

Энергоемкие металлокомплексы в средствах инициирования

М. А. Илюшин, И. В. Целинский

МИХАИЛ АЛЕКСЕЕВИЧ ИЛЮШИН — доктор химических наук, профессор кафедры химии и технологии органических соединений азота Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). Область научных интересов: нитрование аминов, синтез и изучение свойств простых и комплексных солей тяжелых и переходных металлов с полиазотистыми лигандами.

ИГОРЬ ВАСИЛЬЕВИЧ ЦЕЛИНСКИЙ — доктор химических наук, профессор, заведующий кафедрой химии и технологии органических соединений азота Санкт-Петербургского государственного технологического института (Технического университета). Область научных интересов: химия органических соединений азота, химия энергоемких соединений.

198013 Санкт-Петербург, Московский пр., д. 26, Санкт-Петербургский государственный технологический институт, тел. (812)316-46-48, E-mail llyushin@tu.spb.ru, ivts@tu.spb.ru

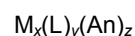
В области создания взрывчатых веществ (ВВ) и взрывных технологий постоянно насущной проблемой является повышение безопасности работ с ВВ. В настоящей статье представлены исследования по разработке нового класса инициирующих взрывчатых веществ на основе энергоемких комплексов перхлоратов металлов с производными тетразола. Для этих ВВ пригоден лазерный способ инициирования, что значительно повышает безопасность их применения.

Интерес к энергоемким координационным соединениям возрос во второй половине XX века [1,2] в связи с повышением требований к безопасности проведения взрывных работ. Напомним, что составляющими любой взрывной технологии являются объект переработки (воздействия), заряд ВВ, детонатор, линия передачи энергетического импульса, генератор энергии (подрыва). Взрывным работам всегда сопутствуют операции хранения ВВ и детонаторов, их транспортировки, монтажа зарядов ВВ и взрывной цепи на объекте переработки [3].

Любое применение ВВ потенциально опасно. Степень риска значительно увеличивается после установки капсуля-детонатора и подключения к нему линии передачи энергии. Опасность может реализоваться в аварийных ситуациях и становится максимальной при отказе в подрыве капсуля-детонатора, так как в этом случае необходим демонтаж взрывной сети, содержащей высокочувствительные элементы. Риск аварийного взрыва во взрывных сетях обусловлен, во-первых, сверхпороговым воздействием на ВВ (например, удар, пожар) и, во-вторых, появлением в линии передачи энергии ложного импульса природного или техногенного происхождения.

Для уменьшения опасности проведения взрывных работ обычно применяют такие приемы, как использование промышленных бризантных трудно воспламеняемых ВВ с меньшей чувствительностью к механическим воздействиям [4], замена в капсулях-детонаторах высокочувствительных штатных инициирующих ВВ на менее чувствительные энергоемкие соединения, увеличение надежности детонатора и линии передачи энергии, использование линии связи генератора энергии с детонатором, не передающей и не генерирующей ложных инициирующих импульсов при возникновении аварийных ситуаций. Вместе с тем, усиление требований промышленности к безопасности средств инициирования и к увеличению их мощности стимулирует работы по изысканию новых взрывчатых веществ, обладающих высокой инициирующей способностью и в то же время относительно безопасных в обращении.

В последние годы объектом исследований в этом направлении стали комплексные соли с внешней сферой общей формулы



где М — катион металла, L — лиганд, An — анион кислоты, чаще всего окислителя.

Химический состав комплексных солей позволяет в широких пределах регулировать их физико-химические, энергетические и эксплуатационные характеристики за счет варьирования их структурных составляющих.

В конце XX века были разработаны методы определения энтальпии образования металлокомплексов — важнейшей характеристики энергоемких материалов [5]. Что касается метода расчета скорости детонации комплексных солей с анионом-окислителем, то анализ известных методов расчета этой характеристики показал, что они не могут быть прямо использованы применительно к комплексным соединениям из-за специфичности их состава (наличие в молекуле катионов различных металлов, кристаллизационной воды, атомов хлора, серы и т.д.). Сущность метода, разработанного группой исследователей Технического университета (Санкт-Петербург) [6], заключается в расчленении молекулы соединения на активную, «взрывчатую» часть (анион-окислитель и лиганды) и инертные добавки (катион металла, кристаллизационная вода) и в оценке вкладов отдельных химических связей и групп с последующим учетом изменения скорости детонации за счет наличия инертных добавок.

