

ГОРЕНИЕ, ВЗРЫВ И УДАРНЫЕ ВОЛНЫ

УДК 622.235.2

ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫЕ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСЫ

© 2019 г. М. А. Илюшин^{1,*}, А. А. Котомин¹, С. А. Душенок¹

¹“СКТБ “Технолог”, Санкт-Петербург, Россия

*E-mail: explaser1945@yandex.ru

Поступила в редакцию 12.04.2018;

после доработки 13.07.2018;

принята к публикации 20.08.2018

Представлен обзор по энергонасыщенным координационным соединениям (металлокомплексам), перспективным для применения в безопасных средствах инициирования. Рассмотрены “зеленые” вещества, отвечающие большинству требованиям по экологичности, а также светочувствительные соединения и их лазерное инициирование. Приведены их химическое строение и свойства. Предложены методы расчета плотности монокристалла и скорости детонации энергонасыщенных металлокомплексов.

Ключевые слова: энергонасыщенные металлокомплексы, координационные соединения, безопасные средства инициирования, экологичность, аминаты кобальта, светочувствительные материалы, лазерное инициирование, плотность монокристалла, скорость детонации.

DOI: 10.1134/S0207401X19020079

ВВЕДЕНИЕ

В XX веке основными инициирующими взрывчатыми веществами (ИВВ), используемыми для снаряжения средств инициирования (СИ), были азид свинца, стифнат свинца и гремучая ртуть, которая в настоящее время почти повсеместно запрещена к применению [1]. Использование десятков миллионов капсулей-детонаторов (КД), электродетонаторов (ЭД) и капсулей-воспламенителей (КВ) привело к тому, что сотни килограммов суперэкоксиканта свинца попадают ежегодно в окружающую среду, нанося вред как экосистемам, так и персоналу [2]. Период полувыведения свинца из костей составляет около 25 лет. Особенно опасно загрязнение свинцом наземных экосистем, так как он активно концентрируется и удерживается в почве, передаваясь растениям и активно включаясь в пищевые цепи.

В конце XX века в ряде зарубежных стран были приняты государственные программы по ограничению или полному исключению применения солей свинца в гражданских СИ. В 2006 году исследователями из Лос-Аламосской Национальной Лаборатории (США) были разработаны и опубликованы весьма жесткие требования к не наносящим вреда окружающей среде (экологичным, или “зеленым”) энергонасыщенным веществам, предназначенным для замены азидов и стифната свинца в гражданских КД, ЭД и КВ.

Идеальное “зеленое” ИВВ, с точки зрения авторов, должно удовлетворять следующим шести критериям: быть нечувствительным к влаге и све-

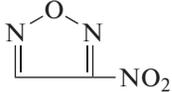
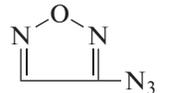
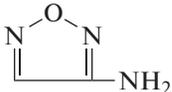
ту; иметь не слишком высокую чувствительность к механическим воздействиям и зарядам статического электричества, чтобы его можно было перерабатывать и транспортировать; обладать термической стабильностью не менее чем до 200 °С; быть химически стабильным при длительном хранении; не должно содержать металлов первой группы токсичности; не должно иметь в составе перхлората, который, возможно, является тератогеном (вызывает уродства во время внутриутробного развития плода) и оказывает вредное воздействие на щитовидную железу [3].

Над синтезом и изучением свойств ИВВ для СИ, не содержащих свинца, активно работают лаборатории во всех развитых странах. Некоторые результаты их исследований, касающиеся энергонасыщенных комплексов металлов, представлены в настоящем обзоре.

1. АМИНАТЫ КОБАЛЬТА – ВВ ДЛЯ БЕЗОПАСНЫХ СРЕДСТВ ИНИЦИИРОВАНИЯ

Во второй половине XX века энергонасыщенные металлокомплексы нашли практическое применение как ВВ [4]. Одной из причин возникшего в последние годы интереса к энергонасыщенным координационным соединениям является ужесточение требований к безопасности проведения взрывных работ. Безопасность повышается при замене в КД высокочувствительных штатных ИВВ на менее чувствительные энергонасыщен-

Таблица 1. Свойства тетразолатных пентааминатов кобальта(III)

Комплекс	R ₁	R(R ₅)	ρ _{эксп} , г/см ³	ρ _{расч} , г/см ³	D _{р расч} , км/с	D _{р эксп} , км/с	T _{разл} , °C
1	–	–CN	1.96	1.96	–	7.18 (1.75)	288
2	–	–H	1.97	2.00	7.14 (1.97)	–	280
3	–	–NO ₂	2.03	2.04	6.30 (1.61)	6.55 (1.61)	265
4	–	–CH ₃	1.88	1.88	6.94 (1.90)	–	282
5	–CH ₃	=N–NO ₂	2.02	2.02	7.79 (2.02)	–	240
6	–	–N=NO ₂ [–] NH ₄ ⁺	1.87	1.87	–	6.32 (1.52)	250
7	–	–NH ₂	1.95	2.00	6.14 (1.62)	6.50 (1.62)	270
8	–	–C(NO ₂) ₂ [–] NH ₄ ⁺	1.88	1.88	–	6.32 (1.48)	201
9	–	–CH ₂ N ₃	1.94	1.96	7.44 (1.94)	–	302 (взрыв)
10	–	–C(NO ₂) ₃	2.05	2.02	8.03 (2.05)	–	132
11	–		1.97	2.02	7.76 (1.97)	–	280
12	–		1.95	1.97	7.71 (1.95)	–	198
13	–		1.93	–	7.34 (1.93)	–	280
14	–		1.83	1.87	7.42 (1.83)	–	255
15	–	–Cl	2.02	–	–	6.50 (1.50)	–
16	–NH ₂	–CH ₃	1.95	–	7.32 (1.95)	–	218
17	–NH ₂	–NH ₂	2.03	–	7.68 (2.03)	–	216

Примечание: числа в скобках – плотность заряда.

Таблица 2. Физико-химические и взрывчатые свойства тетразолатных тетрааминатов Со(III)

Комплекс	R, R ₁ , R ₂	ρ _{эксп} , г/см ³	ρ _{расч} , г/см ³	D _{р расч} , км/с	T _{разл} , °C	ЧУ*, %
18	R=NO ₂	2.03	–	8.1 (1.97)	269	8
19	R=H	–	1.86	6.9 (1.86)	239	64
20	R=CH ₃	–	1.75	6.8 (1.75)	252	–
21	R= [–] N–NO ₂	–	1.81	6.7 (1.81)	242	14
22	R ₁ =H, R ₂ =NH ₂	–	1.90	7.1 (1.90)	238	10
23	R ₁ =CH ₃ , R ₂ =NH ₂	1.90	–	7.5 (1.90)	234	8
24	R ₁ =R ₂ =NH ₂	–	1.85	7.3 (1.85)	233	32

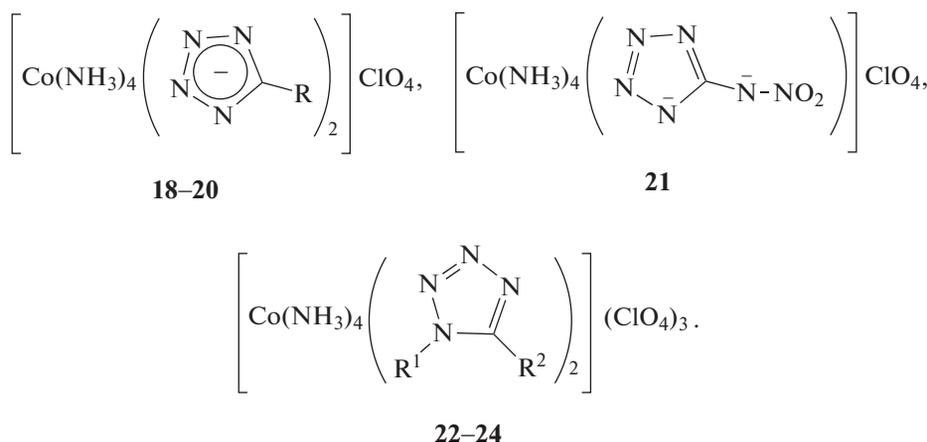
* Метод определения чувствительности к удару (ЧУ) по ГОСТ 4545-88 (груз – 2 кг, навеска ВВ – 20 мг). Для сравнения: ЧУ ТЭНа – 12%.

Таблица 3. Свойства комплекса 26

Соединение	$\rho_{\text{расч}}$, г/см ³	$D_{\rho \text{ расч}}$, км/с	$T_{\text{разл}}$, °С	ЧУ, %
$[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(4\text{ATrz})](\text{ClO}_4)_3$	2.08	7.54 (2.00)	259	8

до 2.03 г/см³ (**18**). Расчетная скорость детонации солей **18–24** при плотности монокристалла находится между 6.7 км/с (**21**) и 8.1 км/с (**18**). Вещества **18** и **24**

являются светочувствительными соединениями, воспламеняемыми лазерным излучением [18]:

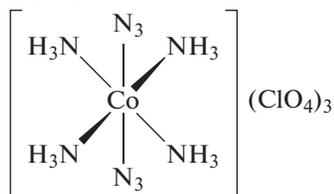


Среди металлокомплексов, представленных в табл. 2, наиболее перспективным является вещество BNCP, **18**, которое нашло практическое применение в системах инициирования в США [1, 19].

ТЭНа, а по эффективности – на уровне комплекса **3**, что подтверждает перспективность поиска энергонасыщенных веществ для безопасных СИ в ряду перхлоратных аминов кобальта(III) с 1,2,4-триазольными лигандами.

1.2. Амины кобальта с азотистыми лигандами

Все известные бис-тетразолатные тетрааминаты кобальта(III) являются *цис*-изомерами. В ряду *транс*-изомеров тетрааминатов кобальта(III) с энергонасыщенными лигандами в литературе описан перхлорат *транс*-тетраамминдиазидо кобальта(III) **25** [20]:



Он вызвал интерес исследователей как возможная малотоксичная замена азидо свинца в капсулах детонаторах. Однако условия синтеза и свойства этого металлокомплекса в сообщении [20] не приводятся.

