, a tym samym modyfikacji ich właściwości fizykochemicznych i wybuchowych. Materiały te charakteryzują się akceptowalną wrażliwością w porównaniu do klasycznych materiałów inicjujących oraz dobrą stabilnością termiczną. Związki te mogą być wykorzystywane w zapalnikach jako materiały inicjujące, a niektóre z nich, np. $[\text{Cu}(4\text{-AT})_4(\text{ClO}_4)(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)$, proponowane są jako dodatki do mieszanin pirotechnicznych oraz paliw raketowych z chloranem(VII) amonu.

2.7.2. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 3,4-diamino-1,2,4-triazol

3,4-Diamino-1,2,4-triazol (DATr) to bogaty w azot (70,7% N) związek heterocykliczny. Atomy azotu zarówno w pierścieniu jak i na grupach aminowych mają wolne pary elektronowe, co umożliwia tworzenie wielu wiązań koordynacyjnych z jonem centralnym [59-62]. DATr może być koordynowany jako ligand jednokleszczowy poprzez grupę aminową, pierścień 1,2,4-triazolowy lub może być ligandem mostkującym wykorzystując atomy azotu z pierścienia w pozycjach 1 i 2.

Przykładem związków koordynacyjnych zawierających 3,4-diamino-1,2,4-triazol są kompleksy $\text{Mn}_3[(\text{DATr})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**1**), $\text{Co}_3[(\text{DATr})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**2**), $\text{Ni}_3[(\text{DATr})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 1,5\text{H}_2\text{O}$ (**3**) oraz $\text{Zn}_3[(\text{DATr})_6(\text{H}_2\text{O})_6](\text{NO}_3)_6 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (**4**) z anionem azotanowym(V) [59]. Związki rozkładają się kilkietapowo powyżej 260 °C. Najbardziej stabilnym termicznie związkiem jest **2**, zaś najmniej **4**. Kompleksy **1**, **3** oraz **4** są niewrażliwe na tarcie, zaś **2** jest najbardziej wrażliwym materiałem spośród otrzymanych (Tab. 6.).

Tab. 6. Niektóre właściwości kompleksów DATr z anionem azotanowym(V)

Parametr	1	2	3	4
Temperatura rozkładu, T_r [°C]	298,3	350,1	340,7	255,3
Zawartość azotu [%]	39,59	39,16	39,22	39,44
Energia aktywacji, E_a [kJ/mol]	133,33	181,67	143,67	120,2
Wrażliwość na uderzenie h_{50} [cm]	-	21	48	-

Otrzymano także związki kompleksowe z anionem chloranowym(VII) o wzorach: $[\text{Mn}_5(\text{DAT})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_{10}$ **5**, $[\text{Co}_5(\text{DAT})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_{10}$ **6**, $[\text{Ni}_5(\text{DAT})_{12}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_{10}$ **7** i $[\text{Zn}_5(\text{DAT})_{14}(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_{10} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **8** [60], tab. 7.

Tab. 7. Niektóre właściwości kompleksów DATr z anionem chloranowym(VII)

Parametr	5	6	7	8
Gęstość [g/cm ³]	-	1,713	1,756	1,983
Temperatura rozkładu, T_r [°C]	347,7	328,6	361,9	350,9
Bilans tlenowy, B_t [%]	-23,71	-23,51	-23,52	-29,34
Wrażliwość na uderzenie [J]	>40,0	1,8	2,7	>40,0
Wrażliwość na tarcie [N]	128	84	60	216
Energia aktywacji, E_a [kJ/mol]	101,65	112,80	183,00	175,90

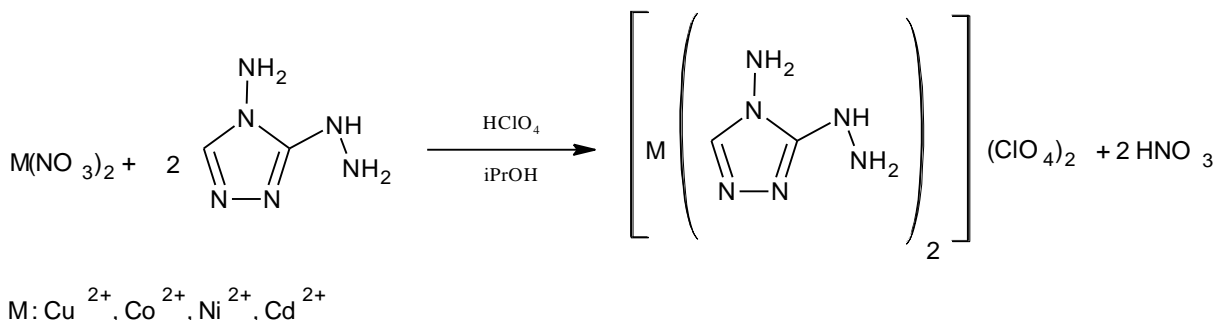
Materiały są wyjątkowo stabilne termicznie, ponieważ rozkładają się w jednym etapie w temperaturach przekraczających 300 °C. Najbardziej odporny termicznie jest kompleks kobaltowy **6** (328,6 °C), zaś najmniej kompleks niklowy **7** (361,9 °C). Stabilność termiczna związków rośnie w sekwencji: **6**<**5**<**8**<**7**. Kompleksy **6** i **7** są bardzo wrażliwe na uderzenie oraz tarcie, zaś **5** i **8** niewrażliwe na uderzenie i umiarkowanie wrażliwe na tarcie. Najmniej wrażliwym związkiem jest kompleks **8**.

W literaturze można znaleźć zaledwie kilka publikacji z niewielką ilością informacji o związkach koordynacyjnych 3,4-diamino-1,2,4-triazolu. Zsyntezowane kompleksy są hydratami, wykazują dużą wrażliwość na bodźce mechaniczne, są nietrwałe w podwyższonych temperaturach, za wyjątkiem związków z anionem chloranowym(VII), które rozkładają się jednoetapowo powyżej 300 °C.

2.7.3. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 3-hydrazyno-4-amino-1,2,4-triazol

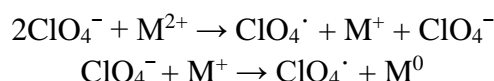
3-Hydrazyno-4-amino-1,2,4-triazol (HAT) to wysokoenergetyczny ligand o największej zawartości azotu (73,65%) spośród ligandów z pierścieniem 1,2,4-triazolu. Łączy się on z centrum koordynacji poprzez atomy azotu z pierścienia 1,2,4-triazolowego oraz terminalnej grupy NH₂ z ugrupowania hydrazynowego. Z kationami Cu, Ni, Co i Cd tworzy związki wrażliwe na promieniowanie laserowe [63].

Kompleksy zawierają w swojej strukturze po dwa ligandy 3-hydrazyno-4-amino-1,2,4-triazolu oraz dwa aniony chloranowe(VII) nie biorące udziału w koordynacji. Związki otrzymuje się poprzez wprowadzenie roztworu azotanu metalu do roztworu HAT i kwasu chlorowego(VII) w izopropanolu, rys. 13.



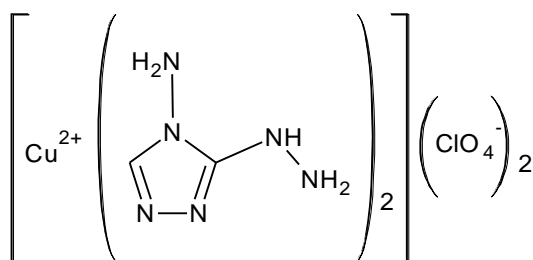
Rys. 13. Schemat syntezy kompleksów HAT

Materiały wykazują dość dobrą stabilność termiczną, rozkładają się powyżej 230 °C, za wyjątkiem kompleksu z miedzią. W tym przypadku rozkład jest jednoetapowy ze względu na wyższą aktywność katalityczną kationu miedzi(II) [63]. Jest on odpowiedzialny za intensyfikację reakcji redox podczas początkowych etapów dekompozycji. Dominujące znaczenie ma wówczas utlenianie ligandów w sferze wewnętrznej przez aniony chloranowe, które przebiega z udziałem kationu metalu. Dwustopniowa reakcja pomiędzy kationem metalu i anionem chloranowym(VII) daje wysoce aktywny rodnik chloranowy(VII) biorący udział w późniejszym utlenianiu liganda. Rozkład związku w fazie początkowej zachodzi prawdopodobnie według poniższych reakcji:



Materiały zawierające w swojej strukturze HAT wykazują wrażliwość na promieniowanie laserowe o długości fali 1,06 μm . Próbkę oświetlano 30-ns impulsem o średnicy wiązki 0,5 mm. Wrażliwość zależy od zdolności utleniającej jonu metalu wyrażonej jako suma potencjałów jonowych $I_1 + I_2$. Im większa wartość tej sumy tym silniejsze właściwości utleniające metalu i tym większa wrażliwość związku na promieniowanie laserowe, która przedstawia się następująco: $\text{Cu} > \text{Cd} > \text{Ni} > \text{Co}$.

Dichloran(VII) bis(4-amino-3-hydrazyno-1,2,4-triazol)miedzi(II) (Rys. 14) charakteryzuje się szczególnie niskim progiem inicjacji promieniowaniem laserowym [63]. Materiał jest równie wrażliwy na bodźce mechaniczne jak azydek ołowiu. W celu poprawy bezpieczeństwa pracy z tym kompleksem, poddaje się go flegmatyzacji polimerem PVMT. Dodatek ok. 10% polimeru redukuje wrażliwość na bodźce mechaniczne do poziomu wrażliwości PETN lub Cl-20. Związek wykazuje krótki czas przejścia palenia w detonację. Minimalna ilość kompleksu inicjująca ładunek RDX w łusce zapalnika nr 8 to zaledwie 25-30 mg. Związek ten nie zawiera metali ciężkich i jest wrażliwy na promieniowanie laserowe, nawet w postaci flegmatyzowanej, dzięki czemu może być zamiennikiem klasycznych inicjujących materiałów wybuchowych, w tym zwłaszcza w laserowych systemach inicjowania.



Rys. 14. Wzór strukturalny dichloranu(VII) bis-(4-amino-3-hydrazyno-1,2,4-triazol)miedzi(II)

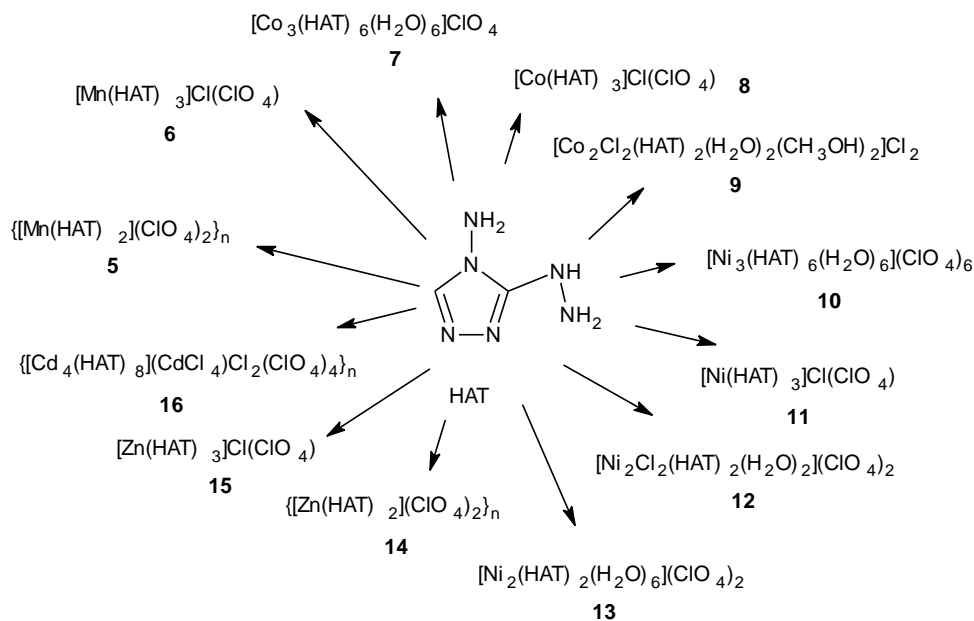
Tab. 8. Wybrane parametry polimerów koordynacyjnych HAT

Parametr	1	2	3	4
Gęstość [g/cm^3]	1,864	2,021	1,904	2,075
Q_{sp} [kJ/g]	7186,25	6922,53	-3502,18	-7704,56
ΔH_{tw} [kJ/mol]	-1002,35	-457,27	-134,95	-203,64
T_r [$^\circ\text{C}$]	269,7	301,0	309	304
E_a	133,4	223,6	160,6	201,7
Wrażliwość na uderzenie [J]	-	-	18	20
Wrażliwość na tarcie [N]	-	-	360	>360

HAT może tworzyć także polimery koordynacyjne. Otrzymano np. kompleksowe azotany(V) manganu, kadmu i cynku o takiej strukturze. Niektóre z nich zawierają cząsteczki wody. Mogą one być zlokalizowane w sferze wewnętrznej lub zewnętrznej kompleksów:

$[\text{Mn}_2(\text{HATr})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}]_n$ (**1**), $[\text{Cd}_2(\text{HATr})_4(\text{NO}_3)_4 \cdot \text{H}_2\text{O}]_n$ (**2**), $\{[\text{Zn}(\text{HATr})_2](\text{NO}_3)_2\}_n$ (**3**) oraz $\{[\text{Zn}_2(\text{HATr})_4](\text{ZnCl}_4)(\text{NO}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}\}_n$ (**4**) [64, 65]. Wytrącono je poprzez wkroplenie metanolowego roztworu azotanu metalu do roztworu HAT. Wydajności syntez wynosiły do 35% wydajności teoretycznej. Wyznaczone eksperymentalnie ciepła spalania kompleksów wynoszą odpowiednio dla Mn i Cd: 7186,25 i 6922,53 kJ/g, zaś ich entalpie tworzenia -1002,35 i -457,27 kJ/g. Materiały charakteryzują się dobrą stabilnością termiczną; rozkładają się powyżej 260 °C (Tab. 8.).

Xu, Zhang i Yin [66] otrzymali szereg związków koordynacyjnych zawierających HAT i wodę jako ligandy oraz aniony chloranowe(VII) oraz chlorkowe jako przeciwjony, rys. 15.



Rys. 15. Wzory kompleksów HAT otrzymanych przez Xu i innych [66]

Materiały, których wzory przedstawiono na rys. 15, charakteryzują się dobrą odpornością termiczną. Wytrzymują ogrzewanie przynajmniej do 230 °C (Tab. 9). W niższych temperaturach, związki **6**, **9** i **13** tracą cząsteczki skoordynowanej wody. Związki **5**, **8**, **12**, **15**, **16** są trwalsze. Ich rozkład rozpoczyna się powyżej 250 °C, zaś **10**, **11** i **14** dopiero po przekroczeniu 300 °C. Wrażliwość wszystkich związków na bodźce mechaniczne jest stosunkowo duża: 2-7 J i 6-120N. Najbardziej wrażliwymi materiałami okazały się być związki $\{[\text{Zn}(\text{HATr})_2](\text{ClO}_4)_2\}_n$ oraz $[\text{Ni}_2(\text{HATr})_2(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ClO}_4)_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

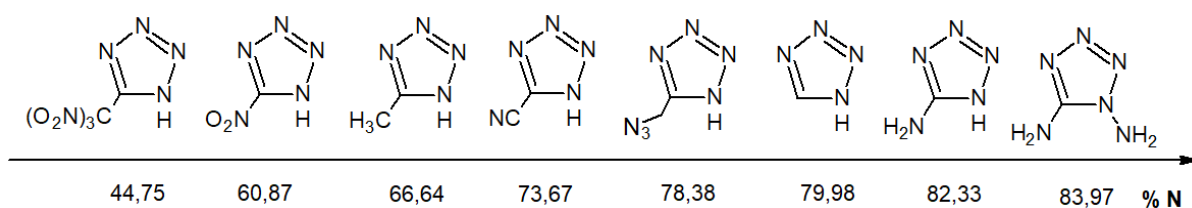
Tab. 9. Wyniki badań wrażliwości na uderzenie i tarcie oraz stabilności termicznej kompleksów

Parametr	5	6	7	8	9	10	11	12	13	14	15	16
T_r [°C]	294	269	238	292	234	375	300	255	256	300	296	268
Wrażliwość na uderzenie [J]	4	7	3	3	-	3	3	3	3	2	3	3
Wrażliwość na tarcie [N]	72	96	24	80	-	36	72	120	6	12	28	84

Koordynacyjne materiały zawierające 3-hydrazyno-4-amino-1,2,4-triazol można uznać za stabilne termicznie, a ich wrażliwość na bodźce mechaniczne jest porównywalna z wrażliwością PETN. Kompleksy zawierające jako centrum koordynacji kationy Cu, Ni, Co i Cd są wrażliwe na promieniowanie laserowe. Niewielki dodatek polimeru (PVMT) do dichloranu(VII) bis(3-amino-5-hydrazyno-1,2,4-triazol)miedzi(II) obniża wrażliwość na uderzenie i tarcie nie pozbawiając go wrażliwości na promieniowanie laserowe. Związek wykazuje właściwości inicjujące, jego minimalna ilość potrzebna do zainicjowania ładunku RDX to zaledwie ok. 25 mg. Reasumując, niektóre kompleksowe związki HAT nie zawierają toksycznych metali, są wrażliwe na promieniowanie laserowe, nawet w postaci flegmatyzowanej, a zatem mogą być zamiennikami klasycznych inicjujących materiałów wybuchowych, szczególnie w laserowych lub kombinowanych systemach inicjowania detonacji.

2.8. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1H-tetrazole

Tetrazole to zdecydowanie najczęściej proponowane związki heterocykliczne do wykorzystania w roli wysokoenergetycznych ligandów. W ich strukturze występuje pięciocłonowy, podwójnie nienasycony pierścień utworzony przez cztery atomy azotu i jeden atom węgla. W zależności od położenia wiązań podwójnych można wyróżnić dwa izomery strukturalne, a mianowicie 1H-tetrazol i 2H-tetrazol. Związki z ugrupowaniem 1H-tetrazolu są od wielu lat intensywnie badane i proponowane jako zamienniki obecnie stosowanych materiałów wybuchowych [1, 67-69, 79-81]. Obecność labilnego protonu na atomie azotu w pozycji 1 umożliwia łatwą funkcjonalizację 1H-tetrazolu, a tym samym tworzenie jego pochodnych o właściwościach wybuchowych. Ta cecha została wykorzystana także podczas projektowania nowych koordynacyjnych materiałów wybuchowych, rys. 16 [82-88]. Poprzez zmianę liczby oraz typu liganda, rodzaju kationu i anionu możliwa jest zmiana właściwości fizyko-chemicznych oraz wybuchowych w szerokim zakresie.



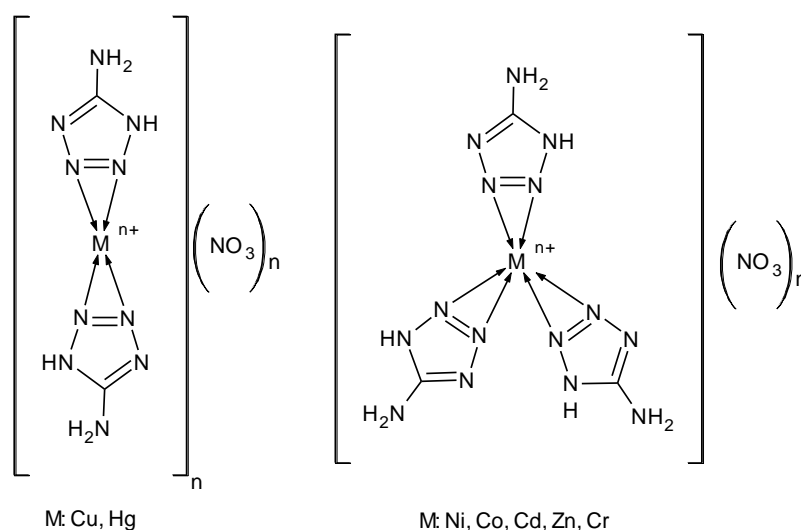
Rys. 16. Zawartość azotu w pochodnych 1H-tetrazolu

Pochodne 1H-tetrazolu, zwłaszcza aminowe, charakteryzują się największą zawartością azotu w swojej strukturze spośród wszystkich heterocyklicznych ligandów. Skutkuje to wysoką entalpią tworzenia (237,2 kJ/mol w przypadku 1H-tetrazolu), wysokimi parametrami detonacyjnymi oraz dużą wartością ciepła wybuchu. Głównym składnikiem produktów rozkładu tych materiałów jest oczywiście gazowy azot.

2.8.1. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-amino-1*H*-tetrazol

5-Amino-1*H*-tetrazol (5-AT) to cząsteczka planarna zawierająca ponad 82% azotu [70]. Ze względu na obecność ruchliwego atomu wodoru związanego z atomem azotu jest on uważany za słaby kwas, który może tworzyć związki jonowe i koordynacyjne. W kompleksach łączy się on z atomem centralnym poprzez atomy azotu pierścienia z pozycji 2 i 3.

Bełzowski i Wojewódka otrzymali szereg związków kompleksowych zawierających w swojej strukturze 5-amino-1*H*-tetrazol oraz aniony azotanowe(V) lub chloranowe(VII) (Rys. 17) [27]. Synteza tych związków jest bardzo prosta i polegała na zmieszaniu ze sobą wodnych roztworów soli metalu z 5-AT.



Rys. 17. Kompleksy 5-amino-1*H*-tetrazolu

Wrażliwość omawianych związków na bodźce mechaniczne i iskrę elektryczną jest porównywalna z PETN i RDX. Najmniej wrażliwymi kompleksami są $[\text{Hg}(5\text{-AT})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(5\text{-AT})_2](\text{ClO}_4)_2$ i $[\text{Co}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_3$. Kompleksy $[\text{Cu}(5\text{-AT})_2](\text{NO}_3)_2$ oraz Cu, Co i Ni z anionem chloranowym(VII) detonują w aluminiowej łusce pobudzone azydkiem ołowiu. $[\text{Cu}(5\text{-AT})_2](\text{ClO}_4)_2$ w ilości 200 mg inicjuje detonację w prasowanym ładunku PETN, umieszczonym w aluminiowej tulejce, niezależnie od sposobu inicjacji (łont prochowy, główka zapalczą, rurka detonująca). Związki zawierające kation miedzi, niklu oraz kobaltu są materiałami wrażliwymi na promieniowanie laserowe. Badania charakterystyk wybuchu podwodnego wykazały, że najwyższe parametry ma $[\text{Cu}(5\text{-AT})_2](\text{ClO}_4)_2$. Intensywność fali uderzeniowej w wodzie po wybuchu ładunku tego MW jest równa ciśnieniu rejestrowanemu po wybuchu ładunku TNT o takiej samej masie.

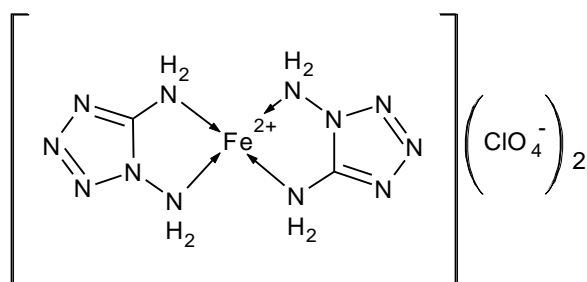
Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające w swojej strukturze 5-aminotetrazol nie należą do związków stabilnych. Są materiałami higroskopijnymi, niektóre z nich chłonąc wodę z atmosfery rozpuszczają się w niej. Związki charakteryzują się dużą wrażliwością. Kompleksy $[\text{Cu}(5\text{-AT})_2](\text{NO}_3)_2$, $[\text{Cu}(5\text{-AT})_2](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_3$ i $[\text{Ni}(5\text{-T})_3](\text{ClO}_4)_2$ wykazują zdolność do detonacji, zaś $[\text{Cu}(5\text{-AT})_2](\text{ClO}_4)_2$ to materiał inicjujący, który jest zdolny do zainicjowania ładunku PETN w aluminiowej łusce. Poza kompleksem

miedziowym, także $[\text{Ni}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_2$, $[\text{Co}(5\text{-AT})_3](\text{ClO}_4)_3$ mają właściwości inicjujące. Materiały zawierające w swojej strukturze kation miedzi, niklu oraz kobaltu są materiałami wrażliwymi na promieniowanie laserowe.

2.8.2. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1,5-diamino-1*H*-tetrazol

1,5-Diaminotetrazol (DAT) zawiera niemal 84% azotu i z tego powodu szczególnie nadaje się do wykorzystania jako ligand w wysokoenergetycznych kompleksowych materiałach wybuchowych. Ponadto do jego zalet, w porównaniu z 5-aminotetrazolem, należy zaliczyć wyższą wartość entalpii tworzenia, a także możliwość tworzenia liczniejszych wiązań wodorowych wewnątrz- i międzycząsteczkowych, które korzystnie wpływają na trwałość zarówno jego prostych, jak i złożonych soli. Po skoordynowaniu przez grupy aminowe, DAT tworzy z kationem metalu dodatkowy pięcioczłonowy pierścień [71-77].

Znane są kompleksowe związki 1,5-diaminotetrazolu z kationami Fe, Cd, Zn, Co i Cu oraz anionem chloranowym(VII) [71, 72, 77]. DAT z kationem miedzi oraz żelaza tworzy kompleksowe chlorany(VII), w których występują dwie cząsteczki liganda (Rys. 18.), zaś w przypadku kadmu i cynku koordynowanych jest sześć cząsteczek.



Rys. 18. Wzór strukturalny kompleksu żelazowego 1,5-diamino-1*H*-tetrazolu

Kompleksy żelaza i miedzi są inicjującymi materiałami wybuchowymi. Ich wrażliwość na uderzenie i tarcie jest duża. Są natomiast stabilne termicznie; rozkładają się w temperaturze powyżej 200 °C. Kompleks kadmowy $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ jest związkiem bardzo wrażliwym na bodźce mechaniczne. Jego rozkład rozpoczyna się w 197 °C i przebiega z największą szybkością w 243 °C [72]. Energia aktywacji termicznego rozkładu, wyznaczona metodą Kissingera i Ozawy, wynosi odpowiednio 199,7 kJ/mol i 198,1 kJ/mol. W kompleksie $[\text{Co}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ kation kobaltu koordynuje sześć cząsteczek DAT oraz dwa aniony chloranowe(VII) [77]. Związek rozkłada się powyżej 213 °C. Także jest materiałem wrażliwym na bodźce mechaniczne.

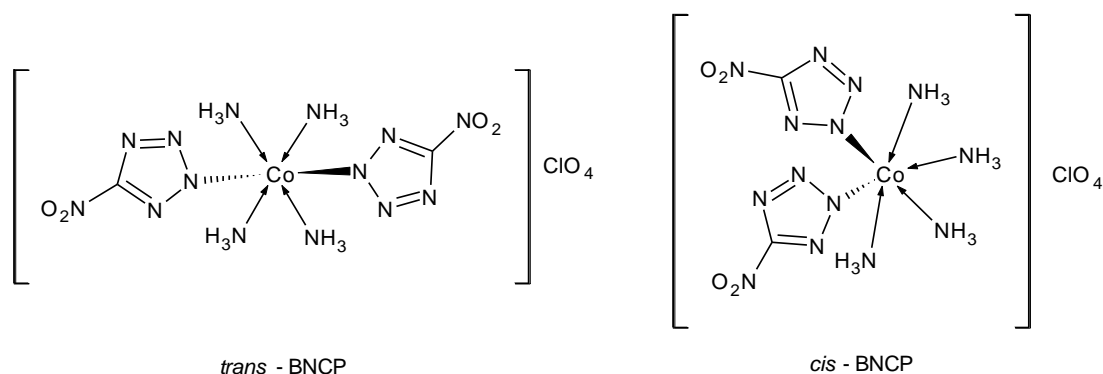
Kolejnym ciekawym materiałem wybuchowym jest $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$ [75]. Analogicznie do kompleksu z anionem chloranowym(VII), kadm koordynuje sześć cząsteczek liganda. Obecność licznych wiązań wodorowych sprzyja tworzeniu stabilnych trójwymiarowych struktur. Związek rozkłada się w 242 °C.

Mimo iż 1,5-diaminotetrazol charakteryzuje się najwyższą zawartością azotu spośród pochodnych 1*H*-tetrazoli, kompleksy z tym ligandem były raczej rzadko badane. Związki zawierające kation miedzi lub żelaza i anion chloranowy(VII) to inicjujące materiały

wybuchowe o dużej wrażliwości i wysokiej stabilności termicznej. Uważane są za potencjalne zamienniki azydki ołowiu w spłonkach detonujących.

2.8.3. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-nitro-1*H*-tetrazol

Chloran(VII) di(5-nitrotetrazolo-*N*2)teraaminakobaltu(III) (BNCP) został otrzymany przez Batesa w 1986 r. [87]. Związek zbudowany jest z czterech cząsteczek amoniaku, dwóch anionów 5-nitrotetrazolu oraz jednego anionu chloranowego(VII) [81-89]. BNCP tworzy żółte kryształy, krystalizuje w układzie jednoskośnym, a jego gęstość wynosi 2,05 g/cm³. Związek może występować w postaci formy *cis* lub *trans*, co przedstawiono na rys. 19.



Rys. 19. Wzory strukturalne możliwych postaci BNCP

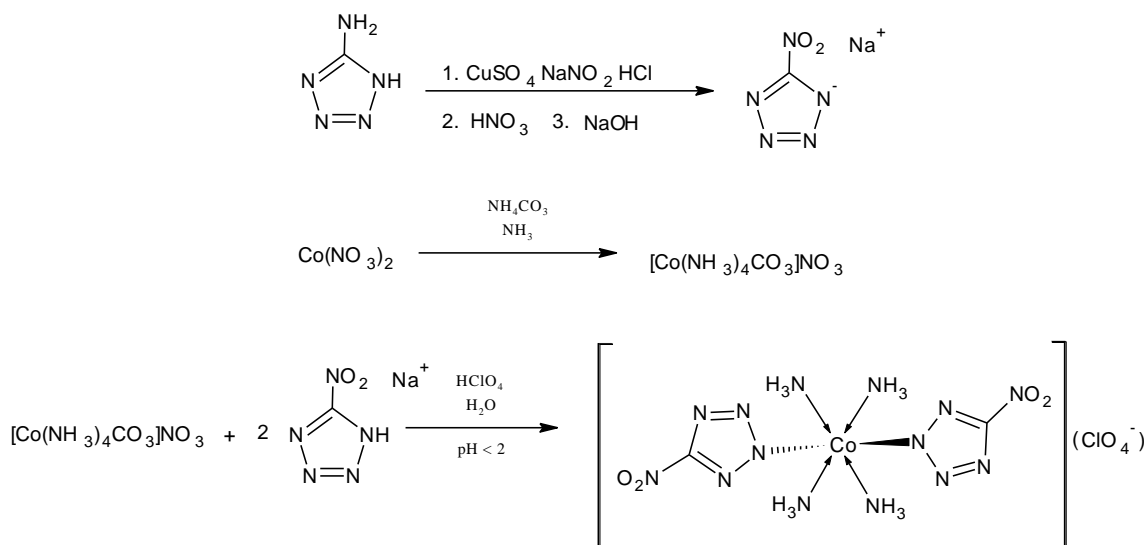
W chwili obecnej BNCP uważany jest za jeden z najważniejszych i najsilniejszych inicjujących materiałów wybuchowych z grupy związków koordynacyjnych [83-91]. Charakteryzuje się wysoką teoretyczną wartością prędkości detonacji 8100 m/s, przy gęstości 1,97 g/cm³. Jego wrażliwość na uderzenie (h_{50}) wynosi 6 J, na tarcie 30 N. Jest praktycznie niewrażliwy na iskrę elektryczną (5 J) [87]. BNC wytrzymuje ogrzewanie do 270 °C, po osiągnięciu której rozkłada się wybuchowo. Najważniejsze właściwości BNCP zestawiono w tabeli 10.

Tab. 10. Właściwości BNCP

Parametr	Wartość
Zawartość azotu [%]	43,14
Gęstość [g/cm ³]	2,05
Wrażliwość na uderzenie h_{50} [J]	6
Wrażliwość na tarcie [N]	30
Wrażliwość na iskrę [J]	5
Prędkość detonacji teoret. [m/s]	8100 (1,97 g/cm ³)
Prędkość detonacji eksp. [m/s]	5700 (0,64 g/cm ³)
Temperatura rozkładu, T_r [°C]	270
Energia aktywacji [kJ/mol]	135

Synteza BNCP jest bardziej skomplikowana niż typowych kompleksowych materiałów wybuchowych [87]. Bezpośrednimi prekursorami BNCP są sól sodowa 5-nitrotetrazolu

i azotan(V) węglanoaminakobaltu(II). Związki te otrzymuje się odpowiednio z 5-amino-tetrazolu i diazotanu(V) kobaltu(II), rys. 20.



Rys. 20. Schemat syntezy BNCP

BNCP charakteryzuje się krótkim czasem przejścia palenia w detonację (10 ms). Do pobudzenia ładunku RDX potrzeba ok. 50 mg tego MW. Jest proponowany nie tylko jako ładunek pierwotny w zapalnikach, ale także jako wtórny ze względu na jego wysokie parametry detonacyjne. Przewyższa on obecnie stosowane inicjujące materiały wybuchowe pod względem parametrów detonacyjnych, stabilności termicznej, wrażliwości oraz bezpieczeństwa użytkowania. Z powodzeniem może zastąpić azydek ołowiu oraz inne inicjujące materiały wybuchowe w różnych środkach inicjujących.

Tab. 11. Wyniki pomiarów zdolności inicjującej zapalników z BNCP [88]

Kompozycja	Wynik
BNCP (150) + LA (200)	negatywny
BNCP (150) + NHN (200)	Negatywny
BNCP (150) + NCP/KKP (200)	Pozytywny
BNCP (175) + NCP/KKP (175)	Pozytywny
BNCP (225) + NCP/KKP (125)	Pozytywny
BNCP (250) + NCP/KKP (100)	Pozytywny
BNCP (275) + NCP/KKP (75)	Pozytywny
BNCP (300) + NCP/KKP (50)	Pozytywny
BNCP (325) + NCP/KKP (25)	Pozytywny
BNCP (325) + NCP (25) tetryl/PETN (550)	Pozytywny
BNCP (150) + NCP (200) tetryl/PETN (550)	Pozytywny

Sprawdzono np. możliwość wykorzystania BNCP w zapalnikach elektrycznych z azydkiem ołowiu (LA), NHN lub z mieszaniną NCP/KKP [88]. Wykonano również zapalniki zawierające mieszaninę tetrylu i PETN jako ładunek wtórny. Badania polegały na

sprawdzeniu czy zapalnik ustawiony pionowo na metalowej płytce i zdetonowany w tej pozycji wycina w niej otwór. Wyniki testów przedstawiono w tab. 11.

Tylko zapalniki zawierające BNCP i azydek ołowiu (LA) lub NHN nie przebiły płytki. Zastąpienie tych dwóch inicjujących MW mieszaniną NCP/KKP gwarantowało pewne i w pełni skuteczne działanie zapalników. W każdym przypadku zawierały one co najmniej 350 mg materiałów wybuchowych.

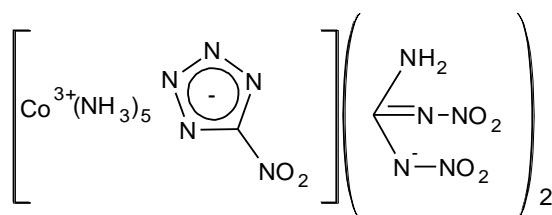
Otrzymano także kompleksy 5-nitrotetrazolu z kationami miedzi, niklu oraz cynku: chloran(VII) bis-(5-nitro-2*H*-tetrazolo)tetraaminaniklu(III) (BNNP), chloran(VII) (5-nitro-2*H*-tetrazolo)-triaminacynku(II) (MNZnP) i chloran(VII) (5-nitro-2*H*-tetrazolo)triaminamiedzi(II) (MNCuP) [86]. Wyłączając MNZnP związki te są wystarczająco odporne termicznie (rozkład powyżej 260 °C), a ich wrażliwość na uderzenie i tarcie jest zbliżona do wrażliwości klasycznych inicjujących materiałów wybuchowych, tab. 12.

Tab. 12. Niektóre właściwości kompleksów 5-nitrotetrazolu [85]

Właściwości	BNCP	BNNP	MNCuP	MNZnP
Temperatura rozkładu, T_r [°C]	268	278	260	120
Wrażliwość na uderzenie, h_{50} [J]	6,4	6,0	6,0	7,2
Wrażliwość na tarcie [N]	30	30	48	140
Gęstość usypowa [g/cm ³]	0,60	0,54	0,65	0,85

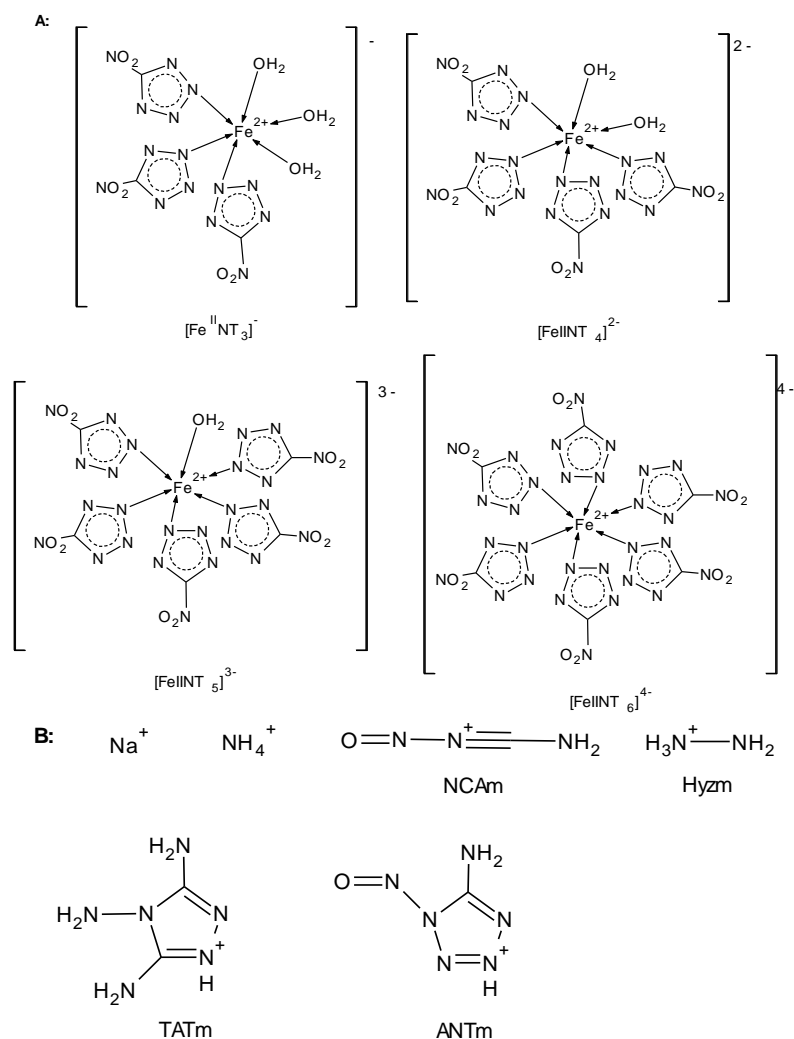
Kolejnym interesującym koordynacyjnym materiałem wybuchowym jest NKT, czyli chloran(VII) pentaamina(5-nitro-2*H*-tetrazol)kobaltu(III) [87]. Jest to związek stabilny termicznie, ponieważ wytrzymuje ogrzewanie przez 6 godzin w 200 °C w hermetycznie zamkniętym pojemniku. Nie wykazuje higroskopijności. Jego średnica krytyczna wynosi 6,5 mm. Można go zaprasować do gęstości 1,63 g/cm³. Zapalniki zawierające NKT zachowują sprawność po 6 godz. przetrzymywania w otworach wiertniczych, w których panuje temperatura do 150 °C i ciśnienie do 80 MPa.