Расчет скорости детонации комплексной соли проводится следующим образом. Определяется скорость детонации «взрывчатой» части $D_{e.p.}$ по формуле:

$$D_{e.p.} = 2,77 + \frac{\rho}{M_{e.p.}} (\sum n_i F_i + \sum n_j N_j) \quad (1)$$

где $M_{e.p.}$ — молекулярная масса «взрывчатой» части; ρ — плотность «взрывчатой» части (условно принята равной $1,7 \text{ г/см}^3$); $\sum n_i F_i$ — 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).

Парциальная плотность «взрывчатой» части комплексного ВВ в заряде составляет

$$\rho = \alpha_{e.p.} \rho_0 \quad (2)$$

где ρ_0 — плотность заряда комплексного ВВ, г/см³; $\alpha_{e.p.}$ — массовая доля «взрывчатой» части в комплексном ВВ, равная:

$$\alpha_{e.p.} = \frac{M_{e.p.}}{M_{compl}} \quad (3)$$

где M_{compl} — молекулярная масса комплексного ВВ.

Скорость детонации «взрывчатой» части при плотности ρ_n находится из линейной зависимости:

$$D_{\rho_n} = D_{1,7} - m(1,7 - \rho_n) \quad (4)$$

где m — коэффициент, зависящий от состава ВВ (рассчитывается для «взрывчатой» части по ее элементному составу $C_aH_bO_cN_dF_eCl_f$)

$$m = \frac{1,1a - K_2b + 7,6c + 8,1d + 7,2f}{0,1M_{e.p.}} \quad (5)$$

где $K_2 = 3,0$, если содержание Н ≤ 3,5%; $K_2 = 1,3$, если содержание Н > 3,5%.

На заключительном этапе рассчитывается скорость детонации комплексного ВВ:

$$D_{expl} = D_{\rho_n} + \sum \Delta D_{ad} \quad (6)$$

где $\sum \Delta D_{ad}$ — изменение скорости детонации за счет наличия «инертных» элементов в молекуле соединения. Например, для такой «инертной» части, как кристаллизационная вода, $\sum \Delta D_{ad}$ определяется по формуле:

$$\Delta D_{H_2O} = A_{H_2O} \frac{\beta_{H_2O} \rho_0}{\rho_{H_2O}} \quad (7)$$

где β_{H_2O} — массовая доля воды в молекуле комплексного ВВ; ρ_{H_2O} — плотность воды, г/см³; A_{H_2O} — параметр ударной сжимаемости, равный

$$A_{H_2O} = 10 \cdot \frac{\sum n_i \delta_i}{M_{H_2O}} \rho_{H_2O} \quad (8)$$

Значения вкладов δ_i для атомов водорода и кислорода равны соответственно 1,855 и 1,175.

Для катионов металлов комплексных ВВ величина ΔD_{ad} рассчитывается по формуле

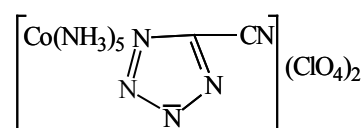
$$\Delta D_{ad} = a(b - \rho_{ad}) \frac{\beta \rho_0}{\rho_{ad}} \quad (9)$$

где β , ρ_{ad} — массовая доля и плотность «инертной» добавки; a , b — коэффициенты для ультрадисперсных металлов, их величины равны соответственно $1,125 \frac{M}{г \cdot см^3}$ и $4,0 \text{ г/см}^3$.

Средняя погрешность расчета скорости детонации по методу [6] составляет ±140 м/с.

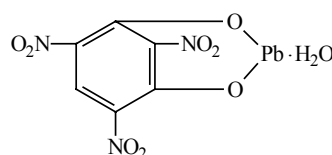
В ряду координационных соединений как ВВ для средств инициирования заслуживают внимания пентаамминаты кобальта, содержащие в качестве шестого лиганда анионы замещенных тетразолов, а в качестве внешнего сферного иона — перхлорат-анион. Так, в каче-

стве ВВ для безопасных низковольтных электродетонаторов были рекомендованы перхлорат (5-цианотетразолато- N^2)пентаамминкобальта — вещество СР и некоторые его аналоги, имеющие выраженный участок перехода горения в детонацию [2, 7].