Энергонасыщенным металлокомплексным перхлоратом с 4-амино-1,2,4-триазолом (4ATrz) как лигандом является перхлорат пентааммин-(4-амино-1,2,4-триазол)кобальта(III) ($[\text{Co}(\text{NH}_3)_5(4\text{ATrz})](\text{ClO}_4)_3$, **26**) [21]. Некоторые свойства комплекса **26** представлены в табл. 3. По чувствительности к удару комплекс **26** находится на уровне

2. СВЕТОЧУВСТВИТЕЛЬНЫЕ КООРДИНАЦИОННЫЕ СОЕДИНЕНИЯ И ИХ ЛАЗЕРНОЕ ИНИЦИИРОВАНИЕ

Лазерное инициирование – относительно новый способ инициирования энергетических материалов (ЭМ), отличающийся повышенной безопасностью. При лазерном инициировании ЭМ обеспечивается высокий уровень изоляции светодетонатора от ложного импульса, поскольку в оптическом диапазоне отсутствуют случайные источники с мощностью, достаточной для подрыва инициирующего заряда детонатора. Светодетонаторы нечувствительны к электромагнитным наводкам и зарядам статического электричества [22–27].

Лазерное инициирование может успешно использоваться во многих взрывных технологиях: при сварке взрывом, штамповке, упрочнении, компактировании. Горновзрывные работы требуют одновременного или короткозамедленного инициирования большого количества светодетонаторов через оптоволоконные линии связи. Безопасным и надежным считается использование оптоволоконных каналов связи для передачи энергии лазерного импульса от когерентного источника к светодетонаторам в системах пировавтоматики космических

аппаратов. При перфорации глубоких нефтяных и газовых скважин целесообразно использовать термостойкие оптоволоконные светодетонаторы с высокой восприимчивостью к лазерному импульсу, обеспечивающие надежное инициирование нескольких десятков кумулятивных зарядов БВВ [24].

2.1. Комплексные перхлораты кобальта

Одним из основных элементов огневой цепи лазерного инициирования являются светочувствительные ЭМ. Для решения конкретных задач в качестве светочувствительных ВВ для светодетонаторов были предложены неорганические азиды и энергонасыщенные металлокомплексы с различными значениями порогов инициирования лазерным моноимпульсом или одиночным импульсом. Так, в пироавтоматике ракетных комплексов в США успешно используются светодетонаторы, содержащие светочувствительные заряды BNCP, **18** [28]. Время задержки зажигания зарядов BNCP одиночным лазерным импульсом ($\tau = 700$ мкс), в зависимости от размера кристаллов образцов, составляло от ~ 320 до ~ 500 мкс (табл. 4) [29].

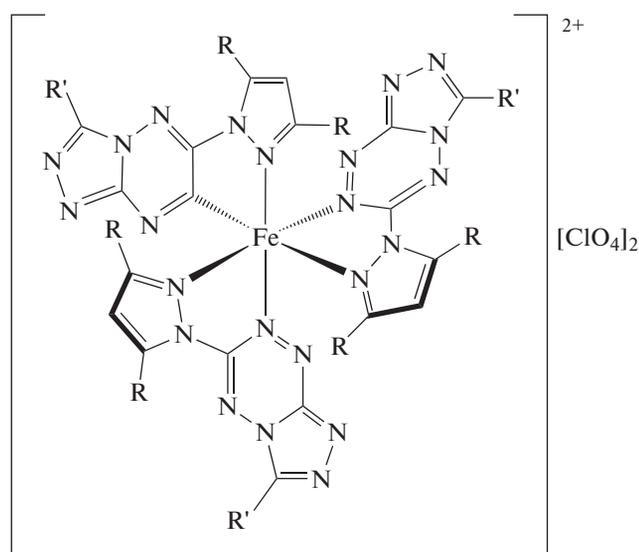
Механизм лазерного инициирования комплексных перхлоратов кобальта не выяснен. В работе [18] была сделана попытка оценки влияния заместителей в тетразольном цикле аналогов BNCP (табл. 2) на их воспламеняемость лучом неодимового лазера в режиме свободной генерации (длина волны – 1.06 мкм, время импульса ~ 2 мс, диаметр луча ~ 0.5 мм, энергия ~ 1.5 Дж). Исследования показали, что заряды комплексов **18**, **21** и **24** детонировали в условиях эксперимента, в то время как комплексы **19**, **22**, **23** имели порог инициирования выше 1.5 Дж. Комплекс **20** спо-

койно сгорал после облучения импульсным излучением неодимового лазера. Очевидно, что группы C–NO₂, C–N(NO₂) и N–NH₂ в тетразольном цикле снижают порог инициирования перхлоратных комплексов кобальта, а заместители C–NH₂, N–CH₃, C–CH₃, C–H его повышают. Сравнение результатов исследования оптических свойств перхлоратных комплексов кобальта и данных работы [12] показало, что прямой связи коэффициентов поглощения прессованных зарядов комплексов кобальта с величинами порогов их инициирования не имеется. Недостатком вещества BNCP является достаточно высокий порог его инициирования при импульсном лазерном воздействии.

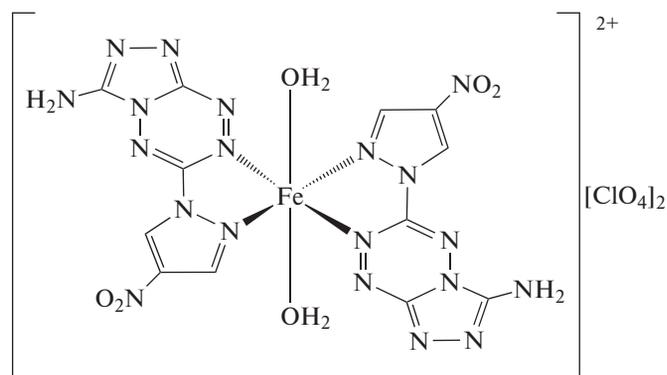
Авторы работы [30] утверждают, что перхлорат тетраамминкобальта(III) с 1-метил-5Н-тетразолом (MTZ) в качестве лиганда ([Co(NH₃)₄(MTZ)₂](ClO₄)₂, **27**) проявляет светочувствительность и воспламеняется одиночным импульсом лазерного InGaAs-диода мощностью 45 Вт (длина волны $\lambda = 915$ нм, время импульса $\tau = 15$ мс, диаметр световода – 400 мкм). Температура начала разложения комплекса **27** составляет около 201 °С. Соль чувствительна к удару на уровне штатных ИВВ и нуждается в дальнейшем исследовании.

2.2 Комплексные перхлораты железа(II)

В работах сотрудников Лос-Аламосской Национальной Лаборатории было показано, что ряд комплексных перхлоратов железа(II) с замещенными тетразинами в качестве лигандов являются светочувствительными БВВ [31, 32], например комплексные перхлораты



28 (R' = R=CH₃) [31]



29 [32]

Таблица 4. Время задержки инициирования зарядов ВНСР, 18

Размер частиц, мкм	Задержка, мкс
77.29	505.8
23.42	521.9
11.71	377.4
2.29	350.6
0.85	326.7

Комплекс **28** имеет температуру начала разложения 180°C, его чувствительность к удару и трению примерно в три раза ниже, чем у ТЭНа, кислородный баланс комплекса составляет минус 66.4%. Комплекс **29** имеет температуру начала разложения 174°C, его чувствительность к удару примерно в 1.5 раза, а к трению – в 2.5 раза меньше, чем у ТЭНа. Кислородный баланс соли **29** составляет минус 32.5%. (Температура начала разложения ТЭНа, $T_{н.р.}$ по данным авторов [23], составляет 164.8°C, кислородный баланс – минус 10.1%.) Лазерное инициирование комплексов **28**, **29** и ТЭНа осуществляли моноимпульсом неодимового лазера (длина волны $\lambda = 1064$ нм, время импульса $\tau = 10$ нс, диаметр световода – 1 мм, энергия импульса – 35 мДж). Было показано, что при плотности заряда 0.9 г/см³ порог инициирования комплексов составлял 4.5 Дж/см², а ТЭНа в тех же условиях – 6.4 Дж/см². Следовательно, восприимчивость комплексов **28** и **29** к лазерному моноимпульсу и температура разложения у них выше, чем у ТЭНа, а чувствительность к удару и трению меньше, что делает эти комплексы перспективными для применения вместо ТЭНа в лазерных аналогах детонаторов с взрывающимся электрическим мостиком (ЕВW) [33].

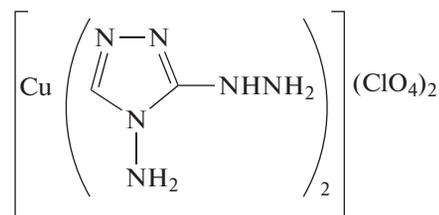
Следует отметить, что использование лазерных аналогов ЕВW-детонаторов в технике ограничено, поскольку для одновременного инициирования нескольких оптических детонаторов требуется мощный лазерный источник, не всегда имеющийся в наличии. Следовательно, актуальным является поиск светочувствительных веществ, имеющих меньший порог инициирования, чем у комплексных перхлоратов кобальта(III) и железа(II).

2.3. Комплексный перхлорат меди

В работах [1, 34–37] были описаны комплексные перхлораты тяжелых и переходных металлов с гидразиноазолами. Выбор металлокомплексов основывался на положительной энтальпий образований гидразиноазолов, мощной окислительной способности перхлорат-иона, высоком потенциале ионизации катионов металлов, что должно было привести к получению энергонасыщенных со-

единений с коротким участком перехода горения в детонацию.

