

ГОРЕНИЕ ПРОИЗВОДНЫХ 1,5-ДИАМИНОТЕТРАЗОЛА

В. П. Синдицкий¹, В. Ю. Егоршев¹, Т. Я. Дутова¹, М. Д. Дутов²,
Т. Л. Джан³, Д. Г. Джан³

¹Российский химико-технологический университет им. Д. И. Менделеева, 125047 Москва, vps@rctu.ru

²Институт органической химии им. Н. Д. Зелинского РАН, 119991 Москва

³Пекинский технологический институт, 100081 Пекин

В интервале давлений 0.1 ÷ 36 МПа исследованы закономерности горения 1,5-диаминотетразола (DAT), его соли с хлорной кислотой DAT·HClO₄, а также координационных соединений (КС) с перхлоратами Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd и Zn. Несмотря на высокое энергосодержание, DAT начинает гореть только при очень высоких давлениях (свыше 24 МПа). Перхлорат диаминотетразола обладает максимальной скоростью горения среди известных органических перхлоратов, причем его горение описывается газофазной моделью. Измеренные скорости горения КС также очень высоки: у [Cu(DAT)₆](ClO₄)₂ скорость достигает рекордного для послыного горения значения 1 670 мм/с при давлении 34 МПа. Предполагается, что горение КС также подчиняется газофазной модели. Обсуждается влияние природы металла на закономерности горения взрывчатых координационных соединений.

Ключевые слова: 1,5-диаминотетразол, перхлораты, энергетические материалы, скорость горения.

ВВЕДЕНИЕ

1,5-Диаминотетразол (DAT), имеющий очень высокое содержание азота в молекуле, вызывает существенный интерес как перспективный материал для газогенерирующих составов. Из-за высокой энтальпии образования DAT его производные также рассматриваются в качестве энергетических материалов. DAT, как известно, реагирует с некоторыми кислотами с образованием устойчивых солей [1]. Высокоэнергетические соли DAT с азотной, пикриновой и хлорной кислотами перспективны в качестве компонентов газогенерирующих составов и твердых ракетных топлив [1–4]. Динитрамидат DAT является мощным взрывчатым веществом [5]. Координационные соединения (КС) DAT с перхлоратами металлов обладают инициирующими свойствами и интенсивно изучаются с целью замены токсичного азидата свинца в детонаторах [6–8] или в качестве первичных взрывчатых веществ, инициируемых лазером [9, 10], а координационные соединения DAT с металлическими солями взрывчатых кислот представляют собой пер-

спективные высокоэнергетические материалы [11–14]. Несмотря на столь большой интерес к производным 1,5-диаминотетразола, практически ничего не известно о горении этих соединений. В то же время знание закономерностей горения очень важно как с практической точки зрения, поскольку помогает находить оптимальные условия применения изучаемых материалов, так и с теоретической точки зрения, так как позволяет получить информацию о физико-химическом поведении этих интересных веществ.

Взрывчатые координационные соединения могут рассматриваться как модельные ракетные топлива, содержащие катализатор, в качестве которого выступает центральный ион металла, горючее, в качестве которого выступает лиганд, и окислитель — анион, смешанные на молекулярном уровне. В этой связи исследование горения КС позволяет избежать трудностей в интерпретации результатов, связанных с однородностью распределения катализатора и влиянием размера частиц. Влияние природы атома металла на горение КС может быть оценено сравнением скорости его горения со скоростью горения соответствующей безметаллической системы, содержащей те же самые горючее и окислитель. Для перхлоратных комплексов DAT соль соответствующей кислоты с ли-

Zhang Tong-Lai, Zhang Jian-Guo.
Beijing Institute of Technology, 100081 Beijing, China.
Работа выполнена при поддержке Российского фонда фундаментальных исследований (проект № 08-03-92214-ГФЕН_а).

гандом $\text{DAT} \cdot \text{HClO}_4$ может быть принята в качестве исходной некатализируемой системы.

В настоящей работе изучалось горение DAT , $\text{DAT} \cdot \text{HClO}_4$ и координационных соединений DAT с перхлоратами $\text{Ni}(\text{II})$, $\text{Co}(\text{II})$, $\text{Cu}(\text{II})$, Cd и Zn .

ЭКСПЕРИМЕНТАЛЬНАЯ ЧАСТЬ

Получение

1,5-Диаминотетразол получали по реакции тиосемикарбазида, азиды натрия и оксида свинца в диметилформамиде, температура плавления $186 \div 187$ °С [1]. Перхлорат 1,5-диаминотетразола получен прямой реакцией DAT с раствором хлорной кислоты. После промывки спиртом и сушки получали белые кристаллы с температурой плавления $113 \div 114$ °С (литературные данные: температура плавления $97 \div 98$ °С [4] или $125 \div 130$ °С [3]). Состав $\text{DAT} \cdot \text{HClO}_4$ был подтвержден гравиметрическим анализом на перхлорат-ион с помощью реактива «нитрон» [15]. Для $\text{DAT} \cdot \text{HClO}_4$ ($\text{C}_4\text{H}_8\text{ClN}_4\text{O}_4$, молекулярная масса (м. м.) 200.54) вычисленное значение для ClO_4 равно 49.59 %, найденное — 49.39 %.

Координационные соединения были получены кипячением растворов перхлоратов металлов и соответствующего молярного эквивалента DAT в изопропанол. Выпавший осадок отфильтровывали и промывали холодным спиртом. Реакция проходила почти количественно, и аналитически чистый продукт использовался далее без дополнительной перекристаллизации или очистки. Состав КС был подтвержден гравиметрическим анализом на содержание перхлорат-иона с нитроном и ИК-спектроскопией.