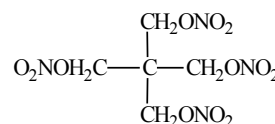


Вещество СР

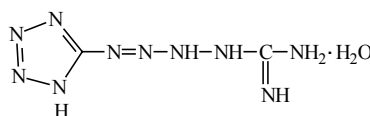
Эти ВВ имеют значительно меньшую чувствительность к удару на копре (по методу определения Горного бюро США) (табл. 1), чем штатные инициирующие ВВ — азид свинца $Pb(N_3)_2$, гремучая ртуть $Hg(CNO)_2$, тринитрорезорцинат свинца (ТНРС), 4-гуанил-1-тетразолилтетразен моногидрат (тетразен), и находятся в ряду таких бризантных ВВ, как тетранитрат пентаэритрита (ТЭН) и 1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклогексан (гексоген).



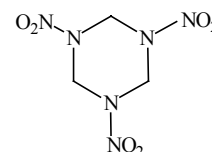
ТНРС



ТЭН



Тетразен

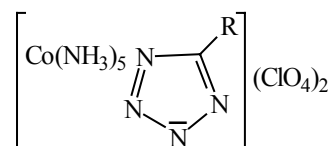


Гексоген

Данные табл. 1 показывают, что введение как донорного, так и акцепторного заместителя в положение 5 тетразольного цикла приводит к повышению чувствительности соответствующего комплексного перхлората по сравнению с незамещенным (в цикле) металлокомплексом 1.

Таблица 1

Чувствительность к удару пентаамминатов кобальта



Соединение	R	Высота $H_{10\%}$ воспламенения, см
1	H	95
2	5-CN (вещество СР)	65
3	5-NO ₂	65
4	5-CH ₃	60
5	5-Cl	55
6	5-CF ₃	55
	Гексоген	75
	ТЭН	30

* Груз 2 кг, навеска ВВ 15 мг.

Отметим, что комплексы пентаамминов кобальта обладают биологической активностью, что следует учитывать в случае их применения [8]. Так, вещество СР оказалось токсичным, и в США вынуждены были прекратить его производство [9].

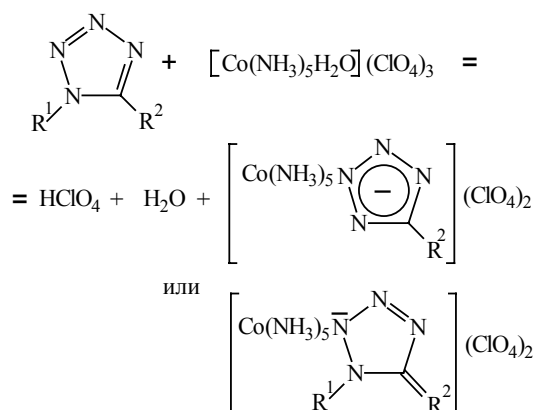
Одним из критериев выбора ВВ среди известных соединений, а также для прогнозирования и целенаправленного синтеза новых комплексных веществ служит их плотность. Для расчета плотности монокристаллов пентаамминов кобальта нами был предложен аддитивный метод [10]:

$$\rho = \frac{M}{\sum V_i} \quad (10)$$

где M — молекулярная масса комплекса; V_i — парциальный молекулярный объем фрагмента.

Метод позволяет оценить плотность монокристаллов перхлоратов кобальта с точностью 0,02 г/см³.

С учетом этого подхода нами были синтезированы комплексы кобальта(III) с одноосновными и двухосновными тетразолами вида $[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ и $\text{NH}_4[\text{Co}(\text{NH}_3)_5\text{L}](\text{ClO}_4)_2$ по реакции:



Свойства ряда этих комплексов представлены в табл. 2.

Исследование медленного термического разложения металлокомплексов показало, что для соединений **3** и **14** процесс осуществляется в одну макрокинетическую стадию. Распад остальных пентаамминов кобальта многостадийен, причем диффузионные процессы контролируют все стадии разложения (табл. 3).

При испытании в гильзе капсуля-детонатора № 8 ряд изученных пентаамминов показал иницирующую способность. Минимальный заряд по гексогену увеличивается в ряду: **14** < **3** ~ **13** < **7** < **11** < **4** < **12**. Плотность монокристаллов полученных перхлоратов варьирует в пределах от 1,83 г/см³ (**16**) до 2,05 г/см³ (**12**). Расчетная скорость детонации солей **1**—**16** при плотности монокристалла лежит между 6,94 км/с (вещество **4**) и 8,03 км/с (соль **12**).