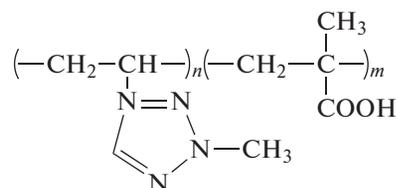
Изучение восприимчивости к лазерному излучению комплексных перхлоратов меди(II), кадмия(II), никеля(II) и кобальта(II) с лигандом 3(5)-гидразино-4-амино-1,2,4-триазолом показало, что их чувствительность к лазерному моноимпульсу изменялась в соответствии с окислительной способностью центрального иона металла, выраженной в виде суммы потенциалов ионизации $I_1 + I_2$. Чем больше это значение, тем выше была чувствительность комплекса металла к лазерному моноимпульсу: Cu(II) > Cd(II) > Ni(II) > Co(II) [34, 38]. В работах [39, 40] было найдено, что комплексный перхлорат меди



перхлорат
бис-[3(5)-гидразино-4-амино-1,2,4-триазол]
меди(II), **30**

имеет экстремально низкий для металлокомплексов порог инициирования моноимпульсом неодимового лазера (~10 мДж/см²).

Соль **30** имеет чувствительность к механическим воздействиям на уровне штатных инициирующих ВВ, что не соответствует современным требованиям к светочувствительным ЭМ по безопасности. Чувствительность комплексного перхлората меди **30** к механическим воздействиям удалось снизить путем смешения с полимерами. В качестве полимерной матрицы был использован оптически прозрачный полимер: энергонасыщенный сополимер 2-метил-5-винилтетразола (~98%) и метакриловой кислоты (~2%):



полимер PVMT

Чувствительность к удару полученных составов понизилась до уровня таких современных БВВ, как ТЭН или CL-20, делая их более безопасными в условиях хранения, перевозки и применения.

Тонкие пленки светочувствительного состава ВС-1 (~90% комплекса **30** и ~10% полимера PVMT) были использованы для оценки импульса продуктов взрыва методом баллистического маятника. Время действия лазерного моноимпульса $\tau = 30$ нс,

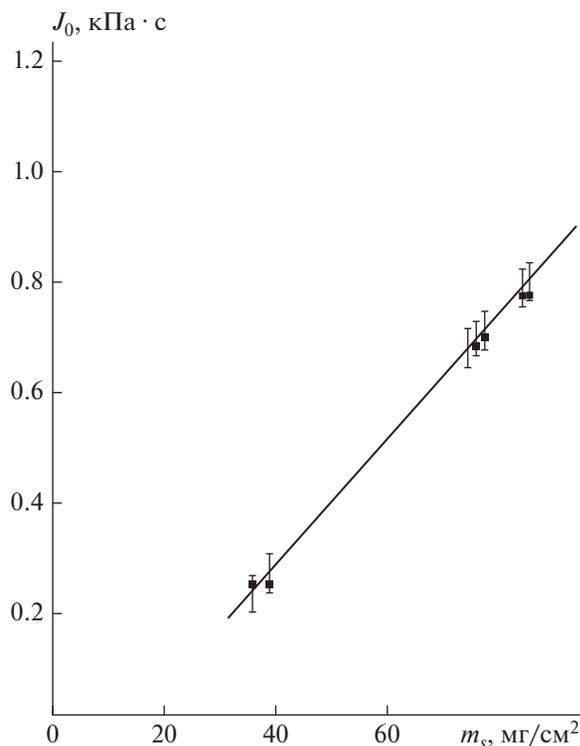


Рис. 1. Зависимость импульса продуктов взрыва (J) от удельной массы образцов (m_s) светочувствительного пленочного состава на основе комплексного перхлората меди ВС-1.

длина волны $\lambda = 1.06$ мкм. Была получена зависимость импульса продуктов взрыва (J_0) от удельной массы (m_s) образцов светочувствительного состава комплексного перхлората меди (рис. 1), показавшая, что часть состава ВС-1 при лазерном иницировании сгорает [35]. Точность измерений импульса составляет порядка $\sim \pm 20\%$. Исследования показали, что величина порога иницирования состава ВС-1 зависела от удельной массы образцов. Уменьшение толщины пленки ВС-1, начиная с $m_s = 60-70$ мг/см², приводило к росту порога иницирования светочувствительного состава ВС-1 моноимпульсом неодимового лазера. Пленки с удельной массой $m_s \leq 20$ мг/см² не удалось иницировать даже при облучении моноимпульсом с плотностью энергии, в 15 раз превышающей критическое значение для миллиметровых образцов (рис. 2) [26].

Одной из наиболее важных характеристик светочувствительных энергонасыщенных материалов, во многом определяющей потенциальные области их применения, является время задержки зажигания. Было показано, что время задержки зажигания состава ВС-1 изменялось в пределах 3.5–8 мкс при изменении плотности лазерной энергии в два раза, что более чем на порядок меньше, чем у вещества ВНСР 18. С помощью твердотельного неодимово-

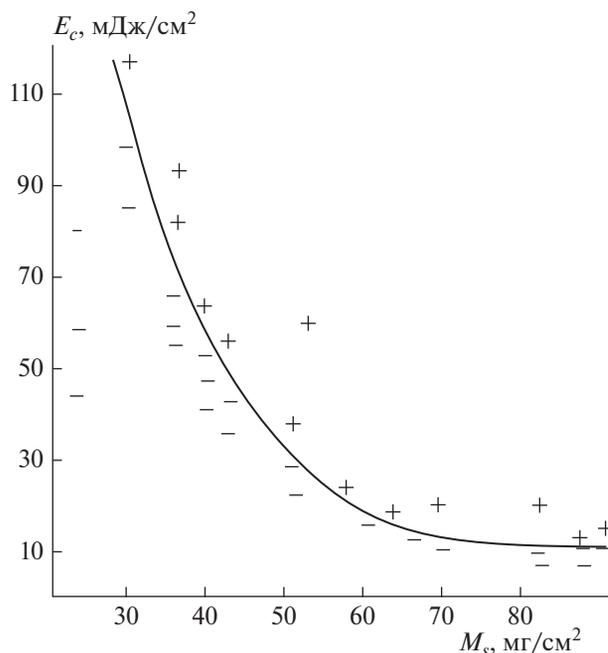


Рис. 2. Зависимость критической энергии иницирования (E_c) от удельной массы светочувствительного пленочного состава на основе комплексного перхлората меди ВС-1 (M_s); (диаметр лазерного луча – 4.7 мм.)

го лазера, работающего в режиме свободной генерации (длина волны $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса $\tau = 2$ мс, диаметр лазерного луча – 1 мм), были определены пороги зажигания прессованных образцов комплекса 30 и светочувствительного состава ВС-1 [40] (табл. 5).

На основании анализа результатов, приведенных в табл. 5, можно предположить, что снижение порога иницирования состава ВС-1 по сравнению с медным комплексом 30 примерно в 3 раза связано с улучшением условий образования очагов зажигания. Из данных табл. 5 следует, что порог иницирования состава ВС-1 лазерным моноимпульсом примерно на два порядка ниже (рис. 2), чем одиночным импульсом неодимового лазера, что и следовало ожидать, поскольку при

Таблица 5. Результаты определения порога иницирования зарядов*

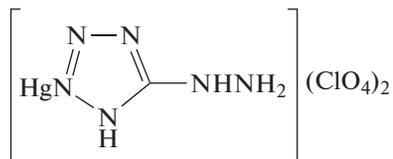
Образец	Плотность потока энергии, Дж/мм ²
Заряд комплекса 30	0.44
Заряд состава ВС-1	0.135

* Приведенные результаты являются средними по шести параллельным опытам. Средняя погрешность экспериментов составляет $\pm 10\%$.

одиночном импульсе часть энергии излучения тратится.

2.4. Комплексный перхлорат ртути

Экстремально высокую восприимчивость к лазерному моноимпульсу продемонстрировал перхлорат 5-гидразинотетразола ртути(II), который был изучен в качестве модельного светочувствительного вещества:



31

Для комплекса **31** порог инициирования неодимовым лазером (длина волны $\lambda = 1.06$ мкм, длительность импульса $t = 30$ нс) составил около 2.3 мДж/см² [41]. Комплексы d -металлов (Cu(II), Co(II), Ni(II)) с лигандом 5-гидразинотетразолом также обладали способностью инициироваться одиночным импульсом неодимового лазера ($W = 0.2$ Дж, $\lambda = 1.06$ мкм, $\tau = 2$ мкс, диаметр луча $d = 1$ мм), но порог их инициирования был выше [42].

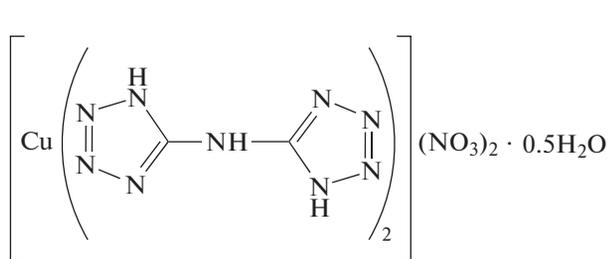
Соль **31** чувствительна к внешним воздействиям на уровне штатных ИВВ, ее минимальный заряд по гексогену в гильзе КД № 8 составляет ~ 0.015 г [41, 43]. Комплекс **31** флегматизировали полимером PVMT. Чувствительность полученных взрывча-

тых составов ВС-2 ($\sim 90\%$ комплекса **31** и $\sim 10\%$ полимера PVMT) к механическим воздействиям снизилась до уровня мощных БВВ, что дало возможность их относительно безопасно транспортировать, хранить и применять [44].