Для $[\text{Zn}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_6\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_{36}\text{O}_8\text{Zn}$, м. м. 864.79) вычисленное значение (в процентах) для ClO_4 равно 22.99, найденное — 23.06. Для $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_6\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_{36}\text{O}_8\text{Cd}$, м. м. 911.81) вычисленное значение для ClO_4 равно 21.81, найденное — 21.54. Для $[\text{Cu}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_6\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_{36}\text{O}_8\text{Cu}$, м. м. 862.95) вычисленное значение для ClO_4 равно 23.05, найденное — 23.07. Для $[\text{Cu}(\text{DAT})_5(\text{H}_2\text{O})](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_5\text{H}_{22}\text{Cl}_2\text{N}_{30}\text{O}_9\text{Cu}$, м. м. 780.88) вычисленное значение для ClO_4 равно 25.48, найденное — 25.97. Для $[\text{Co}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_6\text{H}_{24}\text{Cl}_2\text{N}_{36}\text{O}_8\text{Co}$, м. м. 858.33) вычисленное значение для ClO_4 равно

23.17, найденное — 23.09. Для $[\text{Co}(\text{DAT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_4\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_{24}\text{O}_{10}\text{Co}$, м. м. 694.2) вычисленное значение для ClO_4 равно 28.68, найденное — 28.34. Для $[\text{Ni}(\text{DAT})_4(\text{H}_2\text{O})_2](\text{ClO}_4)_2$ ($\text{C}_4\text{H}_{20}\text{Cl}_2\text{N}_{24}\text{O}_{10}\text{Ni}$, м. м. 693.95) вычисленное значение для ClO_4 равно 28.66, найденное — 28.72.

Дифференциальный сканирующий калориметрический (ДСК) анализ образцов, помещенных в алюминиевые колпачки, проводили на приборе Pyris-1 в потоке азота (20 мл/мин).

Исследование горения

Скорость горения определялась в 1.5-литровой бомбе постоянного давления в интервале давлений $p = 0.1 \div 36$ МПа. Бомба снабжена окнами. Цилиндрические образцы для исследований плотностью $0.90 \div 0.94$ от плотности монокристалла (1.909 г/см³ для $\text{DAT} \cdot \text{HClO}_4$ [3] и 1.735 г/см³ для DAT [16]) готовили прессованием хорошо перетертого в тефлоновой ступке вещества в прозрачные акриловые трубки внутреннего диаметра 4 или 7 мм. Для измерения скорости горения быстрогорящих взрывчатых веществ была использована специальная процедура подготовки высокоплотных образцов [17]. Вещество прессовалось в виде таблеток диаметром 10 мм и толщиной $0.5 \div 0.7$ мм при $p = 500 \div 600$ МПа. Из таблеток вырезали пластинки шириной $1.5 \div 2$ мм. Перед сжиганием пластинку помещали вертикально в трубку, заполненную жидкой эпоксидной смолой, которая предотвращала распространение пламени по боковой поверхности пластинки.

Термодинамические расчеты выполнены с использованием компьютерной программы моделирования химического равновесия REAL [18].

РЕЗУЛЬТАТЫ И ОБСУЖДЕНИЕ

Горение DAT

Обладающие высокой внутренней энергией, многие из производных тетразола способны к самоподдерживающемуся горению за счет тепла, выделяющегося при термическом разложении гетероциклического кольца. Стационарное горение ряда 5-замещенных тетразолов было исследовано в работах [19–25]. Распределение температуры в волне горения тетразо-

ла (Тz) и 5-хлортетразола изучалось в работах [24, 25].

Анализ экспериментальных данных показал интересную зависимость между σ -константами Гаммета для заместителей и массовой скоростью горения производных тетразола: введение электроакцепторных групп в молекулу тетразола увеличивает скорость горения [20, 21, 25]. Известно, что существует корреляция между σ -константами Гаммета для заместителей и кинетикой раскрытия тетразольного цикла с образованием замещенных гуанилазидов [26, 27]. Найденная зависимость между σ -константами Гаммета для заместителей и массовой скоростью горения, по всей видимости, свидетельствует о важной роли реакции разложения тетразольного цикла при горении.

Анализ температурных профилей волны горения тетразола и хлортетразола [24, 25] позволил сделать вывод о том, что их горение подчиняется газовой модели. Так, используя кинетические параметры термического распада тетразола и измеренные температуры поверхности, можно определить, что не более 3 % тетразола распадается в поверхностной зоне при горении при $p = 0.1$ МПа. Важно отметить, что измеренная температура горения обоих тетразолов значительно ниже, чем адиабатическая температура при всех исследованных давлениях. При $p = 0.1$ МПа, например, измеренная и расчетная температуры составляют 1140 и 1925 °С для тетразола, 1260 и 2180 °С для хлортетразола. Разница между измеренной и расчетной температурами обусловлена неравновесностью состава продуктов горения. Так, измеренная температура пламени хорошо согласуется с расчетной, если предположить, что при распаде тетразола образуются HCN, H₂ и N₂.

DAT в форме прессованных зарядов диаметром 7 мм горит только при высоких давлениях (рис. 1). Скорость горения u быстро растет в интервале $p = 24 \div 30$ МПа, что характерно для неустойчивого горения. Возможно, только при $p > 30$ МПа горение становится устойчивым. Скорость горения DAT при $p = 30$ МПа составляет $u = 21$ мм/с, что в 1.5 раза выше скорости горения 5-аминотетразола (5-ATz) и в 2.7 раза медленнее скорости горения тетразола. Скорость горения уменьшается в ряду Тz > DAT > 5-ATz. В такой же последовательности изменяется энергосодержание веществ (810, 741 и 585 ккал/кг соответственно),