Ilyushin zastąpił anion chloranowy(VII) w NKT anionem 1,2-dinitroguanidynowym w celu wyeliminowania chlorowodoru z produktów rozkładu, rys. 21 [82, 83,87,]. Związek otrzymano po wprowadzeniu chloranu(VII) pentaamina(5-nitro-2*H*-tetrazol)kobaltu(III) do roztworu alkoholowego dinitroguanidyny. Kompleks jest mniej wrażliwy na uderzenie niż PETN. Jego obliczona prędkość detonacji wynosi ok. 8000 m/s, zaś eksperymentalna 6420 m/s przy gęstości 1,74 g/cm³. W porównaniu do NKT związek ten ma gorsze właściwości wybuchowe i jest zdecydowanie mniej odporny termicznie. Jego rozkład jest wieloetapowy i rozpoczyna się już powyżej 100 °C.



Rys. 21. Wzór strukturalny 1,2-dinitroguanidynianu pentaamina(5-nitro-2*H*-tetrazol)kobaltu(III)

W 2006 r., T. J. Meyer i inni z Los Alamos National Laboratory donieśli o otrzymaniu grupy związków inicjujących, zaliczanych do tzw. „zielonych” materiałów wybuchowych, tzn. nie zawierających toksycznych metali oraz anionów chloranowych(VII) [87, 90]. Kompleksy zbudowane są z kationu żelaza(II) oraz anionów 5-nitro-1*H*-tetrazolu i wody jako ligandów. Zsyntezowano między innymi cztery kompleksowe aniony o wzorach $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_3]^-$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_4]^{2-}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_5]^{3-}$, $[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_6]^{4-}$. Przeciwnonami mogą być kationy metali, amonu, hydrazyny, 1,2,5-triamino-1,2,3-triazolu (TATm), nitrozocyjanamidu (NCAm) oraz 5-amino-1-nitrozo-1*H*-tetrazolu (ANTm). Wzory kompleksów przedstawiono na rys. 22.



Rys. 22. Kompleksy żelaza(II) z 5-nitro-1*H*-tetrazolem

Związki te są trudno rozpuszczalne w większości organicznych rozpuszczalników oraz w wodzie. Nie wykazują higroskopijności i nie rozkładają się pod wpływem czynników atmosferycznych. Wytrzymują ogrzewanie do temperatury 250 °C i nie są wrażliwe na iskrę elektryczną. Po zwilżeniu można nimi bezpiecznie operować, ponieważ stają się także niewrażliwe na uderzenie, tarcie oraz płomień.

W tabeli 13 zestawiono charakterystyki wrażliwościowe wybranych kompleksów.

Tab. 13. Wrażliwość nitrotetrazolożelazianów(II) amonu na bodźce termiczne i mechaniczne [87, 90]

Parametr	$\text{NH}_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_3]$	$(\text{NH}_4)_2[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_4]$	$(\text{NH}_4)_3[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_5]$	$(\text{NH}_4)_4[\text{Fe}^{\text{II}}\text{NT}_6]$
Temperatura rozkł., T_r [°C]	261	255	253	252
Wrażliwość na iskrę elektryczną [J]	>0,36	>0,36	>0,36	>0,36
Wrażliwość na tarcie [N]	42	28	13	8
Wrażliwość na uderzenie [J]	3,8	3,0	2,5	2,0

5-Nitro-1*H*-tetrazol to jeden z najchętniej wykorzystywanych ligandów w kompleksowych materiałach wybuchowych. Najlepiej zbadanym wybuchowym związkiem kompleksowym zawierającym ten ligand jest chloran(VII) di(5-nitro-1*H*-tetrazolo)teraaminakobaltu(III) (BNCP). Dzięki wysokim parametrom detonacyjnym może stanowić zarówno ładunek pierwotny jak i wtórny w spłonkach detonujących. Pod względem zdolności inicjującej, bezpieczeństwa użytkowania, stabilności termicznej oraz trwałości przewyższa on obecnie stosowane inicjujące materiały wybuchowe. Z pozostałych kompleksów 5-nitro-1*H*-tetrazolu na uwagę zasługuje NKT, który wykazuje wysoką odporność termiczną, przez co może być wykorzystywany podczas prac w wysokich temperaturach.

2.8.4. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-cyjano-1*H*-tetrazol

Dichloran(VII) (5-cyjano-1*H*-tetrazolo)pentaaminakobaltu(III) (CP) po raz pierwszy otrzymano w 1968 roku w USA jako potencjalny zamiennik ówczśnie stosowanych inicjujących materiałów wybuchowych [87, 91-97]. CP zbudowany jest z kationu kobaltu(II), 5-cyjano-1*H*-tetrazolu, pięciu cząsteczek amoniaku jako ligandów i dwóch anionów chloranowych(VII). Pierścień 5-cyjano-1*H*-tetrazolowy łączy się z kationem poprzez atom azotu w pozycji 2. Jest to najsilniejsze wiązanie jakie może powstać w układzie ujemnie naładowany pierścień – kation metalu.

Niektóre właściwości wybuchowe tego interesującego związku przedstawiono w tab. 14.

Tab. 14. Wybrane właściwości CP

Parametr	CP
Gęstość, ρ [g/cm ³]	1,97
Wrażliwość na uderzenie [J]	5,0
Ciepło detonacji, Q_{det} [kJ/g]	4063
Entalpia tworzenia, ΔH_{tw} [kJ/mol]	-527
Temperatura rozkładu, T_r [°C]	290
Ciśnienie detonacji [GPa]	17,0 (1,65g/cm ³)
Prędkość detonacji [m/s]	7460 (1,65 g/cm ³)

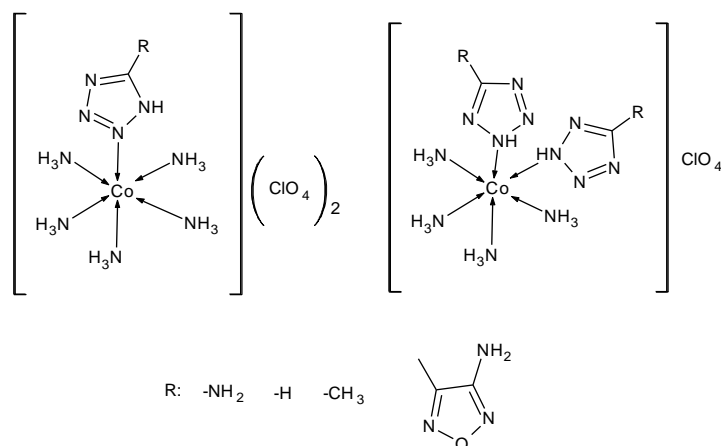
CP występuje w postaci żółtych jednoskośnych kryształów o gęstości 1,97 g/cm³. Ulega wybuchowemu rozkładowi w temperaturze 290 °C. Jest materiałem inicjującym, który detonuje z bardzo wysoką, jak na związki koordynacyjne, prędkością równą 7460 m/s. Luźno usypany charakteryzuje się wrażliwością na poziomie klasycznych kruszących materiałów

wybuchowych, natomiast w stanie sprasowanym ulega detonacji pod wpływem prostych bodźców inicjujących, tak jak inicjujące materiały wybuchowe, co jest uważane za jego zaletę. CP jest zgodny kontaktowo z większością metalicznych i ceramicznych materiałów konstrukcyjnych stosowanych w zapalnikach. Nie może być elaborowany tylko do korpusów wykonanych z miedzi.

Produkcję CP rozpoczęto w 1977 roku, zaś w 1979 znalazł zastosowanie w bezpiecznych niskonapięciowych zapalnikach elektrycznych (Spark-Safe Low-Voltage Detonators). Jest bezpieczny w użytkowaniu ze względu na małą wrażliwość na bodźce inicjujące, mechaniczne, termiczne i elektryczne.

2.8.5. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1*H*-tetrazole podstawione w pozycji 5

Zsyntetyzowano wiele analogów CP i BNCP, które różniły się grupą funkcyjną w pierścieniu 1*H*-tetrazolowym oraz kationem metalu, rys. 23. Fleming i in. otrzymali kompleksy kobaltu z 1*H*-tetrazolem podstawionym w pozycji 5 takimi grupami funkcyjnymi jak: $-\text{NO}_2$, $-\text{NH}_2$, $-\text{N}-\text{NO}_2$, NH_4^+ , $-\text{C}(\text{NO}_2)_2$, NH_4^+ i $-\text{C}(\text{NO}_2)_3$ [87]. Związki te charakteryzują się wysokimi gęstościami w zakresie 1,87–2,05 g/cm³. Rozkładają się egzotermicznie powyżej 200 °C, za wyjątkiem 5-(1,2,3-trinitrometyleno)-1*H*-tetrazolu. Wysoka gęstość i korzystny bilans tlenowy sprawiają, że mają wysokie parametry detonacyjne, co przedstawiono w tab. 15.



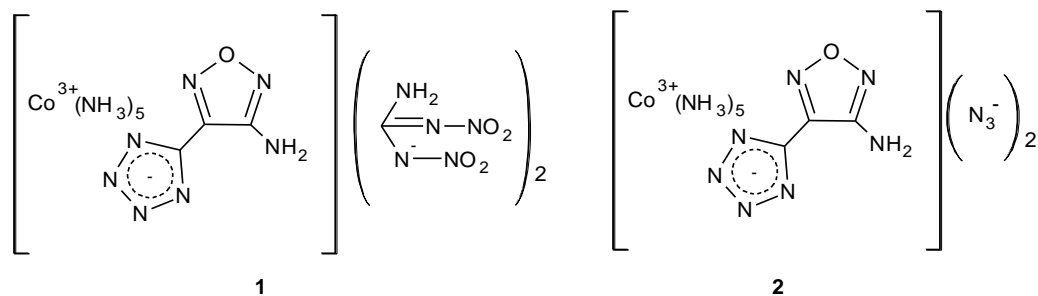
Rys. 23. Wzory strukturalne chloranów(VII) aminatetrazolokobaltu

Tab. 15. Niektóre właściwości chloranów(VII) aminatetrazolokobaltu [87]

Podstawnik	ρ [g/cm ³]	D [km/s] ^a (ρ [g/cm ³])	D [km/s] (ρ [g/cm ³])	T _r [°C]
$-\text{NO}_2$	2,03	6,30 (1,61)	6,65 (1,61)	265
$-\text{N}-\text{NO}_2$, NH_4^+	1,87	-	6,33 (1,52)	250
$-\text{NH}_2$	1,95	6,14 (1,62)	6,50 (1,62)	270
$-\text{C}(\text{NO}_2)_2$, NH_4^+	1,88	-	6,32 (1,48)	201
$-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	2,05	8,03 (2,05)	-	132

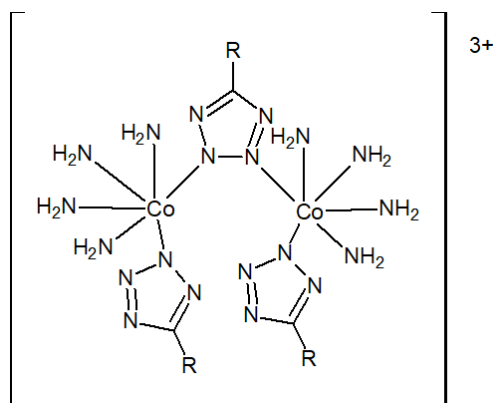
a - wartość obliczona

Ciekawe kompleksowe związki wybuchowe otrzymał Ilyushin [82, 87], który zastąpił anion chloranu(VII) anionem azydkowym lub 1,2-dinitroguanidynowym, a 5-cyjano-1*H*-tetrazol 5-(4-aminofurazano-5-ilo)-1*H*-tetrazolem, rys. 24. Są mniej wrażliwe na uderzenie niż PETN, zaś ich teoretyczna prędkość detonacji przekracza 8000 m/s. Związek **1** rozkłada się w temperaturze 200 °C, zaś **2** w 165 °C. Zmierzona eksperymentalnie prędkość detonacji **1** wynosi 6500 m/s przy gęstości 1,38 g/cm³. Obydwa związki są materiałami inicjującymi.



Rys. 24. Wzory strukturalne kompleksów z 5-(aminofurazano)-1*H*-tetrazolem

Interesującą grupą związków wybuchowych są także kompleksy w których w pierścieniu 1*H*-tetrazolu w pozycji 5 występują takie grupy funkcyjne jak: aminowa, metylowa lub 3-nitrofurazan [87]. Materiały, za wyjątkiem związku 5-(3-nitrofurazano)-1*H*-tetrazolu, wykazywały molowy stosunek metalu do liganda 2:3 co oznacza, że ogólny wzór kationu jest następujący $[\text{Co}_2(\text{NH}_3)_8(\text{NT-R})_3]^{3+}$. Jeden z pierścieni 1*H*-tetrazolowych tworzy mostek pomiędzy dwoma kationami metalu za pomocą atomów azotu w pozycji 2 i 3 tak, jak to przedstawiono na rys. 25.

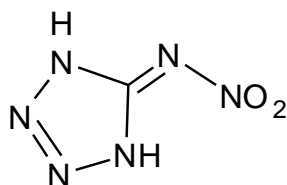


Rys. 25. Wzór ogólny kompleksów z pochodnymi 5-cyjano-1*H*-tetrazolu

Analogi CP i BNCP z 1*H*-tetrazolem podstawionym w pozycji 5 charakteryzują się dobrą odpornością na podwyższoną temperaturę oraz wysoką teoretyczną prędkością detonacji. Materiały zawierające 5-(aminofurazano)-1*H*-tetrazol oraz azydek i 1,2-dinitroguanidynę jako aniony to inicjujące materiały wybuchowe. Obydwa związki mają wysokie parametry detonacyjne i są przy tym mniej wrażliwe na uderzenie niż PETN.

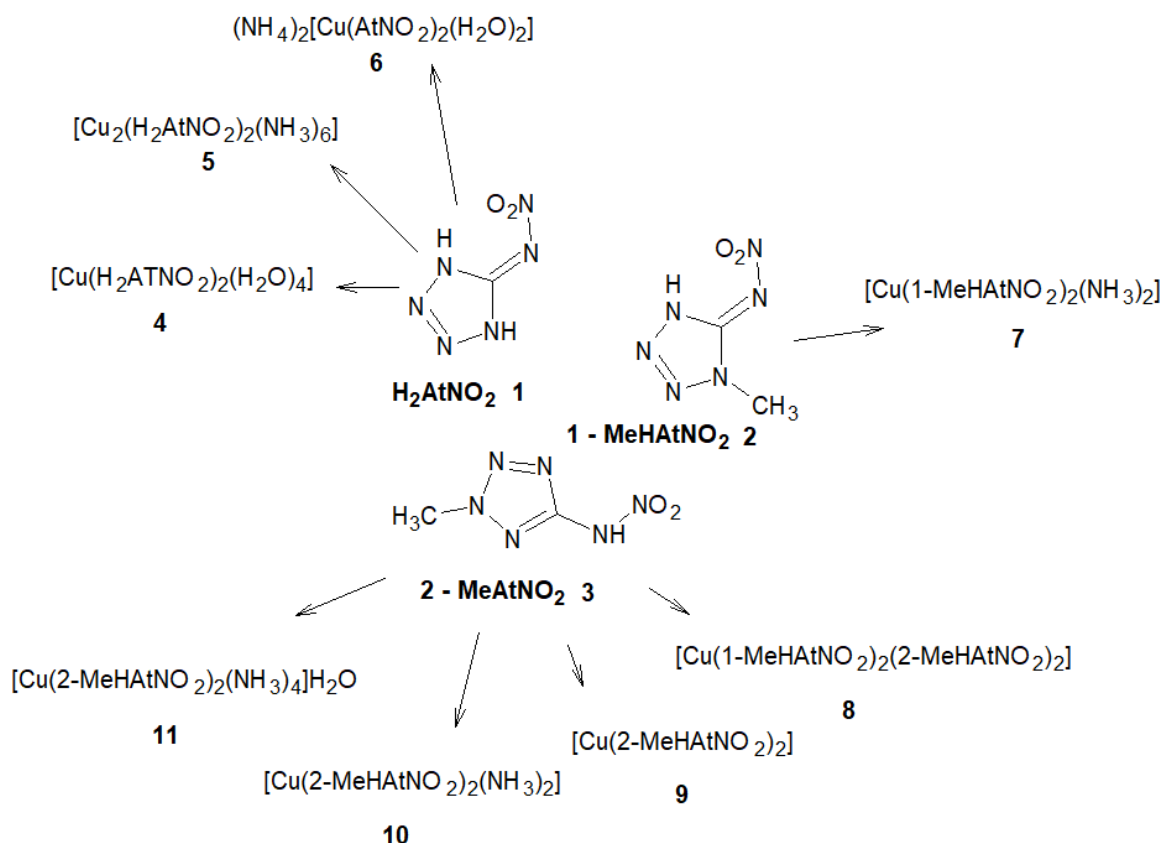
2.8.6. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-nitroimino-1*H*-tetrazol

5-Nitroimino-1*H*-tetrazol (H_2AtNO_2) to związek charakteryzujący się wysoką zawartością azotu 64,61%, rys. 26. Łączy się on z centrum koordynacji przede wszystkim przez atom azotu w pozycji 4 w pierścieniu 1*H*-tetrazolowym, ale znane też są połączenia przez jeden z atomów tlenu z grupy nitrowej [98, 99].



Rys. 26. Wzór strukturalny 5-nitroimino-1*H*-tetrazolu

Otrzymano szereg energetycznych związków z 5-nitroimino-1*H*-tetrazolem **1** oraz z jego metylowymi pochodnymi, takimi jak 1-metylo-5-nitroimino-1*H*-tetrazol (1-MeHAtNO₂) **2** oraz 2-metylo-5-nitroamino-1*H*-tetrazol (2-MeHAtNO₂) **3** [99]. Rys. 27 przedstawia struktury wybranych związków. Kompleksy otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy solą odpowiedniego metalu, amoniakiem oraz wcześniej otrzymanym 5-nitrimino-1*H*-tetrazolem lub jego metylowymi pochodnymi w środowisku wodnym.



Rys. 27. Wzory kompleksów 5-nitroimino-1*H*-tetrazolu

5-Nitroimino-1*H*-tetrazol jest związkiem o wrażliwości typowej dla inicjujących materiałów wybuchowych (1 J, 8 N). Jego pochodne metylowe są mniej wrażliwe, zwłaszcza

te podstawione w pozycji 2 w pierścieniu 1*H*-tetrazolowym. Wrażliwości na bodźce mechaniczne materiałów **2** i **3** wynoszą odpowiednio 12 J i 160 N oraz 30 J i 360 N. Pochodne 2-metylo-5-nitroimino-1*H*-tetrazolu **8**, **9** i **11** charakteryzują się bardzo dużą wrażliwością, zaś pochodne 1-metylo-5-nitroimino-1*H*-tetrazolu mają wrażliwość zbliżoną do TNT. Związki **4**, **5**, **6**, **7** i **10** są materiałami małowrażliwymi. Większość związków wykazuje dobrą stabilność termiczną, tzn. rozkładają się powyżej 200 °C. Wyjątkiem są związki **8** i **4**, których temperatura rozkładu jest najniższa i wynosi odpowiednio 124 °C i 138 °C. Najbardziej odporny termicznie kompleks **11** rozkłada się dopiero w 317 °C. W tabeli 15 przedstawiono właściwości poszczególnych materiałów.

Tab. 15. Właściwości kompleksów zawierających 5-nitroiminotetrazol oraz jego pochodne

Parametr	4	5	6	7	8	9	10	11
Zawartość azotu [%]	42,55	51,94	50,06	51,10	52,70	52,70	51,10	51,42
Temperatura rozkł., T_r [°C]	138	215	220	243	124	218	200	317
Wrażliwość na uderzenie [J]	30	>50	40	15	>2	1	20	4
Wrażliwość na tarcie [N]	360	>360	360	>360	30	30	300	39

Zmiana 5-nitroimino-1*H*-tetrazolu oraz jego pochodnych w związki kompleksowe przyczyniła się do redukcji wrażliwości na bodźce mechaniczne. Materiały są stabilne termicznie i rozkładają się w temperaturze powyżej 200 °C (za wyjątkiem **8** i **4**).

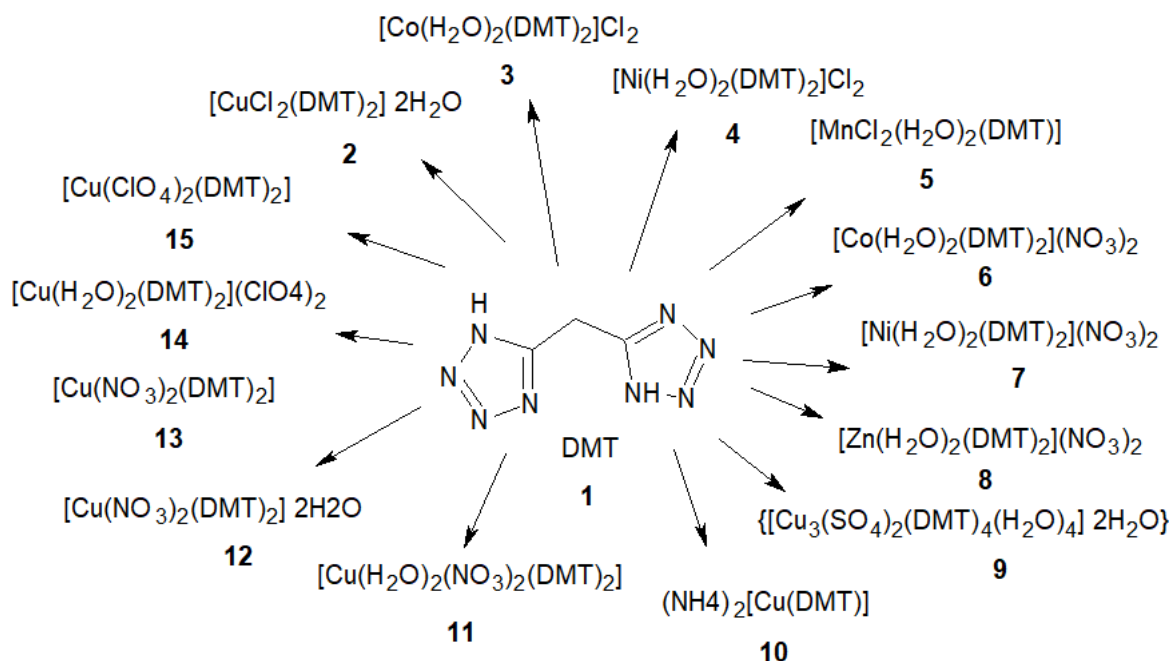
2.8.7. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1-metylo-5*H*-tetrazol

1-Metylo-5*H*-tetrazol (MTZ) został zsyntetyzowany w 1910 roku przez O. Nandala w wyniku reakcji między acetonitrylem i azotowodorem [100]. Zawiera 66,6% N, co sprawia, że jest rozważany jako obiecujący ligand w związkach koordynacyjnych w połączeniu z anionami utleniającymi.

Kompleksy 1-metylo-5*H*-tetrazolu powstały w wyniku poszukiwań nowych, bezpiecznych i ekologicznych inicjujących materiałów wybuchowych, które mogłyby zastąpić azydek ołowiu lub 2,4,6-trinitrorezorcynian ołowiu [100]. Autorzy wykorzystywali MTZ jako ligand w różnej kombinacji anionów i kationów w celu wskazania związku o najlepszym zestawie właściwości użytkowych. Otrzymano 31 nowych kompleksów zawierających 1-metylo-5*H*-tetrazol, aniony chlorkowe, azotanowe(V), chloranowe(VII), a także 2,4,6-trinitrofenyl (PA) i 2,4,6-trinitrorezorcnę (TNR) oraz takie kationy jak: Mn^{2+} , Fe^{2+} , Co^{2+} , Ni^{2+} , Cu^{2+} , Zn^{2+} i Ag^+ . Związki zsyntezowano w wyniku reakcji pomiędzy MTZ i solą metalu, a w niektórych przypadkach także kwasem pikrynowym lub TNR w roztworze wodnym w temperaturze otoczenia. Kompleksy rozkładają się powyżej 200 °C, za wyjątkiem tych z anionem azotanowym(V), które ulegają dwustopniowemu rozkładowi, tracąc w pierwszym etapie cząsteczki wody lub liganda. Kompleksy zawierające aniony chlorkowe i azotanowe(V) są niewrażliwe na bodźce mechaniczne. Wprowadzenie do struktury chloranu(VII) powoduje wzrost wrażliwości. Wyżej opisane związki kompleksowe ze względu na trwałość termiczną oraz stosunkowo wysoką wrażliwość na bodźce mechaniczne nie znajdują zastosowań.

2.8.8. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1 bis(1*H*-tetrazol-5-ilo)metan i jego pochodne

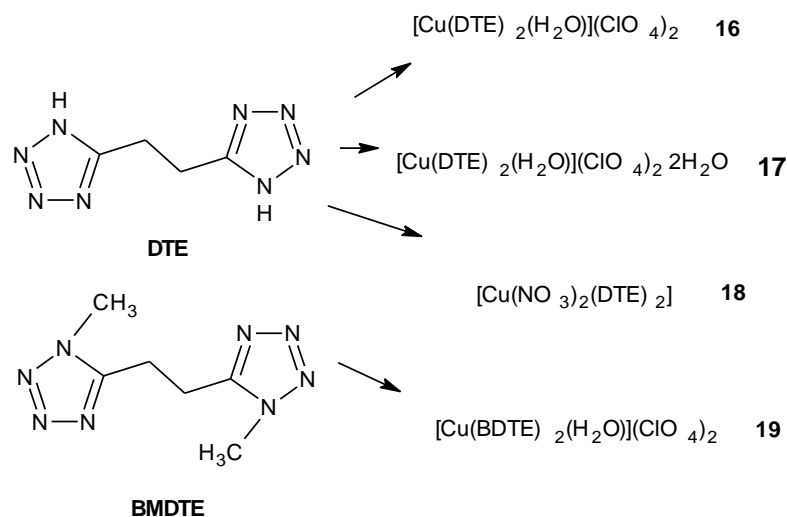
Otrzymano szereg kompleksów zawierających bis(1*H*-tetrazol-5-ilo)metan (DTM) (**1**) oraz 1,2-bis(1*H*-tetrazol-2-ilo)etan (DTE) jako energetyczne ligandy [101, 102]. DTM powstaje w wyniku cyklizacji malononitrylu z azydkiem sodu i chlorkiem dimetyloaminy w DMF lub w reakcji cykloaddycji [2+3] pomiędzy azydkiem sodu i malononitrylem katalizowanej bromkiem cynku [101]. Związki strącają się po zmieszaniu roztworów DTM oraz soli metalu. Zastosowano kwaśne środowisko aby zapobiec wytrąceniu produktów ubocznych w postaci tetrazolanów metali. Poniżej przedstawiono wzory otrzymanych kompleksów, rys. 28.



Rys. 28. Wzory kompleksów bis(1*H*-tetrazol-5-ilo)metanu

Większość związków przedstawionych na rys. 28 jest bardzo wrażliwa na uderzenie. Wybuchają po uderzeniu z energią na poziomie pojedynczych dżuli. Wyjątkiem są te, które nie zawierają anionów będących mocnymi utleniaczami, tzn. chloranowych (VII) lub azotanowych(V), np. **1-4** oraz **9**. Ich wrażliwość na tarcie można określić jako umiarkowaną. Jedynie kompleksy **14** i **15** są ekstremalnie wrażliwe na ten rodzaj bodźca. Związki **4**, **11**, **12**, **14**, **15** tracą wodę koordynacyjną w trakcie ogrzewania i w efekcie ich odporność termiczna jest mniejsza niż DMT. Kompleks **13** ulega zainicjowaniu po oświetleniu promieniowaniem laserowym.

Zsyntezowano także kompleksy z 1,2-bis(1*H*-tetrazol-5-ilo)etanem (DET) oraz 1,2-bis(1-metylotetrazol-5-ilo)etanem (BMDTE), rys. 29 [102]. Związki otrzymano w wyniku reakcji DTE i BMDTE z chloranem(VII) miedzi oraz kwasem chloranowym(VII) lub azotanowym(V).



Rys. 29. Wzory kompleksów z DTE i BMDTE

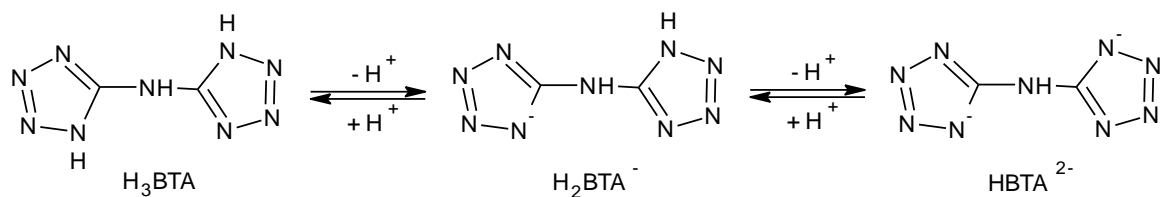
Kompleksy DTE oraz BMDTE są materiałami wybuchowymi wrażliwymi na uderzenie oraz bardzo wrażliwymi na tarcie, szczególnie **16** i **17**. W teście gorącej igły związek **16** ulega detonacji, **18** wybuchowi, a **17** deflagracji. Kompleks **16** pod wpływem promieniowania lasera ulega przemianie detonacyjnej. Związki w podwyższonej temperaturze nie są stabilne, ponieważ ulegają odwodnieniu. Kompleks **17** w temperaturze 70 °C traci dwie cząsteczki wody krystalizacyjnej przechodząc w **16**, który w 188 °C ulega kolejnemu odwodnieniu, po którym następuje rozkład.

Otrzymano także związki koordynacyjne z 2,2-bis(1*H*-tetrazol-5-ilo)propanem (DTP) [103]. Kompleksy zsyntezowano w reakcji DTP z chloranami(VII), azotanami(V), chlorkami i siarczanami(VI) odpowiednich metali. Większość z tych związków ma temperaturę rozkładu zbliżoną lub wyższą do temperatury rozkładu 2,2-bis(5-tetrazolo)propanu. Kompleksy są materiałami mało wrażliwymi na bodźce mechaniczne.

Kompleksy z bis(1*H*-tetrazol-5-ilo)metanem to materiały wrażliwe na uderzenie. Związki rozkładają się w kilku etapach w temperaturach niższych niż związek wyjściowy. Kompleksy z 1,2-bis(1*H*-tetrazol-5-ilo)etanem (DET) oraz 1,2-bis(1-metylotetrazolo)etanem są bardziej wrażliwe niż te z DTM. Podczas ogrzewania związki ulegają odwodnieniu. Kompleksy z 2,2-bis(1*H*-tetrazol-5-ilo)propanem mają akceptowalną wrażliwość, a część z nich jest wręcz niewrażliwa na bodźce mechaniczne.

2.8.9. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające N,N-bis(1(2)-*H*-tetrazolo)aminy

Szczególnie interesującą pochodną 1*H*-tetrazolu jest N,N-bis(1(2)-*H*-tetrazolo)amina (BTA) [104-111]. Charakteryzuje się wysoką zawartością azotu wynoszącą 82,34% i jest trwała w temperaturach niższych od 250 °C. Powstaje w wyniku cykloaddycji [2+3] dicyjanodiamidu i azydku sodu katalizowanej kwasem lub w reakcji pomiędzy bromocyjanem, 5-aminotetrazolem oraz wodorotlenkiem sodu. BTA może być koordynowana zarówno w formie cząsteczkowej (elektrycznie obojętnej), jak i anionowej – mono- i dideprotonowanej, rys 30.



Rys. 30. Schemat jonizacji BTA

Z miedzią BTA tworzy następujące związki koordynacyjne: $\text{Cu}(\text{BTA})(\text{NH}_3)_2$ (**1**), $\text{Cu}(\text{BTA})(\text{NH}_3)_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ (**2**) oraz $(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{BTA})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}$ (**3**) [104]. Synteza tych materiałów polega na reakcji BTA, chlorku miedzi(II) i amoniaku w wziętych w różnych stosunkach molowych. Nawet bezwodny związek **1** jest małowrażliwym materiałem wybuchowym (wrażliwość na uderzenie i tarcie >40 J i >360 N, temperatura rozkładu 295 °C). Może być wykorzystany jako energetyczny składnik mieszanin pirotechnicznych, materiałów wybuchowych i paliw raketowych.

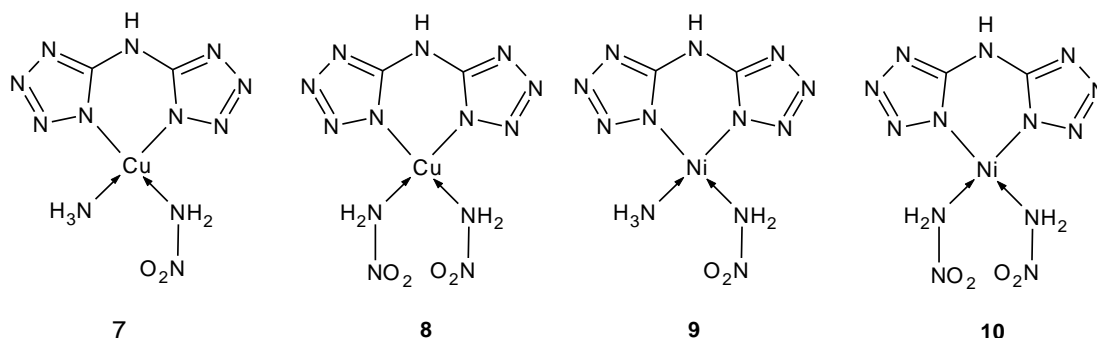
Otrzymano także kompleksy z kationem ołowiu $[\text{Pb}(\text{BTA})(\text{H}_2\text{O})]_n$ **4**, a także z kationem ołowiu oraz miedzi $[\text{PbCu}(\text{BTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ **5** i $\text{PbCu}(\text{BTA})_2$ **6** [111]. Synteza kompleksu **4** polegała na wymieszaniu ze sobą wodnych roztworów azotanu ołowiu oraz BTA i następnie ogrzewaniu w 150 °C w autoklawie przez 60 godzin. Związek **5** otrzymano w sposób klasyczny, czyli poprzez połączenie ze sobą roztworów azotanu(V) miedzi(II), ołowiu oraz BTA i pozostawieniu na dwa tygodnie w celu wytrącenia produktu. Kompleks **6** otrzymano poprzez odwodnienie **5** wygrzewając go w piecu rurowym w atmosferze azotu w wysokiej temperaturze (190 °C).

Podczas ogrzewania związków **4** i **5** obserwowano najpierw ich odwodnienie w przedziale temperatur 150 - 170 °C, a następnie termiczną dekompozycję w temperaturach równych odpowiednio 314 °C i 231 °C. Stałą pozostałość tego etapu rozkładu stanowiły tlenki ołowiu(II) i miedzi(II). Obliczone parametry detonacyjne tych związków są wysokie (Tab. 16), jednak brak tlenu w ich strukturze z dużą dozą pewności pozwala stwierdzić, że są one zdecydowanie przeszacowane, o ile w ogóle zdolne do detonacji.

Tab. 16. Wybrane właściwości kompleksów BTA [115]

Związek	ρ [g/cm ³]	N [%]	T_r [°C]	D [m/s]	P [GPa]	Wrażliwość na uderzenie [J]
4	3,412	33,50	314	8923	47,66	>40
5	2,415	36,07	231	8751	39,61	>40
6	-	44,01	231	-	-	33

Właściwości wybuchowe mają także kompleksy Cu i Ni z BTA oraz nitroaminą (NH_2NO_2) o wzorze ogólnym $\text{M}(\text{BTA})(\text{NH}_3)(\text{NH}_2\text{NO}_2)$ i $\text{M}(\text{BTA})(\text{NH}_2\text{NO}_2)_2$, rys. 31 [110]. Wszystkie związki charakteryzują się dużą gęstością kryształu przekraczającą $2,0$ g/cm³, tab. 17. Wyniki obliczeń sugerują, że są to wysokoenergetyczne materiały wybuchowe. Wartości teoretyczne prędkości detonacji mieszczą się w zakresie $7,7$ – $8,5$ km/s, zaś ciśnienia detonacji w zakresie 29 - 36 GPa. Wrażliwość na uderzenie związków **7-9**, wyrażona jako h_{50} , wynosi 42 cm, zaś dla związku **10** 28 J.