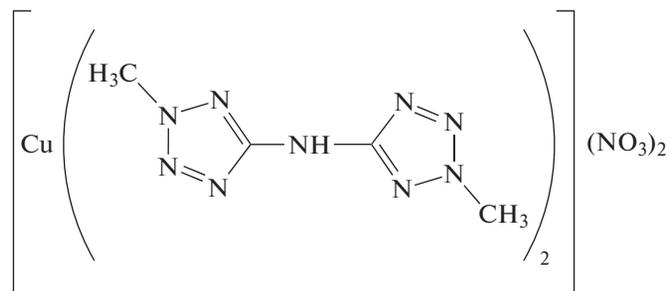
Минимальное время задержки зажигания светочувствительного состава ВС-2 зависело от мощности и режима излучения лазера. Оно изменялось от 1 до 15 мкс при уменьшении плотности энергии импульса неодимового лазера примерно в 10 раз при облучении одиночным импульсом длительностью 30 мкс и было ≤ 400 нс при облучении моноимпульсом неодимового лазера длительностью ~ 10 нс [41]. При облучении образцов состава ВС-2 непрерывным лучом лазерного диода (длина волны $\lambda = 445$ нм, длительность излучения – 2 с, мощность лазерного диода – 1 Вт) время задержки зажигания составило ~ 30 мс. С уменьшением мощности луча лазерного диода до ≤ 0.25 Вт время задержки зажигания возросло до ~ 400 мс [45, 46]. Следовательно, уменьшение мощности источника когерентного излучения с МВт до долей Вт привело к росту времени задержки зажигания состава ВС-2 примерно на шесть порядков.

2.5. Металлокомплексы, содержащие высокоэнтальпийные лиганды

Светочувствительные комплексные нитраты меди



32



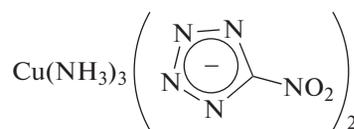
33

с тетразольными лигандами были описаны в работе [47]. В качестве лиганда в комплексе **32** использовали 5,5'-(1H-тетразол-5-ил)амин, а в медном комплексе **33** лигандом служил 5,5'-бис-(2-метилтетразол-5-ил)амин. Было показано, что метильные группы в составе лиганда 5,5'-бис-(2-метилтетразол-5-ил)амина уменьшают чувствительность комплекса **33** к удару.

Попытка записать раман-спектры комплексов **32** и **33** привела к взрыву образцов. Источником когерентного излучения служил твердотельный Nd/YAG-лазер мощностью ~ 200 мВт. Таким образом, малотоксичные медные комплексы **32** и **33**

нуждаются в дальнейшем изучении как энергонасыщенные светочувствительные вещества для экологически безопасных оптических средств инициирования.

Комплексный 5-нитротетразолат трис-(амин) меди(II)



34

Таблица 6. Результаты инициирования зарядов металлокомплексов

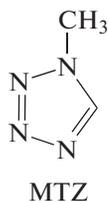
Комплекс	Формула	$T_{\text{эндо}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$	Результат лазерного воздействия
35	$[\text{Fe}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2$	—	213	горение
36	$[\text{Ni}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2$	—	271	горение
37	$[\text{Cu}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2$	178	211	детонация
38	$[\text{Fe}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{MTZ}$	111	215	горение
39	$[\text{Ni}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{MTZ}$	93	207	горение
40	$[\text{Cu}(\text{MTZ})_6](\text{ClO}_4)_2 \cdot 2 \text{MTZ}$	78	206	горение
41	$[\text{Cu}(\text{HTNR})_2(\text{MTZ})_2]$	—	231	горение

Таблица 7. Результаты инициирования зарядов металлокомплексов

Комплекс	Формула	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Результат лазерного воздействия
42	$[\text{Cu}(\text{NO}_3)_2(5\text{-DTM})_2]$	148	горение
43	$[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(5\text{-DTM})_2]$	233	горение

нечувствителен к электростатическому разряду, но высокочувствителен к удару, трению и когерентному излучению “зеленым” ЭМ [48]. Комплекс **34** имеет $T_{\text{н.р.}} \sim 245^\circ\text{C}$ и представляет потенциальный интерес в качестве не содержащего свинца инициирующего светочувствительного вещества.

В работе [30] были получены и исследованы светочувствительные энергонасыщенные металлокомплексы с 1-метил-5Н-тетразолом (MTZ) в качестве лиганда:

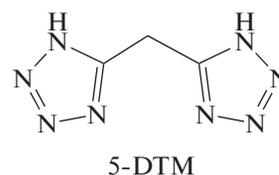


Было показано, что комплексы **35**, **36**, **38–41** воспламенялись одиночным импульсом лазерного InGaAs диода мощностью 45 Вт (длина волны $\lambda = 915$ нм, время импульса $\tau = 15$ мс, диаметр световода — 400 мкм), а комплекс **37** детонировал в этих условиях (табл. 6).

Комплексы **35–41** имели чувствительность к удару на уровне ИВВ, причем это относилось и к сокристаллизатам с лигандом MTZ. Авторами работы [30] впервые описан светочувствительный комплекс стифниновой кислоты **41**. Наиболее перспективным из полученных веществ является комплекс **37**, который необходимо исследовать в оптических средствах инициирования.

В работе [49] были получены и исследованы энергонасыщенные комплексы переходных ме-

таллов с ди-(1Н-тетразол-5-ил)метаном (5-DTM) в качестве лиганда:



Было найдено, что комплексы **42**, **43** воспламенялись одиночным импульсом лазерного диода мощностью 25 Вт (энергия импульса — 12 мДж, длина волны $\lambda = 940$ нм, время импульса $\tau = 600$ мкс), см. табл. 7.

Вещества чувствительны к удару на уровне ИВВ. Соль **42** представляет интерес как светочувствительное соединение, не содержащее в своем составе перхлорат-аниона.

В работе [50] авторы обратились к незаслуженно забытому эффективному аниону-окислителю для энергонасыщенных металлокомплексов — хлорат-аниону ClO_3^- . Были синтезированы и изучены хлоратные комплексы меди(II) со следующими азольными лигандами: 1-амино-1,2,3-триазолом (1-ATRI); 4-амино-1,2,4-триазолом (4-ATRI); 1-метилтетразолом (MTZ); 1-метил-5-аминотетразолом (1-MAT); 2-метил-5-аминотетразолом (2-MAT); 1,3-ди(тетразол-1-ил)пропаном (1,1-dtp); 1-(тетразол-1-ил)-3-(тетразол-2-ил)пропаном (1,2-dtp); 1,3-ди(тетразол-2-ил)пропаном (2,2-dtp); 1,1'-(пропан-1,2-диил)-бис-(тетразолом) (*i*-dtp); 1,4-ди(тетразол-1-ил)бутаном (dtb).

Показано, что следующие комплексы: $[\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2(1\text{-ATRI})_4]$, **44**; $[\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2(\text{MTZ})_4]$, **45**; $(1/2)[\text{Cu}_2(4\text{-ATRI})_6](\text{ClO}_3)_2$, **46**; $[\text{Cu}(\text{ClO}_3)(1\text{-MAT})_4]\text{ClO}_3$,

Таблица 8. Результаты иницирования зарядов светочувствительных составов

Комплекс	Формула	$T_{\text{разл}}, ^\circ\text{C}$	Время задержки зажигания, с
53	$[\text{Co}(\text{CHZ})_3(\text{ClO}_4)_2]$	243	$40.1 \cdot 10^{-5}$
54	$[\text{Ni}(\text{CHZ})_3(\text{ClO}_4)_2]$	273	$13.6 \cdot 10^{-5}$
55	$[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{CHZ})_2]$	186	$6.5 \cdot 10^{-5}$

47; $[\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2(\text{H}_2\text{O})_2(2\text{-MAT})_2]$, 48; $[\text{Cu}(1,1\text{-dtp})_3(\text{ClO}_3)_2]$, 49; $[\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2(1,2\text{-dtp})_2]$, 50; $[\text{Cu}(\text{ClO}_3)_2(\text{dtb})_2]$, 51 детонируют под действием луча лазерного диода с энергией от 0.17 до 25.5 мДж. Изучение свойств полученных солей продолжается, поэтому о перспективах практического применения светочувствительных комплексных хлоратов меди с высокоэнтальпийными азольными лигандами пока говорить рано.

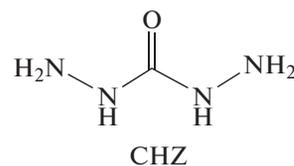
2.6. Комплексы с производными гидразина – карбогидразидом, метилсемикарбазидом, 3-амино-1-нитрогуанидином в качестве лигандов

То, что гидразинаты никеля с анионами-окислителями имеют короткий участок перехода горения в детонацию и могут использоваться для иницирования органических энергонасыщенных веществ, известно около 100 лет [1]. Однако эти соединения по эффективности уступают азиду свинца и считались неперспективными. Поиск экологически чистых энергонасыщенных соединений, не наносящих вред окружающей среде, заставил исследователей вновь вернуться к этому классу металлокомплексных солей. Одним из перспективных не содержащих свинца энергонасыщенных соединений, способных заменить азид свинца в промышленных КД и ЭД, является комплексный нитрат трис-(гидразин)никеля(II) $\text{Ni}(\text{N}_2\text{H}_4)_3(\text{NO}_3)_2$, 52 [1].

Гидразинат никеля 52 воспламеняется под действием импульсного излучения CO_2 -лазера (с энергией одного импульса ~ 12.0 Дж/см²), что создает предпосылки для его использования в оптических средствах иницирования. В Китае в XXI веке освоена промышленная технология получения этого энергонасыщенного металлокомплекса. К сожалению, термическая устойчивость (температура вспышки $T_{\text{всп}}$ при пяти-секундной задержке составляет $\sim 167^\circ\text{C}$) и иницирующая способность (масса минимального заряда по ТЭНу составляет ~ 150 мг) комплекса 52 не отвечают современным требованиям к ВВ для СИ. Кроме того, никель является активным канцерогеном. Сравнительно малая подвижность этого металла обуславливает его достаточно равномерное распределение в природных средах. Следовательно, при повы-

шенном содержании никеля в окружающей среде вследствие массового использования комплекса 52 в гражданских СИ неблагоприятное действие металла на живые организмы будет продолжаться длительное время.