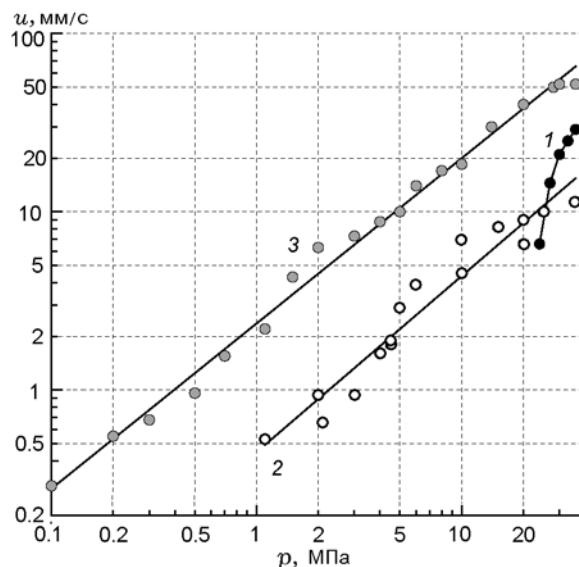


Рис. 1. Сравнение скоростей горения DAT (1), 5-аминотетразола (2) и тетразола (3)

а также адиабатическая температура горения при $p = 30$ МПа (2216, 1992 и 1747 К соответственно). В то же время кинетические параметры разложения Тz [28], DAT и 5-ATz [29] очень близки.

Расчеты по Трутону [30] показывают, что DAT обладает самой большой теплотой испарения среди изучаемых тетразолов. Можно предположить, что неспособность DAT поддерживать устойчивое горение при $p < 20$ МПа связана с недостатком поступления тепла из газовой фазы, необходимого для испарения конденсированной фазы. Горение DAT становится устойчивым только при высоких давлениях, когда температура кипения DAT достигает критического значения и теплота испарения снижается до нуля.

Горение DAT·HClO₄

Ониевые соли таких кислот-окислителей, как HNO₃ или HClO₄, с органическими основаниями являются энергетическими материалами, при разложении которых выделяется тепло. Наиболее известные окислители твердых ракетных топлив — нитрат аммония (AN) и перхлорат аммония (AP) принадлежат к этому классу энергетических материалов. Горение AN и AP широко исследовалось во всем мире, горение других представителей этого класса интенсивно изучалось в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Мен-

делеева [31–34].

Наиболее интересной особенностью горения многих органических перхлоратов является необычная зависимость скорости горения от давления $u(p)$ и наличие областей давления, в которых горение вообще не распространяется. Примеры таких зависимостей $u(p)$ для АР [35] и перхлората метиламина (МАР) [32, 36, 37] представлены на рис. 2. Было показано, что такое поведение характерно для солей с высокоосновными аминами. Понижение основности амина приводит к тому, что горение соли становится устойчивым во всем интервале давлений и зависимость $u(p)$ описывается одной прямой линией. Исследованный в настоящей работе $\text{DAT} \cdot \text{HClO}_4$, так же как и перхлорат 5-аминотетразола [38], принадлежат к группе солей слабоосновных аминов, а их зависимости $u(p)$ описываются прямыми линиями.

Горение АР широко исследуется во всем мире. Ведущая роль при горении при давлениях до $10 \div 14$ МПа приписывается реакциям в конденсированной фазе во многих работах [35, 39–41]. Температура поверхности АР при горении определяется реакцией диссоциации АР на газообразный аммиак и хлорную кислоту [42, 43]. Именно высокая температура поверхности, приводящая к дисбалансу тепла на поверхности, обуславливает появление неустой-

чивого режима горения АР, наблюдаемого при высоких давлениях.

Распределение температуры в волне горения МАР в интервале $p = 0.1 \div 0.5$ МПа и максимальные температуры горения в интервале $p = 0.1 \div 5$ МПа были исследованы с помощью тонких термопар в работе [37]. Сделан вывод о том, что горение МАР при высоких давлениях подчиняется газофазному механизму Беляева — Зельдовича. Наличие широкого расплавленного слоя, явления диспергирования и высокие значения температурного коэффициента горения при низких давлениях свидетельствуют о том, что реакции в конденсированной фазе играют существенную роль. Переход от модели горения с ведущими реакциями в конденсированной фазе к газофазной модели сопровождается появлением интервала давления, в котором воспламенение образца МАР приводит к неустойчивому горению [36] (или для обеспечения устойчивого режима необходимо применять специальное воспламенение [37]).

Низкая основность тетразольного цикла позволяет предполагать, что температуры горящей поверхности (т. е. температуры диссоциации) перхлоратов тетразолов значительно ниже, чем температуры поверхности при горении АР и МАР. Хотя термическая стабильность перхлоратов тетразола меньше, чем стабильность перхлоратов аминов, именно низкая температура поверхности, наряду с высокой температурой пламени и высокими скоростями горения, позволяют считать, что горение перхлоратов тетразолов подчиняется газофазной модели горения. Необходимо заметить, что перхлораты тетразолов, наряду с перхлоратом карбогидразида [44], обладают максимальными скоростями горения среди известных органических перхлоратов.

Горение координационных соединений DAT с перхлоратами металлов

Взрывчатые координационные соединения могут рассматриваться как энергические композиции, в которых атом металла, горючее и окислитель смешаны на молекулярном уровне. Чтобы быть способными к горению и взрыву, координационные соединения должны содержать такие молекулярные фрагменты, которые сами или продукты их разложения обладают окислительными свойствами. Этими фрагментами обычно являются ClO_4^- , NO_3^- и