Rys. 31. Wzory strukturalne kompleksów BTA z nitroaminą

Tab. 17. Niektóre właściwości związków koordynacyjnych nitroaminy

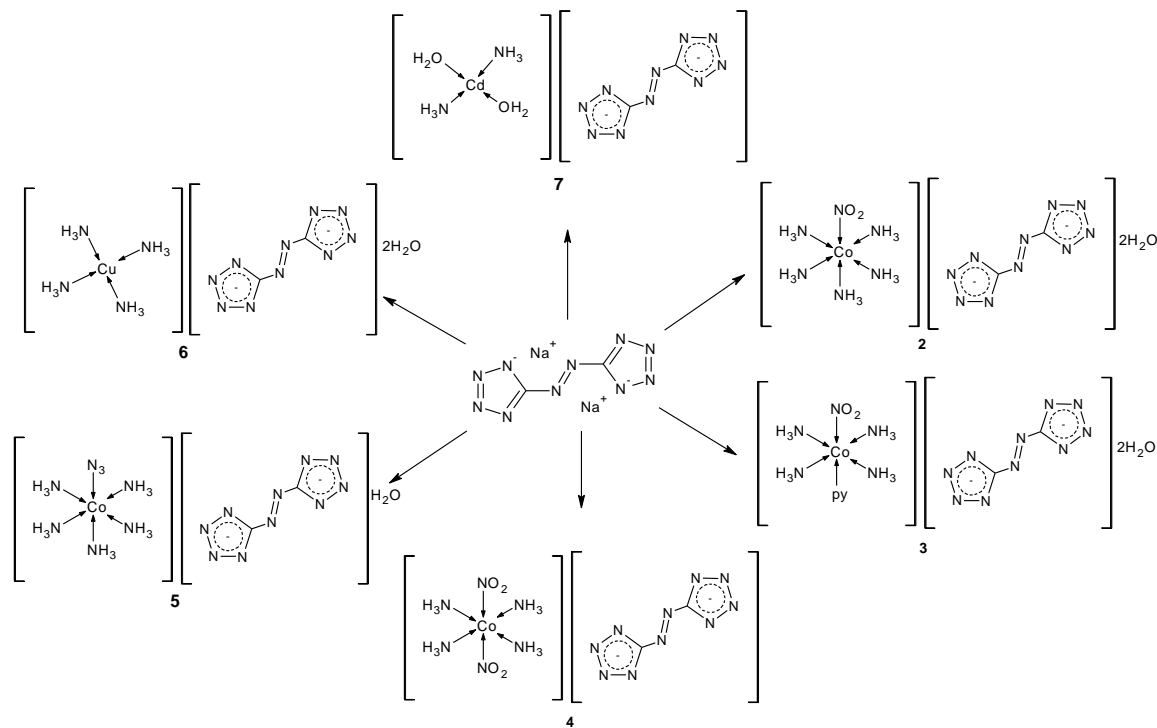
Parametr	7	8	9	10
Zawartość azotu [%]	57,63	54,08	58,60	54,87
Bilans tlenowy, B_t [%]	-26,03	-26,42	-38,88	-38,22
Gęstość, ρ [g/cm^3]	2,23	2,25	2,18	2,10
Prędkość detonacji, D [m/s]	7760	8480	7730	8360
Ciśnienie detonacji [GPa]	30,08	36,12	29,47	33,80
Entalpia tworzenia, ΔH_{tw} [J/mol]	437,2	450,0	505,0	563,6
Wrażliwość na uderzenie, h_{50} [cm]	10,5	10,5	10,5	7,0

Związki koordynacyjne BTA to jedne z najbardziej interesujących kompleksowych materiałów wybuchowych. $\text{Cu}(\text{BTA})(\text{NH}_3)_2$ i $[(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{BTA})_2 \cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$ to materiały mało wrażliwe na bodźce mechaniczne o wysokiej stabilności termicznej. Proponuje się je jako energetyczne składniki kompozycji pirotechnicznych, wybuchowych oraz miotających. Kompleksy $[\text{Pb}(\text{BTA})(\text{H}_2\text{O})]_n$, $[\text{PbCu}(\text{BTA})_2(\text{H}_2\text{O})_5] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ i $\text{PbCu}(\text{BTA})_2$ są niewrażliwe na uderzenie, jednakże ich stabilność termiczna jest niższa niż analogów miedziowych, gdyż ulegają odwodnieniu podczas ogrzewania. Teoretyczne parametry detonacyjne tych materiałów są wysokie i są szacowane na 8700–8900 m/s (prędkość detonacji) oraz 39,6–47,6 GPa (ciśnienie detonacji). Związki te ze względu na swoje dobre właściwości mogłyby znaleźć zastosowanie jako katalizatory spalania materiałów miotających. Także kompleksy z nitroaminą charakteryzują się wysokimi parametrami detonacyjnymi i małą wrażliwością.

2.8.10. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5,5'-azobis[1*H*-tetrazol]

5,5'-Azobis[1*H*-tetrazol] (HBT) to kolejny związek zasobny w azot (84,32%). Jest zbudowany z dwóch pierścieni 1*H*-tetrazolowych połączonych mostkiem azowym [112–115]. Poza azotem, w tej strukturze występują jedynie dwa atomy węgla i dwa atomy wodoru. Układy wiązań podwójnych w pierścieniach (8 ruchliwych elektronów) i mostku azowego (2 elektrony) ulegają sprzężeniu π -elektronowemu, co korzystnie wpływa na stabilność tego związku. Dzięki obecności dwóch słabo związanych protonów w pierścieniach przy atomie azotu w pozycji 1, HBT ma właściwości kwasowe i może tworzyć związki jonowe. Proste sole HBT zostały bardzo gruntownie przebadane, w przeciwieństwie do związków koordynacyjnych.

W związkach kompleksowych 5,5'-azobis[1*H*-tetrazol] występuje jako anion [84, 115]. Materiały otrzymano w wyniku reakcji pomiędzy solą sodową 5,5'-azobis[1*H*-tetrazolu], i roztworem soli metalu w wodzie amoniakalnej. Wydajność tych reakcji osiąga nawet 92%. Wzory strukturalne tych związków przedstawiono na rys. 32.



Rys. 32. Wzory strukturalne związków koordynacyjnych 5,5'-azobis[1*H*-tetrazolu]

Związki **6** i **7** charakteryzują się bardzo małą wrażliwością na uderzenie, mniejszą niż sole miedziowa i kadmowa 5,5'-azobis[1*H*-tetrazolu], co jest wynikiem stabilizacji cząsteczki przez ligandy, tab. 18. Ich temperatura rozkładu jest dość wysoka, tylko kompleks miedziowy (**6**) ulega dekompozycji powyżej 75 °C, polegającej na oderwaniu cząsteczek wody. Niestety związki **2-5** nie zostały przebadane i nie ma w literaturze informacji na temat ich właściwości.

Tab. 18. Właściwości kompleksów 5,5'-azobis[1*H*-tetrazolu]

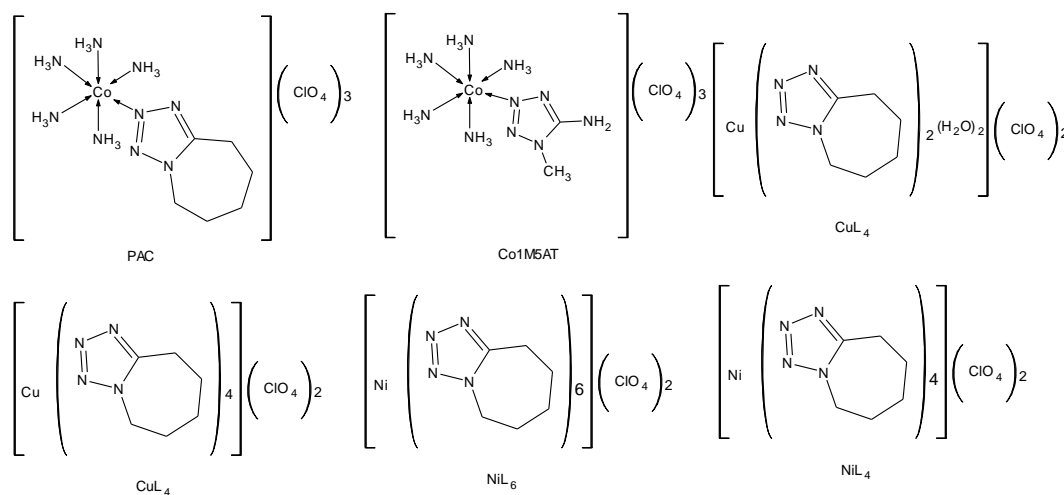
Parametr	6	7
Zawartość azotu [%]	59,1	48,5
Temperatura rozkładu, T_r [°C]	189	213
Bilans tlenowy, B_t [%]	-53,0	-36,9
Gęstość, ρ [g/cm ³]	1,75	2,11
Wrażliwość na uderzenie [J]	28	25

Wprowadzenie do struktury soli miedziowej oraz kobaltowej 5,5'-azobis[1*H*-tetrazolu] cząsteczek amoniaku i wody przyczyniło się do stabilizacji tych związków oraz do obniżenia wrażliwości na bodźce mechaniczne.

2.9. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające pentylenotetrazol

Koordynacyjne materiały wybuchowe oparte na pentylenotetrazolu zostały otrzymane przez rosyjskich uczonych podczas prac nad inicjującymi materiałami wybuchowymi o małej toksyczności [87, 116]. Pierwszym związkiem koordynacyjnym z tej grupy, który został otrzymany był chloran(VII) (pentylenotetrazol-N³) kobaltu (III) (PAC), rys 33.

Badania stabilności termicznej wykazały, że rozkład PAC jest wieloetapowym procesem, podczas którego najpierw następuje oderwanie cząsteczek amoniaku z wewnętrznej strefy koordynacyjnej, a następnie utlenienie liganda wskutek za pomocą anionu chloranowego(VII). Kompleks kobaltowy zaczyna rozkładać się już w 95 °C, pozostałe są trwalsze – ich dwuetapowy rozkład następuje powyżej 235 °C.



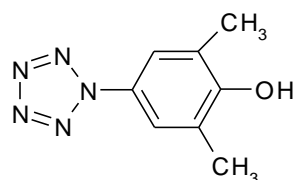
Rys.33. Wzory związków kompleksowych pentylenotetrazolu

PAC ma właściwości inicjującego materiału wybuchowego, ponieważ jest zdolny do detonacji w ładunkach o masie mniejszej od 1 g. Minimalny ładunek PAC inicjujący detonację RDX ma masę 400 mg. Wrażliwość na uderzenie PAC jest niższa niż 5 J. Jego obliczona prędkość detonacji to 6980 m/s ($d = 1,82 \text{ g/cm}^3$).

2.10. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające pentazol

Pentazol (HN₅) to aromatyczny nieorganiczny związek chemiczny o najwyższej możliwej zawartości azotu (98,6%) [117-121]. Labilny proton umożliwia tworzenie nieorganicznych i organicznych soli, a wolne pary elektronowe na atomach azotu także związków kompleksowych.

Pentazol nie jest związkiem stabilnym, ani w stanie wolnym ani w roztworach. Energia uwalniana podczas rozpadu anionu pentazolowego na azot cząsteczkowy i anion azydkowy jest równa 59,8 kJ/mol [117]. Struktura ta może być jednak stabilizowana poprzez substytucję atomu wodoru podstawnikami będącymi efektywnymi donorami elektronów. Pierwszymi otrzymanymi i trwałymi w temperaturze pokojowej związkami pentazolu były jego aryłowe pochodne [117]. Jednym z najtrwalszych związków z tej grupy jest 4-hydroksy-3,5-dimetylofenylo-pentazol (DMHFP), rys. 34.



DMHFP

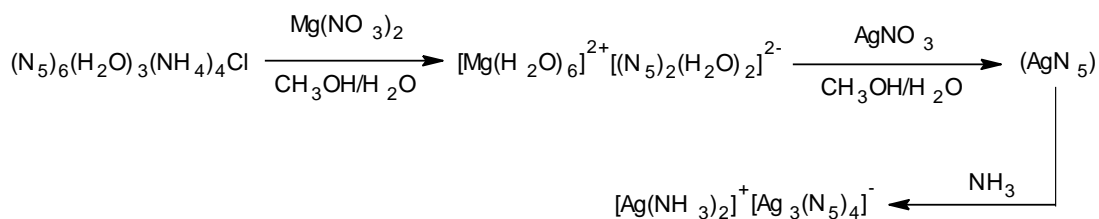
Rys. 34. Struktura trwałego związku pentazolu

Trwałość DMHFP sprawia, że jest powszechnie wykorzystywany jako substrat w syntezie energetycznych związków pentazolu, w tym pentazolanów metali oraz związków kompleksowych, w których pierścień pentazolu jest stabilizowany wskutek oddziaływań z szczerlnie otaczającymi go cząsteczkami pozostałych ligandów.

Sun, Zhang i in. otrzymali kompleks srebrowy pentazolu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$ o przestrzennej strukturze, w której tworzące ją cząsteczki połączone są licznymi wiązaniami wodorowymi i oddziaływaniami jonowymi [118]. Wyizolowany związek ma postać białego proszku i jest substancją trwałą w temperaturach niższych od 90°C . Po przekroczeniu tej temperatury rozkłada się wybuchowo. Jedynym stałym produktem rozkładu jest metaliczne srebro. Autorzy cytowanej pracy podają, że kompleks jest mało wrażliwy na bodźce mechaniczne ($h_{50} = 74\text{ cm}$). Obliczona na podstawie danych rentgenograficznych gęstość kryształu wynosi $3,2\text{ g/cm}^3$ i jest to największa gęstość wśród związków pentazolu.

$[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$ uzyskano w wyniku kilkustopniowej syntezy, której pierwszym etapem było otrzymanie substancji o wzorze $(\text{N}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ zawierającej w swojej strukturze anion pentazolowy stabilizowany przez cząsteczki wody, kationy amoniowe oraz jon chlorkowy. Wykorzystano go do otrzymania złożonej soli magnezu $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6]^{2+}[(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_2]^{2-}$. Reakcja pomiędzy $(\text{N}_5)_6(\text{H}_2\text{O})_3(\text{NH}_4)_4\text{Cl}$ i $\text{Mg}(\text{NO}_3)_2$ zachodzi w roztworze metanolowo-wodnym. Uzyskaną sól poddano następnie działaniu azotanu srebra oraz amoniaku. $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$ otrzymuje się z wydajnością 80%.

Na rys. 35 przedstawiono schemat syntezy kompleksu srebrowego.



Rys. 35. Schemat syntezy kompleksu $[\text{Ag}(\text{NH}_3)_2]^+[\text{Ag}_3(\text{N}_5)_4]^-$

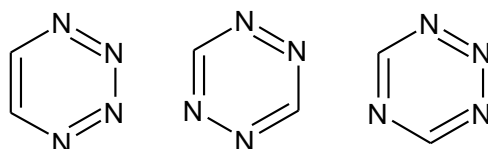
Ci sami autorzy otrzymali także związek o wzorze $\text{Co}(\text{N}_5)_2(\text{H}_2\text{O})_4 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ [120]. Jon kobaltu połączony jest z dwoma anionami pentazolu oraz koordynuje cztery cząsteczki wody. Aniony N_5^- otaczają dodatkowo cząsteczki wody związane w sieci krystalicznej i dzięki temu związek jest stabilny. Ze względu na dużą zawartość wody, nie badano jego właściwości wybuchowych.

Opanowanie syntezy związków zawierających anionu pentazolowy (N_5^-) powszechnie uważane jest za przełomem w chemii wysokoazotowych związków wybuchowych, ze względu na możliwe potencjalne zastosowania w materiałach o wysokiej gęstości (HEDM).

Anion 1*H*-pentazolu jest stabilny w formie związków $(N_5)_6(H_2O)_3(NH_4)_4Cl$ oraz $Co(N_5)_2(H_2O)_4 \cdot 4H_2O_2$, a to daje szerokie możliwości syntezy wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych. Ponadto anion N_5^- ma strukturę elektronową analogiczną do anionu cyklopenadienowego, co sprawia, że można go wykorzystać do otrzymania w pełni azotowych analogów ferrocenu.

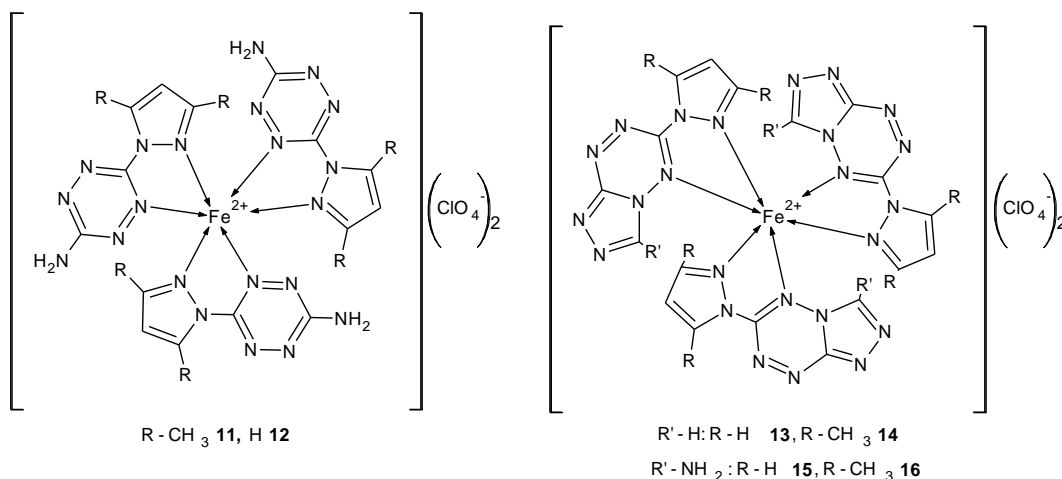
2.11. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 1,2,4,5-tetrazynę

Tetrazyny to związki aromatyczne zawierające sześcioczłonowy pierścień, w którym cztery węzły węglowe są zastąpione atomami azotu. Możliwe są trzy izomery strukturalne tetrazyn, rys. 36. Pochodne 1,2,4,5-tetrazyny są intensywnie badane jako wysokoazotowe materiały wybuchowe. Związki takie charakteryzują się wysokimi parametrami detonacyjnymi. Głównym produktem rozkładu tych materiałów jest azot, co jest bardzo korzystne w przypadku zastosowań w materiałach miotających. Związki te uważane są za perspektywiczne materiały wybuchowe.



Rys. 36. Wzory strukturalne 1,2,3,4-tetrazyny, 1,2,4,5-tetrazyny i 1,2,3,5-tetrazyny

Myers i in. otrzymali i wstępnie zbadali szereg kompleksów żelaza(II) z 3-amino-6-(3,5-dimetylopirazolilo)-1,2,4,5-tetrazyną (NH_2TzDMP) lub 1,2,4-triazolo[4,3-*b*]-[1,2,4,5]-tetrazyną (TriTzDMP): $[(NH_2TzDMP)_3Fe](ClO_4)_2$ (**11**), $[(NH_2TzPyr)_3Fe](ClO_4)_2$ (**12**), $[(TriTzDMP)_3Fe](ClO_4)_2$ (**13**), $[(TriTzPyr)_3Fe](ClO_4)_2$ (**14**), $[(NH_2TriTzDMP)_3Fe](ClO_4)_2$ (**15**) i $[(NH_2TriTzPyr)_3Fe](ClO_4)_2$ (**16**), rys. 37.



Rys. 37. Wzory kompleksów zawierających pochodne 1,2,4,5-tetrazyny

Związki, których struktury przedstawiono na rys. 37, mają właściwości kruszących materiałów wybuchowych o niskich parametrach detonacyjnych z powodu ujemnego bilansu tlenowego. Ich wrażliwość na uderzenie jest mniejsza niż wrażliwość PETN. Podczas ogrzewania ulegają powolnej gazyfikacji w temperaturach wyższych od ok.

170 °C. Niektóre z nich mogą być pobudzone do detonacji po oświetleniu promieniowaniem laserowym 1,06 μm, tab. 19.

Tab. 19. Wybrane właściwości kompleksów zawierających pochodne 1,2,4,5-tetrazyny [122]

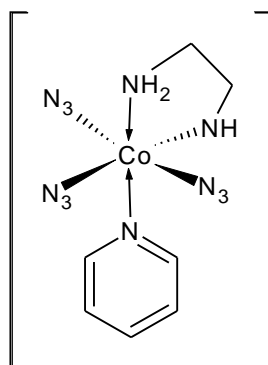
Material	T _r [°C]	ρ [g/cm ³]	Bt [%]	%N	Wrażliwość na			
					Uderzenie [J]	Tarcie [N]	Iskrę elektr. [J]	Laser
11	169,2	1,595	-91,8	35,51	-	-	-	-
12	207,6	1,633	-63,5	39,24	4,2	78	0,0625	n
13	185,1	1,661	-92,2	37,08	-	-	-	-
14	180,0	-	-66,4	41,04	8,5	183	0,0625	p
15	189,1	1,507	-90,3	39,88	-	-	-	-
16	178,0	-	-65,8	43,76	12,4	195	0,0625	p
PETN	164,8	1,77	-10,1	17,72	2,9	78	0,0625	n

„p” próba pozytywna, „n” próba negatywna

Dotychczas otrzymane związki koordynacyjne z pochodnymi 1,2,4,5-tetrazyny nie mogą być uznane za perspektywiczne materiały wybuchowe, z powodu niskich parametrów detonacyjnych, dużej wrażliwości i małej odporności termicznej. Jedynym atutem niektórych z nich jest zdolność do detonacji po oświetleniu promieniowaniem laserowym.

2.12. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające pirydynę

Pirydyna to heterocykliczny związek chemiczny wykazujący właściwości słabo zasadowe. W reakcji z kwasami tworzy sole, a z halogenoalkanami czwartorzędowe sole amoniowe. Na atomie azotu zlokalizowana jest wolna para elektronowa, która nie ulega delokalizacji, a to nadaje cząsteczce właściwości zasadowe (azot jest akceptorem protonu), a także umożliwia tworzenie wiązań.



Rys. 38. Struktura [Co(en)(py)(N₃)₃]

Przykładem związku koordynacyjnego zawierającego w swojej strukturze pirydynę jest [Co(en)(py)(N₃)₃], rys. 38. Został on po raz pierwszy otrzymany w 1950 roku przez Linharda i Weigela [84]. Związek powstaje z wydajnością 93% w reakcji pomiędzy azydkiem sodu

i $[\text{Co}(\text{en})(\text{py})_2(\text{NH}_3)\text{Cl}]\text{Cl}_2 \cdot \text{H}_2\text{O}$ w roztworze wodnym. Ma postać niebieskozielonych kryształów i jest praktycznie nierozpuszczalny w wodzie. Związek jest bardzo wrażliwy na uderzenie, tarcie oraz ciepło. Detonuje w ładunkach o masie zaledwie 2-3 mg. Wybuha podczas próby ucierania z bromkiem potasu, nawet gdy wykonuje się to w obecności wody. Zbyt duża wrażliwość sprawia, że nie znajdzie zastosowania jako materiał wybuchowy.

2.13. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające kwas pikrynowy

Kwas pikrynowy (trinitrofenol, TNF, PA) to silny kruszący materiał wybuchowy [123, 124]. Po raz pierwszy otrzymany został w 1771 r. przez Petera Woulfe'a. Detonuje z prędkością 7500 m/s przy gęstości 1,56 g/cm³. Topi się w 122,5 °C, co umożliwia formowanie ładunków metodą odlewania. Jego dużą wadą jest tworzenie wrażliwych pikrynianów w kontakcie z metalami.

Przykładem związku kompleksowego zawierającego anion trinitrofenolu jest $[\text{Mg}(\text{H}_2\text{O})_6](\text{ATZ})_2(\text{PA})_2$, [125]. Związek jest niestabilny termicznie, ponieważ już w temperaturze ok. 134 °C traci cząsteczki wody. Niekorzystny bilans tlenowy i mała gęstość sprawiają, że ma niskie parametry detonacyjne. Podobne właściwości ma kompleks kadmowy $[\text{Cd}(4\text{-AT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$. Obydwa związki nie są perspektywicznymi materiałami wybuchowymi.

W literaturze można także znaleźć wzmianki o kompleksowych pikrynianach kobaltu i manganu zawierających imidazol (IMI) w roli liganda o wzorach: $[\text{Co}(\text{IMI})_4(\text{PA})](\text{PA})$ i $[\text{Mn}(\text{IMI})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2$ [126]. Pierwszy z nich jest niewrażliwy na uderzenie, natomiast wrażliwy na płomień. Podczas ogrzewania związek rozkłada się w kilku etapach. Autorzy sugerują, że kompleks może znaleźć zastosowanie w kompozycjach zapłonowych. Podobne aplikacje możliwe są także w przypadku związków kompleksowych opisanych w pracy [128]. Wzory tych kompleksów są następujące: $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{H}_2\text{O}](\text{PA})_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{PA})_3$, $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{X}](\text{PA})_2$ (X = Cl, Br, I, NO₂, NO₃) oraz $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{PA})$. Wprowadzenie ligandów będących nośnikami aktywnego tlenu (aniony azotanowy(III) i azotanowy(V)) poprawia bilans tlenowy i parametry detonacyjne.

2.14. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające dipikryloaminę

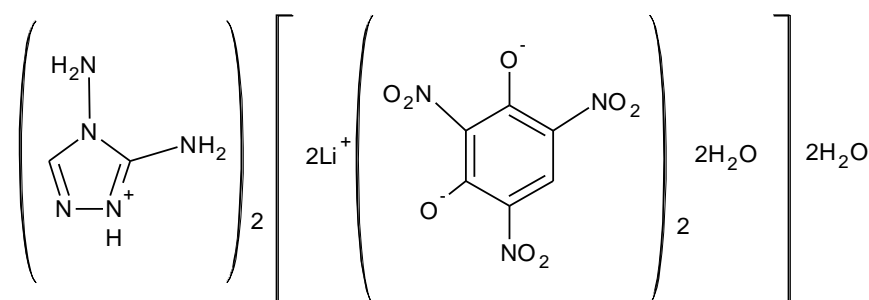
Dipikryloamina (DPA, heksyl), to kruszący materiał wybuchowy stosowany w przeszłości głównie w kompozycjach wybuchowych z trotylem, azotanem(V) amonu oraz proszkiem glinu w bombach lotniczych, minach morskich oraz torpedach [123]. Najpopularniejszą kompozycją zawierającą heksyl jest heksanit składający się z mieszaniny heksylu (40%) oraz trotylu (60%).

Kompleks $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2](\text{DPA})\text{H}_2\text{O}$ otrzymano z wydajnością 53% w wyniku reakcji soli sodowej dipikryloaminy (NaDPA) z *trans*- $[\text{Co}(\text{NH}_3)_4(\text{NO}_2)_2]\text{Cl}$ [84]. Związek zawiera cząsteczkę wody krystalizacyjnej. Podobnie jak wcześniej opisane kompleksowe pikryniany ma niskie parametry detonacyjne, ale jest wrażliwy na płomień i może być wykorzystany w mieszaninach zapalających.

2.15. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 2,4,6-trinitrorezorcynę

2,4,6-Trinitrorezorcyna (kwas styfniowy, TNR) jest kruszącym materiałem wybuchowym o właściwościach zbliżonych do kwasu pikrynowego [128]. Jest wykorzystywany jako substrat w syntezie 2,4,6-trinitrorezorcynianu ołowiu(II), znanego inicjującego materiału wybuchowego używanego w spłonkach pobudzających i zapalających. Z wieloma innymi metalami tworzy sole o bardzo dużej wrażliwości na płomień.

Jednym z kompleksów zawierających TNR jest $(\text{DATr})_2[\text{Li}_2(\text{TNR})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, rys. 39 [132]. Otrzymano go z wydajnością ok. 34% poprzez wkroplenie roztworu 2,4,6-trinitrorezorcyny do roztworu chlorowodoru 3,4-diaminotriazolu oraz wodorotlenku litu. Powolny rozkład tego związku rozpoczyna się w 190 °C.



Rys. 39. Wzór $(\text{DATr})_2[\text{Li}_2(\text{TNR})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}] \cdot 2\text{H}_2\text{O}$

Kolejnym związkiem jest $[\text{Ni}(\text{SCZ})_3]\text{TNR}$, w którym centralny atom połączony jest z trzema atomami tlenu grup karbonylowych oraz z trzema atomami azotu grup hydrazynowych semikarbazydu, zaś 2,4,6-trinitrorezorcyna występuje jako anion [131]. Związek ten zaczyna się rozkładać już w 79 °C.

Ostatnim otrzymanym związkiem kompleksowym zawierającym 2,4,6-trinitrorezorcynę jest $[\text{Cs}_2(\text{HTNR})(\text{OH})(\text{H}_2\text{O})]_n$ [130]. Jest to polimer koordynacyjny, w którym TNR występuje jako ligand wielokleszczowy. Kationy cezu koordynują cząsteczki TNR poprzez atomy tlenu z grup hydroksylowych i z grup nitrowych. Synteza związku polega na połączeniu ze sobą etanolowego roztworu 2,4,6-trinitrorezorcyny z wodnym roztworem azotanu cezu w podwyższonej temperaturze. Związek powyżej 74 °C ulega pierwszemu etapowi rozkładu z 6,5% ubytkiem masy, który związany jest z utratą dwóch cząsteczek wody.

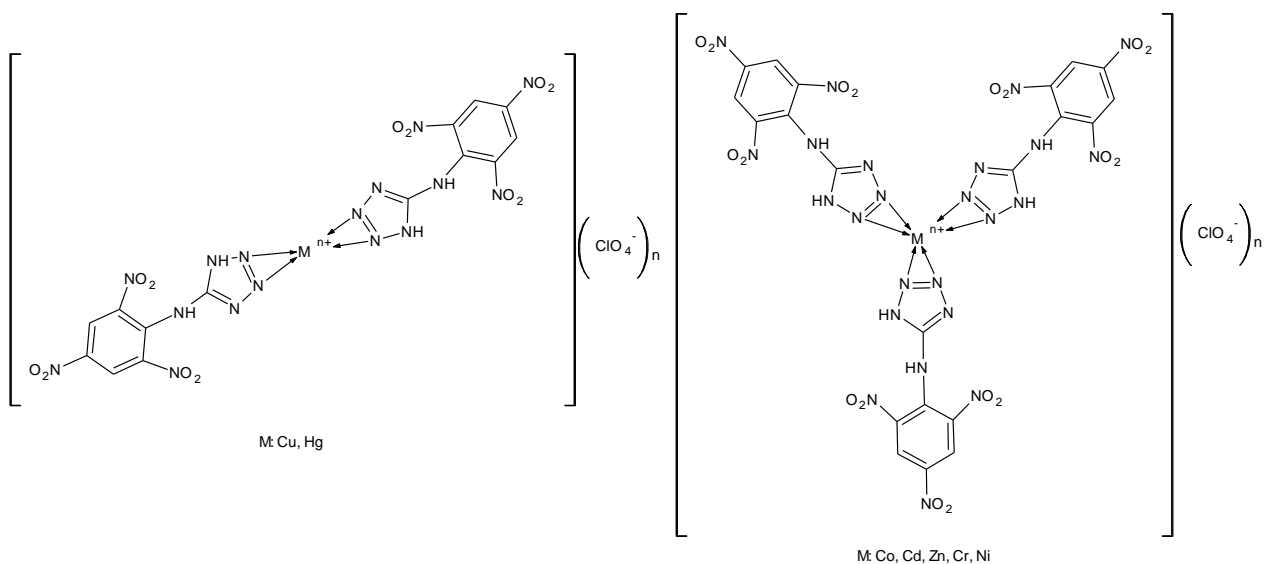
Kompleksowe pikryniany i trinitrorezorcyniany mają podobne właściwości. Są wrażliwe na płomień, ale niedostateczna odporność termiczna wyklucza ich szersze wykorzystanie jako inicjujących materiałów wybuchowych.

2.16. Koordynacyjne materiały wybuchowe zawierające 5-pikryloaminotetrazol

Bełzowski i Wojewódka przebadali związki koordynacyjne z ligandami w postaci 5-(2,4,6-trinitrofenyloamino)tetrazolu (5-pikryloaminotetrazol, PAT) [26, 133]. PAT jest materiałem

niewrażliwym na tarcie, uderzenie, iskrę elektryczną oraz wytrzymuje ogrzewanie do 290 °C [132-135]. Ma przy tym dość wysokie parametry detonacyjne – a jego prędkość detonacji szacowana jest na 7770 m/s, zaś ciśnienie detonacji na 26,4 GPa.

Bełzowski otrzymał 14 nowych kompleksów z 5-(2,4,6-trinitrofenyloamino)tetrazolem jako ligandem, rys. 40. Związki charakteryzują się dość wysoką wrażliwością na bodźce mechaniczne. Materiały poddane ocenie zdolności do detonacji metodą wybuchu podwodnego w większości ulegają procesowi detonacji. Kompleksy są wrażliwe na promieniowanie lasera o długości fali 680 nm. Sprasowane łuski spłonkowej detonują z prędkościami: 2730 m/s ($d = 1,16 \text{ g/cm}^3$) dla $[\text{Cu}(\text{PAT})_2](\text{NO}_3)_2$, 5290 m/s ($d = 1,64 \text{ g/cm}^3$) dla $[\text{Cu}(\text{PAT})_2](\text{ClO}_4)_2$, 4080 m/s ($d = 1,15 \text{ g/cm}^3$) dla $[\text{Co}(\text{PAT})_3](\text{NO}_3)_3$ i 7220 m/s ($d = 1,14 \text{ g/cm}^3$) dla $[\text{Co}(\text{PAT})_3](\text{ClO}_4)_3$. Ciśnienie maksymalne fali uderzeniowej w wybuchu podwodnym $[\text{Ni}(\text{PAT})_3](\text{NO}_3)_2$ wynosi ponad 100% wartości TNT i 87% wartości RDX, HMX, PETN. W przypadku pozostałych kompleksów parametry są niższe.



Rys. 40. Wzory strukturalne kompleksów PAT

Kompleksy z 5-pikryloaminotetrazolem są materiałami o dość dużej wrażliwości na uderzenie i tarcie. Niektóre związki wykazują wrażliwość na promieniowanie lasera. Kompleksy charakteryzują się stosunkowo wysokimi parametrami detonacyjnymi. Najsilniejszym materiałem jest $[\text{Co}(\text{PAT})_3](\text{ClO}_4)_3$, który detonuje z prędkością 7220 m/s w ładunkach o gęstości $1,14 \text{ g/cm}^3$.

2.17. Podsumowanie

Spośród energetycznych związków kompleksowych najbardziej interesujące są te, które zawierają aniony chloranowe(VII) oraz ligandy wysokoazotowe. Najlepiej przebadaną grupą kompleksów są związki zawierające pochodne 1*H*-tetrazolu oraz 1,2,4-triazolu. Posiadają one najlepszą stabilność termiczną oraz wysokie parametry detonacyjne. Spośród pochodnych 1*H*-tetrazolu można wymienić 5-nitro-1*H*-tetrazol, 5-cyjano-1*H*-tetrazol, 5-amino-1*H*-tetrazol oraz N,N-bis(1(2)-*H*-tetrazolo)aminy. Wysoka zawartość azotu oraz dodatnia entalpia

tworzenia przekładają się na wysokie ciepło detonacji oraz parametry detonacyjne. Pod względem parametrów detonacyjnych dorównują typowym materiałom kruszącym. Przez funkcjonalizację cząsteczki 1*H*-tetrazolu możliwe jest modyfikowanie właściwości użytkowych (wrażliwości, trwałości, charakterystyk energetycznych) w szerokim zakresie. Pochodne 1,2,4-triazolu, ze względu na trzy donorowe atomy azotu w swojej strukturze, mogą tworzyć polimery koordynacyjne. Tak jak w przypadku 1*H*-tetrazoli, materiały te charakteryzują się wysokimi parametrami detonacyjnymi oraz akceptowalną wrażliwością na bodźce mechaniczne. Dużym zainteresowaniem cieszą się także alifatyczne ligandy azotowe, takie jak hydrazyna i etylenodiamina, które nadają materiałom właściwości inicjujące.

3. Wykorzystane techniki badawcze

W rozdziale tym opisano wszystkie techniki badawcze wykorzystane do charakteryzacji otrzymanych koordynacyjnych materiałów wybuchowych.

3.1. Mikroskopia optyczna i elektronowa

Obserwacje mikroskopowe wybranych produktów syntez w zakresie promieniowania widzialnego wykonano za pomocą mikroskopu optycznego firmy Nikon ECLIPSE E200. Dokładniejsze badania morfologii (kształt i rozmiary ziaren) niektórych proszków przeprowadzono metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) wykorzystując JSM-6500F firmy JEOL Ltd. przy napięciu pracy 20 kV.

3.2. Analiza elementarna

Skład pierwiastkowy kompleksów wyznaczono poprzez określenie zawartości węgla, azotu, wodoru i siarki wykorzystując analizator elementarny Vario MicroCUBE. Naważkę badanego materiału o masie 4-5 mg owijano cynową folią i spalano w atmosferze tlenu w temperaturze 1150 °C. Powstałe gazowe produkty spalania, takie jak CO₂, N₂, H₂O czy SO₂, rozdzielano na kolumnie chromatograficznej, zaś ich ilości były mierzone przez detektor przewodności cieplnej (TCD). Jako wzorca do kalibracji analizatora użyto kwasu sulfanilowego.

3.3. Spektroskopia magnetycznego rezonansu jądrowego

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego zarejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance III. Widma zarejestrowano przy częstotliwościach 500 MHz (¹H), 125 MHz (¹³C) oraz 73 MHz (¹⁵N). Jako rozpuszczalnika użyto deuterowanego dimetylosulfotlenku DMSO-*d*₆, lub jego mieszaniny z N-metylopirolidonem (NMP). Przesunięcia chemiczne wyznaczano względem wzorca, którym był tetrametylosilan (TMS) w przypadku widm protonowych i węglowych oraz ciekły amoniak w przypadku widma azotowego. Pomiar prowadzono w temperaturze 20 °C.

3.4. Spektroskopia w podczerwieni

Pomiar absorpcji promieniowania w zakresie podczerwieni (4000-600 cm⁻¹) wykonano na spektrometrze PerkinElmer Spectrum BX-FTIR. Widma rejestrowano techniką osłabionego całkowitego wewnętrznego odbicia (ATR IR). W technice tej wiązka światła padająca na powierzchnię materiału o dużym współczynniku załamania światła (kryształ) pod kątem większym od kąta granicznego ulega całkowitemu odbiciu.

3.5. Absorpcyjna spektrometria atomowa

Próbkę CuTNO po rozpuszczeniu w kwasie siarkowego(VI) i nadtlenu wodoru analizowano na zawartość miedzi techniką F-AAS (technika płomieniowa) na spektrometrze absorpcji atomowej model AAS-2100 firmy Perkin Elmer. Źródłem promieniowania była lampa z katodą węgłową do oznaczania miedzi firmy Perkin Elmer. Błąd pomiaru nie przekraczał 1%. W tab. 20 przedstawiono dokładne warunki wykonywania pomiaru.

Tabela. 20. Warunki pomiaru F-AAS

Parametry pomiaru	
Długość fali	324,8 nm
Szczelina monochromatora	0,7 nm
Prąd lampy	10 mA
Czas atomizacji	3 s
Korekcja tła	Deuterowa
Natężenie przepływu acetylenu	2,5 l/min
Natężenie przepływu powietrza	8 l/min
Liczba powtórzeń	3
Metoda kalibracji	Krzywa kalibracyjna w zakresie stężeń 0,1-4 µg/ml

3.6. Analiza termiczna i badania kinetyki rozkładu

Analizy termiczne technikami DTA/TG wykonano za pomocą aparatu Labsys SETARAM. Próbkę o masie ok. 4 mg umieszczano w otwartym tyglu wykonanym z tlenku glinu o objętości 50 µl i ogrzewano do 300 °C z szybkością 5 °C/min. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml/min.

Temperaturę rozkładu złożonych paliw raketowych wyznaczano metodą różnicowej analizy termicznej (DTA) oraz za pomocą mineralizatora ze stopem Wooda. Pomiary DTA przeprowadzono na aparacie OZM DTA Research 551-Rez. Próbkę o masie 30-40 mg umieszczano w szklanej probówce i ogrzewano z szybkością 5 °C /min w atmosferze powietrza. W przypadku analizy w stopie Wooda próbki o masie ok. 500 mg umieszczano w szklanej probówce i zanurzano w łaźni, której temperaturę zwiększano z szybkością 5 °C/min w zakresie od 30 do 450 °C.