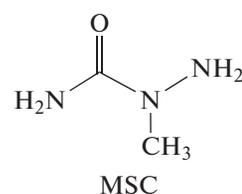
Свойствами светочувствительных ВВ обладают ряд комплексов с замещенными гидразинами в качестве лигандов. Так, авторы работы [51] показали, что комплексные перхлораты переходных металлов с карбогидразидом (CHZ) в качестве лиганда иницируются импульсом лазерного диода [51]:



Найдено, что одиночный импульс лазерного диода с плотностью мощности 10^5 Вт/см² (длина волны $\lambda = 940$ нм, время импульса $\tau = 400$ мкс) иницирует составы, содержащие 5% полиэтилена и 95% комплексов 53–55 (табл. 8).

Соли 53–55 достаточно термостойки. Авторами работы [51] было показано, что время задержки зажигания комплексов зависит от природы центрального иона (возможно, от его потенциала ионизации) и изменяется от 65 до ~ 400 мкс, что делает эти комплексы перспективными ИВВ для вероятного применения в оптических СИ.

Ряд комплексов меди(II) и никеля(II), содержащих в качестве лиганда метилсемикарбазид (MSC), который тоже можно рассматривать как производное гидразина, являются светочувствительными ВВ:



Эти комплексы иницируются лучом импульсного лазерного InGaAs-диода мощностью 45 Вт (длина волны $\lambda = 915$ нм, время импульса $\tau = 0.1$ или 15 мс, диаметр световода – 400 мкм). Энергия лазерного импульса – 0.2 мДж (0.1 мс) или 34 мДж (15 мс) [52] (табл. 9).

Таблица 9. Результаты инициирования зарядов металлокомплексов

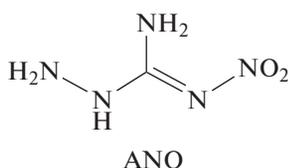
Комплекс	Формула	$T_{\text{эндо}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$	$E, \text{мДж}$	
				0.2	34
56	$[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{MSC})_2]$	—	186	детонация	—
57	$[\text{Cu}(\text{N}_3)_2(\text{MSC})_2]$	—	121	разложение	—
58	$[\text{Ni}(\text{MSC})_3](\text{ClO}_4)_2$	252	258	—	детонация

Таблица 10. Результаты инициирования зарядов металлокомплексов

Комплекс	Формула	$T_{\text{дегидр}}, ^\circ\text{C}$	$T_{\text{экзо}}, ^\circ\text{C}$	Результат лазерного воздействия
59	$[\text{Co}(\text{ANQ})_2(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$	170	176	детонация
60	$[\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2(\text{ANQ})_2] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	120	134	детонация
61	$[\text{Ag}(\text{ANQ})_2]\text{ClO}_4$	—	148	детонация

Из табл. 9 следует, что природа катиона металла влияет на порог разложения MSC лазерным импульсом, в то время как анион-окислитель ClO_4^- обеспечивает в комплексах меди и никеля быстрый переход горения в детонацию. Эти комплексы необходимо дальше исследовать, чтобы определить области их возможного применения.

Авторы работы [53] синтезировали и исследовали широкий ряд комплексов металлов с 3-амино-1-нитрогуанидином (ANQ) и такими анионами-окислителями, как нитрат, перхлорат, динитроамид и другие (всего 15 соединений):



Лиганд ANQ сочетает свойства ЭМ и замещенного гидразина. Найдено, что одиночный импульс лазерного диода (длина волны $\lambda = 940 \text{ нм}$, время импульса $\tau = 100 \text{ мкс}$) инициировал детонацию в трех комплексных перхлоратах, некоторые свойства которых приведены в табл. 10.

Остальные 12 комплексов оказались малочувствительными к лазерному излучению. О перспективах практического применения комплексов **59–61** пока говорить преждевременно.

В заключение этого раздела следует отметить, что поиски “зеленых” энергонасыщенных соединений среди металлокомплексов идут в разных странах. Наместились пути решения этой проблемы, и уже есть определенные успехи. Но пока оптимального решения задачи создания не загрязняющих окружающую среду СИ не получено.

3. МЕТОДЫ РАСЧЕТА ХАРАКТЕРИСТИК ЭНЕРГОНАСЫЩЕННЫХ МЕТАЛЛОКОМПЛЕКСОВ

3.1. Метод расчета плотности монокристалла соединений по вкладам фрагментов молекул

Энергетические координационные соединения (энергонасыщенные металлокомплексы) имеют специфическую химическую структуру: наличие различного вида лигандов, катионов разных металлов, анионов, молекул NH_3 , $\text{H}_2\text{N}-\text{NH}_2$, H_2O и др. Поэтому известные методы расчета органических соединений для них неприменимы.

Предложенный метод расчета плотности монокристалла энергонасыщенных металлокомплексов различного вида основан на принципе аддитивности вкладов фрагментов, входящих в молекулу соединения [5, 6]. В целом, разработана комплексная система вкладов фрагментов молекул в мольный объем для соединений с алифатическими, алициклическими, ароматическими и гетероароматическими лигандами. Представлены также вклады ионных фрагментов: органических, неорганических, катионов различных металлов, а также молекул аммиака, гидразина и воды. Найдены поправки на взаимодействие фрагментов, тип структуры и связь между циклами, позволяющие более тонко учесть многообразие химического строения соединений. Величины вкладов и поправок получены из опытных значений плотностей большого числа органических веществ из справочной и научной литературы.

В данном методе структурными составляющими являются фрагменты молекул, в значении вкладов которых учтено взаимодействие элементов внутри них и с близлежащими атомами. Взаимодействие электроотрицательных групп, наличие водородной

связи, стерические факторы учитываются как в значении вкладов фрагментов, которые зависят от окружения, так и в различных поправках. В результате разработан общий метод расчета плотности монокристалла энергонасыщенных металлокомплексов, содержащих атомы С, Н, N, O, S, F, Cl, Br, I, Na, K, Fe, Co, Cu, Pb, Ba, Li, Ag, Sr, Rb, Cs, Cd, Mn, Ni, Ce, Hg, Zr.

Значения основных вкладов фрагментов молекул в мольный объем соединений для энергонасыщенных металлокомплексов приведены в табл. 11. Величины всех вкладов фрагментов приведены в работе [10].

Разработанный метод позволяет рассчитывать плотность монокристалла соединений при стандартной температуре 20°C со средней относительной погрешностью 1.5%. По данному методу плотность монокристалла энергонасыщенного металлокомплекса определяется по формулам

$$\rho_{\text{МК}} = \frac{M}{V}, \quad M = \sum M_i, \quad V = \sum V_i + \sum \delta_i,$$

где $\rho_{\text{МК}}$ – плотность монокристалла вещества, M – молекулярная масса соединения, M_i – молекулярная масса фрагмента, V – мольный объем соединения, V_i – мольный объем фрагмента, $\sum \delta_i$ – сумма поправок на взаимодействие фрагментов, тип структуры, связь между циклами.

В табл. 12 сопоставлены экспериментальные и расчетные значения плотности монокристалла энергонасыщенных металлокомплексов различного химического строения.

3.2. Метод расчета скорости детонации металлокомплексов

Основные положения метода изложены в работах [7, 10]. Сущность разработанного метода заключается в “расчленении” молекулы энергонасыщенного металлокомплекса на “активную” часть (анион-окислитель и лиганды) и “инертную” часть (катион металла, кристаллизационная вода) и объединении на этой основе аддитивного метода расчета параметров детонации ВВ по вкладам химических связей и групп (для индивидуальных ВВ) [8] и метода расчета параметров детонации для ВВ с инертными добавками [9, 55].

Метод расчета, как показано в [9, 55], применим для смесей ВВ с различными видами инертных добавок (органические соединения, металлы, оксиды, соли и др.). В рамках предложенной модели катион комплексного соединения отнесен к ультрадисперсной инертной металлической добавке. Лиганд, в зависимости от вида аниона может быть активным или инертным. В случае, когда имеется анион-окислитель, например перхлоратный анион, лиганд окисляется и, таким образом,

выступает как компонент “активной” части. Кристаллизационная вода является инертной добавкой. Эта модель комплексного соединения не учитывает химическую связь между анионом и катионом, и это вносит незначительную погрешность в расчет.

Данный метод разработан на основе систематизированного экспериментального материала, включающего комплексные соединения различных классов, содержащие элементы С, Н, N, O, Cl, S, различные катионы металлов и анионы-окислители $[\text{ClO}_4]^-$ и $[\text{C}(\text{NO}_2)_3]^-$. Средняя погрешность расчета скорости детонации составила ± 140 м/с [10].

Ниже изложена схема расчета.

А. Расчет скорости детонации “взрывчатой” части комплексного соединения при плотности 1.7 г/см³

Принимаем условно значение плотности “взрывчатой” части $\rho = 1.7$ г/см³, исходя из того, что для большинства органических ВВ плотность колеблется в пределах 1.4–2.0 г/см³. Наше допущение не вносит заметную погрешность, так как далее мы рассчитываем для “взрывчатой” части скорость детонации при ее истинной парциальной плотности в заряде.

Скорость детонации “взрывчатой” части, $D_{\text{ВЧ}}$ (км/с), при ее условной плотности $\rho = 1.7$ г/см³ рассчитываем по следующей формуле

$$D_{\text{ВЧ}} = 2.77 + \frac{\rho}{M_{\text{ВЧ}}} \left(\sum n_i F_i + \sum n_j N_j \right), \quad (1)$$

где $M_{\text{ВЧ}}$ – молекулярная масса “взрывчатой” части; $\sum n_i F_i$ – сумма вкладов групп “взрывчатой” части молекулы комплексного ВВ (F_i – значение вклада группы, n_i – число групп данного вида); $\sum n_j N_j$ – сумма вкладов химических связей между группами во “взрывчатой” части молекулы комплексного ВВ (связи внутри групп учтены в F_i ; N_j – значение вклада связи, n_j – число связей данного вида).