Среди полученных металлокомплексов лучшие эксплуатационные параметры имеет соль **3**. Это вещество по сравнению с традиционными иницирующими ВВ обладает пониженной чувствительностью к разрядам статического электричества. Участок перехода горения в детонацию у соли **3** в диаметре 6,25 мм при $\rho = 1,60$ — $1,63$ г/см³ составляет ~4,5 мм. Продукт неигроскопичен. Термостатирование в герметичных условиях при 200 °С

в течение 6 часов не приводит к изменению его свойств. Соединение **3** малотоксично.

Для оптимизации синтеза комплекса **3** было проведено математическое моделирование процесса с использованием метода полного трехфакторного эксперимента (ПФЭ 2³); значения переменных факторов ПФЭ 2³:

	X_1 (время, мин)	X_2 (HClO ₄ , %)	X_3 (температура, °C)
Верхний уровень	210	1	96
Нулевой уровень	180	3	88
Нижний уровень	150	5	80

Уравнение регрессии синтеза соединения **3** адекватно описывает реакцию, и после исключения незначимых членов имеет следующий вид (проверка по критериям Фишера и Стьюдента):

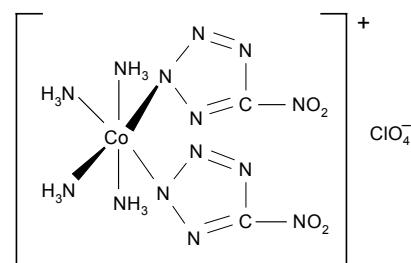
$$y = 86,68 + 6,33x_1 - 5,20x_2x_3 - 4,55x_1x_2x_3, \rho = 0,95 \quad (11)$$

где y — выход целевого комплекса, %.

Согласно уравнению (11), на выход продукта реакции наибольшее влияние оказывает фактор X_1 (время реакции), а факторы X_2 (содержание HClO₄) и X_3 (температура) влияют на целевую функцию только посредством двойного и тройного взаимодействий. Проведенные исследования позволили создать простой и удобный лабораторный метод синтеза данного продукта, позволяющий безопасно получать десятки граммов соединения с выходом более 90%.

Вещество **3** прошло промышленные испытания в МО АНПФ «Геофизика» в качестве основного компонента преобразователя взрывного процесса (ПВП-1) в прострелочно-взрывной аппаратуре, предназначенной для работ в глубоких нефтяных и газовых скважинах. Испытания показали, что продукт ПВП-1 безотказно работает при температуре 150 °С и давлении скважинной жидкости 80 МПа после выдержки в этих условиях в течение 6 часов. По своим взрывчато-техническим и эксплуатационным характеристикам он намного превосходит зарубежные и отечественные аналоги. Использование ПВП-1 позволит значительно повысить эффективность обработки призабойных скважин, увеличить добычу нефти и газового конденсата, сократить сроки освоения разведочных и эксплуатационных скважин [6, 10].

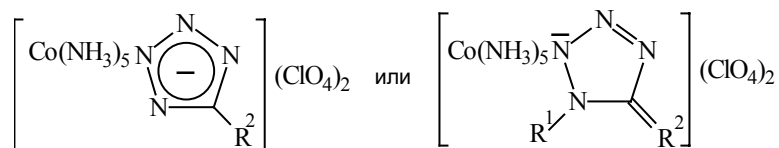
Перхлорат тетрааммин-цис-бис(5-нитро-2Н-тетразolato-N²)кобальта(III) (вещество ВНСР) **17** впервые был предложен в 1986 г. как одно из наиболее эффективных взрывчатых веществ для средств иницирования [11].