Parametry kinetyczne termicznego rozkładu związków koordynacyjnych wyznaczono metodą Kissingera [136]. Niezbędne dane eksperymentalne, czyli wartości temperatury maksimum piku rozkładu (T_m) w przy szybkościach ogrzewania próbki (dT/dt) równych 2, 4, 8 i 16 °C/min wyznaczano metodą DTA. Uzyskane dane wykorzystano do znalezienia jawnych postaci zależności Kissingera (1).

$$\frac{d \ln \left(\frac{dT / dt}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = \frac{-E_a}{R} \quad (1)$$

Współczynnik kierunkowy zależności (1) jest równy ilorazowi energii aktywacji (E_a) i uniwersalnej stałej gazowej (R).

3.7. Pomiar gęstości kryształu

Pomiary gęstości kryształów wykonano na piknometrze helowym AccuPyc II 1340. Badania prowadzono w temperaturze 25 °C. Próbkę o określonej masie umieszczano w komorze o znanej objętości, po czym wprowadzono do niej gaz, który zajmował objętość nie wypełnioną badanym materiałem. Znając masę badanej próbki, objętość komory pomiarowej oraz objętość wprowadzonego gazu, wyznaczano gęstość badanej substancji.

3.8. Pomiar ciepła spalania oraz wyznaczenie entalpii tworzenia

Pomiary ciepła spalania wykonywano kalorymetrem automatycznym KL-12Mn, produkcji PPHU Precyzja, Bydgoszcz. Pomiar polegał na całkowitym spalaniu próbki zaprasowanego materiału o masie ok. 2,0 g w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 3,0 MPa w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w wodzie i na rejestracji przyrostu temperatury wody w łaźni za pomocą czujnika termistorowego. Ciepło spalania paliwa obliczane jest w sposób automatyczny i wyświetlane na cyfrowym wyświetlaczu kalorymetru.

Znajomość ciepła spalania umożliwia obliczenie standardowej entalpii tworzenia ($\Delta_{tw}H^\circ$) spalanego związku. W tym celu zastosowano prawo Hessa, wg którego suma efektów cieplnych dowolnej sekwencji reakcji chemicznych jest równa sumarycznemu efektowi innej sekwencji reakcji, jeżeli substraty i produkty obydwu sekwencji są identyczne i znajdują się w takich samych warunkach termodynamicznych. To oznacza, że aby obliczyć $\Delta_{tw}H^\circ$ trzeba także znać skład produktów spalania oraz entalpie tworzenia produktów spalania. W niniejszej pracy nie wykonywano analizy produktów spalania, lecz zakładano, że w warunkach pomiaru kalorymetrycznego wszystkie pierwiastki są utleniane do ich najtrwalszy termodynamicznie związków z tlenem.

3.9. Obliczenia termochemiczne

Do obliczenia parametrów detonacyjnych otrzymanych związków wykorzystano program CHEETAH [138]. Do opisu właściwości gazowych produktów wybuchu stosowano równanie BKW z zestawem parametrów BKW-EOS: $\alpha = 0.499123809964$, $\beta = 0.402655787895$, $\kappa = 10.8636743138$, $\Theta = 5441.84607543$ [138]. Niezbędne do obliczeń dane, tzn. skład pierwiastkowy, entalpię tworzenia i gęstość wyznaczano na drodze eksperymentalnej. Obliczano prędkość, ciśnienie, temperaturę oraz całkowitą energię detonacji. Uzyskane wyniki porównano z parametrami TNBI.

3.10. Wrażliwość na bodźce mechaniczne

Badanie wrażliwości materiałów wybuchowych na uderzenie wykonano za pomocą kafaru Kasta zgodnie z normą EN 13631-4:2002 (E). Podczas badań, odważnik o masie 5 kg swobodnie opadał na ok. 20 mg próbkę umieszczoną pomiędzy dwoma stalowymi

cylinderkami. Efekt dźwiękowy, ślady sadzy na cylinderkach oraz zapach spalenizny świadczyły o wybuchu lub przynajmniej częściowym rozkładzie próbki wskutek uderzenia. Wyznaczono największą wysokość spadku odważnika (h), przy której w sześciu kolejnych próbach nie zarejestrowano ani jednego wybuchu. Znając h obliczano energię uderzenia ze wzoru $m \times g \times h$, gdzie m – masa odważnika (5 kg), g – przyspieszenie ziemskie (10 m/s^2) h – wysokość spadku [m]. Parametr ten nazywany jest wrażliwością na uderzenie.

Wrażliwość materiałów na tarcie zbadano na aparacie Petersa zgodnie z normą EN 13631-3:2004 (E). Badanie polega na rozcieraniu ok. 20 mg próbki badanego materiału wybuchowego pomiędzy porcelanowym stemplem i porcelanową płytką. Wrażliwość na tarcie to największa siła nacisku stempla na próbkę, przy której w sześciu kolejnych próbach nie dochodzi do wybuchu. Analogicznie do pomiarów wrażliwości na uderzenie, wybuch/rozkład próbki objawia się przez trzask, huk, zapach spalenizny i zaczernienie płytki.

3.11. Wrażliwość na iskrę elektryczną

Badanie wrażliwości na iskrę elektryczną wykonywano w komorze strzałowej zaopatrzonej w elektrody oraz fotodiode obserwacyjną. Próbkę o objętości ok. 10 mm^3 umieszczano w gnieździe elektrody dolnej w kształcie walca z wgłębieniem o średnicy 3,1 mm i głębokości 1,3 mm. Druga elektroda miała kształt igły o średnicy 1 mm i długości 10 mm. Próbka była przesłonięta foliowym krążkiem, w środku którego znajdował się otwór o średnicy igły elektrody. Elektrody umieszczano w takiej pozycji, by igła dodatniej elektrody dotykała krążka foliowego. Podczas pomiarów wyznaczano minimalną energię wyładowania elektrycznego powodującą zajście reakcji w materiale oraz energię maksymalną nie wywołującą reakcji. Rzeczywista wartość wrażliwości na iskrę elektryczną znajduje się pomiędzy tymi wartościami. Jeśli podczas badania obserwowano huk, błysk, płomień, dym, iskrę lub zwęglenie próbki, stwierdzano jej wybuch/rozkład i uznawano ją za wrażliwą na iskrę o danej energii. Następnie obniżano energię wyładowania elektrycznego, aż do zarejestrowania braku reakcji badanego materiału na ten rodzaj bodźca. Wrażliwość na iskrę elektryczną oblicza się z wzoru: $E = (C \cdot U^2)/2$; gdzie: E – progowa wartość energii iskry [J], C – pojemność kondensatora [F], U – napięcie [V].

3.12. Wrażliwość na promieniowanie laserowe

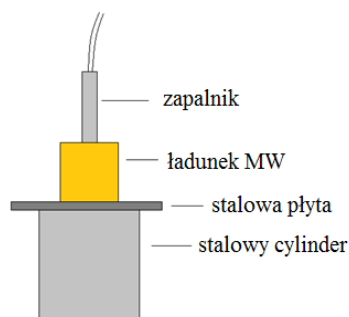
Pomiary wrażliwości na promieniowanie laserowe wykonano za pomocą lasera Nd:YAG firmy Spectra Laser emitującego promieniowanie o długości fali $1,064 \mu\text{m}$. Maksymalna moc wiązki promieniowania wytwarzanego przez ten laser wynosi 2 W, a średnica wiązki jest równa 1 mm. Sproszkowaną próbkę badanego materiału umieszczano w miedzianej miseczce o średnicy 5 mm i w sposób ciągły oświetlano promieniowaniem laserowym. Wykorzystując fotodiode połączoną światłowodem z oscyloskopem rejestrowano początek ekspozycji próbki na promieniowanie laserowe oraz jej reakcję na ten bodziec inicjujący. Zapłon/wybuch próbki objawiał się gwałtownym wzrostem natężenia promieniowania rejestrowanego przez fotodiode. Z oscylogramów odczytywano także czas jaki upływał od chwili jej oświetlenia do wybuchu. Podczas pomiarów zmieniano moc wiązki, poszukując jej minimalnej wartości skutkującej wybuchem oświetlanej próbki.

3.13. Wrażliwość na ogrzewanie przeponowe

Badanie reakcji materiałów wybuchowych na ogrzewanie przeponowe (test Koenena) polega na ogrzewaniu jego próbki w cienkościennym stalowym pojemniku o średnicy 24 mm i wysokości 75 mm [139]. Po wsypaniu próbki, pojemnik jest zamykany nakrętką z otworem o średnicy zmienianej podczas testów i umieszczany na stanowisku badawczym wyposażonym w cztery palniki gazowe, umożliwiające jego szybkie ogrzewanie z boku (trzy palniki horyzontalne usytuowane symetrycznie wokół obwodu pojemnika) i od dołu (jeden palnik). W badaniu wyznacza się największą średnicę otworu w nakrętce, przy której następuje wybuch, tj. pojemnik zostaje rozerwany na minimum 3 fragmenty. Mierzony jest także czas od momentu rozpoczęcia ogrzewania do chwili zainicjowania palenia, czas palenia, podczas którego gazowe produkty opuszczają pojemnik przez otwór w nakrętce oraz wyznaczany jest czas, po którym dochodzi do wybuchu. Materiały wybuchowe wrażliwe na ogrzewanie przeponowe mogą wybuchnąć natychmiast po zainicjowaniu spalania, nawet jeżeli pojemnik nie jest zamknięty.

3.14. Zdolność do detonacji

Podczas badań zdolności do detonacji kilkudziesięciu gramowy, prasowany ładunek badanego MW ustawiany jest na stalowej płytce podpartej stalowym pierścieniem o średnicy większej niż średnica ładunku. Ładunek pobudza się standardowym zapalnikiem elektrycznym. Schemat układu pomiarowego przedstawiono na rys. 41.

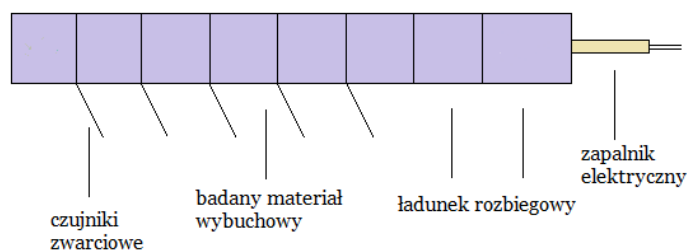


Rys. 41. Schemat układu pomiarowego zdolności do detonacji

Uznaje się, że badany MW jest zdolny do detonacji, gdy w płytce obciążonej wybuchem ładunku wycięty jest otwór o średnicy zbliżonej do średnicy ładunku.

3.15. Prędkość detonacji

Prędkości detonacji wyznaczono wykorzystując metodę czujników zwarciovych [141]. Czas potrzebny do pokonania przez falę detonacyjną odcinka ładunku o określonej długości mierzono za pomocą elektronicznego mikrosekundomierza. Ładunek pomiarowy sporządzano sklejając walcowe wypraski, pomiędzy którymi umieszczano czujniki zwarciovowe. Schemat ładunku do pomiaru prędkości detonacji przedstawiono na rys. 42.

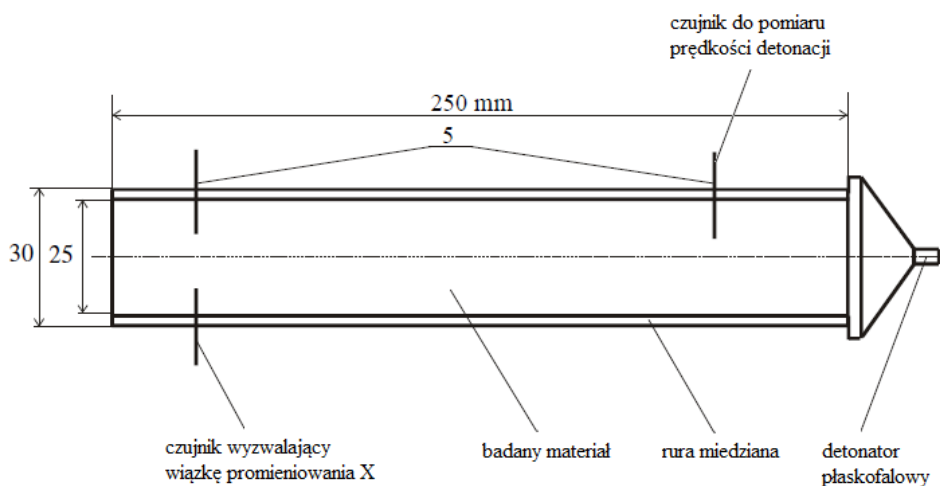


Rys. 42. Schemat budowy ładunku do pomiaru prędkości detonacji

Pierwszy czujnik powinien być w odległości co najmniej 3 średnic od płaszczyzny pobudzenia, aby w części pomiarowej ładunku detonacja miała charakter stacjonarny. Błąd pomiaru można zmniejszyć wydłużając odległości między czujnikami. Zwykle jest on mniejszy niż 1%.

3.16. Test cylindryczny i określenie zdolności miotającej

Test cylindryczny polega na rejestracji procesu napędzania metalowej otoczki (rurki) przez produkty wybuchu materiału wybuchowego [123]. Materiał wybuchowy w postaci zaprasowanej w ładunki o średnicy 25 mm umieszcza się w miedzianej rurce o średnicy wewnętrznej 25 mm i długości 250 mm (Rys. 43). Pomiędzy wypraski wprowadza się czujnik wyzwalający wiązkę promieniowania X (lampy rentgenowskiej) oraz dwa czujniki zwarciowe, które umożliwiają pomiar prędkości detonacji badanego materiału. Aby szybko uzyskać stacjonarny charakter procesu, ładunek jest zwykle pobudzany do detonacji przez detonator, generujący płaską falę detonacyjną. Proces napędzania otoczki produktami detonacji rejestrowano za pomocą rentgenogramu impulsowego SCANDIFLASH XR 450. Schemat ładunku do testu cylindrycznego pokazano poniżej.



Rys. 43. Schemat układu do testu cylindrycznego

W wyniku komputerowej obróbki rentgenogramu otrzymuje się zależność położenia zewnętrznej ścianki rurki od współrzędnej osiowej. Zależność ta i zmierzona prędkość detonacji są wynikiem testu cylindrycznego.

Wykorzystując metodykę zaproponowaną w pracy [150] określono zdolność miotająca badanych MW, tzn. parametr nazywany energią Gurneya (E_G), którą oblicza się jako sumę energii kinetycznej miedzianej rurki oraz produktów detonacji odniesioną do jednostki masy materiału wybuchowego:

$$E_G = \left(\mu + \frac{1}{2} \right) \frac{u_L^2}{2}$$

gdzie μ to stosunek masy rurki do masy materiału wybuchowego, a u_L to prędkość środka masy rurki.

3.17. Kruszość

Kruszość to zdolność materiałów wybuchowych do niszczenia i deformowania ośrodka bezpośrednio przylegającego do detonującego ładunku [123]. Jedną z metod określania kruszości jest próba Hessa. Test ten polega na pomiarze stopnia odkształcenia ołowianego walca o średnicy 40 mm i wysokości 60 mm po zdetonowaniu na nim ładunku badanego materiału o masie 25 g i średnicy 40 mm. Ładunek oddzielony jest od deformowanego walca stalową płytką o średnicy 41,5 mm i grubości 10 mm.

Miarą kruszości MW jest różnica pomiędzy pierwotną wysokością, a wysokością zdeformowanego cylinderka wyrażona w mm.

3.18. Twardość

Twardość paliw raketowych zawierających badane związki jako modyfikatory liniowej prędkości spalania zmierzono twardościomierzem firmy Zwick/Roell HPE typu A. Badania wykonano zgodnie z normą PN-93/C-04206. Wgłębnik obciążano siłą 12,5 N w ciągu 3 s. Zmierzone przemieszczenie wgłębnika przekształcono na stopnie Shore'a [$^{\circ}\text{ShA}$]. Dla każdego paliwa wykonano sześć pomiarów z dokładnością $\pm 0,1^{\circ}\text{ShA}$, a następnie obliczono wartość średnią.

3.19. Kaloryczność

Izochoryczne ciepło spalania (Q) paliw zmierzono za pomocą adiabatycznego kalorymetru IKA 4000. Stałą kalorymetru określono przy użyciu prochu wzorcowego o kaloryczności 4922 J/g. Próbki o masie ok. 5,8 g spalono dwukrotnie w bombie kalorymetrycznej. Podane w pracy wartości obliczono jako średnią arytmetyczną dwóch pomiarów różniących się od siebie maksymalnie o 25 J/g.

3.20. Badania balistyczne

Próbki paliw raketowych spalano w laboratoryjnym silniku raketowym (LRM) w temperaturze otoczenia. Silnik był wyposażony w dyszę o średnicy krytycznej 7 mm [143]. Rejestrowano zmiany ciśnienia w komorze spalania w funkcji czasu: $p = f(t)$. Znajomość tych zależności umożliwia wyznaczenie najważniejszej charakterystyki balistycznej stałych paliw raketowych, tzn. zależność prędkości spalania od ciśnienia: $r = p(t)$. Do numerycznej analizy

eksperymentalnie wyznaczonych zależności $p = f(t)$ wykorzystano model matematyczny zaproponowany w pracy [144], który był rozwiązany w programie Wolfram Mathematica® 10.

4. Cel i zakres pracy

Analiza danych literaturowych wykazała, że niektóre koordynacyjne związki wybuchowe przewyższają obecnie stosowane inicjujące materiały wybuchowe pod względem (i) bezpieczeństwa użytkowania; (ii) odporności termicznej; (iii) odporności na czynniki atmosferyczne (wilgoć, CO₂, zmiany temperatury); (iv) zgodności kontaktowej z materiałami konstrukcyjnymi (metalami); (v) pewności działania po oświetleniu światłem laserowym. Ponadto podczas ich wybuchowego rozkładu powstają nanocząstki metali lub ich związków (zwykle tlenków), które mogą być katalizatorami procesu spalania pozostałych składników kompozycji, np. prochów lub paliw raketowych. To wszystko sprawia, że energetyczne związki kompleksowe mogą znaleźć szerokie zastosowania, zwłaszcza jako inicjujące materiały wybuchowe i dodatki modyfikujące charakterystyki balistyczne złożonych paliw raketowych.

Wyniki badań literaturowych oraz wstępne eksperymentalne badania właściwości fizykochemicznych i wybuchowych tetranitroimidazolanu akwadiaminamiedzi(II), pozwoliły na sformułowanie następującej tezy pracy:

Możliwe jest otrzymanie nowych koordynacyjnych związków 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu posiadających właściwości fizyczne, chemiczne oraz parametry detonacyjne umożliwiające ich zastosowanie praktyczne.

Głównym celem pracy było zatem zaprojektowanie i otrzymanie nowych związków koordynacyjnych zawierających kationy metali i anion 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolowy, a następnie zbadanie właściwości fizykochemicznych, wybuchowych oraz wykonanie prób ich zastosowania w złożonych paliwach raketowych. Aby osiągnąć ten cel wyznaczono następujące zadania:

1. Przegląd i analiza dostępnej literatury dotyczącej składu, struktury i metod otrzymywania koordynacyjnych materiałów wybuchowych.
2. Zaprojektowanie nowych, potencjalnie wybuchowych związków kompleksowych i opracowanie metod ich syntezy.
3. Potwierdzenie struktury, składu oraz czystości otrzymanych materiałów metodami analitycznymi.
4. Zbadanie wrażliwości na bodźce mechaniczne, ciepłne, iskrę elektryczną oraz promieniowanie laserowe.
5. Przeprowadzenie analiz termicznych oraz wyznaczenie parametrów kinetycznych termicznego rozkładu najbardziej perspektywicznych związków.
6. Wykonanie pomiarów kalorymetrycznych i wyznaczenie entalpii tworzenia wybranych związków.
7. Piknometryczny pomiar gęstości wybranych związków.
8. Wyznaczenie parametrów detonacyjnych na drodze obliczeniowej.
9. Pomiar parametrów detonacyjnych wybranych związków koordynacyjnych.
10. Badania paliw raketowych zawierających wybrane związki koordynacyjne w roli modyfikatorów liniowej prędkości spalania.

5. Otrzymywanie kompleksów 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu i badanie ich właściwości

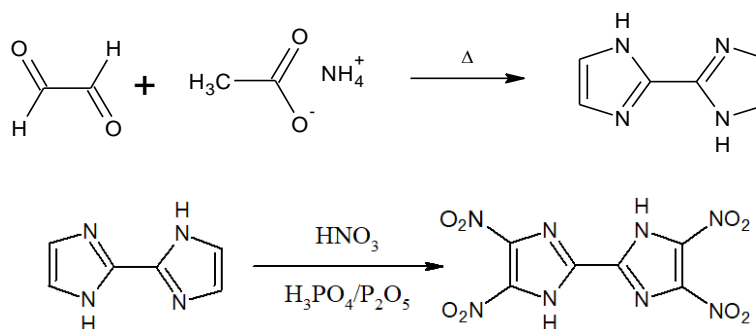
Syntezę związków kompleksowych realizowano w trzech etapach. Pierwszym z nich było otrzymanie 2,2'-bi-1H-imidazolu (BI) w wyniku kondensacji pomiędzy gliksalem a octanem amonu [145]. Otrzymany BI następnie poddawano nitrowaniu za pomocą mieszaniny dymiącego kwasu nitrowego(V), ortofosforowego(V) oraz pentatlenku difosforu do 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu, rys. 44. Kolejnym etapem było utworzenie *in situ* soli amonowej z TNBI·2H₂O i amoniaku oraz dodanie soli metalu w celu strącenia związku koordynacyjnego.

5.1. Synteza 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu

W reaktorze o pojemności 2 dm³ zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne i termoparę umieszczono 1000 g octanu amonu, 400 ml wody i całość ogrzano do 45 °C. Do roztworu wdroplono 500 ml 40% wodnego roztworu gliksalu w ciągu ok. 1,5 godz. i kondycjonowano układ w tej temperaturze przez kolejne 1,5 godz. Mieszaninę schłodzono do 10 °C, osad odsączono pod obniżonym ciśnieniem i przemyto na sączku 100 ml wody oraz 100 ml acetonu. Produkt suszono przez 24 godziny w temperaturze 50 °C. Otrzymano 89,8 g ciemnobrązowej substancji, co odpowiada ok. 46% wydajności teoretycznej. Wyniki analizy elementarnej C(53,71%), H(4,41%) i N(41,77%) pokrywają się z obliczonym składem pierwiastkowym BI: C(53,72%), H(4,51%), N(41,77%).

W widmie ¹H NMR biimidazolu występuje sygnał przy 2,50 ppm pochodzący od protonów resztkowych rozpuszczalnika (*d*₆-DMSO), sygnał o przesunięciu chemicznym 7,07 ppm odpowiadający czterem protonom związanym z atomami węgla (C-H_{4,4'}, C-H_{5,5'}) oraz pik 12,65 ppm pochodzący od protonów aminowych (N-H).

W widmie węglowym stwierdzono obecność sygnału o przesunięciu 39,5 ppm odpowiadającego *d*₆-DMSO i pikę położoną przy 139,4 ppm, który pochodzi od atomów C_{4,4'} i C_{5,5'}. Na widmie nie ma sygnału pochodzącego od atomów węgla uczestniczących w połączeniu między dwoma pierścieniami. Jego intensywność jest zbyt niska, by można go było odróżnić od szumu. Jest to typowe zjawisko występujące w przypadku trzecio- i czwartorzędowych atomów węgla.



Rys. 44. Schemat syntezy 2,2'-1H-biimidazolu i jego tetranitrowej pochodnej

W reaktorze o pojemności 2 dm³ zaopatrzonym w termoparę i mieszadło mechaniczne umieszczono odpowiednio 476,8 g P₂O₅, 272,8 ml 85% H₃PO₄ oraz 333,6 ml HNO₃. Następnie wprowadzono 53,64 g BI porcjami i kondycjonowano układ przez 6 godz. w temperaturze 50-55 °C. Następnie mieszaninę wlewo do 200 g wody destylowanej z lodem.

Wytrącony osad odsączono i przemyto acetonem. Otrzymano 105,5 g TNBI·2H₂O w postaci żółtego proszku, co stanowiło ok. 75,3% wydajności teoretycznej. Wodę krystalizacyjną można usunąć poprzez długotrwałe ogrzewanie dihydratu TNBI w temperaturze wyższej od 70 °C.

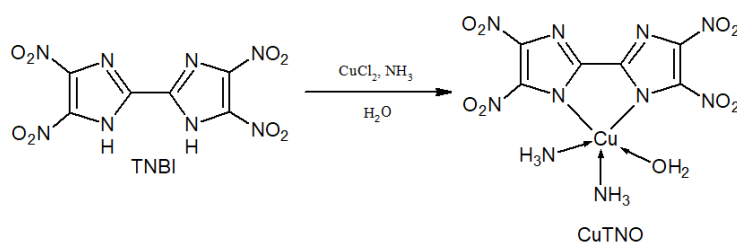
W widmie protonowym TNBI występują tylko dwa sygnały o przesunięciach chemicznych równych 2,50 i 7,05 ppm. Pierwszy z nich pochodzi od protonów resztkowych *d*₆-DMSO. Drugi sygnał, wykazujący poszerzenie przy podstawie wynoszące ok. 0,15 ppm, można przypisać protonom zlokalizowanym na grupach aminowych w pierścieniach imidazolowych. Kształt sygnału oraz jego poszerzenie są typowe dla protonów aminowych wykazujących umiarkowaną wymianę oraz zaangażowanych w wiązania wodorowe. Przesunięcie analogicznych protonów w BI wynosiło 12,65 ppm. Różnica ta jest spowodowana zmianą otoczenia chemicznego atomów azotu, na których zlokalizowane są badane protony. Bogate w elektrony grupy nitrowe przesłaniają diamagnetycznie szkielet cząsteczki biimidazolu, co powoduje zmniejszenie efektywnego pola magnetycznego działającego na protony.

5.2. Synteza i charakterystyka kompleksów TNBI

Kompleksy TNBI otrzymywano w reakcji pomiędzy utworzoną *in situ* solą amoniową TNBI z solą metalu. W każdym przypadku stosunek molowy TNBI do kationu metalu wynosił 2/2,25.

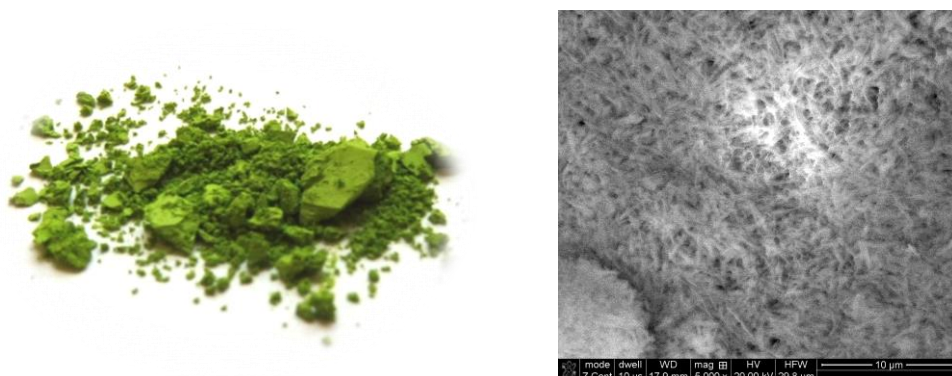
5.2.1. Synteza i charakterystyka kompleksu miedziowego TNBI

W reaktorze o pojemności 750 cm³ zaopatrzonym w termoparę oraz mieszadło mechaniczne umieszczono 4,9 g TNBI·2H₂O oraz 420 ml wody i ogrzano do 60 °C. Do uzyskanego roztworu wprowadzono 26,6 ml 25% wody amoniakalnej, zawartość reaktora mieszano przez ok. 5 min, po czym wkroplono roztwór 2,12 g CuCl₂ w 75 cm³ wody. Podczas wkraplania roztworu chlorku miedzi(II) obserwowano mętnienie roztworu i zmianę jego koloru z pomarańczowego na zielony. Mieszaninę reakcyjną przetrzymywano w 60 °C przez dwie godziny, a następnie przesączono. Produkt przemyto na sączku etanolem i suszono w temperaturze 50 °C przez 24 godziny. Otrzymano 5,8 g produktu w postaci zielonego proszku co stanowiło 96,7 % wydajności teoretycznej. Schemat syntezy CuTNO pokazano na rys. 45.



Rys. 45. Schemat syntezy kompleksu miedziowego TNBI

Zdjęcie optyczne próbki CuTNO oraz jej obraz uzyskany metodą skaningowej mikroskopii elektronowej (SEM) przy powiększeniu 5000x przedstawiono na rys. 46.



Rys. 46. Zdjęcie optyczne i obraz SEM próbki CuTNO

CuTNO ma postać drobnokrystalicznego, zabarwionego na zielono proszku. Przy dużym powiększeniu widać, że cząstki proszku mają kształt igieł o długości kilku mikrometrów. Rozmiary poprzeczne są o rząd wielkości mniejsze. Taka morfologia jest bardzo niekorzystna z punktu widzenia zastosowań CuTNO jako indywidualnego materiału wybuchowego lub składnika kompozycji wybuchowych, ponieważ z proszków tego typu nie można uzyskać wytrzymałych mechanicznie ładunków o dużej gęstości.

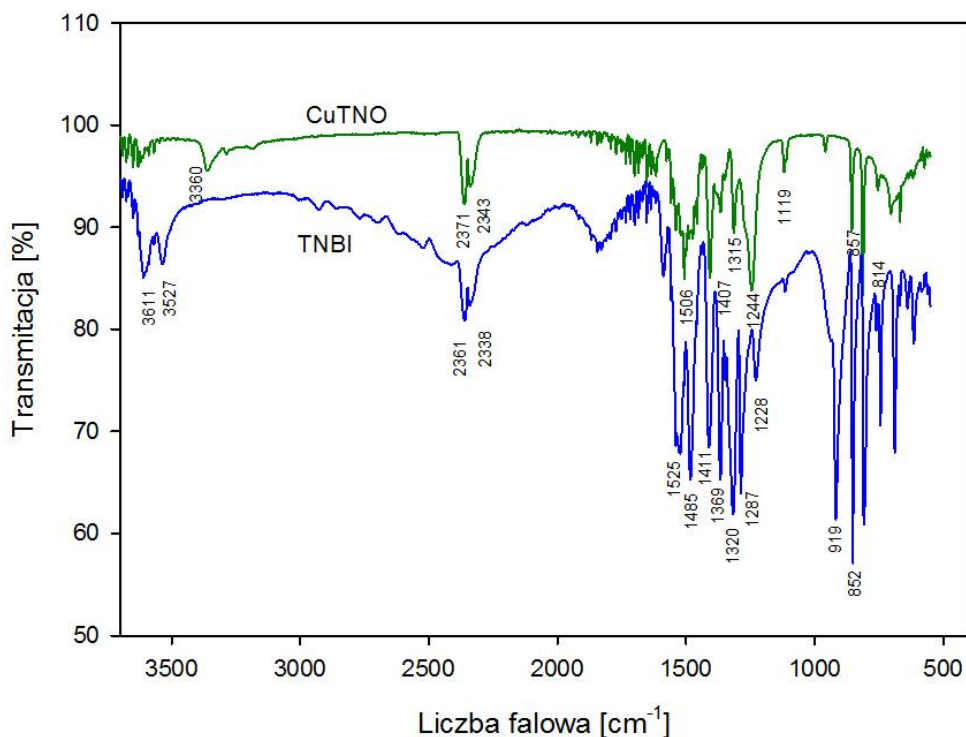
Wyniki analizy składu pierwiastkowego oraz obliczone zawartości azotu, węgla, wodoru i miedzi w cząsteczce CuTNO zestawiono w tab. 21.

Tab. 21. Wyniki analizy składu pierwiastkowego kompleksu miedziowego TNBI

Material wybuchowy	% N		% C		% H		% Cu	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
CuTNO	32,75	32,31	16,85	16,48	1,89	2,11	14,63	14,86

Niewielkie różnice pomiędzy wartościami eksperymentalnymi i obliczonymi potwierdzają poprawność założonej struktury tego związku.

Pasma absorpcji na widmie FTIR CuTNO odpowiadające drganiom rozciągającym wiązań O-H w cząsteczkach wody oraz N-H w amoniaku (powyżej 3000 cm^{-1}) są nieznacznie przesunięte względem TNBI. Jest to spowodowane wprowadzeniem do struktury związku kationu miedzi oraz cząsteczek obojętnych jak NH_3 i H_2O , rys. 47. W zakresie $2300 - 2400\text{ cm}^{-1}$ na widmie CuTNO, ale także pozostałych kompleksów występują pasma, które można przyporządkować absorpcji CO_2 . Pasma będące wynikiem drgań rozciągających wiązań C=N, C-C, C-N z pierścieni imidazolu występują odpowiednio przy 1664 cm^{-1} , 1407 cm^{-1} oraz 1244 i 1119 cm^{-1} . Obecność grup nitrowych potwierdzają pasma zlokalizowane przy 1506 cm^{-1} (N=O) oraz 857 i 814 cm^{-1} (C-NO₂).



Rys. 47. Widmo IR CuTNO

Wyniki pomiaru gęstości i ciepła spalania CuTNO (Q_{sp}) oraz obliczoną wartość standardowej entalpii tworzenia tego związku ($\Delta_{tw}H^\circ_{CuTNO}$) przedstawiono w tabeli 22.

Tab. 22. Parametry fizykochemiczne CuTNO wyznaczona na drodze eksperymentalnej

Związek	Gęstość [g/cm ³]	Q_{sp}		$\Delta_{tw}H^\circ_{CuTNO}$ [kJ/mol]
		[kJ/kg]	[kJ/mol]	
CuTNO	1,947	7970±100	3410	-267,8

W celu obliczenia entalpii tworzenia, założono, że w atmosferze tlenu reakcja spalania CuTNO ma następujący przebieg:

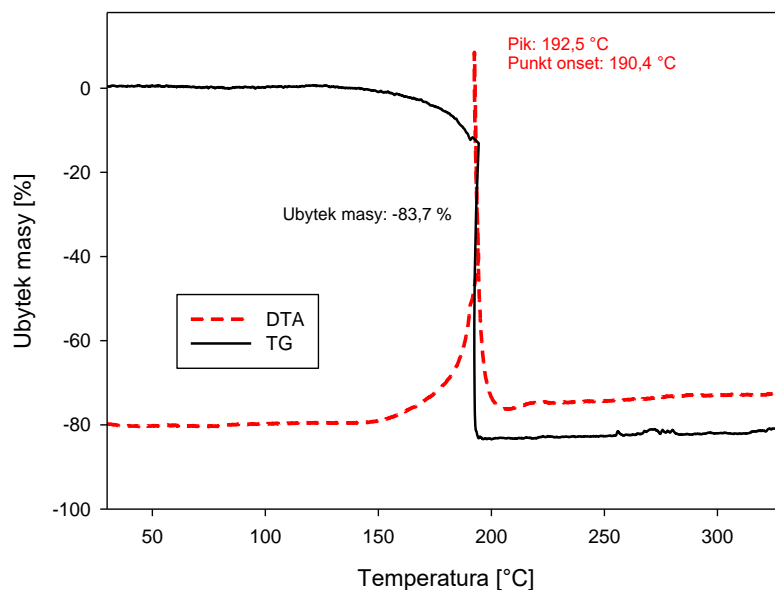


Znając równanie reakcji spalania i wykorzystując prawo Hessa, można zapisać: $\Delta_{tw}H^\circ_{CuTNO} = 6 \cdot \Delta_{tw}H^\circ_{CO_2} + 4 \cdot \Delta_{tw}H^\circ_{H_2O(c)} + \Delta_{tw}H^\circ_{CuO} - \Delta_{sp}H^\circ_{CuTNO} - \Delta n \cdot R \cdot T = 6 \cdot (-393,5) + 4 \cdot (-285,8) + (-157,3) - (-3410) - (7 \cdot 8,314 \cdot 298,15)/1000 = -267,8$.

Standardowa entalpia tworzenia CuTNO wynosi -267,8 kJ/mol. Jest to wartość mniejsza niż w przypadku TNBI (-115 kJ/mol [147]), a to oznacza większą stabilność termodynamiczną kompleksu niż wolnego liganda. Jest to bez wątpienia wynik stabilizującego wpływu dwóch wiązań koordynacyjnych łączących cząsteczkę TNBI z kationem centralnym.

Termogram TG/DTA miedziowego kompleksu TNBI przedstawiono na rys. 48. Szybki egzotermiczny rozkład CuTNO rozpoczyna się w temperaturze ok. 175 °C i zachodzi z największą szybkością w ok. 192,5 °C. W tym zakresie temperatur próbka traci niemal 84%

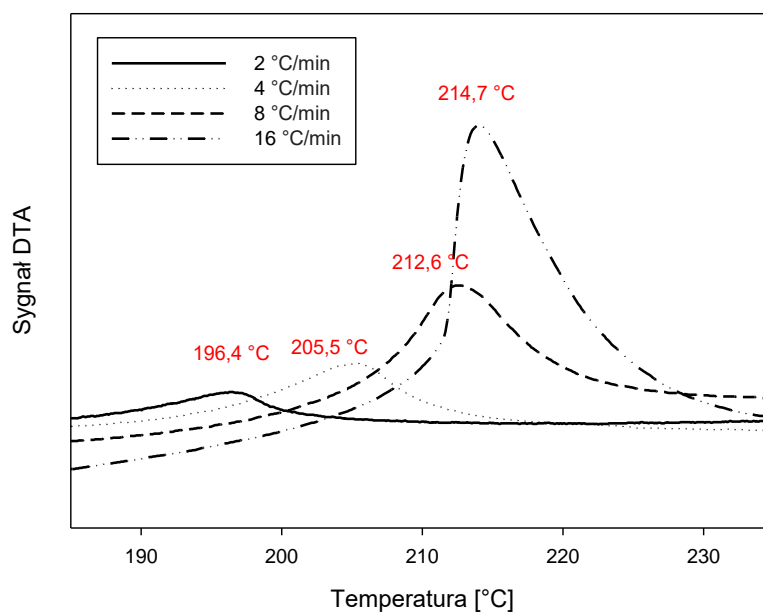
swojej masy. W niższych temperaturach nie zachodzą żadne procesy związane z wymianą masy lub energii. Świadczy to o braku lotnych zanieczyszczeń w próbce.



Rys. 48. Termogram DTA/TG CuTNO zarejestrowany przy szybkości ogrzewania 5 °C/min.