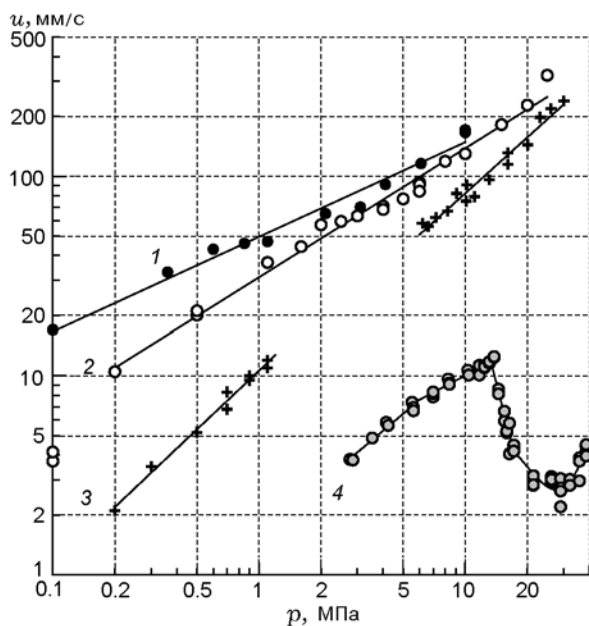


Рис. 2. Сравнение скоростей горения $\text{DAT} \cdot \text{HClO}_4$ (1) с перхлоратами 5-аминотетразола (2), метиламина (3) и аммония (4)

им подобные анионы. Катион металла, с одной стороны, выступает как матрица, связывая вместе горючее-лиганд и окислитель и, с другой стороны, может действовать как катализатор горения. Природа катиона металла определяет стабильность КС и количество горючих и окисляющих фрагментов в молекуле.

Горение взрывчатых координационных соединений наиболее интенсивно изучалось в Российском химико-технологическом университете им. Д. И. Менделеева [44–49]. Было показано, что природа металла в КС сильно влияет на скорость горения. Каждый анион-окислитель обладает собственным набором металлов, координационные соединения которых горят быстрее, чем соответствующая соль лиганда. Некоторые металлы являются катализаторами горения, другие нет. Так, Ni, Co, Cu, Cd и Pb проявляют каталитические свойства при горении перхлоратных КС, в то время как щелочно-земельные металлы Mg, Ca, Sr, Ba, а также Zn не обнаруживают каталитических свойств.

Изучение горения координационных соединений DAT с перхлоратами металлов подтвердило ранее полученные результаты: КС цинка горят со скоростями, близкими к скорости горения DAT·HClO₄, в то время как скоро-

сти горения КС с Ni, Co, Cu и Cd при высоких давлениях в несколько раз выше скоростей горения безметалльного аналога (рис. 3–5, таблица).

Горение большинства КС с DAT отличается высокими значениями давления ниже-

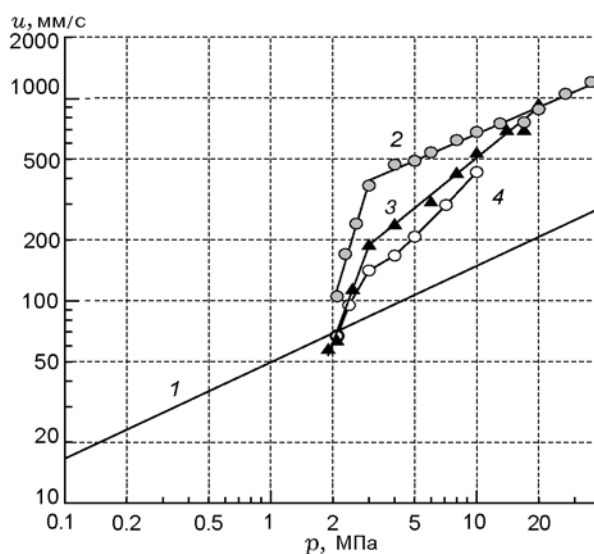


Рис. 4. Сравнение скоростей горения DAT·HClO₄ (1) со скоростями горения координационных соединений DAT с перхлоратами кобальта (2 — с шестью лигандами, 3 — с четырьмя лигандами) и никеля (4)

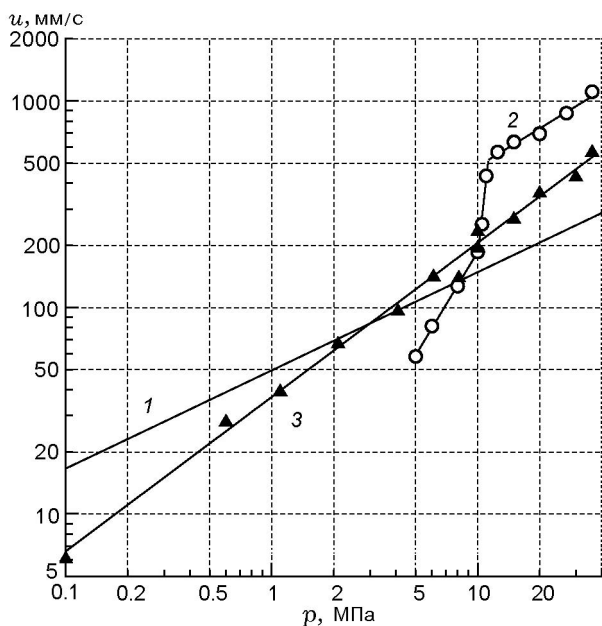


Рис. 3. Сравнение скоростей горения DAT·HClO₄ (1) со скоростями горения координационных соединений DAT с перхлоратами кадмия (2) и цинка (3)