17

Таблица 2

Взрывчатые свойства пентаамминов кобальта(III)



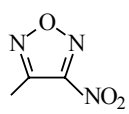
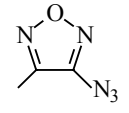
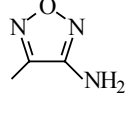
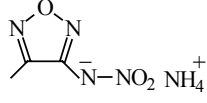
Соединение	R ¹	R ²	Плотность ρ, г/см ³		Скорость детонации D _p , км/с		T _{разл} , °C
			расчет	опыт	расчет	опыт	
1	—	H	1,97	1,97	7,14 (1,97)	—	280
3	—	NO ₂	2,01	2,03	6,30 (1,61)	6,65 (1,61)	265
4	—	CH ₃	1,90	1,88	6,94 (1,90)	—	282
7	CH ₃	=N—NO ₂	2,02	2,02	7,79 (2,02)	—	240
8	—	—N=NO ₂ ⁻ NH ₄ ⁺	1,87	1,87	—	6,33 (1,52)	250
9	—	NH ₂	1,96	1,95	6,14 (1,62)	6,50 (1,62)	270
10	—	C(NO ₂) ₂ ⁻ NH ₄ ⁺	1,88	1,88	—	6,32 (1,48)	201
11	—	CH ₂ N ₃	1,92	1,94	7,44 (1,94)	—	302*
12	—	C(NO ₂) ₃	2,01	2,05	8,03 (2,05)	—	*ВЗРЫВ 132
13	—		1,99	1,97	7,76 (1,97)	—	280
14	—		1,94	1,95	7,71 (1,95)	—	198
15	—		—	1,93	7,34 (1,93)	—	280
16	—		1,87	1,83	7,42 (1,83)	—	255

Таблица 3

Характеристики термического разложения пентаамминов кобальта(III)

Соединение	Макрокинетическая стадия	Температурный диапазон стадии, °C	Порядок реакции термоллиза	Уравнение диффузии	E _a , кДж/моль
1	1	220—305	3,5	Двумерная диффузия	230,9
	2	305—392	3,0	Трехмерная диффузия	183,9
10	1	82—189	3,0	Формула Авраами II	28,1
	2	189—270	2,5	То же	65,8
	3	270—350	2,5	Реакция на границе раздела фаз	126,5
13	1	210—253	2,0	Трехмерная диффузия	676,3
	2	253—340	2,0	То же	214,9
	3	340—445	2,0	Формула Авраами II	428,6

Таблица 4

Взрывчатые свойства вещества BNCP

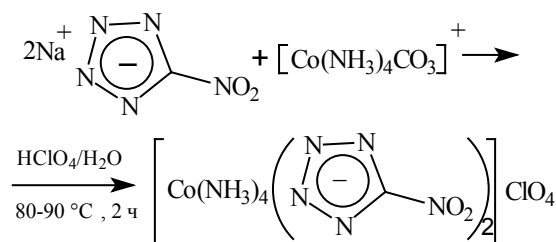
Параметр	Значение
Плотность, г/см ³	2,05 [13]
Скорость детонации, км/с (расчет при $\rho = 1,97 \text{ г/см}^3$)	-8,1 [14]
Температура разложения, °С	269 [15]
Минимальный заряд (по гексогену)*, мг	-50 [14]
Время перехода в детонацию, мкс	-11 [11]
Теплота термического разложения, Дж/г	3319 [16]
Чувствительность к удару на копре** — высота H_{50} , см	17,0 [16]

* В гильзе капсуля-детонатора № 8.

** Груз 2,5 кг, навеска ВВ 35 мг, для сравнения H_{50} (в см): вещество СР 20,9; Pb(N₃)₂ 4,0; ТЭН 12,0; гексоген 24,0.

Заряды BNCP в капсулях-детонаторах распадаются в режиме перехода горения в детонацию и выполняют роль как первичного, инициирующего, так и вторичного, бризантного ВВ [12]. Основные свойства вещества BNCP (17) представлены в табл. 4.

Описан способ получения соединения 17 по реакции [13, 15, 16]:



Качество BNCP определяет чистота исходного комплекса [15] и натриевой соли 5-нитротетразола [17, 18]. Анализ математического описания реакции методом дробного факторного эксперимента (ДФЭ, тип 2^{3-1}) с генерирующим соотношением $X_3 = X_1 \cdot X_2$ позволил выявить влияние на процесс времени реакции (x_1 , ч), кислотности среды, выраженной через концентрацию хлорной кислоты (x_2 , %), температуры реакции (x_3 , °С). В качестве функции отклика использовали выход целевого продукта y (%). На основании априорной информации о процессе введено предположение, что эффект взаимодействия $X_1 \cdot X_2$ является незначимым, и, следовательно, он может быть заменен в матрице планирования на

фактор X_3 . Принятые условия планирования:

	X_1 (ч)	X_2 (%)	X_3 (°С)
Нулевой уровень	2,0	7,5	80
Интервал варьирования	1,0	2,5	10

Статистическая обработка экспериментального материала дала уравнение регрессии, адекватно описывающее реакцию (проверка адекватности по критериям Стьюдента и Фишера):

$$y = 46,3 + 4,6x_1 + 4,5x_2 + 18,6x_3, \rho = 0,95 \quad (12)$$

Анализ этого уравнения показывает, что наиболее значимым фактором процесса является температура реакции. Максимальный выход соли 17 при 90 °С составляет около 70% [17, 18].