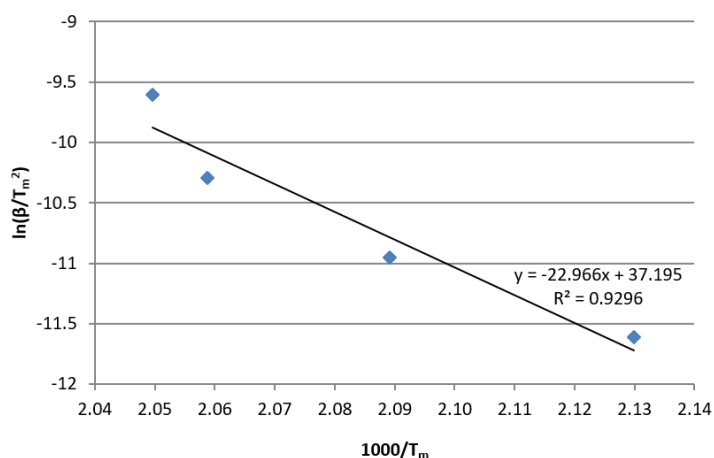
Gwałtowny, wręcz wybuchowy, przebieg termolizy po przekroczeniu 190 °C wskazuje, że CuTNO ma właściwości typowe dla wysokoenergetycznego, potencjalnie inicjującego materiału wybuchowego.

Aby wyznaczyć parametry kinetyczne termicznego rozkładu CuTNO, zarejestrowano krzywe DTA podczas ogrzewania ok. 2 mg próbek z szybkością 2, 4, 8 i 16 °C/min. To umożliwiło wyznaczenie temperatur, przy których rozkład zachodzi z największą szybkością, czyli tzw. temperatur maksimum pików rozkładu. Wartości tego parametru odczytane z termogramów umieszczono na zbiorczym wykresie przedstawionym na rys. 49.



Rys. 49. Zestawienie krzywych DTA CuTNO zarejestrowanych przy różnych szybkościach ogrzewania

Temperatury, w których położone są maksima pików rozkładu pozwoliły znaleźć jawną postać równia Kissingera. Wykres tej zależności przedstawiono na rys. 50.



Rys. 50. Zależność Kissingera dla CuTNO

Współczynnik kierunkowy prostej aproksymującej punkty pomiarowe ma wartość $-22,966$, a zatem energia aktywacji termicznego rozkładu CuTNO (E_a) wynosi:

$$22,966 \times 8,314 = 190,9 \text{ kJ/mol.}$$

Logarymiczna postać równania Arrheniusa jest następująca: $\ln k = 37,195 - 22,966 \cdot (RT)^{-1}$. Zależność tę można wykorzystać do obliczania szybkości rozkładu CuTNO w różnych temperaturach.

Energia aktywacji CuTNO jest mniejsza niż w przypadku TNBI (297,6 kJ/mol [147]), a to oznacza słabszą zależność szybkości rozkładu od temperatury, ale jednocześnie sugeruje także mniejszą odporność termiczną.

Teoretyczne parametry detonacyjne wyznaczono za pomocą programu CHEETAH. Danymi wejściowymi do obliczeń były wyznaczona doświadczalnie gęstość kryształu (1,947 g/cm³), standardową entalpią tworzenia (-267,8 kJ/mol) oraz skład pierwiastkowy i masa molowa (427,74 g/mol). Obliczenia wykonano także dla rzeczywistej gęstości zaprasowania ładunków CuTNO (ok. 1,46 g/cm³) oraz jego formy sflegmatyzowanej 8% dodatkiem Vitonu A, którą udało się sprasować do gęstości 1,77 g/cm³. Uzyskane wyniki porównano z parametrami TNBI, tab. 23.

Tab. 23. Obliczone parametry detonacyjne CuTNO oraz TNBI

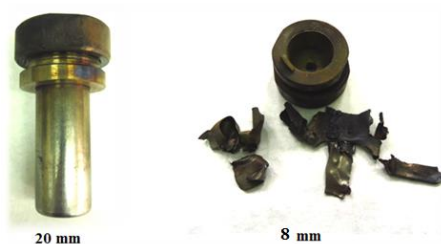
Parametr	CuTNO		CuTNO*	TNBI·2H ₂ O
Gęstość, ρ [g/cm ³]	1,46	1,947	1,77	1,789
Prędkość detonacji, D [m/s]	5905	7346	6648	8217
Ciśnienie detonacji, p _{CJ} [GPa]	11,94	23,44	18,48	28,21
Temperatura detonacji, T [K]	3512	3355	3525	4161
Energia detonacji, Q [J/g]	3881	3881	3923	4250

*z dodatkiem 8% Vitonu A

CuTNO jest materiałem wybuchowym o parametrach detonacyjnych niższych od TNBI. W ładunkach o gęstości ok. $1,46 \text{ g/cm}^3$ detonuje z prędkością mniejszą niż TNT. Konieczność flegmatyzacji, wynikająca ze stosunkowo dużej wrażliwości na uderzenie (6,5 J), także nie pozwoli wykorzystać w pełni jego potencjału energetycznego. Kompleks miedziowy TNBI okazał się natomiast niewrażliwy na tarcie ($>360 \text{ N}$) i iskrę elektryczną. Nawet przy maksymalnych nastawach aparatu do badania wrażliwości na ten ostatni bodziec inicjujący (trzy szeregowo połączone kondensatory o pojemności $0,698 \mu\text{F}$ i napięciu $6,0 \text{ kV}$, energia iskry ok. $12,6 \text{ J}$), próbka nie uległa zainicjowaniu w 6 kolejnych testach.

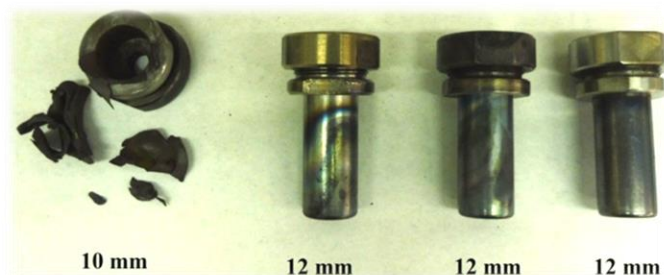
Pomiar wrażliwości na promieniowanie laserowe $1,064 \mu\text{m}$ przeprowadzono oświetlając próbkę impulsem ciągłym o mocy 0,5; 1,0 lub 2,0 W. Mierzono czas jaki upływał od początku oświetlania próbki do jej zapłonu. Badano reakcję proszkowej oraz sprasowanej próbki CuTNO. W pierwszym przypadku obserwowano niecałkowite spalanie, w drugim próbki ulegały kompletnemu spalaniu, jednak nie były to przemiany o charakterze wybuchowym.

Badanie wrażliwości CuTNO na ogrzewanie przeponowe (test Koenena) rozpoczęto od największej średnicy otworu w nakrętce, czyli 20 mm. Próbka uległa całkowitemu spalaniu, ale pojemnik, w którym się znajdowała nie był niszczone ani deformowany. Kolejną test wykonano zamykając pojemnik nakrętką z otworem o średnicy 8 mm. Po ok. 10 sekundach ogrzewania nastąpił wybuch, któremu towarzyszyło rozrzuconie nieprzeregowanego materiału. Rozkład CuTNO spowodował rozerwanie łuski na wiele małych fragmentów oraz trwałe połączenie nakładki z nakrętkami (typ przemiany G), rys. 51.



Rys. 51. Wyniki testu Koenena CuTNO przy średnicy otworu w nakrętce 20 i 8 mm

Zgodnie z procedurą zwiększono średnicę otworu z 8 do 10 mm. Materiał ponownie uległ przemianie wybuchowej, a pojemnik został rozerwany na liczne fragmenty (typ F). Kolejny pomiar wykonano używając nakrętki z otworem 12 mm. W tych warunkach nie doszło do wybuchu, więc powtórzono ten eksperyment jeszcze dwukrotnie. W każdym przypadku nastąpiła deflagracja CuTNO oraz wyrzucenie części materiału z pojemnika. Wszystkie elementy pojemnika pozostały nienaruszone, rys. 52.

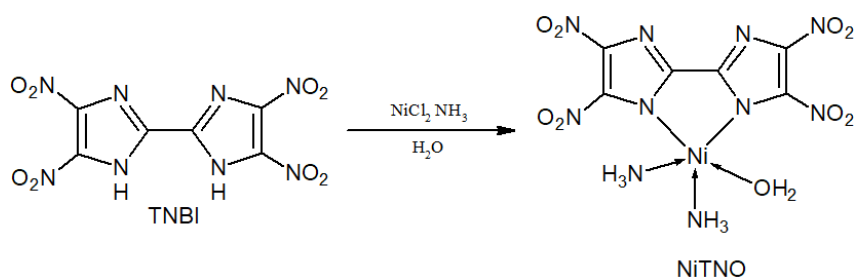


Rys. 52. Wyniki testu Koenena CuTNO przy średnicy otworu 10 i 12 mm

Średnica graniczna wyznaczona w teście Koenena dla CuTNO (10 mm, przemiana F) jest większa niż dla typowych materiałów, takich jak TNT (4 mm, F), PETN (5 mm, G), RDX (6 mm, G), czy HMX (8 mm, F). Kompleks reaguje wybuchowo przy większej średnicy otworu, co oznacza że jest materiałem bardziej wrażliwym na ogrzewanie przeponowe.

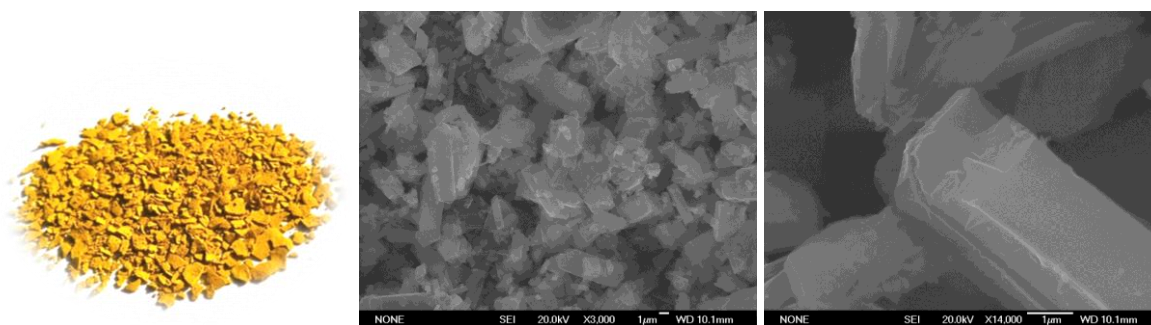
5.2.2. Synteza i charakterystyka kompleksu niklowego TNBI

W reaktorze o pojemności 250 cm³ zaopatrzonym w termoparę oraz mieszadło mechaniczne sporządzono roztwór 0,70 g dihydratu TNBI w 60 cm³ wody. Po ogrzaniu roztworu do temperatury 60 °C, dodano do niego 3,80 cm³ 25% wody amoniakalnej, a następnie wkroplono roztwór 0,535 g NiCl₂·6H₂O w 10 cm³ wody. Mieszaninę reakcyjną przetrzymywano w 60 °C przez 1 godz. Odsączony i przemyty etanolem osad suszono w temperaturze 50°C przez 1 dobę. Otrzymano 0,80 g produktu, co stanowi ok. 94,4 % wydajności teoretycznej. Schemat reakcji syntezy NiTNO przedstawiono na rys. 53.



Rys. 53 . Schemat syntezy NiTNO

Zdjęcie optyczne próbki NiTNO oraz jej obrazy uzyskane metodą skaningowej mikroskopii elektronowej przy powiększeniu 3000x oraz 14000x przedstawiono na rys. 54.



Rys. 54 . Zdjęcie próbki NiTNO i obrazy SEM przy powiększeniach 3000 i 14000 razy

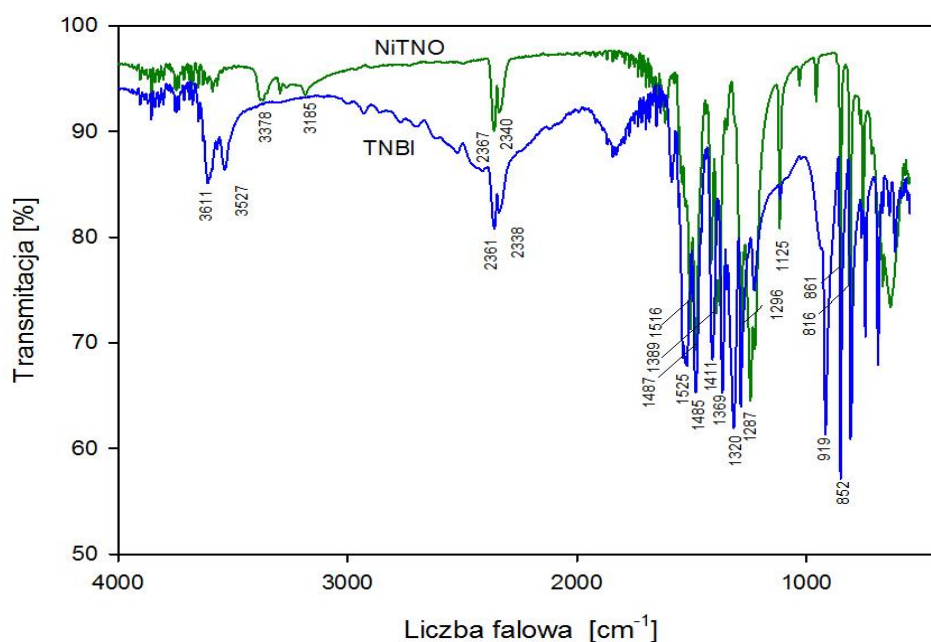
NiTNO jest zabarwiony na kolor ciemnożółty i ma postać drobnoziarnistego proszku. Analiza obrazów SEM pozwala stwierdzić, że cząstki mają kształt wydłużonych wielościągów z ostrymi krawędziami i narożnikami. Ich największy rozmiar nie przekracza kilkunastu mikrometrów. Ta forma cząstek oraz niewielkie rozmiary nie sprzyjają uzyskaniu pożądanych dużych gęstości ładunków tego MW. Przed jego wykorzystaniem w tej roli konieczne będzie przeprowadzenie rekryształizacji.

Wyniki badań składu pierwiastkowego NiTNO umieszczono w tab. 24. Dobra zgodność eksperymentalnych i obliczonych zawartości węgla, azotu i wodoru potwierdzają poprawność założonej struktury tego związku.

Tab. 24. Wyniki analizy elementarnej NiTNO

Związek	% N		% C		% H	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
NiTNO	32,31	32,12	16,48	17,04	2,11	1,91

Na widmie FTIR NiTNO (Rys. 55) widoczne są pasma absorpcyjne pochodzące od drgań rozciągających w grupach O-H z cząsteczek skoordynowanej wody (powyżej 3500 cm^{-1}) oraz N-H z cząsteczek amoniaku (3378 i 3185 cm^{-1}).



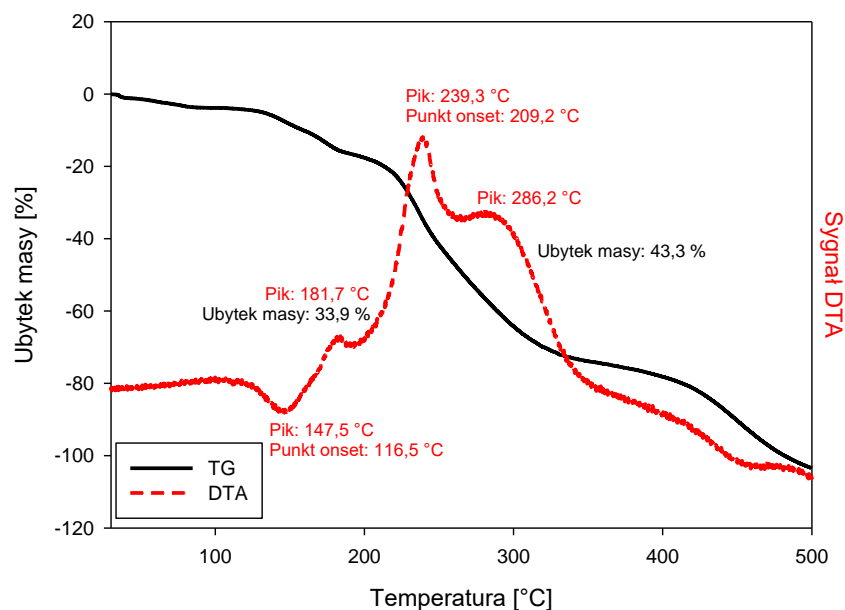
Rys. 55. Widmo FTIR Kompleksu niklowego TNBI

Obecność grup nitrowych potwierdzają pasma pochodzące od drgań rozciągających wiązań N=O oraz C-NO₂ zlokalizowane przy 1516 , 1389 i 1296 cm^{-1} oraz 861 i 816 cm^{-1} . Pasma absorpcji odpowiadające drganiom szkieletowym pierścieni imidazolowych występują w zakresie 1487 cm^{-1} oraz 1248 i 1125 cm^{-1} .

Podjęto próbę potwierdzenia struktury NiTNO metodą ¹H i ¹³C NMR. W widmie protonowym stwierdzono obecność wyłącznie sygnałów pochodzących od protonów reszkowych z wykorzystywanych rozpuszczalników. Znaczenia identyfikacyjnego nie miało też widmo ¹³C NMR, ponieważ nie zaobserwowano w nim sygnałów pochodzących od węgla z pierścieni imidazolowych. Jest to spowodowane wtórnym polem magnetycznym generowanym przez atom niklu.

Piknometrycznie wyznaczona gęstość NiTNO wynosi $1,817\text{ g/cm}^3$ i jest to najmniejsza wartość wśród wszystkich kompleksów TNBI badanych w niniejszej pracy.

Wyniki analizy termicznej kompleksu niklowego TNBI połączonymi technikami TG/DTA przedstawiono na rys. 56.



Rys. 56. Termogram DTA/TG NiTNO

Widoczny na krzywej TG powolny ubytek masy próbki w temperaturach niższych od 100 °C, jest wynikiem odparowania wilgoci. Następnie NiTNO traci cząsteczki wody koordynacyjnej w zakresie temperatur od ok. 116 do ok. 160 °C. Proces ten związany jest z pochłonięciem energii przez próbkę, o czym świadczy endotermiczny pik na krzywej DTA, którego maksimum położone jest w temperaturze ok. 148 °C.

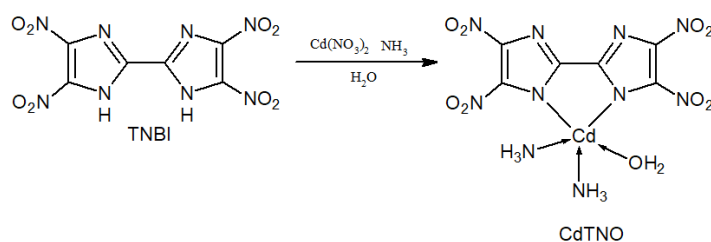
Egzotermiczny rozkład kompleksu rozpoczyna się po przekroczeniu 200 °C i kończy w ok. 350 °C. Zachodzi w dwóch etapach, którym towarzyszy zmniejszenie masy próbki o ok. 43%. Jest to efekt termicznej destrukcji TNBI. Ze względu na ujemny bilans tlenowy TNBI nie ulega pełnej gazyfikacji. Stała, organiczna pozostałość po tym etapie rozkładu jest utleniana przez tlen atmosferyczny w przedziale temperatur od ok. 350 do ok. 460 °C.

Kompleks niklowy TNBI jest niewrażliwy na tarcie (>360 N), natomiast wybucha gdy energia uderzenia przekracza 4,0 J, a zatem jest bardziej wrażliwy na ten rodzaj bodźca niż dihydrat TNBI (10 J).

NiTNO charakteryzuje się małą odpornością termiczną, ponieważ traci wodę koordynacyjną już powyżej 120 °C, a jego główny egzotermiczny etap rozkładu jest powolny, co wskazuje na słabo zaznaczone właściwości wybuchowe. Nie jest zatem perspektywnym materiałem wybuchowym i w związku z tym zrezygnowano z jego dalszych badań oraz prób zastosowań w kompozycjach wybuchowych.

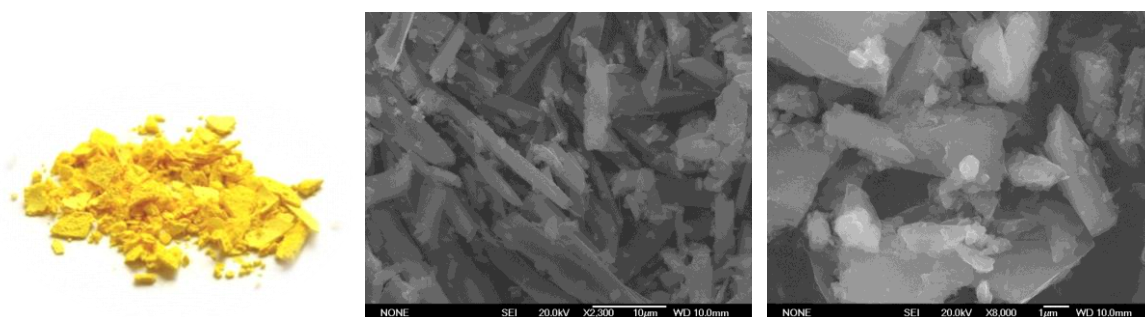
5.2.3. Synteza i charakterystyka kompleksu kadmowego TNBI

W reaktorze o pojemności 250 cm³ zaopatrzonym w termoparę oraz mieszadło mechaniczne sporządzono roztwór 0,70 g dihydratu TNBI w 60 cm³ wody i ogrzano go do 60 °C. Następnie do reaktora wprowadzono 3,8 cm³ 25% wody amoniakalnej oraz roztwór 0,613 g Cd(NO₃)₂·2H₂O w 10 cm³ wody. Reakcję prowadzono w tych warunkach przez 60 min., po czym strącony osad odsączono, przemyto go na sączku etanolem i suszono w 50 °C przez 24 godziny. Wydajność tak prowadzonej reakcji wynosi ok. 83,7 %. Poniżej przedstawiono schemat syntezy CdTNO.



Rys. 57. Schemat syntezy CdTNO

Wygląd próbki CdTNO i jej mikrostrukturę ilustrują zdjęcia optyczne i obrazy z elektronowego mikroskopu elektronowego przedstawione na rys. 58. Te ostatnie wykonano przy powiększeniach 2300 i 8000 razy.



Rys. 58. Zdjęcie i obrazy SEM niekrystalizowanej próbki CdTNO

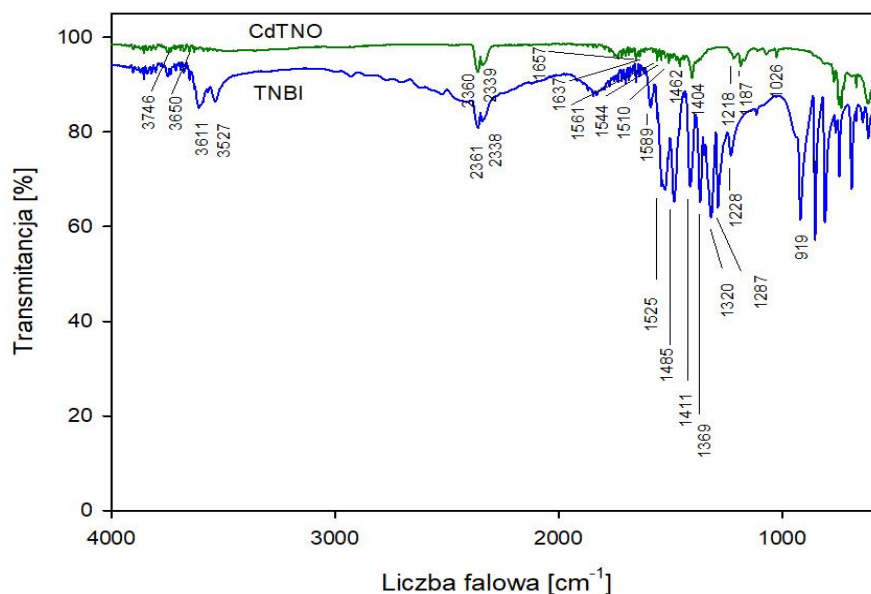
Kompleks kadmowy TNBI strąca się z roztworu reakcyjnego w postaci zabarwionego na żółto proszku o bardzo małej gęstości i widocznej strukturze włóknistej. Obserwacje SEM wyjaśniają, co jest powodem takiej postaci CdTNO. Duża część kryształów ma kształt igieł, których długość jest przynajmniej o rząd wielkości większa od rozmiarów poprzecznych. Przy dużym powiększeniu widać, że na powierzchni tych kryształów obecne są małe, wielościenne cząstki o nieregularnych kształtach i ostrych krawędziach. Tak więc również w tym przypadku surowy produkt syntezy ma formę krystaliczną uniemożliwiającą jego wykorzystanie w kompozycjach wybuchowych.

Eksperymentalny i obliczony skład pierwiastkowy CdTNO, przy założeniu struktury podanej na rys. 59, przedstawiono w tab. 25. Niewielkie różnice pomiędzy wartościami obliczonymi i eksperymantalnymi potwierdzają zgodność założonej struktury CdTNO.

Tab. 25. Zawartość azotu, węgla i wodoru w CdTNO

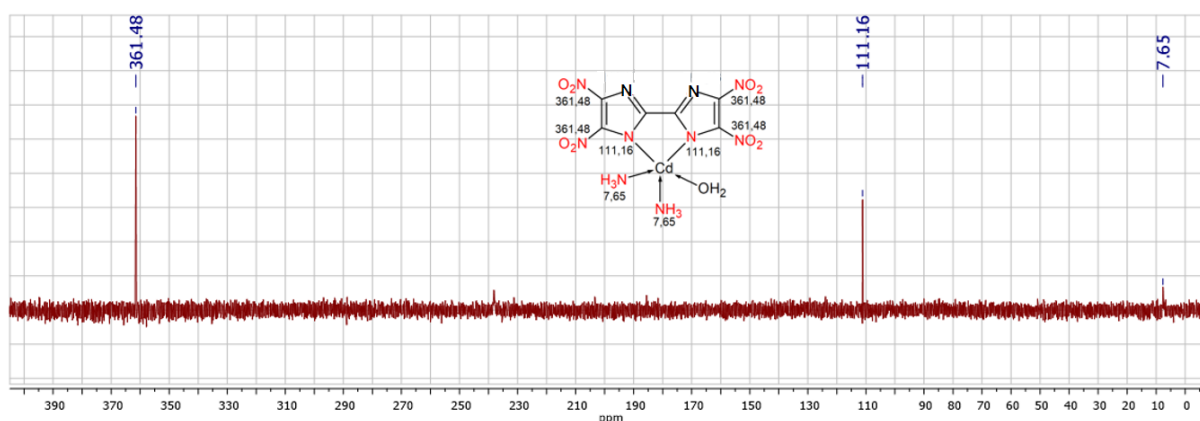
Związek	% N		% C		% H	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
CdTNO	29,39	29,08	15,12	15,13	1,69	1,39

W widmie FTIR CdTNO (Rys. 60) występują pasma absorpcyjne pochodzące od cząsteczek wody przy 3746 i 3650 cm^{-1} (rozciągające) oraz w zakresie 1200-1450 cm^{-1} (deformacyjne). Drgania deformacyjne wiązań N-H w cząsteczkach amoniaku zlokalizowane są przy 1637 i 1657 cm^{-1} , zaś grupy nitrowej przy 1404 i 1462 cm^{-1} . Pasma absorpcji promieniowania wskutek drgań wiązań C-N występują przy 1187, 1218 cm^{-1} i 1026 (C-NO₂).



Rys. 60. Widmo FTIR CdTNO

Wykonano analizę strukturalną CdTNO metodą multijądrowego magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H , ^{13}C oraz ^{15}N NMR. W widmach protonowym i węglowym obserwuje się wyłącznie sygnały pochodzące od używanych rozpuszczalników (DMSO: 2,50 i 39,52 ppm oraz NMP: 1,71; 1,97; 17,33; 28,75; 48,59 i 173,75 ppm). Natomiast w widmie azotowym występują sygnały o przesunięciach chemicznych równych 361,48; 111,16 oraz 7,65 ppm, odpowiadające kolejno atomom azotu z grupy nitrowej, atomom azotu z pierścienia imidazolu oraz z atomom azotu z amoniaku, rys. 61.

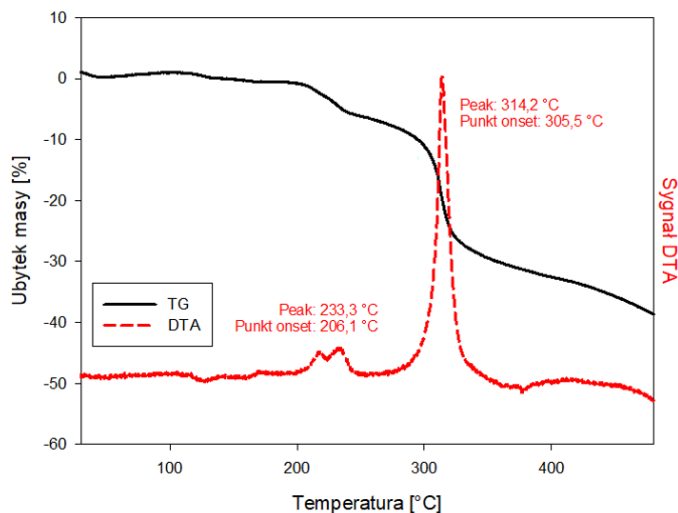


Rys. 61. Widmo ^{15}N NMR CdTNO

Kadm jest metalem ciężkim i dlatego gęstość CdTNO wynosi $2,133 \text{ g/cm}^3$. Jest to wartość najwyższa wśród kompleksów TNBI badanych w tej pracy.

Na rys. 62 przedstawiono termogram CdTNO. Niewielki ubytek masy w ok. $120 \text{ }^\circ\text{C}$ jest prawdopodobnie spowodowany odparowaniem lotnych zanieczyszczeń próbki, ponieważ na krzywej DTA występuje pik endotermiczny. Po przekroczeniu $200 \text{ }^\circ\text{C}$, masa próbki maleje o kilka procent. Związane jest to z uwolnieniem energii, więc należy uznać, że w tej temperaturze kompleks zaczyna się rozkładać. Bez znajomości składu gazowych produktów rozkładu, nie można stwierdzić na czym ten rozkład polega. Główny i najszybszy etap

termicznej dekompozycji CdTNO rozpoczyna się po przekroczeniu 300 °C i zachodzi z największą szybkością w ok. 314 °C. W podobnych warunkach ogrzewania, TNBI rozkłada się już w ok. 270 °C [147]. Wyższa temperatura rozkładu CdTNO świadczy, że przynajmniej do 300 °C TNBI jest koordynowany przez kation kadmu.

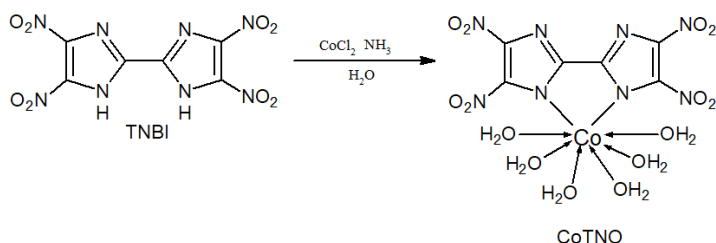


Rys. 62. Termogram DTA/TG CdTNO

Wrażliwość kompleksu kadmowego TNBI na uderzenie i tarcie wynosi odpowiednio 3,5 J i 280 N. Duża wrażliwość na bodźce mechaniczne i niewystarczająca odporność na ogrzewanie, a także bardzo niekorzystna morfologia cząstek CdTNO wykluczają możliwość jego wykorzystania jako materiału wybuchowego.

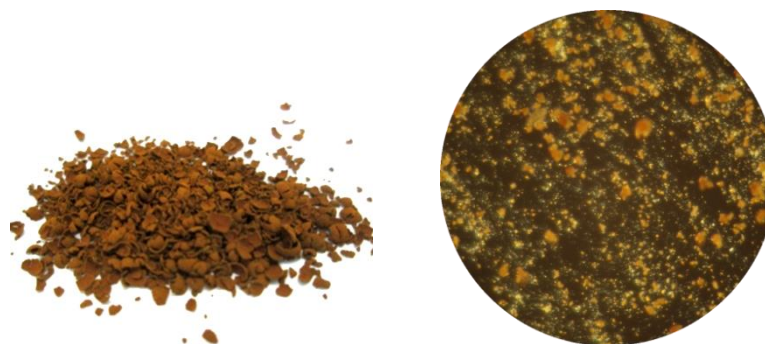
5.2.4. Synteza i charakterystyka kompleksu kobaltowego TNBI

W reaktorze o pojemności 250 cm³ zaopatrzonym w termoparę oraz mieszadło mechaniczne sporządzono roztwór 0,70 g TNBI·2H₂O w 60 cm³ wody i ogrzano do 60 °C. Następnie dodano do niego 3,80 cm³ 25% wody amoniakalnej i podczas mieszania wkroplono roztwór 0,655 g Co(NO₃)₂·6H₂O w 10 cm³ wody. Reakcję prowadzono w tych warunkach przez 60 min. Strącony osad odsączono, przemyto etanolem i suszono w 50 °C przez jedną dobę. Wydajność syntezy wyniosła 88,4 %. Schemat syntezy i przewidywaną strukturę kobaltowego kompleksu TNBI przedstawiono na rys. 63.



Rys. 63. Schemat syntezy CoTNO

Surowy produkt reakcji azotanu kadmu z TNBI w wodzie amoniakalnej ma postać brązowego proszku tworzącego dość trwale aglomeraty o kształcie płatków, rys 64.



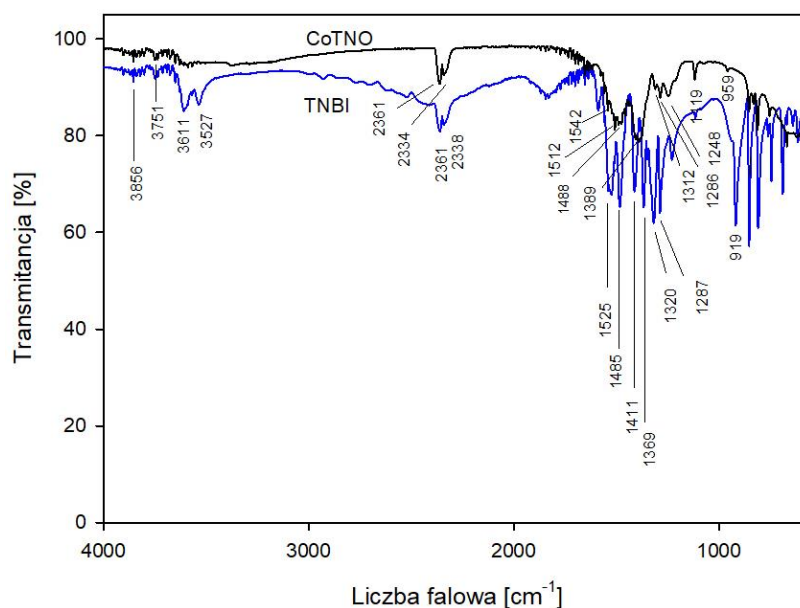
Rys. 64. Zdjęcie CoTNO po syntezie oraz zdjęcie mikroskopowe

Wyniki analizy składu pierwiastkowego CoTNO umieszczono w tab. 26. Dobra zgodność składu wyznaczonego na drodze eksperymentalnej z wartościami obliczonymi potwierdza poprawność przewidywanej struktury związku.

Tab. 26. Wynik analizy składu pierwiastkowego kobaltowego kompleksu TNBI

Kompleks	% N		% C		% H	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
CoTNO	23,39	22,95	15,04	14,41	2,52	1,78

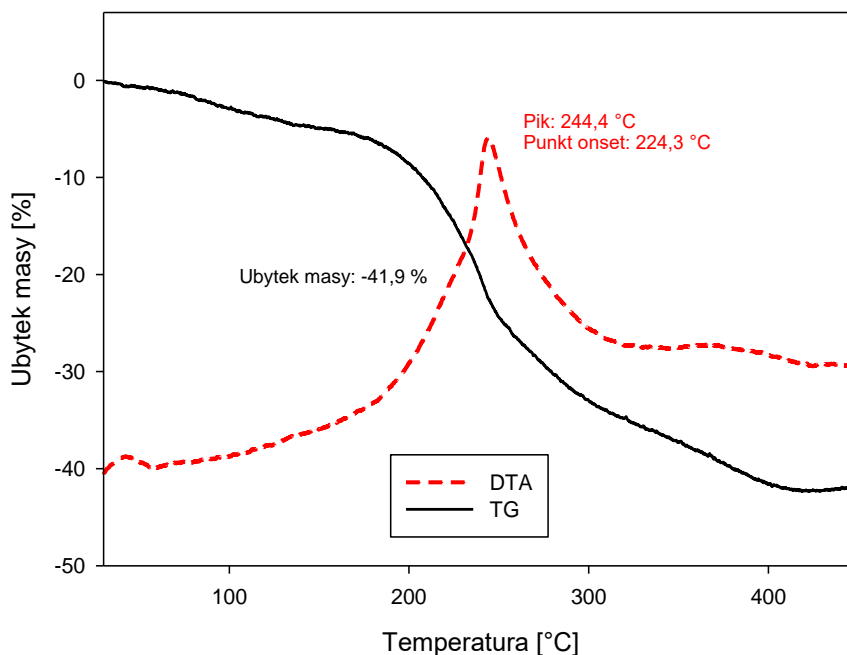
Na widmie FTIR CoTNO (Rys. 64) widoczne są pasma absorpcyjne pochodzące od drgań wiązań O-H w cząsteczkach wody położone w zakresach $3500-3700\text{ cm}^{-1}$ (rozciągające) oraz $1200-1450\text{ cm}^{-1}$ (deformacyjne). Drgania grupy nitrowej zlokalizowane są przy 1512 i 1542 cm^{-1}) oraz w przedziale $1300-1400\text{ cm}^{-1}$. Pasma absorpcji będące skutkiem drgań szkieletowych C-C i C-N występują w zakresie $1180-1360\text{ cm}^{-1}$, natomiast drgania wiązań podwójnych C=N są reprezentowane przez pasma z zakresów $1500-1700\text{ cm}^{-1}$ oraz $2210-2280\text{ cm}^{-1}$.



Rys. 64. Widmo w podczerwieni CoTNO

Piknometrycznie wyznaczona gęstość CoTNO wynosi $1,936 \text{ g/cm}^3$. Kompleks kobaltowy TNBI jest niewrażliwy na tarcie ($>360 \text{ N}$), natomiast ulega przemianie wybuchowej po uderzeniu z energią 5 J .

Podczas ogrzewania surowego CoTNO obserwowano systematyczny ubytek masy próbki, będący początkowo wynikiem odparowania wilgoci, a następnie odrywania cząsteczek skoordynowanej wody, rys. 65.