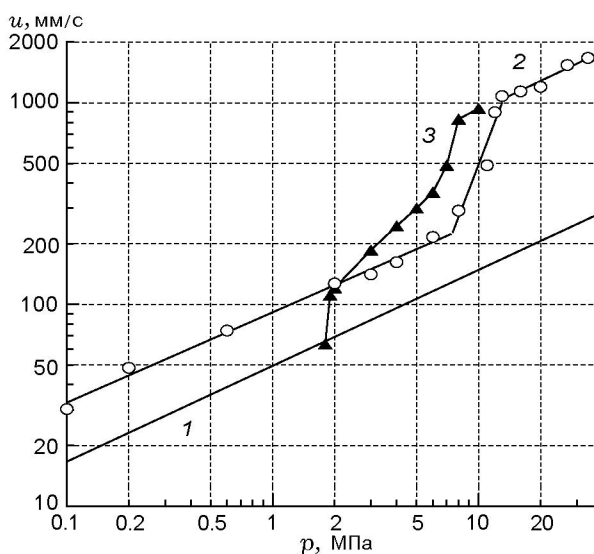


Рис. 5. Сравнение скоростей горения DAT·HClO₄ (1) со скоростями горения координационных соединений [Cu(DAT)₆](ClO₄)₂ (2) и [Cu(DAT)₅(H₂O)](ClO₄)₂ (3)

Физико-химические свойства DAT, DAT·HClO₄ и координационных соединений на основе DAT

Соединение	Плотность заряда, г/см ³	Энтальпия образования, ккал/моль	Температура вспышки (плавления), °С	Адиабатическая температура пламени, К	Скорость горения при 10 МПа, мм/с
DAT	1.57	74.18 [19]	(186)	2 087	—
DAT·HClO ₄	1.79	35.5 ^a	192	3 325	149
[Zn(DAT) ₆](ClO ₄) ₂	1.63	351.5 [19]	(180)	2 395	206
[Cd(DAT) ₆](ClO ₄) ₂	1.66	371.3 [19]	(260)	2 460	471 ^b
[Cu(DAT) ₆](ClO ₄) ₂	1.64	403.2 [19]	190	2 550	916 ^b
[Cu(DAT) ₅ (H ₂ O)](ClO ₄) ₂	1.60	238 ^a	180	2 555	938
[Co(DAT) ₆](ClO ₄) ₂	1.56	375.4 [19]	(265)	2 500	670
[Co(DAT) ₄ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	1.82	69 ^a	235	2 580	500
[Ni(DAT) ₄ (H ₂ O) ₂](ClO ₄) ₂	1.78	67 ^a	260	2 580	414

^a — расчет, ^b — экстраполяция закона горения.

го предела горения (2 ÷ 5 МПа), а также высокими скоростями горения при этих давлениях (50 ÷ 60 мм/с). [Cu(DAT)₆](ClO₄)₂ и [Zn(DAT)₆](ClO₄)₂ начинают гореть уже при атмосферном давлении. [Cu(DAT)₆](ClO₄)₂ горит в двух режимах: низкоскоростном и высокоскоростном, которые связаны между собой переходным участком в интервале $p = 7 \div 12$ МПа. Другие КС начинают гореть сразу в высокоскоростном режиме. Скорости горения КС при больших давлениях очень высоки. Так, скорость горения [Cu(DAT)₆](ClO₄)₂ при давлении 34 МПа имеет рекордное значение 1670 мм/с. По-видимому, это максимальная измеренная скорость послынного горения на данный момент.

Состав и структуру координационных соединений устанавливали на основе данных анализа на содержание перхлорат-иона, ИК-спектроскопии, а также рентгеноструктурного анализа [8]. Согласно полученным данным, DAT является монодентатным лигандом, который входит в координационную сферу металла атомом азота в 4-м положении тетразольного цикла. Перхлоратная группа является ионной, с атомом металла не связана.

Дифференциальная сканирующая калориметрия комплексного соединения [Cd(DAT)₆](ClO₄)₂ показывала экзотермический тепловой эффект в области температур 232 ÷ 257 °С при скорости нагрева 2 ÷ 20 °С/мин. Расчет кинетики распада в

неизотермических условиях по методу Киссинжера [50] дает вполне разумные величины энергии активации 47.7 ккал/моль и предэкспоненциального множителя $A = 10^{18.12} \text{ с}^{-1}$.

Кинетические параметры термического разложения [Cd(DAT)₆](ClO₄)₂ и параметры разложения DAT [29], хлорной кислоты в газовой фазе [51] и перхлората аммония в жидкой фазе [52] представлены на рис. 6. Видно, что термическое разложение КС определяется кинетикой разложения DAT, хлорная кислота, как в газообразном состоянии, так и в жид-

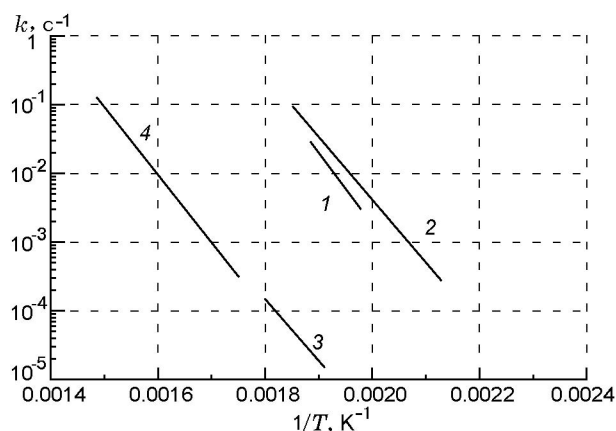


Рис. 6. Константы скоростей разложения [Cd(DAT)₆](ClO₄)₂ (1) и DAT [29] (2) в сравнении с кинетикой термического разложения HClO₄ в газовой фазе [51] (3) и перхлората аммония в жидкой фазе [52] (4)

кой фазе, более устойчива. Очевидно, что термическое разложение перхлоратов тетразолов также определяется разложением менее термостойкого тетразола. Близкая кинетика разложения КС и перхлоратов тетразола позволяет предполагать, что горение КС, так же как перхлоратов тетразолов, подчиняется газофазной модели горения.