Эффективным способом проведения синтеза комплекса 17 является микроволновый нагрев — удобный альтернативный вариант термической активации химических реакций [19]. Химическая система, если в ее составе присутствуют полярные молекулы или ионы, в электромагнитном поле диапазона СВЧ может активно поглощать энергию поля, трансформировать ее в тепло и вследствие этого разогреваться. Выход продукта 17 в условиях микроволнового нагрева при кипении растворителя (~102 °С) в течение 1 ч равен ~78%, что совпадает со значением, рассчитанным по уравнению регрессии, и подтверждает адекватность последнего. Таким образом, микроволновый нагрев реагентов обеспечивает высокий выход соединения 17 за существенно более короткий промежуток времени, чем в случае традиционного внешнего нагрева.

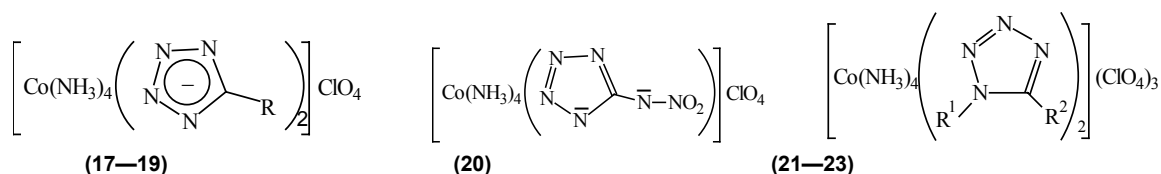
Среди других тетраамминов кобальта(III) были исследованы синтезированные нами комплексные перхлораты с 5-замещенными и 1,5-дизамещенными тетразолами [20] (табл. 5). Термораспад этих комплексных солей в неизотермических условиях (скорость нагревания 5 °С/мин) протекает в 1—3 макрокинетические стадии: для комплексов 19—21 — в три макрокинетические стадии, для солей 18 и 22 — в две, а для веществ 17 и 23 — в одну стадию.

Термодинамические параметры активации термораспада исследованных комплексных ВВ, рассчитанные по первой стадии разложения, и соответствующие температуры начала разложения ($T_{\text{нр}}$) представлены в табл. 5.

Все изученные комплексы при испытании в гильзе от капсуля-детонатора № 8 показали инициирующую способность. Минимальный заряд этих соединений по ге-

Таблица 5

Температура начала разложения и термодинамические параметры активации распада тетраамминов кобальта(III)



Соединение	$T_{\text{нр}}$, °С	E_a , кДж/моль	$\lg k_0$	n
17, R=NO ₂	234	212,2	18,5	0,5
18, R=CH ₃	252	204,7	16,7	1,0
19, R=H	239	228,6	18,6	0,5
20	238	231,6	17,6	1,0
21, R ¹ =H, R ² =NH ₂	238	293,6	26,3	0,5
22, R ¹ =R ² =NH ₂	233	204,6	17,4	1,0
23 R ¹ =CH ₃ , R ² =NH ₂	234	218,3	18,5	1,0

согену уменьшается в ряду: $19 \approx 20 \approx 21 > 18 \approx 22 > 23 > 17$. Иницирующая способность металлокомплексов уменьшается с возрастанием числа стадий термораспада, что может быть связано с энергетическими потерями на стадиях, предшествующих интенсивному разложению, вследствие чего участок перехода горения в детонацию увеличивается. Порядок реакции термораспада, равный 0,5, обусловлен, по-видимому, прохождением реакции разложения на границе раздела фаз вещество—продукты разложения. Порядок реакции, равный 1,0, свойственен реакции разложения, протекающей без участия диффузионных процессов.