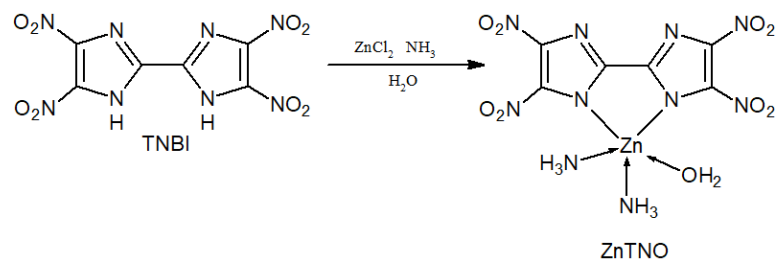
Rys. 65. Termogram DTA/TG CoTNO

Po przekroczeniu $200 \text{ }^\circ\text{C}$ rozkładowi ulega prawdopodobnie TNBI. Zachodzi z uwolnieniem energii, jednak nie powoduje to autorozgrzewania próbki i przyspieszenia rozkładu, co jest typowe dla materiałów wybuchowych. Taki przebieg termolizy oraz duża zawartość wody koordynacyjnej w cząsteczce CoTNO pozawala przypuszczać, że jego parametry detonacyjne nie są wystarczająco dobre, aby mógł znaleźć zastosowania w kompozycjach wybuchowych.

5.2.5. Synteza i charakterystyka kompleksu cynkowego

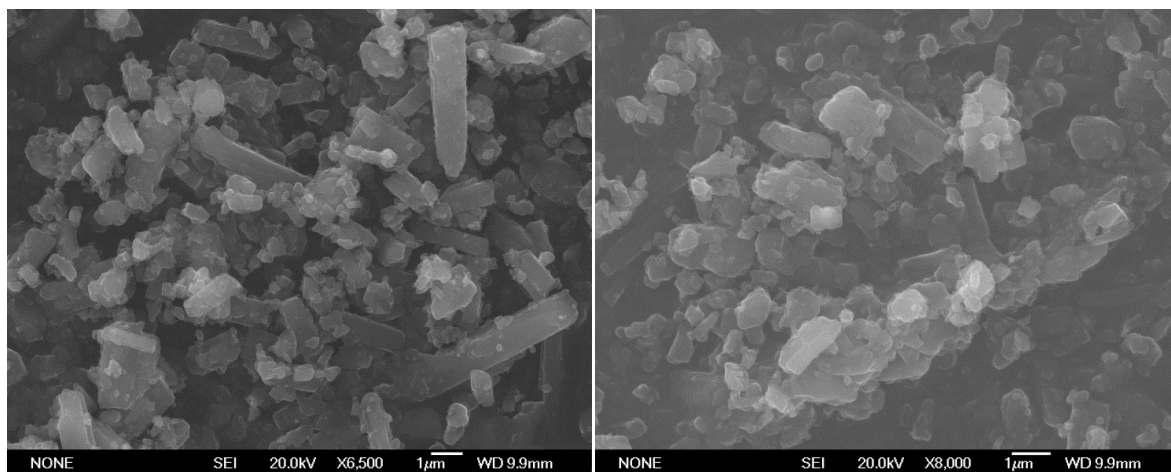
W kolbie kulistej o pojemności 250 cm^3 zaopatrzonej w termoparę oraz mieszadło mechaniczne sporządzono roztwór $0,70 \text{ g}$ dihydratu TNBI w 60 cm^3 wody i ogrzano do temperatury $60 \text{ }^\circ\text{C}$. Dodano do niego $3,8 \text{ cm}^3$ 25% wody amoniakalnej i kontynuowano mieszanie, podczas którego wkroplono roztwór $0,307 \text{ g}$ ZnCl_2 w 10 cm^3 wody. Mieszaninę reakcyjną przetrzymywano w tych warunkach przez 60 min. , po czym schłodzono do temperatury pokojowej. Strącony związek odsączono, przemyto na sączku etanolem i suszono w $50 \text{ }^\circ\text{C}$ przez 24 godziny . Wydajność tak prowadzonej syntezy wynosi ok. 90% .

Schemat syntezy i przewidywaną strukturę cynkowego kompleksu TNBI (ZnTNO) przedstawiono na rys. 66.



Rys. 66. Schemat syntezy i struktura ZnTNO

Surowy produkt reakcji TNBI z chlorkiem cynku w środowisku wody amoniakalnej jest drobnokrystaliczną substancją zabarwioną na intensywnie żółty kolor. Badania mikrostruktury tego proszku z wykorzystaniem skaningowe mikroskopu elektronowego wykazały, że kryształy ZnTNO mają kształty zdeformowanych prostopadłościanów i ostrosłupów o zróżnicowanych rozmiarach. Znaczna ich część ma przynajmniej dwa rozmiary mniejsze od 1 mikrometra, rys. 67. Taka morfologia wyjaśnia obserwowaną małą gęstość makroskopowej próbki tego związku.



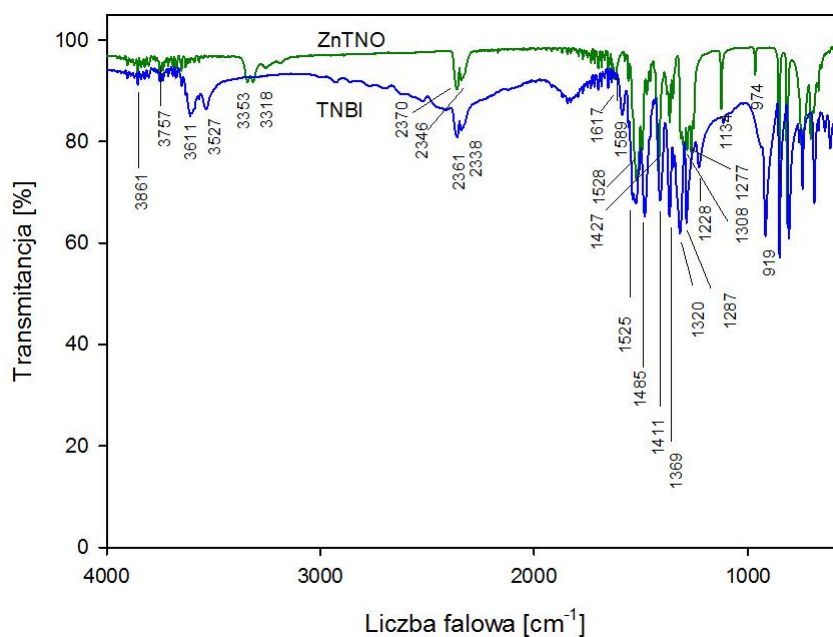
Rys. 67. Zdjęcia SEM ZnTNO w powiększeniu 6500- i 8000-krotnym

Wyniki analizy elementarnej ZnTNO zebrano w tab. 27. Dobra zgodność zawartości azotu, węgla i wodoru wyznaczonych eksperymentalnie z wartościami obliczonymi przy założeniu struktury pokazanej na rys. 75 potwierdza poprawność tej struktury.

Tab. 27. Wyniki analizy elementarnej ZnTNO

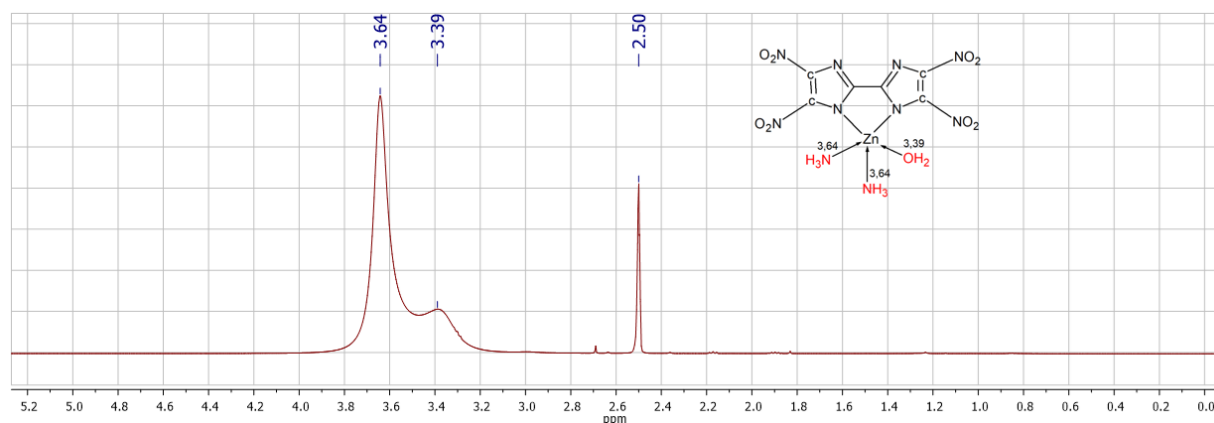
Kompleks	% N		% C		% H	
	teor.	eksp.	teor.	eksp.	teor.	eksp.
ZnTNO	32,60	32,04	16,77	16,75	1,88	1,59

W widmie FTIR ZnTNO (Rys. 68) występują pasma absorpcji świadczące o obecności w tym związku cząsteczek wody i amoniaku oraz TNBI. Są one zlokalizowane w typowych zakresach liczb falowych, podanych podczas omawiania spektrogramów wcześniej opisywanych związków.



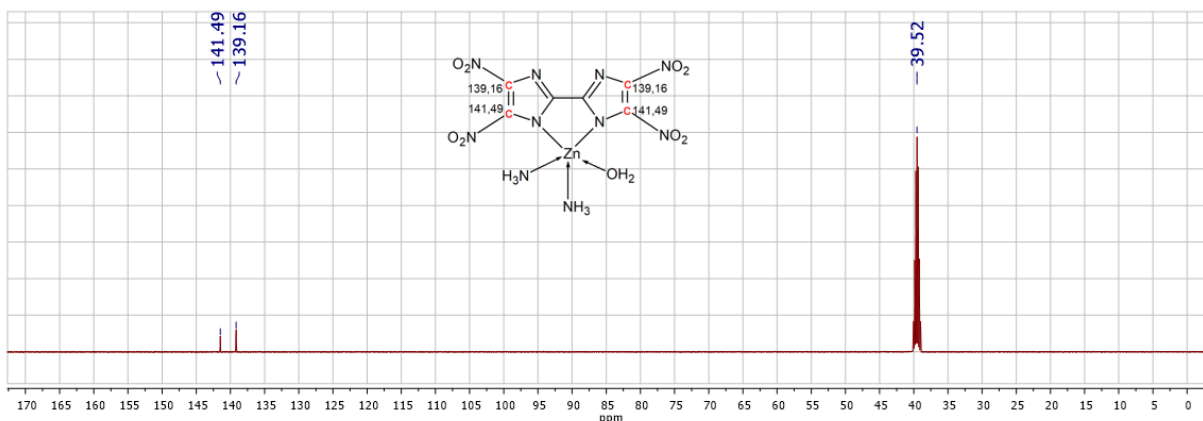
Rys. 68. Widmo FTIR ZnTNO

W widmie ^1H NMR kompleksu cynkowego, oprócz sygnału pochodzącego od protonów resztkowych rozpuszczalnika (2,50 ppm), są sygnały o przesunięciach chemicznych 3,39 i 3,64 ppm, które można przypisać odpowiednio protonom z cząsteczek wody oraz amoniaku, rys. 69. Kształty tych sygnałów, a zwłaszcza ich duża szerokość u podstawy, są typowe dla protonów aminowych i hydroksylowych wykazujących intensywną wymianę i zaangażowanie w wiązania wodorowe.



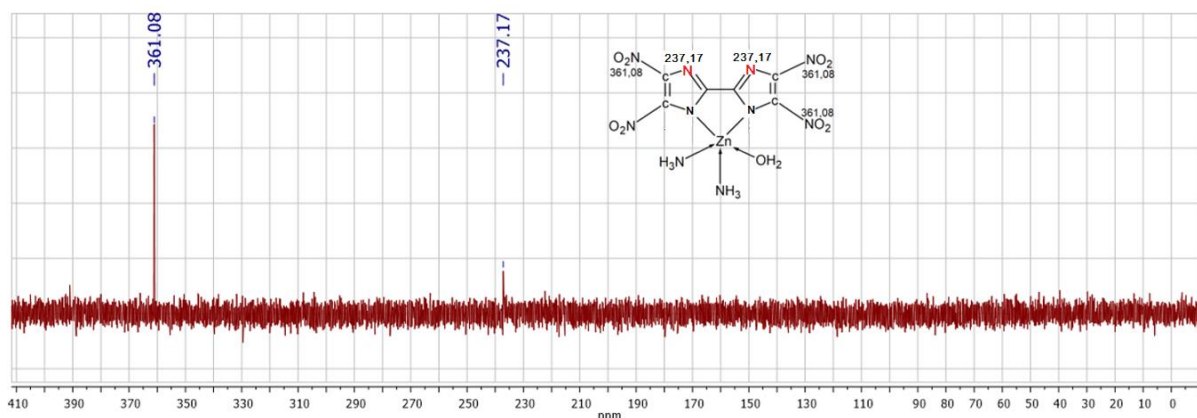
Rys. 69. Widmo ^1H NMR ZnTNO

Również widmo węglowe potwierdza przewidywaną strukturę ZnTNO. Intensywny sygnał położony przy $\delta = 39,52$ jest charakterystyczny dla DMSO, natomiast piki o przesunięciach chemicznych 139,16 i 141,49 ppm pochodzą od atomów węgla wiążących grupy nitrowe, rys. 70. Te pozornie równocenne węgle, wykazują nierównocенność magnetyczną spowodowaną istotnie różnym otoczeniem chemicznym. Jeden z węgli olefinowych sąsiaduje z atomem azotu, który jest związany z kolejnym węglem wiązaniami typu σ i π . Tymczasem drugi węgiel olefinowy sąsiaduje z azotem, który uczestniczy tylko w wiązaniu typu σ .



Rys. 70. Widmo ^{13}C NMR ZnTNO

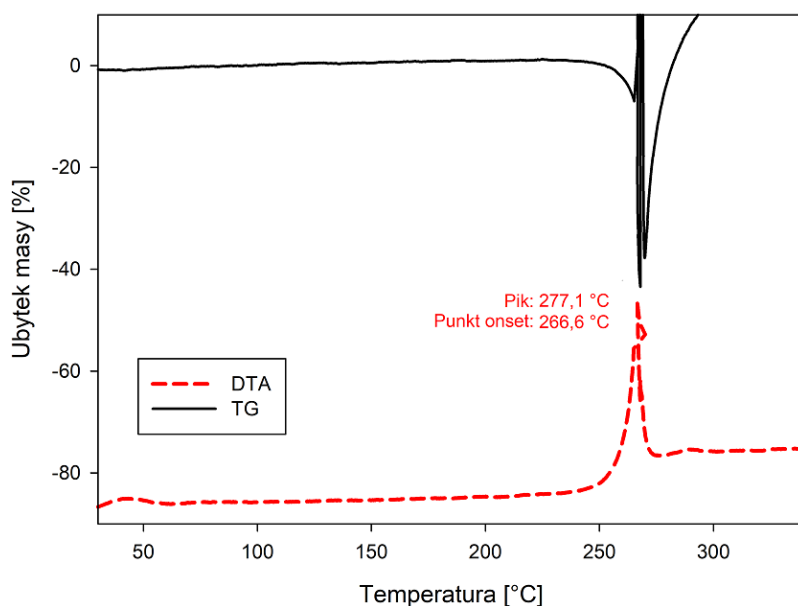
W widmie ^{15}N NMR ZnTNO, które przedstawiono na rys. 71, występują dwa sygnały. Przesunięcie 361,08 ppm odpowiada atomom azotu z grup nitrowych. Ich sygnały występują w słabym polu ze względu na małe przesłanianie magnetyczne powodowane przez sąsiednie atomy. Sygnał 237,17 ppm pochodzi z kolei od atomów azotu pierścienia imidazolowego. Przesunięcie odpowiadające azotom połączonym wiązaniami koordynacyjnymi z jonem centralnym nie jest widoczne.



Rys. 71. Widmo ^{15}N NMR ZnTNO

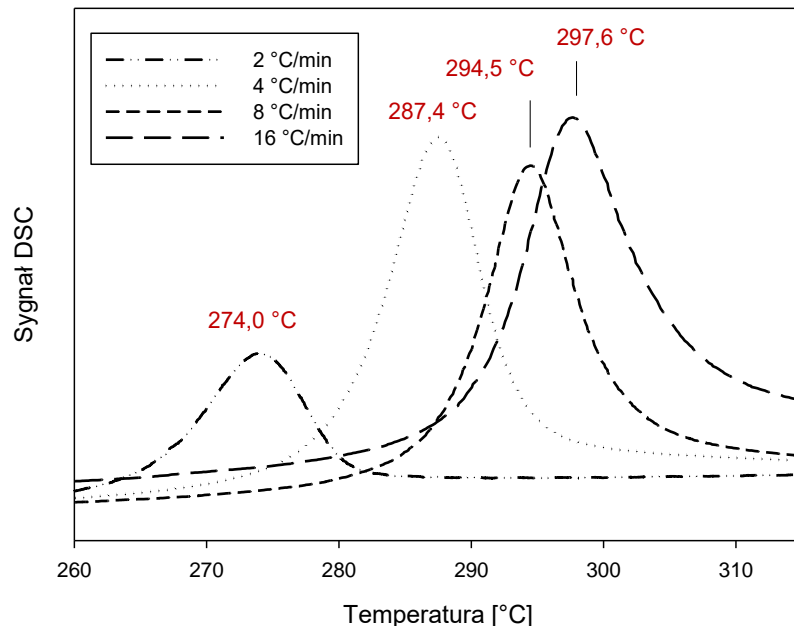
Wyniki analizy termicznej ZnTNO przedstawiono na rys. 72. Związek ten wytrzymuje ogrzewanie do ok. 250 °C, po czym ulega gwałtownemu (wybuchowemu) rozkładowi. Kształt krzywych TG i DTA jednoznacznie potwierdza, że w temperaturach niższych od 250 °C nie ulega żadnym przemianom związanym z wymianą masy lub energii z otoczeniem. Świadczy to o jego czystości chemicznej (brak lotnych zanieczyszczeń) i dużej odporności termicznej.

Zachowanie się małych próbek ZnTNO podczas ich ogrzewania z szybkością 5 °C/min. w strumieniu powietrza przypomina reakcję czystego TNBI (gwałtowny rozkład powyżej 260 °C, maksimum piku rozkładu w temperaturze ok. 269 °C [147]). To oznacza, że kompleks cynkowy TNBI jest równie trwałym związkiem jak jego energetyczny ligand. Ma natomiast tę przewagę, że w odróżnieniu od TNBI nie jest higroskopijny i nie tworzy hydratów.



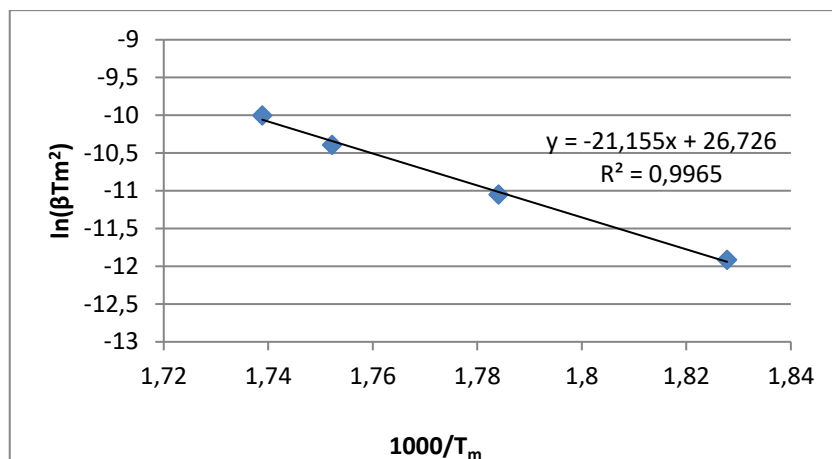
Rys. 72. Termogram DTA/TG ZnTNO

Krzywe DTA próbek ZnTNO, zarejestrowane przy szybkościach ogrzewania $\beta = 2, 4, 8$ i $16 \text{ }^\circ\text{C/min.}$, przedstawiono na rys. 80. Wykorzystując fakt, że wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania położenie maksimum pików rozkładu przesuwają się w stronę wyższych temperatur, znaleziono jawną postać zależności Kissingera (Rys. 73) i tym samym wyznaczono parametry równania Arrheniusa opisującego termiczny rozkład tego związku.



Rys. 73. Termogram dla różnych szybkości ogrzewania ZnTNO

Logarytmiczna postać równania Arrheniusa opisującego rozkład ZnTNO jest następująca: $\ln k = 26,726 - 21,155 \cdot (RT)^{-1}$, a zatem energia aktywacji reakcji rozkładu (E_a) wynosi: $21,155 \times 8,314 = 175,9 \text{ kJ/mol}$. Podobnie jak w przypadku CuTNO, energia aktywacji kompleksu cynkowego TNBI ma mniejszą wartość niż TNBI ($297,6 \text{ kJ/mol}$ [147]).



Rys. 74. Linowa zależność ZnTNO dla metody Kissingera

Eksperymentalnie wyznaczoną gęstość kryształów ZnTNO oraz jego wrażliwość na bodźce mechaniczne, iskrę elektryczną i promieniowanie laserowe zestawiono w tab.27.

Tab. 27. Gęstość i charakterystyki wrażliwościowe ZnTNO

Kompleks	Gęstość [g/m ³]	Tarcie [N]	Uderzenie [J]	Iskra elektryczna [J]	Promieniowanie laserowe [W]
ZnTNO	2,013	330	6,5	>12,5	<0,5

Kompleks cynkowy TNBI jest umiarkowanie wrażliwy na bodźce mechaniczne, niewrażliwy na iskrę elektryczną, a eksponowany na promieniowanie laserowe 1,064 μm ulega zapłonowi i kompletnemu spalaniu, jednak spalanie nie przechodzi w wybuch.

5.3. Podsumowanie

Związki koordynacyjne miedzi, niklu, kadmu, kobaltu i cynku z 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1*H*-imidazolem (TNBI) można otrzymać z dużą wydajnością (nawet powyżej 90%) w reakcjach prostych soli tych metali (chlorków lub azotanów(V)), z TNBI przebiegających w wodzie amoniakalnej w temperaturze 60 °C. W związkach tych TNBI jest ligandem didentnym i występuje w formie dianionu neutralizując tym samym ładunek jonu centralnego. Pozostałe luki elektronowe jonów centralnych są wypełniane parami elektronów z cząsteczek amoniaku i/lub wody. Kationy miedzi, niklu, kadmu, kobaltu i cynku koordynują po dwie cząsteczki amoniaku (LK=5) i jedną cząsteczkę wody, natomiast kation kobaltu sześć cząsteczek wody (LK = 8).

Wstępne badania wykazały, że wyraźnie zaznaczone właściwości wybuchowe mają jedynie kompleksy miedziowy i cynkowy TNBI. Są wrażliwe na bodźce mechaniczne, a podczas ogrzewania ulegają wybuchowemu rozkładowi w temperaturach przekraczających 200 °C. Pozostałe charakteryzują się co prawda stosunkowo dużą wrażliwością na uderzenie, ale mają niewystarczającą odporność na ogrzewanie. Nie są zatem perspektywnymi materiałami wybuchowymi i w związku z tym zrezygnowano z ich dalszych badań oraz prób zastosowań w kompozycjach wybuchowych.

6. Rozszerzone badania właściwości wybuchowych kompleksów miedziowego i cynkowego TNBI

6.1. Zdolność do detonacji

Proszki CuTNO i ZnTNO nie mogą być formowane w wysoko gęste ładunki metodą prasowania, ponieważ są nadmiernie wrażliwe na bodźce mechaniczne i mają niekorzystną postać krystalograficzną. Dlatego sporządzono ich mieszaniny z Vitonem A, który często jest wykorzystywany do obniżenia wrażliwości i poprawy prasowalności związków wybuchowych. Mieszaniny zawierały 8% Vitonu A i 92% CuTNO lub ZnTNO. Sprasowano je w 10 g ładunki o średnicy 13 mm. Gęstość wyprasek wynosiła odpowiednio 1,73 oraz 1,82 g/cm³.

Ładunki ustawiano na stalowej płytce i pobudzano do detonacji standardowym zapalnikiem elektrycznym. W obydwu przypadkach ładunki uległy pełnej detonacji, ponieważ w płytkach były wycięte otwory o średnicy ok. 14 mm.

6.2. Prędkość detonacji

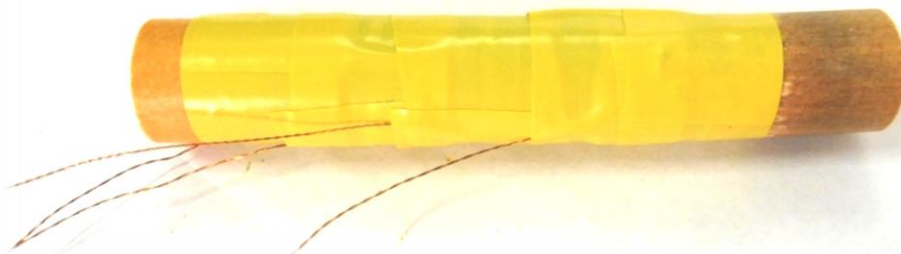
Wykonanie ładunków do pomiaru prędkości detonacji wymagał przygotowania ok. 50 g próbek CuTNO i ZnTNO flegmatyzowanych Vitonem A. Proces flegmatyzacji polegał na wprowadzeniu proszków CuTNO lub ZnTNO do roztworu Vitonu A w mieszaninie octanu etylu i acetonu i następnym powolnym odparowywaniu rozpuszczalników (przy ciągłym mieszaniu). Operację tę przerywano w chwili uzyskania zawiesiny o konsystencji pasty, którą następnie rozcierano tworzywową łopatką w celu uzyskania niesklejających się granulat. Uzyskany granulat suszono do stałej masy w temperaturze ok. 50 °C. Zdjęcia granulatów przedstawiono na rys. 75.



Rys. 75. Zdjęcia flegmatyzowanych Vitonem A próbek CuTNO (po lewej) i ZnTNO

W celu sporządzenia ładunków do pomiaru prędkości detonacji z każdego granulatu zaprasowano po sześć walcowych kostek o średnicy 16 mm i wysokości ok. 13 mm. Trzy kostki przeznaczono na wykonanie części ładunku, w którym fala detonacyjna wygenerowana 5-g detonatorem z flegmatyzowanego RDX, osiągała parametry typowe dla badanego MW.

Pozostałe trzy zużyto do wykonania części pomiarowej ładunku. Pomiędzy nimi umieszczono czujniki zwarciove do pomiaru czasu, w ciągu którego fala detonacyjna pokonywała kolejne odcinki pomiarowe. Ostatni czujnik był zamocowany pomiędzy kostką z badanego MW i kostką z RDX, rys. 76.



Rys. 76. Zdjęcie ładunku z flegmatyzowanego CuTNO do pomiaru prędkości detonacji

Średnie wartości gęstości i prędkości detonacji ładunków wykonanych z CuTNO i ZnTNO flegmatyzowanych Vitonem A przedstawiono w tab. 28.

Tab. 28. Wyniki pomiaru prędkości detonacji CuTNO i ZnTNO flegmatyzowanych Vitonem

Material wybuchowy	Gęstość [g/cm ³]	Prędkość detonacji [m/s]
CuTNO/Viton = 92/8	1,46±0,02	5640±30
ZnTNO/Viton = 92/8	1,87±0,02	6650±40

Flegmatyzowane Vitonem A kompleksy miedziowe i cynkowe TNBI detonują z prędkością typową dla kruszących materiałów wybuchowych. Duża gęstość ładunku z mieszaniny ZnTNO/Viton przyczyniła się do większej o ok. 1000 m/s prędkości detonacji niż w przypadku CuTNO/Viton.

6.3. Kruszość CuTNO/Viton

Kompozycję CuTNO/Viton = 92/8 sprasowano do gęstości 1,81 g/cm³ w ładunek o masie 25 g i średnicy 40 mm. Zgodnie z metodyką wykonania próby Hessa, ładunek ustawiono na stalowej płytce o grubości 10 mm i całość umieszczono na ołowianym walcu o wysokości 60 mm i średnicy 40 mm. Detonację inicjowano zapalnikiem elektrycznym typu ERG. W celach porównawczych, w identycznych warunkach wykonano także próbę Hessa dla TNT oraz flegmatyzowanego pentrytu i heksogenu. Wyniki pomiarów przedstawiono w tabeli 29.

Tab. 29. Wyniki pomiarów kruszości

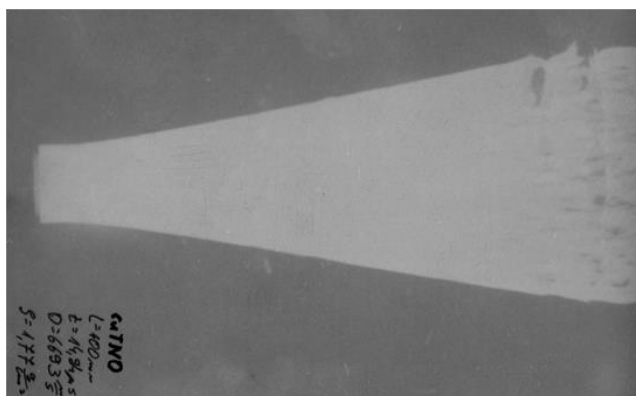
Parametr	CuTNO	TNT	PETN	RDX
Wysokość walca po teście [mm]	35,9	34,8	27,0	29,2
Kruszość [mm]	24,1	25,2	33,0	30,8

Wyznaczona metodą Hess kruszość CuTNO/Viton wynosi 24,1 mm. Podobna wartość tego parametru zarejestrowano w przypadku TNT.

6.4. Zdolność miotająca CuTNO/Viton

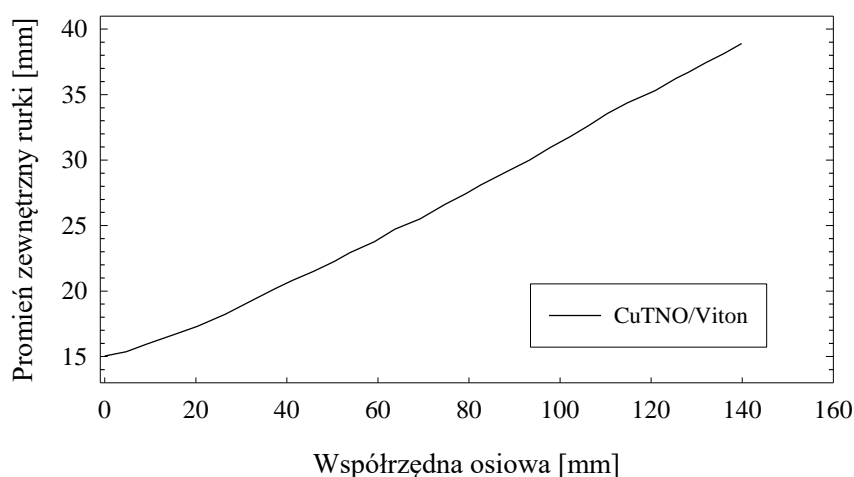
Zdolność kompozycji CuTNO z Vitonem A (8% wag.) do napędzania metalowych otoczek scharakteryzowano wykonując tzw. test cylindryczny. Używaną w tym teście rurę miedzianą o średnicy wewnętrznej 25 mm, grubości ścianki 2,5 mm i długości 250 mm wypełniono dziesięcioma ładunkami z badanego MW. Każdy z nich miał wysokość ok. 23 mm, a ich średnia gęstość wynosiła $1,77 \pm 0,02 \text{ g/cm}^3$. W pozostałej ok. 20 mm części rury umieszczono detonator wykonany z flegmatyzowanego RDX.

Głównym wynikiem testu cylindrycznego jest kształt miedzianej rurki napędzanej produktami detonacji badanego MW, w chwili gdy front fali detonacyjnej zbliża się do końca ładunku, rys. 77. Ponadto mierzona jest prędkość detonacji, zwykle na jednym odcinku pomiarowym o długości ok. 100 mm, zlokalizowanym w końcowej części ładunku. W tych warunkach (gęstość ładunku ok. $1,77 \text{ g/cm}^3$, otoczka miedziana) kompozycja CuTNO/Viton detonuje z prędkością 6690 m/s.



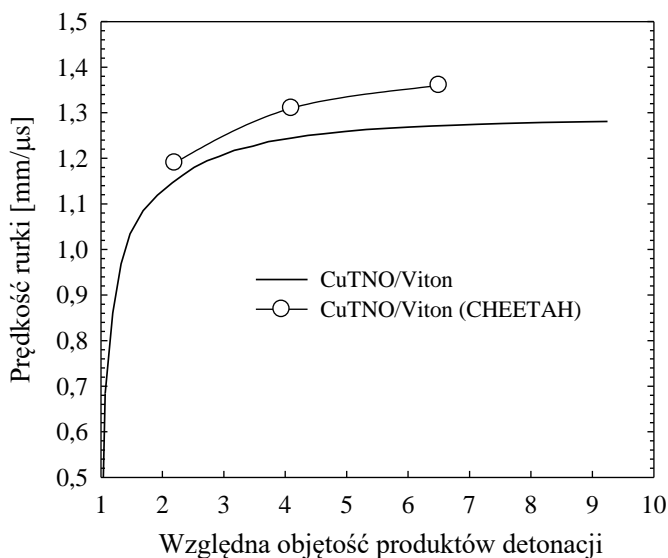
Rys. 77. Zdjęcie rury miedzianej napędzanej produktami detonacji flegmatyzowanego CuTNO

Wykorzystując program graficzny CorelDRAW X6, wyznaczono zależność położenia zewnętrznej ścianki rurki od współrzędnej osiowej. Wynik tak przeprowadzonej digitalizacji eksperymentalnego profilu rury przedstawiono na rys. 78.



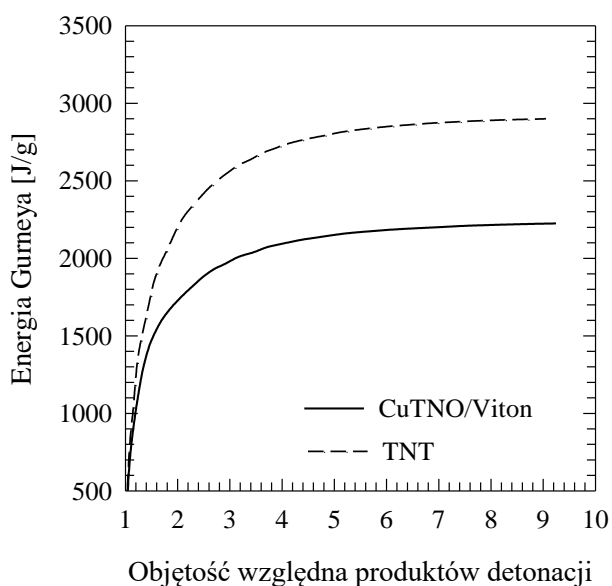
Rys. 78. Zależność zewnętrznego promienia rurki miedzianej od współrzędnej osiowej

Odczytane ze zdjęcia zależności zewnętrznego promienia rury od współrzędnej osiowej oraz wyniki pomiaru prędkości detonacji wykorzystano do obliczenia prędkości elementów rurki w funkcji względnej objętości produktów detonacji (v/v_0) równej 2, 4 i 7. Wynik tej analizy przedstawiono na rys. 79.



Rys. 79. Zależność prędkości rurki miedzianej od objętości względnej produktów detonacji

Na rys. 79 umieszczono też zależność prędkości rurki od stosunku v/v_0 obliczoną z uzyskanych wyników eksperymentu (linia ciągła). Przebieg tej krzywej wskazuje, że proces napędzania rurki produktami detonacji CuTNO/Viton praktycznie kończy się po ok. pięciokrotnym zwiększeniu ich objętości. Maksymalna obliczona wartość prędkości otoczki wynosi ok. 1280 m/s. Wyznaczone na drodze eksperymentalnej parametry napędzanej otoczki są niższe niż wartości teoretyczne.



Rys. 80. Zmiany energii Gurneya w funkcji względnej objętości produktów detonacji

Obliczoną zależność energii Gurneya od względnej objętości produktów detonacji (v/v_0) przedstawiono na rys. 80. W celach porównawczych na wykresie umieszczono także wartości energii Gurneya wyznaczone w identycznych warunkach dla ładunku odlewanego trotylu (TNT, gęstość $1,60 \text{ g/cm}^3$, prędkość detonacji 6730 m/s).

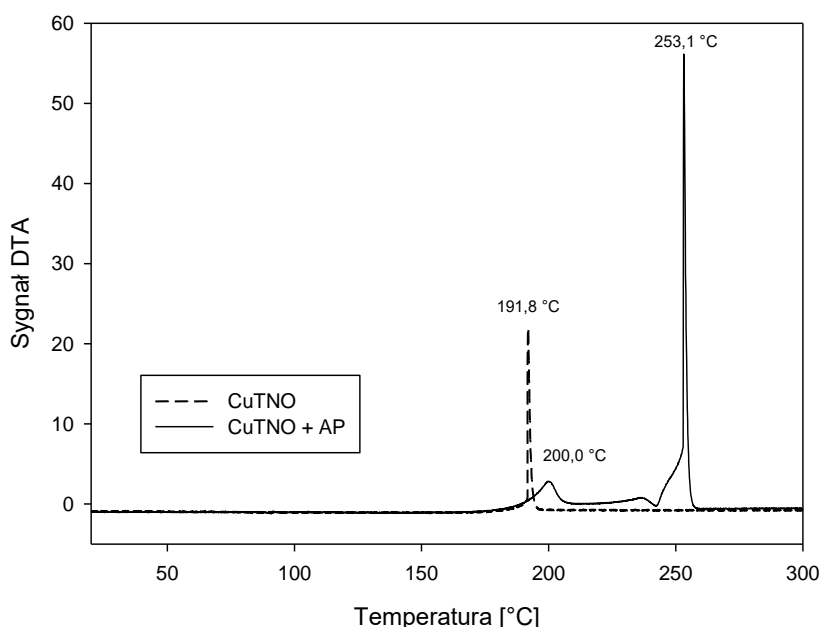
Wyniki testu cylindrycznego pozwalają stwierdzić, że pod względem zdolności miotającej CuTNO/Viton = 92/8 znacznie ustępuje trotylowi. Wyznaczone w identycznych warunkach końcowe wartości energii Gurneya tych materiałów wybuchowych wynoszą odpowiednio: 2230 i 2990 J/g. Dzieje się tak pomimo tego, że zmierzone prędkości detonacji obydwu materiałów są bardzo podobne (6690 i 6730 m/s). Gorsza zdolność kompleksu miedziowego TNBI do napędzania metalowych otoczek jest najpewniej wynikiem mniejszej objętości gazowych produktów detonacji w przeliczeniu na jednostkę objętości.

7. Badanie możliwości wykorzystania kompleksów TNBI

7.1. Modyfikatory liniowej prędkości spalania złożonych paliw raketowych

Kompleks miedziowy TNBI przebadano jako potencjalny wysokoenergetyczny składnik oraz możliwy zamienniki heksogenu w heterogenicznych paliwach raketowych zawierających poza tym chloran(VII) amonu, HTPB i Al. Sprawdzono także wpływ dodatku niewielkiej ilości (0,2, 0,6 i 1,0%) CuTNO i ZnTNO na liniową prędkość spalania kompozycji tego typu.