Как было показано в работах [44, 47–49], только металлы, способные к образованию высоковалентной оксоформы, являющейся сильным двухэлектронным окислителем, проявляют каталитический эффект при горении КС. Если атом металла может менять свое валентное состояние, взаимодействие между $M(II)$ и ClO_4^- приводит к образованию кислородсодержащей частицы с атомом металла в высоковалентном состоянии, которую можно рассматривать либо как комплекс металла (III) с координированным анион-радикалом $[M(III)-O^\bullet]^{++}$, либо как оксосоединение металла (IV) $[M(IV)=O]^{++}$. Эти частицы были описаны в работах по ферментативному окислению как основные активные центры [53–56]. Сильная окислительная способность этих частиц приводит к высоким скоростям окислительно-восстановительных реакций в пламени. Ионы таких металлов, как щелочно-земельные Mg, Ca, Sr и Ba, так же как и Zn, практически не могут быть окислены химическим окислителем. В этом случае атом металла выступает только как матрица. Продукты разложения перхлоратов металлов обладают окислительными свойствами. Так как по своей реакционной способности они слабо отличаются от продуктов разложения хлорной кислоты, скорости горения таких КС при прочих равных условиях не будут превышать скоростей горения солей хлорной кислоты с лигандами.

Процесс испарения перхлоратных КС в газовую фазу плохо исследован. Наиболее вероятно, что этот процесс имеет диссоциативный характер, как это наблюдается в случае органических солей. Часть лигандов отщепляется от комплексного катиона, а противоионы занимают их место в координационной сфере металла, приводя к образованию более ковалентного (и, следовательно, более летучего) комплекса. Этот ковалентный комплекс и свободные лиганды испаряются в газовую фазу.

Горение медного комплекса в двухскоростном режиме может быть связано с образова-

нием в газовой фазе комплексов с различным координационным окружением при разных давлениях. Известно, что окисление атома металла в его высшее валентное состояние значительно облегчается в координационном окружении, которое может стабилизировать это состояние [57]. Очевидно, что различное координационное окружение будет по-разному влиять на процесс окисления металла. Можно предположить, что комплекс с большим числом лигандов образуется только при высоких давлениях, что и приводит к образованию оксочастиц в пламени. В пользу этого предположения свидетельствует следующий факт: переход к быстрогорящему режиму горения для КС со слабым основанием DAT наблюдается при более высоких давлениях, чем для КС с лигандами, которые обладают сильной координирующей способностью, такими как карбогидразид [44] или этилендиамин [49].

ВЫВОДЫ

Энергетические материалы на основе 1,5-диаминотетразола (соль с хлорной кислотой $DAT \cdot HClO_4$ и координационные соединения с перхлоратами Ni(II), Co(II), Cu(II), Cd и Zn) обладают максимальными скоростями горения среди родственных соединений. Высокие скорости горения координационных соединений приводят к появлению у них иницирующей способности, что наряду с высокой чувствительностью к механическим воздействиям делает эти соединения крайне опасными в обращении. Сделано предположение, что горение этих веществ подчиняется газофазной модели. Влияние металлов на закономерности горения КС связано со способностью металла образовывать в пламени высоковалентные оксочастицы.

ЛИТЕРАТУРА

1. Gaponik P. N., Karavai V. P. Synthesis and properties of 1,5-diaminotetrazole // Chem. Heterocyclic Compounds. — 1984. — V. 20, N 12. — P. 1388–1391.
2. Matulis V. E., Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Voitekhovich S. V., Ivashkevich O. A. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazolium picrate: X-ray molecular and crystal structures and ab initio MO calculations // J. Mol. Struct. — 2003. — V. 649. — P. 309–314.
3. Drake G., Hawkings T., Hall L., Boatz J., Vij A. Experimental and theoretical study of 1,5-diamino-1,2,3,4-tetrazolium perchlorate // Prop.,