Важным фактором, обеспечивающим безопасность ВВ и взрывных работ, является способ иницирования. В этом отношении существенное достоинство имеет вещество BNCP (17), а именно, оно обладает светочувствительностью. Так, заряды, содержащие BNCP, стабильно воспламенялись со свободной поверхности при действии луча неодимового лазера (длина волны 1,06 мкм, время импульса ~2 мс, диаметр луча ~0,5 мм) с энергией ~1,5 Дж.

Лазерное иницирование является относительно новым способом подрыва ВВ. Важное его качество — повышенная безопасность [21, 22]. При лазерном иницировании обеспечивается высокий уровень изоляции светодетонатора от ложного импульса, поскольку в оптическом диапазоне отсутствуют случайные источники с мощностью, достаточной для подрыва детонатора. Светодетонаторы нечувствительны к электромагнитным наводкам и зарядам статического электричества. При отсутствии в них иницирующих ВВ светодетонаторы сохраняют пожаростойкость и стойкость к механическим воздействиям.

Лазерное иницирование может успешно использоваться во многих взрывных технологиях, которые требуют индивидуального подхода при разработке систем подрыва [3]. Перечислим основные области применения лазерного иницирования.

1. Взрывные сварка, штамповка, упрочнение, компактирование, синтез новых материалов могут быть осуществлены при оптоволоконном иницировании одного или нескольких светодетонаторов или подрыве пленочных зарядов светочувствительных ВВ прямым лучом импульсного лазера.

2. Горно-взрывные работы как вскрышные, так и в шахтах, опасных по газу и пыли, требуют одновременного или короткозамедленного иницирования большого количества светодетонаторов через оптоволоконные линии связи.

3. Автоматизированные технологии с импульсно-периодической подачей материала, на который нанесен пленочный заряд светочувствительного ВВ или помещен заряд ВВ, иницируемый от светодетонатора, могут быть осуществлены путем передачи лазерного импульса непосредственно по воздуху или в вакууме.

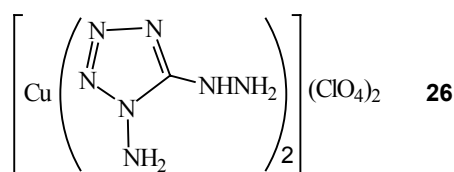
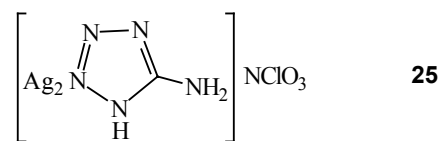
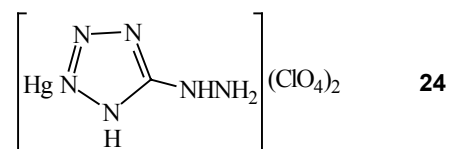
4. Взрывная технология разового действия, используемая, например, в пироматике космических кораблей, нуждается в нескольких десятках волоконно-оптических каналов, одновременно передающих сигнал к светодетонаторам от бортового импульсного лазера ограниченной мощности.

5. При перфорации глубоких скважин должны использоваться термостойкие оптоволоконные светодетонаторы с высокой восприимчивостью к лазерному импульсу, обеспечивающие надежное иницирование до 100 кумулятивных зарядов бризантных ВВ.

6. В технологиях экстремальных условий при проведении работ при высоком уровне электромагнитных наводок требуются специальные экранированные оптоволоконные светодетонаторы.

Одним из основных элементов цепи лазерного иницирования являются светочувствительные энергоемкие вещества. В рамках решения конкретных задач в качестве светочувствительных ВВ для светодетонаторов были предложены энергоемкие металлокомплексы с различными значениями порогов иницирования лазерным моноимпульсом (время импульса $\sim 10^{-8}$ с) или однократным импульсом (время импульса до $\sim 10^{-3}$ с). Так, в пироматике ракетных комплексов успешно используются светодетонаторы, содержащие светочувствительные заряды BNCP [23].

Экстремально высокую восприимчивость к лазерному моноимпульсу ($\lambda = 1,06$ мкм) продемонстрировал ряд комплексов солей *d*-металлов с высокими потенциалами ионизации, реакционноспособными высокоэнтальпийными лигандами и эффективными анионами-окислителями (24—26) [24—28]. Для комплекса 24 порог иницирования неодимовым лазером ($\lambda = 1,06$ мкм, длительность импульса $t_q = 30$ нс) составляет около 5 мДж/см², для соединений 25 и 26 он несколько выше.