Значения вкладов групп и химических связей приведены в табл. 13 (α – кислородный коэффициент “взрывчатой” части состава $\text{C}_a\text{H}_b\text{O}_c\text{N}_d\text{F}_e\text{Cl}_f\text{S}_g$

молекулы комплексного ВВ: $\alpha = \frac{c + e/2 + f/2}{2a + b/2}$).

Таблица 11. Основные вклады фрагментов в мольный объем для энергонасыщенных металлокомплексов

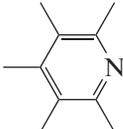
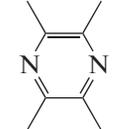
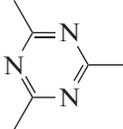
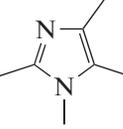
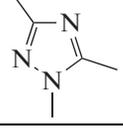
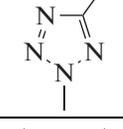
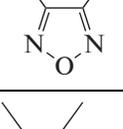
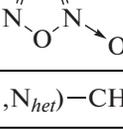
Фрагмент	V_i	M_i	Фрагмент	V_i	M_i
	28.06	74.06	$^+\text{NH}_4$	23.42	18.04
	32.39	76.06	$^+\text{N}_2\text{H}_5$	30.36	33.07
	35.30	78.05	$^+\text{NH}_3\text{OH}$	24,47	34,04
	25.79	64.05	$^-\text{NO}_3$	29.02	61.99
	28.68	66.04	$^-\text{N}_3$	27.59	42.02
	32.29	68.04	$^-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	75.32	150.00
	33.94	68.03	$^-\bar{\text{C}}(\text{NO}_2)_2$	40.21	104.00
	39.78	84.02	$^-\text{N}(\text{NO}_2)_2$	45.30	106.00
$(\text{C}_{ar, het}, \text{N}_{het})-\text{CH}_3$	22.04	15.03	ClO_3^-	35.58	83.45
$(\text{C}_{ar, het}, \text{N}_{het})-\text{NO}_2$	25.78	46.01	ClO_4^-	41.83	99.45
$-\text{CH}_2\text{NO}_2$	40.47	60.02	Na^+	8.48	22.99
$>\text{CHNO}_2$	24.72	59.01	$\text{Fe}^{2+}, \text{Fe}^{3+}$	3.56	55.85
$(\text{C}_{ar, het}, \text{N}_{het})-\text{C}(\text{NO}_2)_3$	80.17	150.00	$\text{Co}^{2+}, \text{Co}^{3+}$	2.41	58.93
$(\text{C}_{ar, het}, \text{N}_{het})-\text{NH}_2$	14.96				
(при наличии в цикле заместителя NO_2)	11.74	16.02	$\text{Cu}^+, \text{Cu}^{2+}$	8.22	63.54
$(\text{C}_{ar, het})-\text{C}\equiv\text{N}$	25.27	26.02	K^+	15.91	39.10
$(\text{C}_{ar, het})-\text{N}_3$	30.78	42.02	Ag^+	8.54	107.87

Таблица 11. Окончание

Фрагмент	V_i	M_i	Фрагмент	V_i	M_i
(N _{het}) → O	5.41	15.99	Mn ²⁺ , Mn ³⁺	4.44	54.94
—CH ₂ —	14.77	14.03	Ni ²⁺	2.58	58.71
—CH— 	1.76	13.02	NH ₃	15.91	17.03
—NH—	6.03	15.01	NH ₂ —NH ₂	24.77	32.05
—OH	11.77	17.01	H ₂ O	15.90	18.02

Примечание: индекс “ar” – ароматический, индекс “het” – гетероциклический.

Б. Расчет скорости детонации “взрывчатой” части комплексного ВВ при ее парциальной плотности в заряде

Парциальную плотность “взрывчатой части” комплексного ВВ в заряде ($\rho_{вч}$, г/см³) рассчитываем по формуле

$$\rho_{вч} = \alpha_{вч} \rho_0, \quad (2)$$

где ρ_0 – плотность заряда комплексного ВВ, г/см³; $\alpha_{вч}$ – массовая доля “взрывчатой части” в комплексном ВВ, которая определяется из соотношения

$$\alpha_{вч} = \frac{M_{вч}}{M_{ВВ}}; \quad (3)$$

где $M_{ВВ}$ – молекулярная масса комплексного ВВ.

Скорость детонации “взрывчатой части” при плотности $\rho_{вч}$ находится из линейной зависимости:

$$D_{\rho_{вч}} [\text{км/с}] = D_{1.7} - M(1.7 - \rho_{вч}), \quad (4)$$

где $D_{1.7}$ – скорость детонации “взрывчатой” части при плотности 1.7 г/см³ (формула (1)); M – коэффициент, который рассчитывается для “взрывчатой” части с элементным составом $C_a H_b O_c N_d F_e Cl_f$ по следующей формуле:

$$M = \frac{1.1a - k_2 b + 7.6c + 8.1d + 7.2(e + f)}{0.1M_{вч}} \quad (5)$$

(при содержании [Н] ≤ 3.5% $k_2 = 3.0$; при [Н] > 3.5% $k_2 = 1.3$).

В. Учет влияния “инертной” части.

Расчет скорости детонации комплексного ВВ при плотности заряда

Заключительным этапом расчета является определение скорости детонации комплексного ВВ ($D_{ВВ}$, км/с) по следующей формуле:

$$D_{ВВ} = D_{\rho_{вч}} + \sum \Delta D_d, \quad (6)$$

где $\sum \Delta D_d$, км/с – изменение скорости детонации за счет наличия “инертных” элементов (добавок) в молекуле соединения.

Для таких “инертных” частей, как лиганды, не имеющих в своем составе нитро-, нитрамидных, нитратных, азидных и других эксплозифорных групп (при отсутствии в молекуле металлокомплекса анионов-окислителей), или кристаллизационная вода величина ΔD_d определяется по формуле:

$$\Delta D_d = 10^{-4} A_d^2 \frac{\beta \rho_0}{\rho_d}, \quad (7)$$

где β – массовая доля инертной части в молекуле комплексного ВВ; ρ_d – плотность инертной части, г/см³; A_d – количество грамм-атомов элементов в 1 л инертной части, г-ат/л. Параметр A_d коррелирует со скоростью ударной волны в материале инертной части.

Параметр A_d рассчитывается по формуле

$$A_d = 10^3 \frac{N}{M_d} \rho_d, \quad (8)$$

где N – число атомов в инертной части молекулы металлокомплекса, M_d – молекулярная масса инертной части (добавки).

Для катионов комплексных ВВ ΔD_d рассчитывается по формуле

$$\Delta D_d [\text{км/с}] = a(b - \rho_d) \frac{\beta \rho_0}{\rho_d}, \quad (9)$$

где ρ_d – плотность катиона (металла), г/см³; β – массовая доля катиона в молекуле комплексного ВВ; a – коэффициент, равный 1.125 (км/с)/(г/см³); b – коэффициент, равный 4.0 г/см³ (коэффициенты a , b взяты для ультрадисперсных металлов с размером частиц менее 10 мкм из работ [9, 55]).

В табл. 14 сопоставлены экспериментальные [10, 12] и вычисленные по предложенному методу значения скорости детонации для некоторых энергонасыщенных металлокомплексов. Для всех

Таблица 12. Экспериментальные и расчетные плотности монокристалла различных энергонасыщенных металлокомплексов

№ п/п	Соединение	Структурная формула	Плотность монокристалла, г/см ³	
			эксперимент	расчет
1	Перхлорат пентааммин(2Н-теразолато-N ²)кобальта(III) CoCH ₁₆ O ₈ N ₉ Cl ₂		1.97 [54]	2.00
2	Перхлорат пентааммин(5-нитро-2Н-теразолато-N ²)кобальта(III) CoCH ₁₅ O ₁₀ N ₁₀ Cl ₂		2.03 [54]	2.04
3	Перхлорат пентааммин(5-метил-2Н-теразолато-N ²)кобальта(III) CoC ₂ H ₁₈ O ₈ N ₉ Cl ₂		1.88 [54]	1.88
4	Перхлорат пентааммин(5-амино-2Н-теразолато-N ²)кобальта(III) CoCH ₁₇ O ₈ N ₁₀ Cl ₂		1.95 [54]	2.00
5	Перхлорат пентааммин(5-метилазидо-2Н-теразолато-N ²)кобальта(III) CoC ₂ H ₁₇ O ₈ N ₁₂ Cl ₂		1.94 [54]	1.96

Таблица 12. Продолжение

№ п/п	Соединение	Структурная формула	Плотность монокристалла, г/см ³	
			эксперимент	расчет
6	Перхлорат пентааммин(5-три- нитрометил-2Н-теразолато- N ²)кобальта(III) CoC ₂ H ₁₅ O ₁₄ N ₁₂ Cl		2.05 [54]	2.02
7	Перхлорат пентааммин(5- циано-2Н-теразолато- N ²)кобальта(III) (CP) CoC ₂ H ₁₅ O ₈ N ₁₀ Cl ₂		1.96 [54]	1.96
8	Перхлорат пентааммин(5-нитрофуразано-2Н-теразолато- N ²)кобальта(III) CoC ₃ H ₁₅ O ₁₁ N ₁₂ Cl		1.97 [54]	2.02
9	Перхлорат пентааммин(5-азидофуразано-2Н-теразолато- N ²)кобальта(III) CoC ₃ H ₁₅ O ₉ N ₁₄ Cl ₂		1.95 [54]	1.97

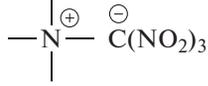
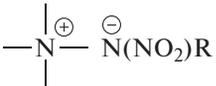
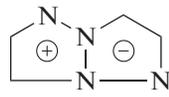
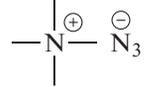
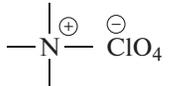
Таблица 12. Продолжение