Pierwszym etapem badań było sprawdzenie zgodności kontaktowej kompleksów CuTNO i ZnTNO z chloranem(VII) amonu (AP). W tym celu przygotowano równowagowe mieszaniny tych związków i przechowywano je w cieplarni w temperaturze 60 °C przez tydzień. Następnie poddano je badaniu metodą różnicowej analizy termicznej (DTA), a uzyskaną krzywą DTA porównano z krzywą termicznego rozkładu czystego CuTNO, rys. 81.

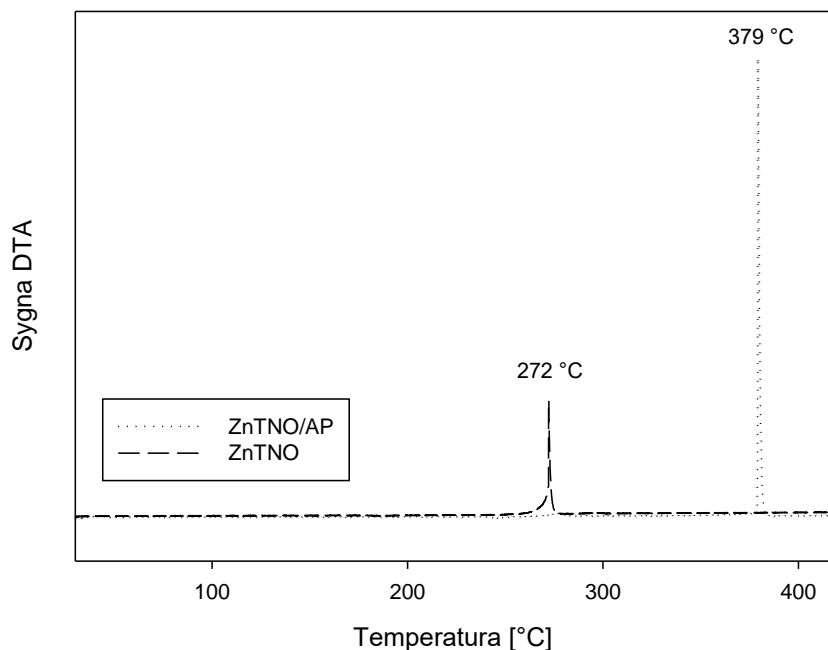


Rys. 81. Porównanie krzywych DTA CuTNO i mieszaniny CuTNO/AP

Czysty CuTNO ulega szybkiemu egzotermicznemu rozkładowi powyżej 190 °C (maksimum piku rozkładu 191,8 °C). Przebieg rozkładu jest typowy dla wysokoenergetycznych materiałów wybuchowych. Świadczy o tym mała szerokość piku rozkładu. W obecności chloranu(VII) amonu (AP), rozkład CuTNO jest powolny i zachodzi z największą szybkością w ok. 200 °C. Zarówno ilość wydzielonej energii jak i tempo jej uwalniania są zbyt małe aby zainicjować rozkład AP. Dopiero po stopieniu w ok. 240 °C, rozpoczyna się jego szybki egzotermiczny rozkład. Maksimum piku rozkładu odpowiada temperaturze 253,1 °C.

Termiczny rozkład próbki kompleksu ZnTNO w warunkach analizy DTA także objawia się wąskim pikiem położonym przy ok. 272 °C, rys. 82. Główny pik rozkładu mieszaniny ZnTNO/AP, występuje dopiero w 379 °C. Jego intensywność jest tak duża, że wszystkie

mniejsze efekty cieplne są niewidoczne. Niemniej jednak taki przebieg krzywej DTA pozwala stwierdzić, że ZnTNO nie obniża temperatury rozkładu chloranu(VII) amonu.



Rys. 82. Porównanie krzywych DTA ZnTNO i mieszaniny ZnTNO/AP

Próbki złożonych paliw raketowych typu HTPB/AP/Al z dodatkiem CuTNO lub RDX do badań ich właściwości fizykochemicznych i wybuchowych oraz pomiaru parametrów spalania przygotowywano zgodnie z metodyką opisaną w pracy [149]. W pierwszym etapie do mieszalnika wprowadzono składniki ciekłe (prepolimer HTPB), a następnie stałe, tzn. Al i AP oraz CuTNO lub RDX. Po homogenizacji zawiesiny w podwyższonej temperaturze, wprowadzono środek sieciujący (DDI) i kontynuowano mieszanie w celu dokładnego rozprowadzenia DDI w całej objętości. Następnie paliwo wlewano do prostokątnej formy o wymiarach wewnętrznych 100×50×25 mm i poddawano sieciowaniu. Składy badanych paliw umieszczono w tab. 30.

Tab. 30. Skład badanych paliw raketowych [% wag.]

Składnik	P1	P2	P3
HTPB	11,46	11,46	11,46
DDI	2,14	2,14	2,14
Modyfikatory	0,4	0,4	0,4
AP	70	61	61
Al.	16	16	16
RDX	-	9	-
CuTNO	-	-	9

Zdjęcie ładunku paliwa P3 przedstawiono na rys. 83. Na powierzchni odlewów nie stwierdzono pęknięć, pęcherzy i otwartych porów. Potwierdzało to kompatybilność CuTNO z pozostałymi składnikami kompozycji.



Rys. 83. Zdjęcie ładunku paliwa P3 zawierającego 9% CuTNO

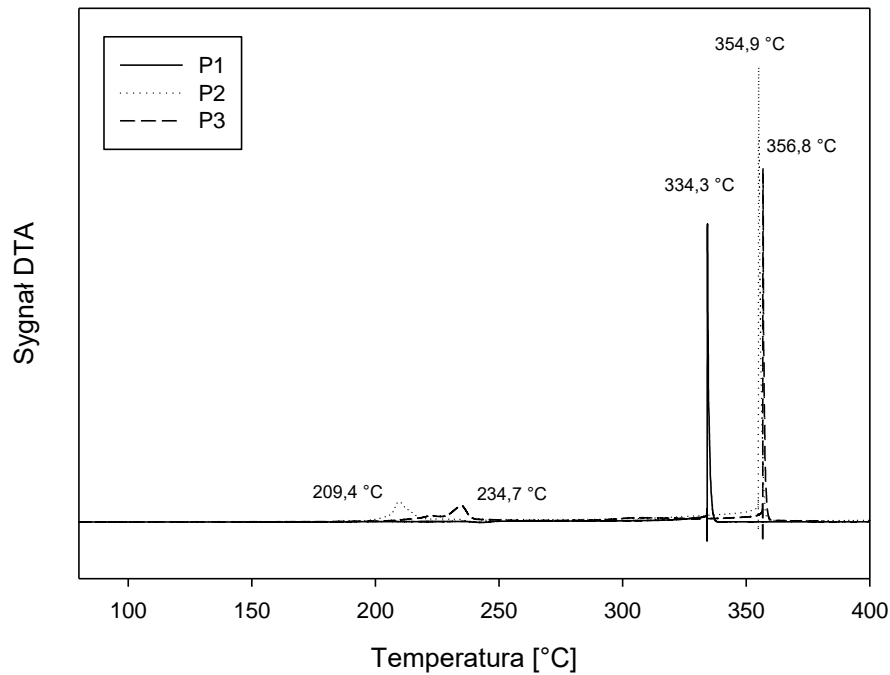
W celu scharakteryzowania właściwości mechanicznych paliw zmierzono ich twardość. Fragmenty odlewów pocięto także na kawałki i rozdrobniono do postaci wymaganej podczas kalorymetrycznego pomiaru ciepła spalania oraz badania wrażliwości na bodźce termiczne (ogrzewanie) i mechaniczne (uderzenie i tarcie) Wyniki tych badań zebrano w tab. 31.

Tab. 31. Fizykochemiczne i wybuchowe właściwości badanych paliw

Parametr	P1	P2	P3
Ciepło spalania, Q [J/g]	6430	6200	5720
Twardość, H [°Sh A]	78,3	77,7	91,3
Gęstość, ρ [g/cm ³]	1,744	1,734	1,744
Wrażliwość na uderzenie [J]	10	10	10
Wrażliwość na tarcie [N]	120	80	160

Zastąpienie części AP za pomocą RDX lub CuTNO powoduje zmniejszenie kaloryczności paliwa. W tym drugim przypadku spadek jest znaczny, ponieważ wynosi ok. 11%. Jest to niewątpliwie wynik pogorszenia bilansu tlenowego kompozycji – utleniacz (AP) jest zastępowany substancją o ujemnym bilansie tlenowym. RDX nie zmienia twardości paliwa referencyjnego, natomiast CuTNO zwiększa twardość o ok. 16%. Spowodowane jest to najprawdopodobniej obecnością miedzi, która tak jak żelazo, katalizuje proces utwardzania paliw i ma bezpośredni wpływ na ich twardość. Obydwa modyfikatory nie zmieniają wrażliwości na uderzenie. Gęstość wszystkich próbek jest również niemal taka sama. Nieoczekiwanie stwierdzono zmniejszenie wrażliwości na tarcie po wprowadzeniu CuTNO do paliwa P1. Ze względu na statystyczny charakter wyników badania wrażliwości na bodźce mechaniczne, może to być przypadkowe odchylenie od wartości średniej. Nie powtarzano badania, ponieważ obserwowano korzystną zmianę właściwości modyfikowanego paliwa w stosunku do próbki referencyjnej.

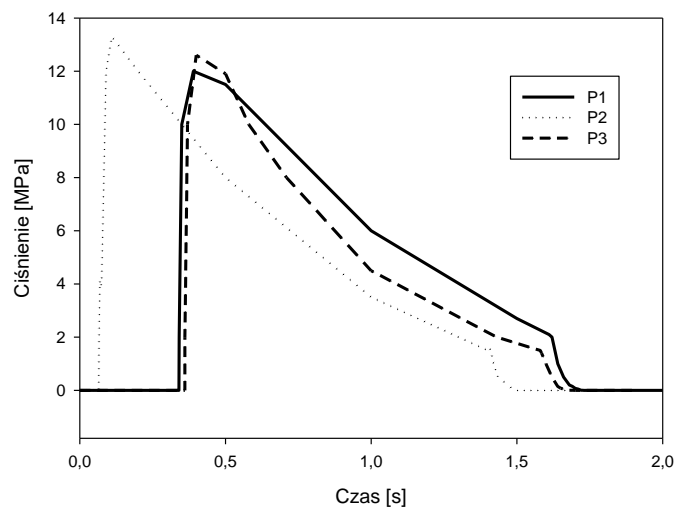
Analizę termiczną paliw przeprowadzono wykorzystując mineralizator ze stopem Wooda. Próbkę porównywanych paliw ogrzewano z szybkością 5 °C w zakresie temperatur 30-450 °C. Uzyskane termogramy zestawiono na rys. 84.



Rys. 84. Termogramy DTA paliw P1, P2 i P3

RDX i CuTNO rozkładają się w warunkach pomiaru po przekroczeniu 200 °C, jednak nie powoduje to zapłonu całej próbki. Silnie egzotermiczne reakcje produktów rozkładu chloranu(VII) amonu ze składnikami palnymi rozpoczynają się dopiero w temperaturach o ponad 100 °C wyższych. Główny pik rozkładu paliwa referencyjnego (P1) jest położony w najniższej temperaturze, a zatem można uznać, że ani RDX, ani CuTNO nie pogarszają jego odporności termicznej.

Prostopadłościennie ładunki badanych paliw o wymiarach 100 x 50 x 25 mm spalano w laboratoryjnym silniku raketowym (LRM). Mierzono zmiany ciśnienia w komorze spalania w funkcji czasu, rys. 85. Z zarejestrowanych przebiegów odczytywano ciśnienie maksymalne oraz całkowity czas spalania ładunku oraz wyznaczano impuls jednostkowy. Wyniki zebrano w tabeli 32.



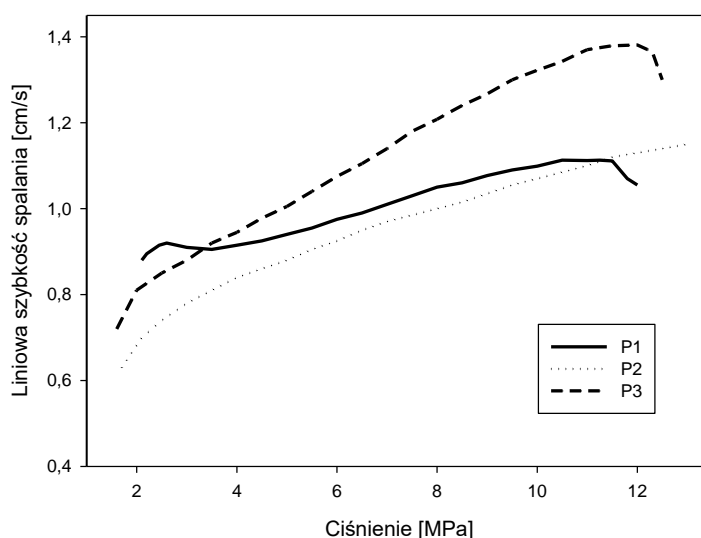
Rys. 85. Zależność ciśnienia spalania od czasu dla paliw P1, P2 i P3

Dodatek CuTNO skraca czas spalania i zwiększa ciśnienie maksymalne w komorze spalania, jednak jego wpływ na charakterystyki energetyczne paliwa P1 należy uznać za negatywny, ponieważ obniża impuls właściwy. Z tego punktu widzenia RDX jest lepszym dodatkiem niż CuTNO, jako że nie obniża impulsu jednostkowego.

Tab. 32. Wyniki pomiaru ciśnienia oraz impulsu właściwego paliw P1-P3

Parametr	P1	P2	P3
Czas spalania [s]	1,27	1,34	1,23
Ciśnienie maksymalne [MPa]	12,0	13,3	12,6
Impuls właściwy I_{sp} [s]	265,0	265,5	260,9

Wykorzystując wyniki pomiaru ciśnienia w komorze spalania silnika raketowego wyznaczono także zależności liniowej prędkości spalania paliw od ciśnienia zgodnie z metodologią przedstawioną w pracy [148]. Zależności te przedstawiono na rys. 86.



Rys. 86. Zależność liniowej szybkości spalania od ciśnienia

Przy ciśnieniach większych od 4 MPa, paliwo P3 (zawierające CuTNO) spala się z największą prędkością. Charakteryzuje się też najsilniejszą zależnością prędkości spalania od ciśnienia. Jest to spowodowane obecnością miedzi, która katalizuje reakcje przebiegające w fali spalania, a zatem przybliża strefę wysokich temperatur do powierzchni fazy skondensowanej w fali spalania i tym samym zwiększa jej prędkość propagacji. Parametry równań opisujących zależność prędkości spalania (r) od ciśnienia (p) o ogólnej postaci $r = a \cdot p^n$ oraz współczynniki korelacji (R^2) tych zależności zebrano w tab. 33.

Tab. 33. Parametry spalania paliw P1-P3.

Paliwo	A	n	R^2	Zakres [MPa]
P1	0,660	0,220	0,9924	4,5-11,5
P2	0,565	0,278	0,9958	1,7-13,3
P3	0,617	0,323	0,9882	1,6-12,0

Powyższe wyniki badań wskazują na możliwość wykorzystania CuTNO w złożonych paliwach raketowych. Co prawda 9% dodatek zmniejsza impuls jednostkowy paliwa referencyjnego, ale nie zwiększa wrażliwości i nie obniża temperatury rozkładu, a okazał się efektywnym modyfikatorem liniowej prędkości spalania. Nie może zatem zastąpić RDX w roli dodatku energetycznego, natomiast jego katalityczna aktywność umożliwia wykorzystanie niewielkich jego ilości (do 1%) w szybko spalających się paliwach raketowych.

Możliwość tę sprawdzono wykonując i badając paliwa o symbolach P4-P6 i P10-P12. Pierwsze trzy, tzn. P4, P5 i P6 zawierały odpowiednio 0,2; 0,6 oraz 1,0% CuTNO, natomiast trzy kolejne ZnTNO w identycznej ilości. Dokładne składy paliw badanych w tym etapie pracy zestawiono w tab. 34.

Tab. 34. Skład otrzymanych paliw raketowych [% wag.]

Składnik	P4	P5	P6	P10	P11	P12
HTPB	9,23	9,23	9,23	9,23	9,23	11,46
DDI	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17	2,17
ADO	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0	2,0
AP	70,4	70	69,4	70,4	70	69,4
Al	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0	16,0
CuTNO	0,2	0,6	1,0	-	-	-
ZnTNO	-	-	-	0,2	0,6	1,0

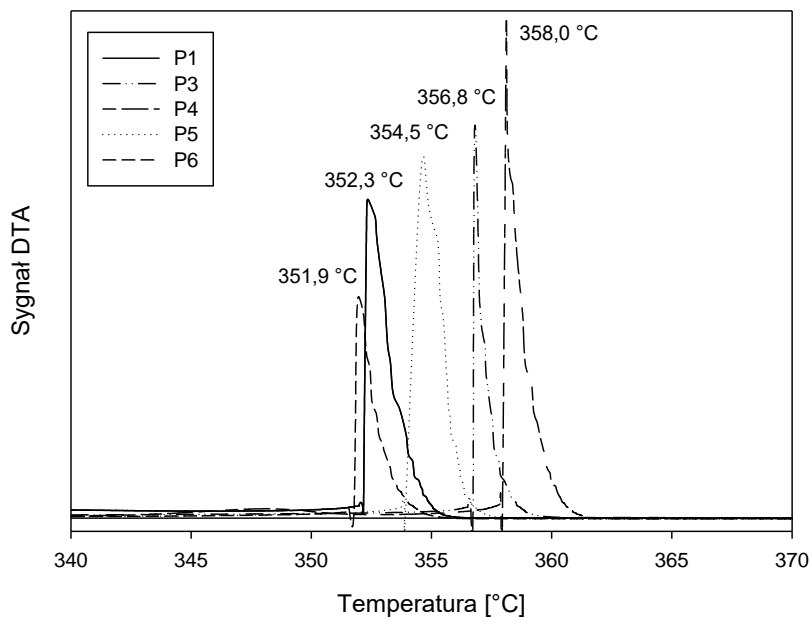
Paliwa P5-P12 poddano analogicznym badaniom jak wcześniej opisane kompozycje, a uzyskane wyniki przedstawiono w tab. 35. W celach porównawczych w tabeli umieszczono także właściwości paliwa odniesienia (P1) oraz paliwa P3 zawierającego 9% CuTNO.

Tab. 35. Fizykochemiczne i wybuchowe właściwości badanych paliw

Parametr	P1	P3	P4	P5	P6	P10	P11	P12
Ciepło spalania, Q [J/g]	6430	5720	6082	6091	6105	6118	6271	6262
Twardość, H [°Sh A]	78,3	91,3	82,1	77,7	81,3	64,1	64,8	65,1
Gęstość, ρ [g/cm ³]	1,74	1,74	1,76	1,77	1,77	1,78	1,77	1,77
Wrażliwość na uderzenie [J]	10	10	10	15	10	>20	>20	14
Wrażliwość na tarcie [N]	120	160	120	120	120	150	184	184

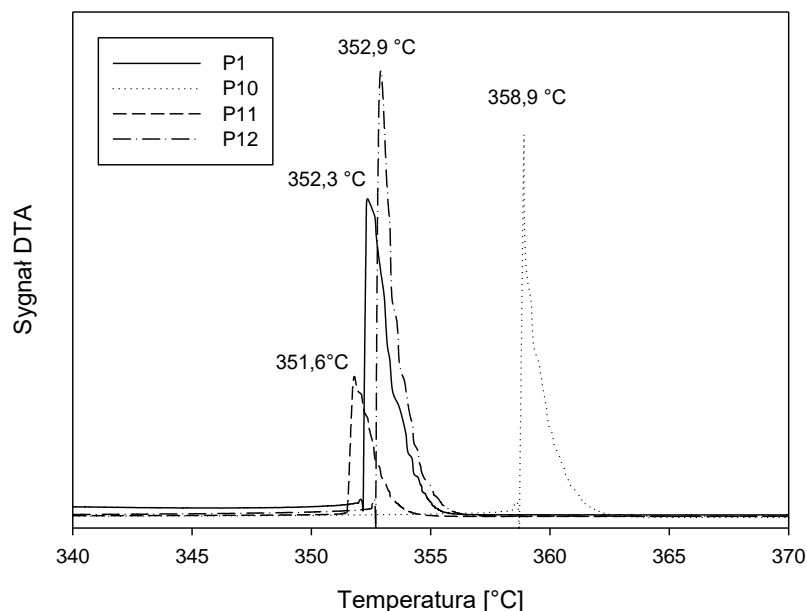
Nawet niewielka ilość związków koordynacyjnych miedzi i cynku powoduje obniżenie kaloryczności paliwa P1. Obecność CuTNO w ilości do 1% wag., nie zmienia istotnie wrażliwości referencyjnego paliwa na bodźce mechaniczne, z kolei kompleks cynkowy TNBI zmniejsza wrażliwość paliwa P1 oraz jego twardość. Zazwyczaj obydwie te wielkości są skorelowane – twardsze MW okazują bardziej wrażliwe na bodźce mechaniczne. Względnie mała twardość paliw P10-P12 oznacza, że w przeciwieństwie do miedzi, cynk nie katalizuje reakcji sieciowania HTPB.

Wyniki analizy termicznej paliw P4-P6 oraz P10-P12 przedstawiono na rys. 87 i 88. Na każdym wykresie umieszczono także krzywą DTA paliwa bazowego P1 (linia ciągła).



Rys. 87. Termogramy DTA paliw P1 oraz P3-P6

CuTNO nie zmienia istotnie przebiegu termolizy paliwa P1. Niezależnie od zawartości tego dodatku (zmieniano ją w zakresie 0,2-9,0%), maksima pików rozkładu położone są w dość wąskim przedziale temperatur: pomiędzy 352 i 358 °C. Obserwowany, niewielki rozrzut temperatur rozkładu może być wynikiem przypadkowych różnic w gęstości i ułożeniu badanej próbki w naczynku pomiarowym (różny kontakt termiczny ze ściankami naczynka).

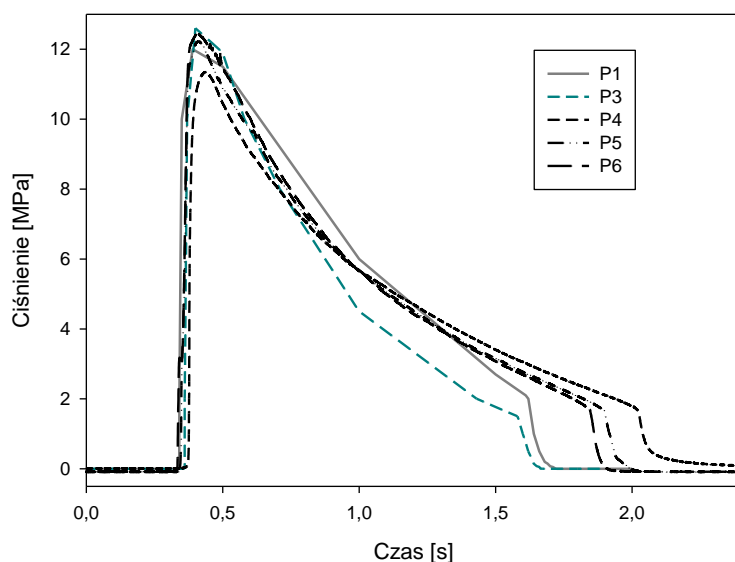


Rys. 88. Termogramy DTA paliw P1 i P10-P12

Kompleks cynkowy TNBI także nie wpływa na chemizm termicznego rozkładu paliwa referencyjnego. Wszystkie paliwa ulegają kompletnemu rozkładowi w przedziale temperatur

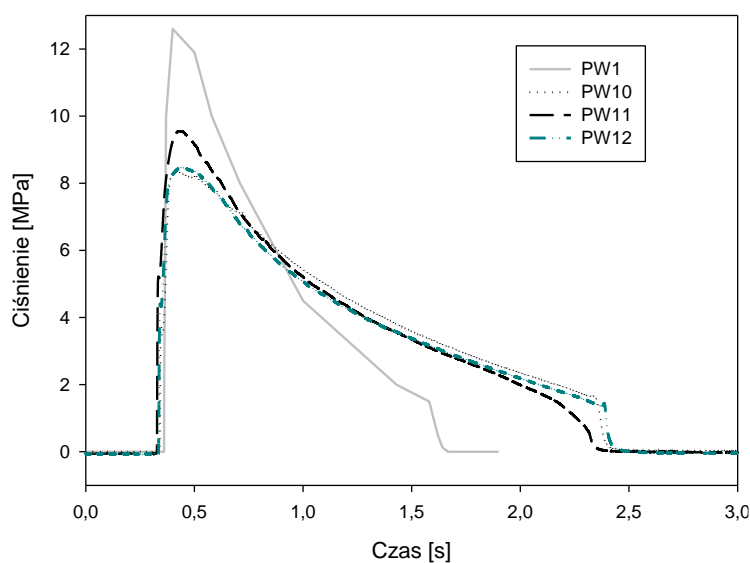
od ok. 352 do ok. 360 °C. Brak korelacji pomiędzy zawartością dodatku i temperaturą rozkładu sugeruje, że przyczyny obserwowanego rozrzutu T_{\max} mają raczej naturę fizyczną (postać próbki), a nie chemiczną.

Charakterystyki balistyczne paliw raketowych P4-P6 oraz P10-P12, w tym zależność prędkości spalania od ciśnienia: $r = p(t)$, wyznaczono wykorzystując czasowe przebiegi ciśnienia w komorze spalania laboratoryjnego silnika raketowego: $p = f(t)$. Wykresy tych zależności przedstawiono na rys. 89 i 90.



Rys. 89. Zmiany ciśnienia w komorze silnika w funkcji czasu dla paliw z CuTNO

Dodatek CuTNO nie zmienia znacząco ciśnienia maksymalnego w silniku raketowym, nawet jeżeli jego zawartość w paliwie wynosi 9%. W przypadku tego paliwa (P3) także czas spalania ładunku pozostaje niemal taki sam jak zmierzono dla P1. Przy mniejszej zawartości CuTNO (0,2-1,0%, paliwa P4-P6), ładunki palą się o 0,3-0,5 s dłużej niż ładunek P1. Wzrost zawartości dodatku w przedziale od 0,2 do 1,0% objawia się skróceniem czasu spalania.



Rys. 90. Zmiany ciśnienia w komorze silnika w funkcji czasu dla paliw z ZnTNO

ZnTNO znacząco spowalnia proces spalania paliwa P1 (czas spalania dłuższy o 50-60%) i obniża o ok. 30% ciśnienie maksymalne w komorze silnika raketowego. Krzywe $p(t)$ paliw P10-P11 praktycznie pokrywają się, a to oznacza, że ładunki spalają się bardzo powtarzalnie. Parametry spalania słabo zależą od zawartości dodatku, a zmiany ich wartości nie następują regularnie ze zmianą stężenia ZnTNO. To pozwala stwierdzić, że ZnTNO nie wykazuje katalitycznego wpływu na przebieg reakcji w fali spalania paliwa typu HTPB/AP/Al.

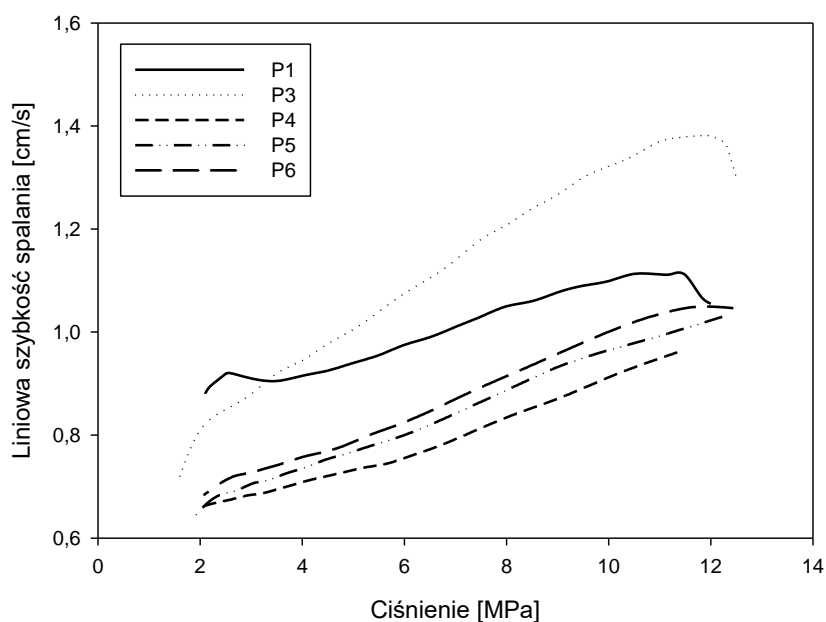
Zbiorcze zestawienie parametrów spalania porównywanych paliw raketowych zawiera tab. 36.

Tab. 36. Wyniki pomiaru parametrów spalania porównywanych paliw

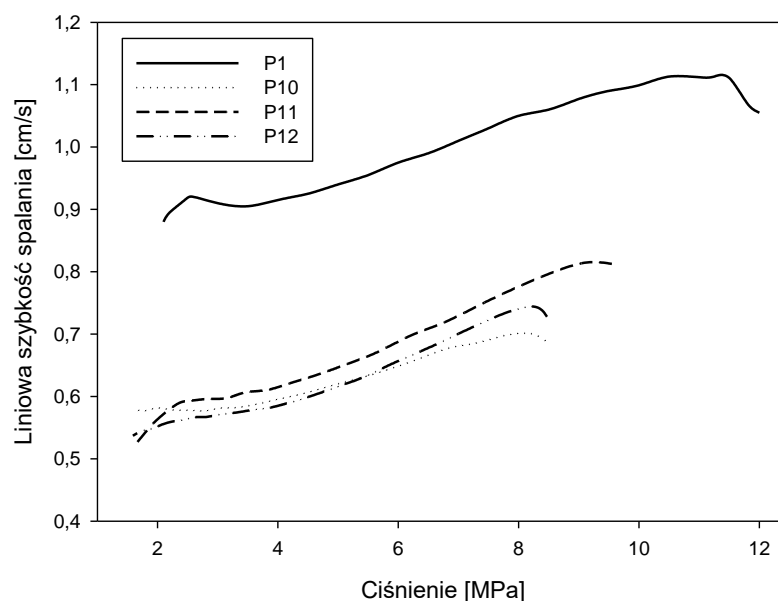
Parametr	P1	P3	P4	P5	P6	P10	P11	P12
Czas spalania [s]	1,27	1,23	1,65	1,55	1,51	2,01	1,99	2,05
Ciśnienie maksymalne, P_{\max} [MPa]	12,0	12,6	11,3	12,2	12,4	8,4	9,5	8,7
Impuls jednostkowy, I_{sp} [s]	265,0	260,9	261,5	261,4	261,3	-	-	-

Impuls jednostkowy paliw zawierających CuTNO jest tylko nieznacznie mniejszy niż w przypadku paliwa bazowego. ZnTNO efektywnie spowalnia proces spalania paliwa P1, nawet jeżeli jego zawartość w paliwie nie przekracza 1%. Ładunki paliw P10-P11 spalają się powtarzalnie, więc ZnTNO nie pogarsza struktury odlewów i jest zgodny kontaktowo z pozostałymi składnikami kompozycji. Jego dodatek nie wpływa negatywnie na wrażliwość oraz odporność termiczną. Te cechy sprawiają, że może być wykorzystany w ładunkach paliw raketowych, od których wymagane jest długotrwałe działanie przy niezbyt wysokim ciśnieniu panującym w komorze spalania.

Zależności liniowej prędkości spalania od ciśnienia dla paliw z dodatkiem CuTNO i ZnTNO przedstawiono na rys. 91 i 92.



Rys. 91. Zależność liniowej prędkości spalania od ciśnienia dla paliw z CuTNO



Rys. 92. Zależność liniowej prędkości spalania od ciśnienia dla paliw z ZnTNO

Aproksymacja zależności przedstawionych w formie graficznej na rys. 91 i 92 funkcją potęgową $r = a \cdot p^n$, wykonana metodą najmniejszych kwadratów, pozwoliła wyznaczyć jawną postać prawa spalania badanych paliw. Wartości współczynnika a i wykładnika n oraz współczynniki korelacji dla poszczególnych paliw zestawiono w tab. 37.

Tab. 37. Parametry ciśnieniowego prawa spalania paliw zawierających CuTNO lub ZnTNO

Paliwo	a	n	R^2	Zakres [MPa]
P1	0,660	0,220	0,992	4,5-11,5
P3	0,617	0,323	0,988	1,6-12,0
P4	0,386	0,373	0,995	5,7-11,3
P5	0,464	0,314	0,987	4-12,2
P6	0,476	0,316	0,987	4-12,4
P10	0,442	0,218	0,979	3,2-8,2
P11	0,358	0,369	0,992	4,5-9,5
P12	0,361	0,340	0,984	3,8-8,2

Najsłabszą zależnością liniowej prędkości spalania od ciśnienia w zakresie od paru do kilkunastu MPa charakteryzuje się paliwo bazowe P1 oraz paliwo P10 ($n = \text{ok. } 0,22$) zawierające w roli modyfikatora ZnTNO w ilości zaledwie 0,2%. Należało tego oczekiwać, ponieważ te paliwa mało różnią się składem, a ZnTNO nie wykazuje działania katalitycznego na przebieg reakcji chemicznych w fali spalania. Zachowuje się raczej jak inhibitor, ponieważ paliwa zawierające ten dodatek spalają się dużo wolniej niż paliwo referencyjne.

CuTNO zwiększa wartość wykładnika n o ok. 50%. Świadczy to o katalitycznym wpływie miedzi na reakcje przebiegające w fazie gazowej fali spalania. Nie można jednak powiązać wielkości tego wpływu z zawartością CuTNO w paliwie – przy 9% zawartości $n = 0,323$, a przy 0,2 i 1,0% zawartości jego wartość wykładnika wynosi odpowiednio 0,373 i 0,314.

8. Podsumowanie i wnioski

Związki koordynacyjne miedzi, niklu, kadmu, kobaltu i cynku z 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1*H*-imidazolem (TNBI) można otrzymać z dużą wydajnością (nawet powyżej 90%) w reakcjach prostych soli tych metali (chlorków lub azotanów(V)), z TNBI przebiegających w wodzie amoniakalnej w temperaturze 60 °C. W związkach tych TNBI jest ligandem didentnym i występuje w formie dianionu neutralizując tym samym ładunek jonu centralnego. Pozostałe luki elektronowe jonów centralnych są wypełniane parami elektronów z cząsteczek amoniaku i/lub wody. Kationy miedzi, niklu, kadmu, kobaltu i cynku koordynują po dwie cząsteczki amoniaku (LK=5) i jedną cząsteczkę wody, natomiast kation kobaltu sześć cząsteczek wody (LK = 8).

Wnioski odnośnie składu chemicznego i struktury otrzymanych związków formułowano przede wszystkim w oparciu o wyniki analizy elementarnej, spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego, spektroskopii w podczerwieni, a także absorpcyjnej spektrometrii atomowej. Niestety, nie zawsze możliwe było wykorzystanie techniki NMR do jednoznacznego potwierdzenia struktury kompleksów, ponieważ kationy metalu indukują wtórne pola magnetyczne zaburzające pomiar. Z powodu silnie zaznaczonych właściwości wybuchowych (a nawet inicjujących) kompleksów miedziowego i cynkowego TNBI, nie zdecydowano się także na wyhodowanie monokryształów o wymiarach umożliwiających wyznaczenie ich struktury krystalicznej za pomocą rentgenografii strukturalnej.

Wszystkie kompleksy cechują się dużą gęstością kryształu, co jest wynikiem obecności metalu w strukturze. Najwyższą gęstość mają CdTNO (2,133 g/cm³) oraz ZnTNO (2,013 g/cm³). Podczas ogrzewania kompleksy miedziowy oraz cynkowy TNBI ulegają gwałtownemu egzotermicznemu rozkładowi powyżej 200 °C. Obydwa związki nie są higroskopijne i nie ulegają przemianom polimorficznych przed osiągnięciem temperatury rozkładu. Pozostałe kompleksy mają słabiej zaznaczone właściwości wybuchowe i są mniej odporne termicznie, ponieważ tracą cząsteczki wody i amoniaku już powyżej 100 °C.

Wyznaczona metodą Kissingera energia aktywacji CuTNO oraz ZnTNO jest o wiele mniejsza niż w przypadku TNBI. Związki te są także bardziej wrażliwe na uderzenie (3-6 J) niż TNBI (10 J). Charakteryzują się przy tym zaskakująco małą wrażliwością na tarcie (>280 N) oraz nie reagują wybuchem po oświetleniu promieniowaniem laserowym, a także są niewrażliwe na iskrę elektryczną.

W badaniu wrażliwości na ogrzewanie przeponowe kompleks miedziowy ulega przemianie typu F. Największa średnica otworu, przy której następuje wybuch i rozerwanie pojemnika, wynosi 10 mm i jest to wyższa wartość niż w przypadku TNT (4 mm), PETN (5 mm), RDX (6 mm) oraz HMX (8 mm). Oznacza to, że CuTNO jest materiałem bardziej wrażliwym na ogrzewanie przeponowe i reaguje wybuchowo przy większej średnicy otworu.

Wstępne badania wykazały, że wyraźnie zaznaczone właściwości wybuchowe mają jedynie kompleksy miedziowy i cynkowy TNBI. Są wrażliwe na bodźce mechaniczne, a podczas ogrzewania ulegają wybuchowemu rozkładowi w temperaturach przekraczających 200 °C. Pozostałe charakteryzują się co prawda stosunkowo dużą wrażliwością na uderzenie, ale mają niewystarczającą odporność na ogrzewanie. Nie są zatem perspektywnymi materiałami wybuchowymi i w związku z tym zrezygnowano z ich dalszych badań oraz prób zastosowań w kompozycjach wybuchowych.

Z przeprowadzonych obliczeń termochemicznych wynika, iż CuTNO jest silnym materiałem wybuchowym o parametrach detonacyjnych wyższych niż TNT. Jego prędkość detonacji dla gęstości kryształu $1,947 \text{ g/cm}^3$ wynosi 7346 m/s , zaś ciśnienie detonacji $23,4 \text{ GPa}$. Postać flegmatyzowana Vitonem A (8%) ma nieznacznie gorsze parametry detonacyjne: 6650 m/s i $18,5 \text{ GPa}$ ($1,77 \text{ g/cm}^3$). Wyznaczona eksperymentalnie prędkość detonacji CuTNO przy gęstości $1,47 \text{ g/cm}^3$ wynosi 5640 m/s . Powtórzony pomiar w teście cylindrycznym dał wynik 6690 m/s przy gęstości $1,77 \text{ g/cm}^3$. Prędkość detonacji ZnTNO w ładunku o gęstości $1,87 \text{ g/cm}^3$ wynosi 6650 m/s . Oprócz parametrów detonacyjnych CuTNO w teście cylindrycznym określono także jego zdolność miotającą (energię Gurneya). Wyznaczone eksperymentalnie (6690 m/s , $1,77 \text{ g/cm}^3$) oraz obliczone (6640 m/s , $1,77 \text{ g/cm}^3$) prędkości detonacji są niemal takie same jak w przypadku TNT (6730 m/s , $1,60 \text{ g/cm}^3$). Niestety pod względem zdolności miotającej CuTNO znacznie ustępuje trotylowi – energia Gurneya tych materiałów wybuchowych wynosi odpowiednio 2230 i 2990 J/g . Gorsza zdolność kompleksu miedziowego TNBI do napędzania metalowych otoczek jest wynikiem mniejszej objętości gazowych produktów detonacji w przeliczeniu na jednostkę objętości.