- Explos., Pyrotechn. — 2005. — V. 30, N 2. — P. 156–163.
- Galvez-Ruiz J. C., Holl G., Karaghiosoff K., Klapotke T. M., Lohnwitz K., Mayer P., Noth H., Polborn K., Rohbogner C. J., Suter M., Weigand J. J. Derivatives of 1,5-diamino-1H-tetrazole: A new family of energetic heterocyclic-based salts // *Inorg. Chem.* — 2005. — V. 44, N 12. — P. 4237–4253.
 - Klapötke T. M., Stierstorfer J. The new energetic compounds 1,5-diaminotetrazolium and 5-amino-1-methyltetrazolium dinitramide — synthesis, characterization and testing // *Eur. J. Inorg. Chem.* — 2008. — N 26. — P. 4055–4062.
 - Bichay M., Hirlinger J. New primary explosives development for medium caliber stab detonators // ARDEC Report, SERDP Project N PP-1364. — 2004. — P. 1–102.
 - Explosive complexes: US Pat. 2008/001904. 15.02.2007 / Huynh My Hang V. — P. 1–23.
 - Cui Yan, Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Yang Li, Zhang Jin, Hu Xiaochun. Synthesis, structural investigation, thermal decomposition mechanism and sensitivity properties of an energetic compound $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{ClO}_4)_2$ // *J. Hazard. Mater.* — 2008. — V. 160. — P. 45–50.
 - Жилин А. Ю., Илюшин М. А., Целинский И. В., Козлов А. С., Лискер И. С. Высокоэнергетические тетразоляты кобальта (III) // *Журн. прикл. химии.* — 2004. — Т. 77, № 5. — С. 798–800.
 - Смирнов А. В., Илюшин М. А., Целинский И. В. Синтез комплексных амминатов кобальта (III) в качестве взрывчатых веществ для средств инициирования // *Журн. прикл. химии.* — 2003. — Т. 76. — С. 572–576.
 - Cui Yan, Zhang TongLai, Zhang Jian-Guo, Hu Xiao-Chun, Zhang Jin, Huang Hui-Sheng. Preparation, crystal structure and thermal analyses of 1,5-Diamino-4-hydro-1,2,3,4-tetrazolium 3,5-Dihydroxy-2,4,6-trinitrophenolate // *Chin. J. Chem.* — 2008. — V. 26. — P. 426–432.
 - Cui Yan, Zhang Jianguo, Zhang Tonglai, Yang Li, Hu Xiaochun, Zhang Jin. Synthesis, structural investigation and thermal analyses of a novel coordination compound $[\text{Cd}(\text{DAT})_6](\text{HTNR})_2 \cdot 3.5\text{H}_2\text{O}$ // *J. Mol. Struct.* — 2008. — V. 889. — P. 177–185.
 - Cui Yan, Zhang Tonglai, Zhang Jianguo, Yang Li, Zang Yan, Shu Yuan-Jie. Preparation, crystal structure and thermal analyses of a nitrogen-rich coordination compound $[\text{Co}(\text{DAT})_6](\text{PA})_2 \cdot 4\text{H}_2\text{O}$ // *Chinese J. Chem.* — 2008. — V. 26. — P. 2029–2034.
 - Cui Yan, Zhang TongLai, Zhang Jian-Guo, Yang Li, Zhang Jin, Hu Xiao-Chun. Study on crystal structure and thermal decomposition mechanism of a novel coordination compound $[\text{Zn}(\text{DAT})_2(\text{H}_2\text{O})_4](\text{PA})_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ // *Prop., Explos., Pyrotechn.* — 2008. — V. 33, N 6. — P. 437–442.
 - Williams W. J. Handbook of Anion Determination. — London: Butterworth, 1979.
 - Lyakhov A. S., Gaponik P. N., Voitekhovich S. V. 1,5-Diamino-1H-1,2,3,4-tetrazole // *Acta Cryst.* — 2001. — C57. — P. 185–186.
 - Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., Sinditskii V. P., Dutov M. D. Combustion of nitro derivatives of azidobenzenes and benzofuroxans // *Combust. and Flame.* — 1991. — V. 87. — P. 123–135.
 - Belov G. B. Thermodynamic analysis of combustion products at high temperature and pressure. // *Prop., Explos., Pyrotechn.* — 1998. — V. 23. — P. 86–89.
 - Kon'kova T. S., Matyushin Yu. N., Sinditskii V. P., Dutov M. D., Fogelzang A. E. Thermochemistry of transition metal complexes with 1,5-Diaminotetrazole // *Proc. 31st Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 3 June–6 July 2000.* — Paper 88. — P. 1–6.
 - Фогельзанг А. Е., Егоршев В. Ю., Синдицкий В. П., Дутов М. Д., Соловьев М. Ю. Исследование горения тетразолов и их производных // *Материалы 9 Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву «Горение конденсированных веществ».* — Черноголовка: ИХФ, 1989. — С. 3–5, 129–131.
 - Fogelzang A. E., Egorshv V. Y., Sinditskii V. P. Influence of chemical nature of substituent on the burning rate of 5-Substituted tetrazoles // *Proc. 17th Intern. Pyrotechn. Sem. Combined with 2nd Beijing Intern. Symp. Pyrotechn. Explos.* — Beijing, China: Beijing Inst. of Technology Press, 1991. — V. 2. — P. 618–623.
 - Лесникович А. И., Принцев Г. В., Ивашкевич О. А., Люцко В. А., Коваленко К. К. Горение тетразола // *Физика горения и взрыва.* — 1988. — Т. 24, № 5. — С. 48–51.
 - Sinditskii V. P., Egorshv V. Y., Fogelzang A. E., Serushkin V. V., Kolesov V. I. Combustion behavior and flame structure of tetrazole derivatives // *Proc. 29th Intern. Annu. Conf. of ICT, Karlsruhe, FRG, 1998.* — Paper 171. — P. 1–14.
 - Синдицкий В. П., Егоршев В. Ю., Фогельзанг А. Е., Серушкин В. В., Колесов В. И. Механизм горения производных тетразола // *Журн. хим. физики.* — 2000. — Т. 18, № 8. — С. 1569–1583.
 - Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Kolesov V. I. Effect of molecular structure on combustion of polynitrogen energetic materials // *Solid Propellant Chemistry, Combustion, and Motor Interior Ballistics / V. Yang, T. B. Brill, W. Z. Ren (Eds).* — AIAA, Reston, VA, 2000. — P. 99–128. — (Progress in Astronautics and Aeronaut.; V. 185).