№ п/п	Соединение	Структурная формула	Плотность монокристалла, г/см ³	
			эксперимент	расчет
10	Перхлорат пентааммин(5-хлоро-2Н-геразолато-N ²)кобальта(III) CoCH ₁₅ O ₈ N ₉ Cl ₃		2.02 [54]	2.03
11	Перхлорат терааммин-бис-(2-метил-5-амино-2Н-тетразол-N ³)кобальта(III) C ₄ H ₂₂ O ₁₂ N ₁₄ Cl ₃ Co		1.90 [1]	1.89
12	[Диаммин-амино-бис-5,5'-(тетразолато)] меди(II) моногидрат C ₂ N ₁₁ H ₉ OСu		1.953 [3]	1.94
13	Перхлорат трис-(карбогидразид) железа(II) C ₃ H ₁₈ N ₁₂ O ₁₁ -Cl ₂ Fe		1.967 [3]	2.01
14	Нитроформат трис-(карбогидразид) марганца(II) C ₅ H ₁₈ N ₁₈ O ₁₅ Mn		1.867 [3]	1.90
15	Нитрат трис-(семикарбазид) никеля(II) NiC ₃ H ₁₅ O ₉ N ₁₁		1.863 [3]	1.88
16	(Гидразино-N,N'-ди-5,5'-тетразолат)-трис-(гидразин) бария(II) C ₂ H ₁₄ N ₁₆ Ba		2.109 [3]	2.13
17	Пикрат бис-(1,5-диметил-1Н-тетразолоимин) серебра(I) C ₁₂ H ₁₆ N ₁₃ O ₇ Ag		1.845 [3]	1.83

Таблица 12. Окончание

№ п/п	Соединение	Структурная формула	Плотность монокристалла, г/см ³	
			эксперимент	расчет
18	Ди-аква-тетраakis(5-нитротетразол-ато)медь(II) ди-натрия $\text{Na}_2\text{CuC}_4\text{H}_4\text{O}_{10}\text{N}_{20}$	$2\text{Na}^+ \left[\text{Cu}^{2+} \left(\text{C}_4\text{H}_3\text{N}_4\text{O}_2 \right)_4 \right]$	2.10 [1]	2.08
19	Перхлорат ди-аква-бис-(3-амино-1-нитрогуанидин) кобальта(II) $\text{CoC}_2\text{H}_{14}\text{O}_{14}\text{N}_{10}\text{Cl}$	$\left[\text{Co} \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{ClO}_4)_2$	2.068 [53]	2.07
20	Перхлорат бис-(3-амино-1-нитрогуанидин) серебра(I) $\text{AgC}_2\text{H}_{10}\text{O}_8\text{N}_{10}\text{Cl}$	$\left[\text{Ag} \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] \text{ClO}_4$	2.316 [53]	2.34
21	Нитрат ди-аква-бис-(3-амино-1-нитрогуанидин) никеля(II) $\text{NiC}_2\text{H}_{14}\text{O}_{12}\text{N}_{12}$	$\left[\text{Ni} \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{NO}_3)_2$	2.011 [53]	1.97
22	Нитрат бис-(3-амино-1-нитрогуанидин) серебра(I) $\text{AgC}_2\text{H}_{10}\text{O}_7\text{N}_{11}$	$\left[\text{Ag} \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] \text{NO}_3$	2.235 [53]	2.30
23	[Бис-(3-амино-1-нитрогуанидин)-ди-хлоро] дигидрат кобальта(II) $\text{CoC}_2\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_{10}\text{Cl}_2$	$\left[\text{CoCl}_2 \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	1.927 [53]	1.93
24	[Бис-(3-амино-1-нитрогуанидин)-ди-хлоро] дигидрат никеля(II) $\text{NiC}_2\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_{10}\text{Cl}_2$	$\left[\text{NiCl}_2 \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	1.950 [53]	1.93
25	[Бис-(3-амино-1-нитрогуанидин)-ди-хлоро] дигидрат меди(II) $\text{CuC}_2\text{H}_{14}\text{O}_6\text{N}_{10}\text{Cl}_2$	$\left[\text{CuCl}_2 \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	1.945 [53]	1.90
26	[Бис-ди-нитроамидо ди-аква-бис-(3-амино-1-нитрогуанидин)] дигидрат кобальта(II) $\text{CoC}_2\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_{16}$	$\left[\text{Co} \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{N}(\text{NO}_2)_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	1.964 [53]	1.96
27	[Бис-ди-нитроамидо ди-аква-бис-(3-амино-1-нитрогуанидин)] дигидрат никеля(II) $\text{NiC}_2\text{H}_{18}\text{O}_{16}\text{N}_{16}$	$\left[\text{Ni} \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right)_2 \right] (\text{H}_2\text{O})_2 (\text{N}(\text{NO}_2)_2)_2 \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	1.982 [53]	1.96
28	[(3-Амино-1-нитрогуанидин)-ди-нитроамидо] моногидрат серебра(I) $\text{AgCH}_7\text{O}_7\text{N}_8$	$\left[\text{Ag}(\text{N}(\text{NO}_2)_2) \left(\text{H}_2\text{N}-\text{NH}=\text{N}-\text{NO}_2 \right) \right] \cdot (\text{H}_2\text{O})_2$	2.456 [53]	2.51

Таблица 13. Вклады химических связей и групп

№ п/п	Группа	Вклад F_i	№ п.п.	Связь**	Вклад N_j
1	C*	6.6	1	C—C	13.4
2	CH	-8.4	2	C=C	-1.6
3	CH ₂	-0.9	3	C—N	4.4
4	CH ₃		4	C=N	39.6
	при [H] ≥ 3.8%	11.5	5	C—O	15.5
	при [H] < 3.8%	1.5	6	C=O	5.5
5	N*	8.8	7	N—O	29.3
6	NH	12.5	8	N=O	
7	NH ₂	21.4		при α < 1.0	94.0
8	⁺ NH ₃	34.8		при α > 1.0	43.2
9	⁺ NH ₄	43.2	9	N → O	38.6
10	O*	15.0	10	N—N	52.1
11	OH	19.6	11	N=N	49.8
12	F*				
	при α < 1.0	7.5	12		30.8
	при α > 1.0	1.0			
13	Cl*	7.5	13		28.8
14	S*	15.0	14		20.1
15	N=N	163.9	15		23.0
16		166.2			
17	C≡N	169.7			
18		144.6	16		-11.1
19	N ₃		17	C—F	34.5
	при α > 0.35	167.0	18	N—F	74.8
	при α < 0.35	190.3		при b ≥ e и α > 0.2	90.7
20	NO ₂			при b ≥ e и α < 0.2	30.8 + 44b/e
	при α < 0.35	185.1		при b < e (b = 0)	
	0.35 ≤ α ≤ 1.0	175.8	19	C—Cl	26.2
	1.0 < α ≤ 1.45	175.8—66 (α - 1.0)	20	C—S	15.8
	1.45 < α ≤ 1.55	146.1—229 (α - 1.45)	21	S—O	89.3
	1.55 < α ≤ 3.5	123.2	22	S=O	64.6
	α > 3.5	101.6			
21	NO ₃ ⁻		23		32.7
	при α ≤ 1.0	209.2			
	при α > 1.0	206.7			
22	ClO ₄ ⁻				
	при α ≤ 0.2	514.7			
	0.2 < α ≤ 0.5	309.8			
	0.5 < α ≤ 1.0	278.7			
	1.0 < α ≤ 1.5	269.2			
	α > 1.5	227.2			

* Для всех структур атом считается группой.

** Вклады относятся непосредственно к химическим связям между атомами без включения самих атомов.

Таблица 14. Скорости детонации некоторых энергонасыщенных металлокомплексов

№ п.п.	Соединение	Плотность, г/см ³ (опыт)	Скорость детонации, км/с	
			опыт	расчет
1	Перхлорат пентааммин(5-циано-2Н-тетразолато-N ²) кобальта(III)	1.50	6.28	6.36
		1.65	6.82	6.82
		1.86	7.58	7.47
2	Перхлорат аквапентааммин кобальта(III)	1.702	5.69	5.59
3	Перхлорат аммоний пентааммин (5-нитрамино-2Н-тетразолато-N ²) кобальта (III)	1.523	6.32	6.33
4	Перхлорат аква-тетракис(4-амино-1,2,4-триазол) меди (II)	1.60	6.61	6.64
5	Перхлорат пентаамин(5-нитро-2Н-тетразолато-N ²) кобальта (III)	1.613	6.55	6.30

тетразолатных пентааминатов кобальта(III), кроме перхлората пентааммин(5-циано-2Н-тетразолато-N²) кобальта(III), представленных в табл. 1, 14, нами определена скорость детонации прессованных зарядов диаметром 10 мм методом ионизационных датчиков.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

Экологически безопасные (“зеленые”) энергонасыщенные металлокомплексы и составы на их основе являются перспективными энергетическими материалами для применения в различных областях. Над синтезом и изучением свойств инициирующих ВВ, не содержащих свинца, активно работают лаборатории в разных странах. Намечены пути решения этой проблемы. Некоторые успешные результаты исследований представлены в настоящем обзоре. Но оптимального решения задачи создания средств инициирования, не загрязняющих окружающую среду, пока не найдено.

Светочувствительные “зеленые” координационные энергонасыщенные соединения и составы являются перспективными для создания безопасных оптических средств инициирования. Наиболее известно вещество VNCP, которое нашло практическое применение в системах инициирования в США.

Проведенные в России исследования показали возможность применения в оптических детонаторах полимерсодержащего энергонасыщенного светочувствительного состава ВС-2 на базе комплексного перхлората ртути. На примере этого состава экспериментально установлено, что снижение энергии (мощности) лазерного луча увеличивает время задержки зажигания состава. Данный вывод практически важен при проектировании лазерных средств инициирования.