Wyniki badań heterogenicznych paliw raketowych typu HTPB/AP/Al z dodatkiem kompleksów CuTNO i ZnTNO potwierdziły możliwość ich wykorzystania w roli modyfikatorów liniowej prędkości spalania. Impuls jednostkowy paliw zawierających CuTNO jest nieznacznie mniejszy niż w przypadku paliwa bazowego, ale CuTNO zwiększa wartość wykładnika n w ciśnieniowym prawie spalania o ok. 50%. Świadczy to o katalitycznym wpływie miedzi na reakcje przebiegające w fazie gazowej fali spalania. Nie może zatem być wykorzystany jako dodatek energetyczny, natomiast jego katalityczna aktywność umożliwia zastosowanie niewielkich ilości (do 1%) w szybko spalających się paliwach raketowych.

ZnTNO efektywnie spowalnia proces spalania paliwa bazowego, nawet jeżeli jego zawartość w paliwie nie przekracza 1%. Ładunki paliw z ZnTNO spalają się powtarzalnie, więc ZnTNO nie pogarsza struktury odlewów i jest zgodny kontaktowo z pozostałymi składnikami kompozycji. Jego dodatek nie wpływa negatywnie na wrażliwość oraz odporność termiczną. Te cechy sprawiają, że może być wykorzystany w ładunkach paliw raketowych, od który wymagane jest długotrwałe działanie przy niezbyt wysokim ciśnieniu panującym w komorze spalania.

Literatura

1. Szala M., Szymańczyk L., Dziura R., Wysokoazotowe materiały wybuchowe do zastosowań specjalnych, *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej*, 2009, 58, 3, 37-55.
2. Czajka B., Sałaciński T., Wachowski L., Maranda A., Materiały wysokoenergetyczne (MW) – Innowacje w aspektach środowiska przyrodniczego, *Materiały Wysokoenergetyczne*, 2017, 9, 40 – 55.
3. Chyłek Z., Szala M., Przegląd potencjalnych wysokoenergetycznych komponentów do wytwarzania nowoczesnych plastycznych materiałów wybuchowych, *Materiały Wysokoenergetyczne*, 2015, 7, 144 – 155.
4. Kożuch K., Wojewódka A., Współczesne polimery wysokoenergetyczne, *Chemik*, 2010, 64, 1, 15-20.
5. Wojewódka A., Kożuch K., Kierunki modyfikacji właściwości poli(azydku glicydu), *Materiały wysokoenergetyczne*, 2011, 3, 5-9.
6. Bielański A. *Podstawy chemii nieorganicznej*, T1, PWN, 2005.
7. Cieślak Golonka M., Starosta J., Wasilewski M., *Wstęp do chemii koordynacyjnej*, PWN, 2013.
8. Stasicka Z., Stochel G., *Podstawy i perspektywy chemii koordynacyjnej*, T1, Wyd. UJ, 2014.
9. Cudziło S., Nita M., Inicjujące materiały wybuchowe z grupy związków kompleksowych, *Wiadomości Chemiczne*, 2010, 64, 3-4, 195-223.
10. Nita M., *Rozprawa doktorska, Synteza i badania wybuchowych związków kompleksowych zawierających 4amino1,2,4triazol*, WAT, 2012.
11. Steinhäuser G, Evers J., Jakob S., Klapötke T, Oehlinger G., A review on fulminating gold (Knallgold), *Gold Bulletin*, 2008, 41, 4, 305-317.
12. Phillips A.J., *Study Properties of Tetraammino Cupric Nitrate*. Picatinny Arsenal, Technical Group, Chemical Department Report No. 1302, 1943.
13. Künzel M., Vodochodský O., Matyáš R., Jalový Z., Pachman J., Maixner J., Tetraamminecopper(II) Nitrate and Its Effects on Ammonium Nitrate(V), *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14, 1, 169-183.
14. Bassett H., Durrant R.G. Action of Ammonium Nitrate and of Aqueous Ammonia on Copper. *Journal of Chemistry Society*, 1922, 121, 2630-2640.
15. McLean D., Exposure of copper or copper alloys to ammonium nitrate – TACN formation, *Mine Safety Bulletin SB16-05*, 2013.
16. Instrukcja laboratoryjna, Synteza kompleksu chloranu(V) tetraaminomiedzi(II) (TACuCl), Zakład Materiałów Wybuchowych WAT.
17. Singh G., Kapoor I. P. S. Pandey D. K., Hexamine metal perchlorates as energetic burning rate Modifiers, *Journal of Energetic Materials*, 2002, 20, 3, 223-244.
18. Gorbunov V.V., The Combustion of the Salts of Tetraamine Copper(II). *Fizyka Gorieniya I Vzryva*, 1972, 8, 4, 523-526.
19. Vanquickenborne L. G., Coussens B., Postelmans D., Ceulemans A., Pierloot K., Electronic Structure of $\text{Cr}(\text{NH}_3)_3^+$ and Substituted Chromium(III) Ammine Compounds, *Inorganic Chemistry*, 1991, 30, 2978-2986.

20. Palmer D. A., Kelm M H., Delcermination of the Mechanism for the Aquation of Cobalt(III) and Chromium(III) Pentaammine Complexes by the Use of a Volume Profile Diagram, *Inorganic Chemistry*, 1977, 16, 12.
21. Gorbunov V. V., Shmagin L. F., Burning of copper (II) tetramine salts, *Fizika Goreniya i Vzryva*, 1972, 8, 4, 523-526.
22. Abdrashitov G. O., Aver'yanov A. O., Bal'makov M. D., Ilyushin M. A., Tverjanovich A. S., Yu. A. S., Tveryanovich S., Decomposition of Pentaammineaquacobalt(III) Perchlorate under Laser Radiation Action, *Russian Journal of General Chemistry*, 2017, 87, 7, 1451–1455.
23. Cartwright M., Investigation of Preparation, Solubility and Stability Properties of Nickel Hydrazine Nitrate (NiHN), *Propellants Explosive and Pyrotechnics*, 2018, 43, 1–8.
24. Shunguan Z., Youchen W., Wenyl Z., Jingyan M., Evaluation of a new primary explosive: nickel hydrazine nitrate (NHN) complex, *Propellants Explosive and Pyrotechnics*, 1997, 22, 317-320.
25. Hariharanath B., Chandrabhanu K.S., Rajendran A.G., Ravindran M., Kartha C.B., Detonator using Nickel Hydrazine Nitrate as Primary Explosive, *Defence Science Journal*, Vol. 56, No. 3, July 2006, 383-389.
26. Wojewódka A., Bełzowski J., Hydrazine complexes of transition metals as perspective explosives, *Chemik*, 2011, 65, 1, 20-27.
27. Bełzowski J. Rozprawa doktorska, Koordynacyjne związki metali przejściowych jako materiały wybuchowe specjalnego przeznaczenia, Gliwice, 2011.
28. Talawar M. B., Agrawal A. P., Chhabra J. S., Ghatak C. K., Asthana S. N. Rao K. U. B., Studies on nickel hydrazinium nitrate (NHN) and bis-(5-nitro-2H-tetrazolato-N2)tetraamino cobalt(III) perchlorate (BNCP): Potential lead-free advanced primary explosives, *Journal of scientific and industrial research*, 2004, 63, 8, 677-681.
29. Chhabra J.S., Talawar M.B., Makashir P.S., Asthana S.N., Singh H., Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds, *Journal of Hazardous Materials*, 2003, 99, 225–239.
30. Bełzowski J., Wojewódka A., Romanowski M., Coordination Explosives, *Chemik*, 2010, 64, 1, 21-24.
31. Patil K. C., Nesamani C., Pai Verneker V. R., Synthesis and Characterisation of Metal Hydrazine Nitrate, Azide and Perchlorate Complexes, *Synthesis and Reactivity in Inorganic and Metal-Organic Chemistry*, 12:4, 383-395. Liu Z., Zhang T., Zhang J., Wang S., Studies on three-dimensional coordination polymer $[Cd_2(N_2H_4)_2(N_3)_4]_n$: Crystal structure, thermal decomposition mechanism and explosive properties, *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 154, 1-3, 832-838.
32. Singh V. P., Singh K P., Narang K. K., Synthesis, Electronic and IR Spectral Studies of Some Polymeric Cobalt(II), Nickel(II), Zinc(II) and Cadmium(II), 2009, 1, 110-115.
33. Azido Complexes with Hydrazine, *Journal of Macromolecular Science, Part A: Pure and Applied Chemistry*, 2009, 46, 110–115 .
34. Narang K. K., Singh M. K., Singh K. B., Lal R. A. Synthesis and characterization of some cobalt(II), nickel(II), zinc(II) and cadmium(II) hydrazine azides, *Synthesis and Reactivity in inorganic and Metal Organic Chemistry*, 1966, 26, 4, 573-489.

35. Urbański T. *Chemia i technologia materiałów wybuchowych*, MON, 1955, III, 156-157.
36. Singh G., Pandey D. K., *Studies on Energetic Compounds Part 27: Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Bis(Ethylenediamine)Metal Nitrates and Their Role in the Burning Rate of Solid Propellants*, *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, 2003, 28, 5, 231-239.
37. Singh G., Prem F., Pandey D. K., *Studies on energetic compounds part 37: kinetics of thermal decomposition of perchlorate complexes of some transition metals with ethylenediamine*, *Thermochimica Acta*, 2004, 411, 61–71.
38. Yang L., Wu B., Zhang T., Liu Z., Zhang J., *Preparation, Crystal Structure, Thermal Decomposition and Explosive Properties of [Cd(en)(N₃)₂]_n*, *Propellants Explosive and Pyrotechnics*, 2010, 35, 521 – 528.
39. Singh C. P., Singh A., *Kinetics of Thermolysis of Nickel(II) Perchlorate Complex with n-Propylamine*, *Indian Journal of Materials Science*, 2014, 787306.
40. Sonawane S.H., Gore G.M., Polke B.G., Nazare A.N., Asthana S.N., *Transition Metal Carbohydrazide Nitrates: Burn-rate Modifiers for Propellants*, *Defence Science Journal*, 2006, 56, 3, 391-398.
41. Li Z. Z., Zeng D., Zhou Z., Zhou M., Zhang T., Huang T., Zhang J., Yang L., *A Comprehensive Study of the Electrostatic Discharge Sensitivity and Chargeability of Tris(carbohydrazide)zinc Perchlorate*, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11, 4, 553-573.
42. Liu, R., Zhou Z., Q S., Yang L., Wu B., Huang H., Zhang T. *Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a Novel, Highly Sensitive Energetic, Coordination Compound: Iron (II) Carbohydrazide Perchlorate*, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2013, 10, 1, 17-36.
43. Joas M., Klapotke T., *Laser Initiation of Tris(carbohydrazide)metal(II) Perchlorates and Bis(carbohydrazide)diperchloratocopper(II)*, *Propellants Explosive and Pyrotechnics*, 2015, 40, 246 – 252.
44. Sun, Zhang Y. H., Zhang T. L., Qiao J. G., Yang X. J., Zheng L., *Kinetics Study on the Exothermic Decomposition Reaction of [Cd(CHZ)₃](ClO₄)₂*, *Chinese Journal of Chemistry*, 2005, 23, 1607—1610.
45. Talawar M.B., Agrawal A.P., Chhabra J.S., Asthana S.N., *Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbohydrazide*, *Journal of Hazardous Materials*, 2004, 113, 57–65.
46. Liu Y., Jiang Y. T., Zhang T. L., Feng C. G., Yang L., *Thermal kinetic performance and storage life analysis of a series of high-energy and green energetic materials*, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2015, 119, 659–670.
47. Huang H., Zhang T., Zhang J., Wang L., *A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Cobalt, nickel and copper carbohydrazide perchlorates*, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 179, 21–27.
48. Fischer N., Joas M., Klapötke T., Stierstorfer J., *Transition Metal Complexes of 3-Amino-1-nitroguanidine as Laser Ignitable Primary Explosives: Structures and Properties*, *Inorganic Chemistry*, 2013, 52, 23, 1379-13803.

49. Jalovy Z., Padelkova Z., Jirasko R., Matyaš R., Holcapek M., Nemeč O., Novotna M., Mišková L., Syntheses, crystal structures and properties of copper(II) complexes of 1-amidinoisourea and biguanide nitrates, *Polyhedron*, 2012, 44, 88–100.
50. Li Z., Zhou Z., Zhang T., Tang Z., Yang L., Zhang J., Energetic transition metal (Co/Cu/Zn) imidazole perchlorate complexes: Synthesis, structural characterization, thermal behavior and non-isothermal kinetic analyses, *Polyhedron*, 2012, 44, 59–65.
51. Wu B., Wang S., Yang L., Zhang T., Zhang J., Zhou Z., Yu K., Preparation, Crystal Structures, Thermal Decomposition and Explosive Properties of Two Novel Energetic Compounds $M(\text{IMI})_4(\text{N}_3)_2$ ($M = \text{CuII}$ and NiII , IMI = Imidazole): The New High-Nitrogen Materials ($N > 46\%$), *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2011, 2616–2623.
52. Li X., Zhang R., Zhang X., Computational study of imidazole derivative as high energetic materials, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 183, 622–631.
53. Haasnoot J. G., Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands, *Coordination Chemistry Reviews*, 2000, 200, 202, 131–185.
54. Cudziło S., Trzeciński W., Nita M., Michalik S., Krompiec S., Kruszyński R., Kusz J., Preparation, Crystal Structure and Explosive Properties of Copper(II) Perchlorate Complex with 4-Amino-1,2,4-Triazole and Water, *Propellants Explosive and Pyrotechnics*, 2011, 36, 151 – 159.
55. Borkowski J., Nita M., Warchoń R., Dichloran(VII) akwatri(4-amino-1,2,4-triazol)disrebra – nowy inicjujący materiał wybuchowy, *Problemy Techniki Uzbrojenia*, 2013, 42, 126, 71—77.
56. Nita M., Cudziło S., Celiński M., Nowy inicjujący materiał wybuchowy — chloran(VII) - μ -4-amino-1,2,4-triazol- μ -dichloromiedź(II), *Biuletyn WAT*, 2010, LIX, 3.
57. Cudziło S., Nita S., Synthesis and explosive properties of copper(II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1,2,4-triazole bridging ligand, *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 177, 146–149.
58. Cudziło S., Trzeciński W., Paszula J., Nita M., Detonation and Decomposition Characteristics of Dichlorate(VII) μ -Tris(4-amino-1,2,4-triazole)copper(II) , *Central European Journal of Energetic Materials*, 2014, 11,4, 573-586.
59. Jin X, Zhang J. G., Xu C. X., Yin X., He P., Qin Q., Eco-friendly energetic complexes based on transition metal nitrates and 3,4-diamino-1,2,4-triazole (DATr), *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 67, 19, 3202–3215.
60. Yin X., Jin X., Xu C. X., He P., Wang K., Zhang J. G., Synthesis and Characterization of Four Energetic Transition Metal Complexes of 3,4-Diamino-1,2,4-triazole, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2016, 13, 2, 301-320.
61. Wu J. T., Zhang J. G., Jin X., Yin X., Zhang T. L., Syntheses, crystal structures and thermal analyses of two new ionic complexes based on 3,4- diamino-1,2,4-triazole, *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, 69, 7, 1236-1243.
62. Ugryumov I. A., Ilyushin M. A., Tselinskii I. V., Kozlov A. S., Synthesis and Properties of Photosensitive Complex Perchlorates of d Metals with 3(5)-Hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole as Ligand, *Russian Journal of Applied Chemistry*, 2003, 76, 3, 439-441.

63. Ilyushin M. A., Tselinskiy I. V., Smirnov A. V., Shugalei I. V., Physicochemical Properties and Laser Initiation of a Copper Perchlorate Complex with 3(5)-Hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole (HATr) as a Ligand, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2012, 9, 1, 3-16.
64. Xu C. X., Yin X., Jin X., He P., Qin J., Zhang J. G., Jiao J. S., Two coordination polymers with 3-hydrazino-4-amino-1,2, 4-triazole as ligand: synthesis, crystal structures, and non-isothermal kinetic analysis, *Journal of Coordination Chemistry*, 2014, 67, 11, 2004–2015.
65. Zhang Z. B., Xu C. X., Yin X., Zhang J. G., Synthesis, crystal structures and thermal stabilities of zinc coordination polymers containing the 3-hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole ligand, *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, 69,10, 1559–1567.
66. Xu C., Zhang J., Yin X., Cheng Z., Structural Diversity and Properties of M(II) Coordination Compounds Constructed by 3-Hydrazino-4-amino-1,2,4-triazole Dihydrochloride as Starting Material, *Inorganic Chemistry*, 2016, 55, 322–329.
67. Benson F. R., The Chemistry of the Tetrazoles, *Chemistry Review*, 1947, 41, 1, 1–61.
68. Himo F., Demko Z. P., Noodleman L., Sharpless K. B., Mechanisms of Tetrazole Formation by Addition of Azide to Nitriles, *Journal of the American Chemical Society*, 2002, 124, 41, 12210–12216.
69. Wojewódka A., Witkowski T., Wysokoenergetyczne tetrazole – potencjalne zamienniki azydku ołowiu, *Chemik*, 2013, 67, 1, 19-24.
70. Dolzhenkoa A. V., 5-Aminotetrazole as a building block for multicomponent reactons (Review), *Heterocycles*, 2017, 94, 10, 1819 - 1846.
71. Wanga K., Zengb D., Zhang J. G., Zhanga T. L., Lid Z. M., Jin X., Controllable explosion: Fine-tuning the sensitivity of high-energy Complexes, *Dalton Transactions*, 2015, 1–4.
72. Cuia Y., Zhang J., Zhanga T., Yanga L., Zhanga J., Hua X., Synthesis, structural investigation, thermal decomposition mechanism and sensitivity properties of an energetic compound $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ (DAT = 1,5-diaminotetrazole), *Journal of Hazardous Materials*, 2008, 160, 45–50.
73. Zhang J. G., Li Z. M., Zang Y., Zhang T. L., Shuc Y. J., Yanga L., Powerd P. P., Synthesis, structural investigation and thermal properties of a novel manganese complex $\text{Mn}_2(\text{DAT})_2\text{Cl}_4(\text{H}_2\text{O})_4$ (DAT = 1,5-diaminotetrazole), *Journal of Hazardous Materials*, 2010, 178, 1094–1099.
74. Li Z. M., Zhang J. G., Yang W., Sun M., Zhang T. L., Synthesis and Structural Characterization of a New 1D Polymeric Energetic Complex $[\text{Hg}(\text{DAT})\text{Cl}_2]_n$ (DAT = 1,5-Diaminotetrazole), *Chinese Journal of Structural Chemistry*, 2013, 32, 5, 653–658.
75. Zhang J. G., Li J. Y., Zang Y., Shu Y. J., Zhang T. L., Yang L., Power P. P., Synthesis and Characterization of a Novel Energetic Complex $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{NO}_3)_2$ (DAT = 1,5-diamino-tetrazole) with High Nitrogen Content, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2010, 636, 1147–1151.
76. Tang Z., Zhang J. G., Liu Z. H., Zhang T. L., Yang L., Qiao X. J., Synthesis, structural characterization and thermal analysis of a high nitrogen-contented cadmium (II) coordination polymer based on 1,5-diaminotetrazole, *Journal of Molecular Structure*, 2011, 1004, 8–12.

77. Qi S., Li Z., Zhou Z., Cui Y. Zhang G., Zhang T., Zhang J., Yang L., Crystal Structure, Thermal Decomposition Behaviors and Sensitivity Properties of a Novel Energetic Compound $[\text{Co}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$, Chinese Journal of Chemistry, 2011, 29, 59–64.
78. Klapotke T., Sabate C., Less Sensitive Transition Metal Salts of the 5-Nitrotetrazolate Anion, Central European Journal of Energetic Materials, 2010, 7, 2, 161-173.
79. Roh J., Vávrová K., Hrabálek A., Synthesis and Functionalization of 5-Substituted Tetrazoles, European Journal of Organic Chemistry, 2012, 6101–6118.
80. Klapotke T., Stierstorfer J., The CN7- Anion, Journal of American Chemistry Society, 2009, 131, 1122–1134.
81. Morsin B., Dunn R. G., Assik R., Massin T. M., Fronabarger J., Duesler E. N., The Secondary Explosive Tetraamminecis-bis(5-nitro-2*H*-tetrazolato-N2)cobalt(III) Perchlorate, Acta Crystallografica, 1997, C53, 1609-1611.
82. Ilyushin M. A., Tselinsky I. V., Shugalei I. V., Environmentally Friendly Energetic Materials for Initiation Devices, Central European Journal of Energetic Materials, 2012, 9, 4, 293-327.
83. Ilyushin M. A., Shugaley I. V., Tselinskii I. V., Garabadzhiu A. V., Environmental Problems and Their Solutions of Using Energy-Rich Substances for Initiating Devices, Russian Journal of General Chemistry, 2013, 83, 13, 2624–2632.
84. Deblitz R., Hrib C. G., Blaurock S., Jones P. G., Plenikowski G., Edelmann F. T., Explosive Werner-type cobalt(III) complexes, Inorganic Chemistry Frontiers, 2014, 1, 621.
85. Zhilin A. Y., Ilyushin M. A., Tselinskii I. V., Brykov A. S., Synthesis of a High-Energy-Capacity Compound, Tetramminecis-bis(nitro-2*H*-tetrazolato-N2)cobalt(III) Perchlorate, Russian Journal of Applied Chemistry, 2001, 74, 1, 993102.
86. Talawar M.B., Agrawal A.P., Asthana S.N., Energetic coordination compounds: synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2*H*-tetrazolato-N2)tetraammine cobalt(III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues, Journal of Hazardous Materials, 2005, 120, 25–35.
87. Pachman J. Matys R., Primary explosive, Springer, 2013, 9, 227-254.
88. Talawar M. B., Agrawal A. P., Chhabra J. S., Ghatak C. K., Asthana S. N., Rao K., Studies on nickel hydrazinium nitrate (NHN) and bis-(5-nitro-2*H*-tetrazolato-N²)tetraamino cobalt(III) perchlorate (BNCP): Potential lead-free advanced primary explosives, Journal of Scientific and Industrial Research, 2004, 63, 677-681.
89. Ilyushina M. A., Tveryanovich A. S., Tveryanovich Y. S., Abdrashitov G. O., Averyanov A. O., Balmakov M. D., Laser Initiation of Photo- and Thermal Processes on a Pentaammine (5-Nitrotetrazolato-N2)Cobalt(III) Perchlorate Example, Glass physics and chemistry, 2018, 44.
90. Huynh H. V., Coburn M. D., Meyer T. J., Wetzler M., Green primary explosives: 5-Nitrotetrazolato-N2-ferrate hierarchies, PNAS, vol. 103, 27, 2006, 10323.
91. Lieberman M. L., Chemistry of (5-Cyanotetrazolato-V2)pentaamminecobalt(III) Perchlorate and Similar Explosive Coordination Compounds, Industrial and Engineering Chemistry Product Research, 1985, 24, 436-440.

92. Weese R. K., Burnham A. K., Properties of CP: Coefficient of Thermal Expansion, Decomposition Kinetics, Reaction to Spark, Friction and Impact, *Propellants Explosives and Pyrotechnics*, 2006, 31, 3.
93. Weese R. K., Burnham A. K., Fontes A. T., CP: an investigation of coefficient of thermal expansion, decomposition kinetics and reaction to various stimuli, 36th International Annual Conference of ICT & 32nd International Pyrotechnics Seminar Karlsruhe, Germany, 2005.
94. Massis T. M., Morenus P. K., Huskisson D. H., Merrill R. M., Stability and compatibility studies, with the inorganic explosive 2-(5-cyanotetrazolato)pentaamminecobalt perchlorate (CP), *Journal of Hazardous Materials*, 1982, 5, 309–323.
95. Graeber B. J., Morison B., Structures of Pentaammine(5-cyanotetrazolato)cobalt(III) Perchlorate (CP), $[\text{Co}(\text{C}_2\text{N}_5)(\text{NH}_3)_5](\text{ClO}_4)_2$, and (5-Amidinotetrazolato- N^1, N^5)tetraamminecobalt(III) Bromide (ATCB), $[\text{Co}(\text{C}_2\text{H}_3\text{N}_6)(\text{NH}_3)_4]\text{Br}_2$, *Acta Cryst.*, 1983, C39, 567-570.
96. Burnham A. K., Weese R. K., Andrzejewski W. J., Kinetics of HMX and CP Decomposition and Their Extrapolation for Lifetime Assessment, Lawrence Livermore National Laboratory, 2004, UCRL-TR-208411.
97. Shang J., Zhang J. G., Zhang T. L., Huang H. S., Zhang S. W., Zhou Z. N., First-principles study of energetic complexes (II): (5-cyanotetrazolato- N^2) pentaammine cobalt (III) perchlorate (CP) and Ni, Fe and Zn analogues, *Journal of Molecular Modeling*, 2012, 18, 2855–2860.
98. Fischer N., Klapötke T., Stierstorfer J., Calcium 5-Nitriminotetrazolate—A Green Replacement for Lead Azide in Priming Charges, *Journal of Energetic Materials*, 2011, 29, 61–74.
99. Klapötke T., Stierstorfer J., Weber B., New energetic materials: Synthesis and characterization of copper 5-nitriminotetrazolates, *Inorganica Chimica Acta*, 2009, 362, 2311–2320.
100. Szimhardt N., Wurzenberger M. H., Beringer A., Daumann L. J., Stierstorfer J., Coordination chemistry with 1-methyl-5H-tetrazole: Cocrystallization, laser-ignition, lead-free primary explosives – One Ligand, three Goals, *Journal of Materials Chemistry A*, 2013, 00, 1-3.
101. Freis M., Klapötke T., Stierstorfer J., Szimhardt N., Di(1H-tetrazol-5-yl)methane as Neutral Ligand in Energetic Transition Metal Complexes, *Inorganic Chemistry* 2017, 56, 7936–7947.
102. Evers J., Gospodinov I., Joas M., Klapötke T., Stierstorfer J., Cocrystallization of Photosensitive Energetic Copper(II) Perchlorate Complexes with the Nitrogen-rich Ligand 1,2-Di(1H-tetrazol-5-yl)ethane, *Inorganic Chemistry*, 2014, 53, 11749–11756.
103. Szimhardt N., Gruhne M. S., Lommel M., Hess A., Wurzenberger M. H., Klapötke T., Stierstorfer J., 2,2-Bis(5-tetrazolyl)propane as Ligand in Energetic 3d Transition Metal Complexes, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2019, 645,3, 354-361.
104. Friedrich M., Galvez-Ruiz J. C., Klapötke T., Mayer P., Weber B., Weigand J. J., BTA Copper Complexes, *Inorganic Chemistry*, 2005, 44, 8044-8052.

105. Guo Y., Tao G. H., Zeng Z., Gao H., Parrish D. A., Shreeve J. M., Energetic Salts Based on Monoanions of N,N-Bis(1H-tetrazol-5-yl)amine and 5,5'-Bis(tetrazole), *Chemistry – a European Journal*, 2010, 16, 3753 – 3762.
106. Klapotke T., Mayer P., Stierstorfer J., Weigand J. J., Bistetrazolylamines—synthesis and characterization, *Journal of Material Chemistry*, 2008, 18, 5248–5258.
107. Dong L. L., He L., Liu L. Y., Tao G. H., Nie F. D., Huang M., Hu C. W., Nitrogen-Rich Energetic Ionic Liquids Based on the N,NBis(1H-tetrazol-5-yl)amine Anion – Syntheses, Structures and Properties, *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2013, 5009–5019.
108. Rodríguez-Diéguez A., López-Viseras M. E., Perea-Buceta J. E., Mota A. J., Enrique Colacio, Synthesis, structure, magnetic properties and DFT calculations of novel bis-(5-tetrazolyl)amine copper(II) complexes, *Inorganica Chimica Acta*, 2012, 385, 73–80.
109. Guo Y., Gao H., Twamley B., Shreeve J. M., Energetic Nitrogen Rich Salts of N,N-bis[1(2)H-Tetrazol-5-yl]amine, *Advanced Materials*, 2007, 19, 2884–2888.
110. Sharma P., Singh H. J., Sengupta S. K., Theoretical studies on BTA-Metal (M=Ni, Cu) Complexes as High Energy Materials, *Journal of Chemical Science*, 2016, 128, 12, 1923–1932.
111. Yang Q., Song X., Zhang W., Hou L., Gong Q., Xie G., Wei Q., Chen S., Gao S., Three new energetic complexes with N,N-bis(1H-tetrazole-5-yl)-amine as high energy density materials: syntheses, structures, characterization and effects on the thermal decomposition of RDX, *Dalton Transaction*, 2017, 46, 2626.
112. Reddy G. O., Chatterjee A. K., A thermal study of the salts of azotetrazole, 1983, 66, 1–3, 231-244.
113. Deblitz R., Hrib C. G., Edelman F. T., Structures and Energetic Properties of Two New Salts Comprising the 5,5'-Azotetrazolate Dianion, *Crystals*, 2015, 5, 405-417.
114. Laus G., Kahlenberg V., Wurst K., Schottenberger H., Fischer N., Stierstorfer J., Klapötke T., Synthesis and Crystal Structures of New 5,5'-Azotetrazolates, *Crystals*, 2012, 2, 127-136.
115. Tao G. H., Twamley B., Shreeve J. M., Energetic Nitrogen-Rich Cu(II) and Cd(II) 5,50-Azobis(tetrazolate) Complexes, *Inorganic Chemistry*, 2009, 48, 20, 9918–9923.
116. Ilyushin M. A., Bachurina I. V., Smirnov A. V., Tselinsky I. V., Shugalei I. V., Study of the Interaction of Polynitro Compounds with Transition Metals Coordination Complexes with 1,5-Pentamethylenetetrazole as a Ligand, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2010, 7, 1, 33-46.
117. Wang P., Xu Y., Lin Q., Lu M., Recent advances in the syntheses and properties of polynitrogen pentazole anion cyclo-N₅ and its derivatives, *Chem. Soc. Rev.*, 2018, 47, 7522; Butler R. N., Stephensa J. C., Burkeb L. A., First generation of pentazole (HN₅, pentazolic acid), the final azole, and a zinc pentazolate salt in solution: A new N-dearylation of 1-(p-methoxyphenyl) pyrazoles, a 2-(p-methoxyphenyl) tetrazole and application of the methodology to 1-(p-methoxyphenyl) pentazole, *Chemical Communications*, 2003, 1016–1017.
118. Sun C., Zhang C., Jiang C., Yang C., Du Y., Zhao Y., Hu B., Zheng Z., Christe K. O., Synthesis of AgN₅ and its extended 3D energetic Framework, *Nature Communications*, 2018, 9, 1269, 28, 1-7.

119. Zhang C., Sun C., Hu B., Yu C., Lu M., Synthesis and characterization of the pentazolate anion cyclo-N₅⁻ in (N₅)₆(H₃O)₃(NH₄)₄Cl, Zhang et al., *Science*, 2017, 355, 374–376.
120. Zhang C., Yang C., Hu B., Yu C., Zheng Z., Sun C., A Symmetric Co(N₅)₂(H₂O)₄·4H₂O High-Nitrogen Compound Formed by Cobalt(II) Cation Trapping of a Cyclo-N₅ Anion, *Angewandte Chemie*, 2017, 56, 1 – 4.
121. Perera S. A., Gregusova A., Bartlett R. J., First Calculations of ¹⁵N-¹⁵N J Values and New Calculations of Chemical Shifts for High Nitrogen Systems: A Comment on the Long Search for HN₅ and Its Pentazole Anion, *Journal of Physical Chemistry A*, 2009, 113, 3197–3201.
122. Myers T., Brown K. E., Chavez D. E., Scharff R. J., Veauthier J. M., Laser Initiation of Fe(II) complexes of 4-Nitro-pyrazolyl substituted tetrazine ligands, *Inorganic Chemistry*, 2017, 56, 2297–2303.
123. Cudziło S., Maranda A., Nowaczewski J., Trębiński R., Trzciński W., *Wojskowe materiały wybuchowe*, Częstochowa 2000.
124. Srivastava K. K., Srivastava S., Alam M. T., An Overview of Picric Acid, *Der Pharma Chemica*, 2017, 9, 9, 64-75.
125. Wu B. D., Zhang T. L., Li Y. L., Zhou Z. N., Yang L., Zhang J. G., Preparation, crystal structure, thermal decomposition and explosive properties of the novel compound [Mg(H₂O)₆](ATZ)₂(PA)₂ (ATZ = 4-Amino-1,2,4-triazole and PA = Picrate), *Main Group Chemistry*, 2013, 12, 185–195.
126. Wu B. D., Zhang J. G., Zhang T. L., Yang L., Zhou Z. N., Two Environmentally Friendly Energetic Compounds [Mn(AZT)₄(H₂O)₂](PA)₂·4H₂O and [Co(AZT)₂(H₂O)₄](PA)₂ based on 3-Azido-1,2,4-triazole (AZT) and Picrate (PA), *European Journal of Inorganic Chemistry*, 2012, 8, 1261–1268.
127. Wu B. D., Li Y. L., Li F. G., Zhou Z. N., Yang L., Zhang J. G., Zhang T. L., Preparation, crystal structures and thermal decomposition of three energetic manganese compounds and a salt based on imidazole and picrate, *Polyhedron*, 2013, 55, 73–79.
128. Salter D.A., Simkins R.J.J., A New Process for the Manufacture of Styphnic Acid, Ministry of Technology A. Explosive Research and Development Establishment, Report No. 8/B/69, 1969.
129. Cui Y., Zhang T. L., Zhang J. G., Yang L., Hua X. C., Zhang J., Synthesis, structural investigation and thermal analyses of a novel coordination compound [Cd(DAT)₆](HTNR)₂·3.5H₂O (DAT = 1,5-diaminotetrazole, HTNR = styphnic acid), *Journal of Molecular Structure*, 2008, 889, 177–185.
130. Zhang J. G., Wang K., Lia Z. M., Zheng H., Zhang T. L., Yang L., Synthesis, crystal structure and thermal decomposition of a novel environmentally friendly energetic cesium compound, [Cs₂(HTNR)(OH)(H₂O)]_n, *Main Group Chemistry*, 2011, 10, 205–213.
131. Wang Q. Y., Tong W. C., Ma C., Zhang T. L., Yang L., Chelating Energetic Material Nickel Semicarbazide 2,4,6-Trinitroresorcinol: Synthesis, Structure, and Thermal Behavior, *Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie*, 2015, 641, 8-9, 1550–1555.

132. Wu J. T., Zhang J. G., Jin X., Yin X. Zhang T. L., Syntheses, crystal structures and thermal analyses of two new ionic complexes based on 3,4-diamino-1,2,4-triazole, *Journal of Coordination Chemistry*, 2016, 69, 7, 1236–1243.
133. Wojewódka A., Belzowski J., Synthesis and Safety Properties of New Explosive Coordination Compounds, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2017, 14, 2, 351-360.
134. Tang Y., Yang H. Ju X., Huang H., Lua C., and Guangbin Cheng, A novel N–N bond cleavage in 1,5- diaminotetrazole: synthesis and characterization of 5-picrylamino-1,2,3,4-tetrazole (PAT), *Journal of Material, Chemistry A*, 2014, 12, 4127-4137.
135. Yigiter A. O., Atakol M. K., Aksu M. L., Atakol O., Thermal characterization and theoretical and experimental comparison of picryl chloride derivatives of heterocyclic energetic compounds, *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 2017, 127, 2199–2213.
136. Ma Q., Fan G., Liao L., Huang J. L., Theoretical Screening of Novel 5-picrylamino-1,2,3,4-tetrazole (PAT) and 5,5'-styphnylamino-1,2,3,4-tetrazole (SAT) Derivatives: A New Molecular Design Strategy of Multi-Nitrogen Energetic Materials by Introducing Intermolecular Hydrogen Bonds and π - π Stacking Interactions, *Polycyclic Aromatic Compounds*, 2017, 37, 4, 327-344.
137. Kissinger H. E., Blaine R. L., Homer Kissinger and the Kissinger equation, *Termochimica Acta*, 2012, 540, 1-6.
138. Procedura badawcza nr W9-PLP, Próba zapłonu przy użyciu lontu prochowego, Instytut Przemysłu Organicznego, 2016.
139. Hobbs M.L., Baer M.R., Calibrating the BKW-EOS with a large product species base and measured C-J properties, 10th Symposium (International) on Detonation, Boston, Massachusetts, USA, 1993.
140. NATO - STANAG 4491, Explosive, thermal sensitiveness and explosiveness tests, 2015.
141. Sućeska M., Test methods for explosives, Springer-Verlag New York, Inc., New York, 1995.
142. Instrukcja laboratoryjna, Pomiar prędkości detonacji, Wojskowa Akademia Techniczna.
143. Gupta G.; Jawale, L.; Mehilal; Bhattacharya, B. Various Methods for the Determination of the Burning Rates of Solid Propellants – an Overview, *Central European Journal of Energetic Materials*, 2015, 12,3, 593-620.
144. Lewczuk R.; Szala M.; Rećko J.; Klapötke T. M.; Cudziło, S. Synthesis and Properties of 4,4',5,5'-Tetranitro-1*H*,1'*H*-2,2'-biimidazole Salts: Semicarbazidium, 3-Amino-1,2,4-triazolium, and 5-Aminotetrazolium Derivatives. *Chemistry of Heterocyclic Compound*, 2017, 53, 6/7, 697-701.
145. Davenas, A., *Solid Rocket Propulsion Technology*, Pergamon Press, Oxford 1993.
146. Lewczuk R., Szala M., Rećko J., Otrzymywanie i badanie właściwości wysokoazotowych soli 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolu, *Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej*, 2015, 15, 3, 15-26.
147. Lewczuk R. Rozprawa doktorska, Otrzymywanie i badanie właściwości wybuchowych 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1*H*-imidazolu oraz jego soli, *Wojskowa Akademia Techniczna*, 2017.

148. Cromer D.T., Storm C.B., Structure of 4,4',5,5'-tetrinitro-2,2'-biimidazole dihydrate, *Acta Crystallographica Section C*, 1990, 46, 10, 1957-1958.
149. Florczak, B.; Bogusz, R.; Skupiński, W.; Chmielarek, M. Study of the Effect of Nitrated Hydroxyl-terminated Polybutadiene (NHTPB) on the Properties of Heterogeneous Rocket Propellants. *Central European Journal of Energetic Materials*, 2015, 12, 4, 841-854.
150. Trzeciński W., Haque-Pawlik H., Application of the cylinder test in determining the characteristics of non-ideal explosives, *High-Energetic Materials*, 2016, 8,13-26.