26. Henry R. A., Finnegan W. G., Lieber E. Thermal isomerization of substituted 5-Aminotetrazoles // J. Amer. Chem. Soc. — 1954. — V. 76, N 1. — P. 88–93.
27. Henry R. A., Finnegan W. G., Lieber E. Kinetics of the isomerization of substituted 5-Aminotetrazoles // J. Amer. Chem. Soc. — 1955. — V. 77, N 8. — P. 2264–2270.
28. Прокудин В. Г., Поплавский В. С., Островский В. А. Механизм мономолекулярного термического разложения тетразола и его 5-замещенных производных // Изв. АН. Сер. хим. — 1996. — № 9. — С. 2216–2219.
29. Lesnikovich A. I., Ivachkevich O. A., Levchik S. V., Balabanovich A. I., Gaponik P. N., Kulak A. A. Thermal decomposition of aminotetrazoles // Thermochim. Acta. — 2002. — V. 388. — P. 233–251.
30. Карапетьянц М. Х. Химическая термодинамика. — М.: Химия, 1975.
31. Алешин В. Д., Светлов Б. С., Фогельзанг А. Е. О горении некоторых органических перхлоратов // Докл. АН СССР. — 1969. — Т. 185, № 4. — С. 45–49.
32. Фогельзанг А. Е., Светлов Б. С. О связи между структурой взрывчатых веществ и скоростью их горения // Докл. АН СССР. — 1970. — Т. 192, № 6. — С. 1322–1325.
33. Фогельзанг А. Е., Аджемян В. Я., Светлов Б. С. Влияние природы окислителя во взрывчатых веществах на скорость их горения // Докл. АН СССР. — 1971. — Т. 199, № 6. — С. 1296–1298.
34. Фогельзанг А. Е., Светлов Б. С., Опришко В. С., Аджемян В. Я. Исследование горения органических перхлоратов // Физика горения и взрыва. — 1972. — № 2. — С. 257–272.
35. Voggs T. L. Deflagration rate, surface structure and subsurface profile of self-deflagration single crystals of ammonium perchlorate // AIAA Journal. — 1970. — V. 8, N 5. — P. 867–873.
36. Фогельзанг А. Е., Аджемян В. Я., Светлов Б. С. О роли реакционной способности окисляющей группы при горении взрывчатых веществ // Материалы 3 Всесоюз. симпоз. по горению и взрыву. — М.: Наука, 1972. — С. 63–66.
37. Викторенко А. М., Иванов Г. В., Марков О. М. О механизме горения перхлората метил-амин // Физика горения и взрыва. — 1976. — Т. 12, № 1. — С. 21–25.
38. Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Levshenkov A. L., Egorshv V. Yu., Kolesov V. I., Serushkin V. V. Combustion of 5-Aminotetrazole salts // Proc. 21st Intern. Pyrotechn. Seminar, Moscow, 1995 11–15 Sept. — P. 762–773.
39. Максимов Е. И., Григорьев Ю. М., Мержанов А. Г. Закономерности горения и механизм горения перхлората аммония // Изв. АН СССР. Сер. хим. — 1966. — № 3. — С. 422–429.
40. Beckstead M. W., Derr R. L., Price C. F. The combustion solid monopropellants and composite propellants // Proc. 13th Symp. on Combustion. — Pittsburgh, PA: Combustion Inst., 1971. — P. 1047–1056.
41. Manelis G. B., Strunin V. A. The mechanism of ammonium perchlorate burning // Combust. and Flame. — 1971. — V. 17. — P. 69–77.
42. Guirao C., Williams F. A. A model for ammonium perchlorate deflagration between 20 and 100 atm // AIAA Journal. — 1971. — V. 9, N 7. — P. 1345–1356.
43. Powling J., Smith W. A. W. The surface temperature of burning ammonium perchlorate // Combust. and Flame. — 1963. — V. 7, N 3. — P. 269–275.
44. Sinditskii V. P., Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V., Dutov M. D., Dutova T. Y. Catalysis and combustion mechanism of coordination compounds // Proc. 21st Intern. Pyrotechn. Seminar, Moscow, 11–15 Sept. 1995. — P. 747–761.
45. Fogelzang A. E., Egorshv V. Yu., Sinditskii V. P., Serushkin V. V., Saclanty A. R. A study on burning behavior of chemical analogs of explosive CP // Proc. 18st Intern. Pyrotechn. Seminar, Colorado, USA, July 13–17 1992. — P. 303–320.
46. Fogelzang A. E., Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V. Effect of structure of energetic materials on burning rate // Decomposition, Combustion and Detonation Chemistry of Energetic Materials, Boston, USA, 27–30 Nov. 1995. — P. 151–161. — (MRS Symp. Proc.; V. 418).
47. Sinditskii V. P., Serushkin V. V. Design and combustion behaviour of explosive coordination compounds // Defence Science J. — 1996. — V. 46, N 5. — P. 371–383.
48. Синдицкий В. П., Фогельзанг А. Е. Дизайн взрывчатых координационных соединений // Рос. хим. журн. — 1997. — Т. 41, № 4. — С. 74–80.
49. Sinditskii V. P., Egorshv V. Yu., Serushkin V. V. Design and combustion behavior of metal-containing energetic materials // Proc. Sino-Russian Intern. Academic Conf. on 50th Anniversary of the Funding of BIT, Beijing, China, 20–21 Sept. 2000. — P. 174–190.
50. Kissinger H. E. Reaction kinetics in differential thermal analysis // Anal. Chem. — 1957. — V. 29. — P. 1702–1706.
51. Манелис Г. Б., Назин Г. М., Рубцов Ю. И., Струнин В. А. Термическое разложение и горение взрывчатых веществ и порохов. — М.: Наука, 1996.
52. Рубцов Ю. И., Раневский А. И., Манелис Г. Б. Кинетика термического разложения смеси перхлоратов аммония и гуанидиния // Журн. физ. химии. — 1970. — Т. 44, № 1. — С. 47–51.

53. **Моисеев И. И., Вергафтик М. Н.** Металлокомплексный катализ окислительных реакций: принципы и проблемы // Успехи химии. — 1990. — Т. 39, № 12. — С. 1931–1959.
54. **Collman J. P., Brauman J. I., Meunier B.** Epoxidation of olefine by cytochrome P-450 model compounds // J. Amer. Chem. Soc. — 1985. — V. 107, N 7. — P. 2000–2005.
55. **Groves J. T., Nemo T. E., Myers R. S.** Hydroxylation and epoxidation catalyzed by iron-porphine complexes. Oxygen transfer from iodobenzene // J. Amer. Chem. Soc. — 1979. — V. 101. — P. 1032–1033.
56. **Barefield E. K., Mocelle M. T.** Mechanism of base promoted reduction of nickel(III) complexes of macrocyclic amines. Coordinated ligand radical intermediate // J. Amer. Chem. Soc. — 1975. — V. 97, N 15. — P. 4238–4246.
57. **Яцимирский К. Б.** Окислительно-восстановительные свойства макроциклических комплексов переходных металлов // Теорет. и эксперим. химия. — 1986. — Т. 3. — С. 280–285.

*Поступила в редакцию 23/XII 2009 г.,
в окончательном варианте — 6/IX 2010 г.*