Для прогнозирования характеристик энергонасыщенных металлокомплексов при планировании их синтеза разработаны методы расчета

плотности монокристалла этих соединений по вкладам фрагментов молекул, и скорости детонации комплексных солей с анионом-окислителем.

Исследование выполнено при финансовой поддержке Российским фондом фундаментальных исследований в рамках научных проектов №16-29-01056-офи_м и № 17-03-00566.

СПИСОК ЛИТЕРАТУРЫ

1. *Matyáš R., Pachman J.* Primary Explosives. Heidelberg: Springer, 2013; doi: 10.1007/978-8-642-28436-6
2. Green energetic materials / Ed. Brinck T. Chichester: John Wiley & Sons Ltd, 2014.
3. *Klapötke T.M.* Chemistry of High-Energy Materials. Berlin: Walter de Gruyter, 2015.
4. *Илюшин М., Шугалей И., Судариков А.* Высокоэнергетические металлокомплексы. Синтез, свойства, применение. Saarbrücken: LAP Lambert Academic Publishing RU, 2017.
5. *Котомин А.А., Козлов А.С.* // Журн. прикл. химии. 2006. Т. 79. № 6. С. 966.
6. *Котомин А.А., Козлов А.С.* Плотность органических соединений. Метод расчета плотности по вкладам фрагментов молекул. Учебное пособие. СПб: СПбГТИ(ТУ), 2011.
7. *Pyushin M.A., Smirnov A.V., Kotomin A.A. et al.* // Nan-peng Cailiao (Energetic Mater.). 1994. V. 2. № 1. P. 16.
8. *Котомин А.А.* // Тр. междунар. конф. “XI Харитоновские тематические научные чтения”. Саров: ВНИИЭФ–РФЯЦ, 2009. С. 108.
9. *Котомин А.А., Душенов С.А., Козлов А.С.* // Тр. междунар. конф. “IX Харитоновские тематические научные чтения”. Саров: ВНИИЭФ–РФЯЦ, 2007. С. 130.
10. *Илюшин М.А., Целинский И.В., Котомин А.А., и др.* Энергонасыщенные вещества для средств инициирования. Учебное пособие. СПб.: СПбГТИ(ТУ), 2013.
11. *Fronabarger J.W., Fleming W., Lieberman M.L.* // Proc. 11th Sympos. (Intern.) Explos. & Pyrotechnic. Paris: The Combust. Institute, 1981. P. 1.

12. Илюшин М.А., Судариков А.М., Целинский И.В., и др. Металлокомплексы в высокоэнергетических композиция / Под ред. Целинского И.В. СПб.: ЛГУ им. А.С. Пушкина, 2010.
13. Luebcke P.E., Dickson P.M., Field J.E. // Proc. Roy Soc. Lond. A. 1995. V. 448. P. 439.
14. Смирнов А.В., Илюшин М.А., Целинский И.В. // Журн. прикл. химии. 2004. Т.77. № 5. С. 798.
15. Павлов В.И., Курсин А.С., Левин Е.А. и др. Сквaziнная фугасная торпеда: Патент РФ RU 2055148 // Б.И. 1996. № 6. С. 8.
16. Bates L.R. // Proc. 13th Sympos. (Intern.) Explos. & Pyrotechnic. London: The Combust. Institute, 1986. P. 1.
17. Yu W., Zeng G., Li J. et al. // Hanneng Cailiao (Energetic Mater.). 2007. V. 15. № 3. P. 28.
18. Жилин А.Ю., Илюшин М.А., Целинский И.В., и др. // Журн. приклад. химии. 2003. Т. 76. № 4. С. 592.
19. Илюшин М.А., Целинский И.В. // Рос. хим. журн. 2001. Т. 45. № 1. С.72.
20. Fronabarger J., Williams M., Armstrong K. et al. // Fuze conference. Hawthorne, NV: Navsea Center, 2005. P. 22.
21. Илюшин М.А., Александрова М.А., Бачурина И.В. и др. // Журн. приклад. химии. 2010. Т. 83. № 1. С. 94.
22. Илюшин М.А., Целинский И.В. // Там же. 2000. Т. 73. № 8. С. 1233.
23. Дудырев А.С., Целинский И.В., Илюшин М.А. // Химические технологии / Под ред. Саркисова П.Д. М.: РХТУ им. Д.И. Менделеева, 2003. С.403.
24. Таржанов В.И., Литвинов Б.В., Зинченко А.Д. и др. // Изв. ВУЗов. Горный журнал. 1999. № 9–10. С. 94.
25. Bourne N.K. // Proc. Roy Soc. Lond. A. 2001. V. 457. P. 1401.
26. Чернай А.В., Соболев В.В., Чернай В.А. и др. // Физика импульсной обработки материалов / Под ред. Соболева В.В. Днепропетровск: Арт-Пресс, 2003. С. 267.
27. Ahmad S.R., Cartwright M. Laser Ignition of Energetic Materials. Chichester: John Wiley & Sons, 2015.
28. Everett S., Hafenrichter E.S., Marshall B.W. et al. American Institute of Aeronautics and Astronautics. Paper No 245. 2003.
29. Chen L., Sheng D., Ma F. et al. // Hanneng Cailiao (Chinese J. Energetic Mater.). 2007. V. 15. № 3. P. 217.
30. Szimhardt N., Wurzenberger M.H.H., Beringer A. et al. // J. Mater. Chem. A. 2017/ V. 5. P. 23753; doi: 10.1039/C7TA07780G
31. Myers T.W., Bjorgaard J.A., Brown K.E. et al. // J. Amer. Chem. Soc. 2016. V. 138. № 13. P. 4685; doi: 10.1021/jacs.6b02155
32. Myers T.W., Brown K.E., Chavez D.E. et al. // Inorg. Chem. 2017. V. 56 № 4. P. 2297; doi: 10.1021/acs.inorgchem.6b02998]
33. Илюшин М.А. Котомин А.А., Душенок С.А., Ефанов В.В. // Вестн. НПО им. С.А. Лавочкина. 2017. Вып. 1/35. С. 43.
34. Угрюмов И.А., Илюшин М.А., Целинский И.В. и др. // Журн. прикл. химии. 2003. Т. 76. № 3. С. 454.
35. Чернай А.В., Соболев В.В., Чернай В.А. и др. // Физика горения и взрыва. 2003. Т. 39. № 3. С. 105.
36. Pyushin M.A., Tselinsky I.V., Bachurina I.V. et al. // Hunneng Cailiao (Chinese J. Energetic Mater.). 2006. V. 14. № 6. P. 401.
37. Pyushin M.A., Tselinsky I.V., Ugrumov I.A. et al. // Proc. VI Sem. "New Trends in Research of Energetic Mater." Pardubice. Czech Republic: Pardubice University, 2003. P. 146.
38. Cudzilo S., Szmigielsky R. // Biuletyn Wojskowej Akademii Technicznej. 2000. R. 49. № 12. S. 5.
39. Pyushin M.A., Tselinsky I.V., Smirnov A.V. et al. // Central Eur. J. Energetic Mater. 2012. V. 9. № 1. P. 279.
40. Илюшин М.А., Целинский И.В., Смирнов А.В. и др. // Изв. СПбГТИ(ТУ). 2012. № 13(39). С. 56.
41. Pyushin M.A., Tselinsky I.V., Ugrumov I.A. et al. // Central Eur. J. Energetic Mater. 2005. V. 2. № 1. P. 21.
42. Угрюмов И.А., Козлов А.С., Илюшин М.А. и др. // Космічна наука і технологія. 2005. Т. 11. № 1. С. 58.
43. Илюшин М.А., Целинский И.В. Способ получения перхлората 5-гидразинотетразолртути (II): Патент на изобретение РФ RU 2225840 // Б.И. 2004. № 8. С. 18.
44. Илюшин М.А., Угрюмов И.А., Долматов В.Ю. и др. Иницирующий взрывчатый состав: Патент на изобретение РФ RU № 2309139 // Б.И. 2007. № 30. С. 23.
45. Герасимов С.И., Илюшин М.А., Кузьмин В.А. // Письма в ЖТФ. 2015. Т. 41. № 7. С. 66.
46. Pyushin M.A., Gerasimov S.I., Kuz'min V.A. et al. // Central Eur. J. Energetic Mater. 2015. V. 12. № 4. P. 671.
47. Klapötke T.M., Mayer P., Polborn K. et al. // Proc. 37th Intern. Annual Conf. ICT. Karlsruhe: Fraunhofer ICT, 2006. P. 134.
48. Klapötke T.M., Miro Sabate C. // Central Eur. J. Energetic Mater. 2010. V. 7. № 2. P. 161.
49. Freis M., Klapötke T.M., Stierstorfer J., Szimhardt N. // Inorg. Chem. 2017. V. 56. № 14. P. 7936; doi: 10.1021/acs.inorgchem.7b00432
50. Wurzenberger M.H.H., Szimhardt N., Stierstorfer J. // J. Amer. Chem. Soc. 2018. V. 140. P. 3206; doi: 10.1021/jacs.7b13230
51. Joas M., Klapötke T.M. // Propellants Explos. Pyrotech. 2015. V. 40. № 2. P. 246; doi: 10.1002/prep.201400142
52. Szimhardt N., Stierstorfer J. // Chem. Eur. J. 2018. V. 24. P. 2687; doi: 10.1002/chem.201705030
53. Fischer N., Joas M., Klapötke T.M., Stierstorfer J. // Inorg. Chem. 2013. V. 52. № 23. P. 13791; doi: 10.1021/ic402038x
54. Смирнов А.В., Федотов С.А., Агеев М.В. // Научно-технический журнал "Боеприпасы и высокоэнергетические конденсированные системы". 2016. № 3. С. 27.
55. Котомин А.А. // Рос. хим. журн. 1997. Т. 41. № 4. С. 89.