Металлокомплекс 24 нашел применение для изготовления пленочных светочувствительных зарядов, используемых в лабораторных опытах для создания профилированных ударных волн, а также для упрочнения стальной взрывом [21, 29].

Следует отметить, что соль 25 является первым представителем нового класса координационных соединений — комплексных перхлориламидов.

Механизм иницирования координационных соединений с низким порогом зажигания лазерным моноимпульсом не установлен. В работе [30] высказано предположение, не противоречащее имеющимся экспериментальным данным, что иницирование комплексов может быть результатом деформации кристаллической решетки вблизи оптических микронеоднородностей.

Известно, что при иницировании комплексов катионы металлов выполняют роль катализаторов горения [24, 31—33]. Как показало исследование восприимчивости к лазерному моноимпульсу ($\lambda = 1,06$ мкм, $t_q = 30$ нс) комплексных перхлоратов меди(II), кобальта(II), никеля(II), кадмия(II) с 3(5)-гидразино-4-амино-1,2,4-триазолом в качестве реакционноспособного высокоэнтальпийного лиганда общей формулы $[\text{M}(\text{L})_2](\text{ClO}_4)_2$, значение порога иницирования ВВ зависит от природы центрального атома и возрастает в ряду комплексов перхлоратов $\text{Cu} < \text{Cd} < \text{Ni} < \text{Co}$.

Найденный ряд чувствительности солей совпадает с рядом изменения окислительной способности катионов металлов, характеризующей суммой их потенциалов ионизации ($I_1 + I_2$). Таким образом, была впервые установлена роль катиона металла при инициировании комплексных солей лазерным моноимпульсом, заключающаяся в окислении перхлорат-аниона ClO_4^- до более реакционноспособного перхлорат-радикала ClO_4^* , который окисляет лиганды до конечных продуктов разложения [34].

Приведенный материал показывает, что энергоемкие металлокомплексы являются перспективным классом ВВ для создания безопасных средств инициирования и разработки новых лазерных технологий проведения взрывных работ.

ЛИТЕРАТУРА

1. Энергетические конденсированные системы. Краткий энциклопедический словарь. Под ред. Б.П. Жукова. М.: Янус-К., 1999, 496 с.
2. Илюшин М.А., Целинский И.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева), 1997, т. 41, № 4, с. 3—13.
3. Таржанов В.И., Литвинов Б.В., Зинченко А.Д. и др. Изв. высш. учеб. заведений. Горный журнал. Специальный выпуск. Уральское горное обозрение. Буровзрывное дело. Ч. 2. Асбест, 1999, № 9—10, с. 94—98.
4. Дубнов Л.В., Бахаревич Н.С., Романов А.И. Промышленные взрывчатые вещества. М.: Недра, 1988, 358 с.
5. Kon'kova T.S., Matyshin Yu.N., Sinditskiy V.P. e. a. 31st Int. Annual Conf. of ICT. Energet. Mater. Analysis, Diagnostics and Testing. June 27—30, Karlsruhe, FRG, 2000, p. 88/1—88/6.
6. Смирнов А.В., Илюшин М.А., Целинский И.В. и др. Сб. науч. тр. нац. горн. акад. Днепропетровск: «Сич», 1999, № 8, с. 65—70.
7. Fronabarger J.W., Fleming W., Lieberman M.L. Proc. 11th Symp. of explos. & pyrotechn. Sept. 11—17, 1981, p. 38/1—38/14.
8. Smirnov A.V., Ilyushin M.A., Tselinskii I.V. e. a. Abstrs Workshop «Catalysis in Heterocyclic Chemistry», 17—18 March. Riga: IOS, 1993, p.36.
9. Luebcke P.E., Dickson P.M., Field J.E. Proc. Roy. Soc. London A, 1995, v. 448, p. 439—448.
10. Smirnov A.V., Ilyushin M.A., Tselinskii I.V. Theory. Pract. Energ. Mater. Proc. Int. Autumn. Semin. Propellants Explos., Pyrotechn. 3rd. Chendhu. PRC. 1999, p. 5—9.
11. Bates L.R. Proc. Symp. Explos. Pyrotech., 1986, 13-th., p. III/1—III/10.
12. Fyfe D.W., Fronabarger J.W., Bickes R.W. J. Proc. Int. Pyrotech. Semin., 1994, v. 20, p. 341—343.
13. Morosin B., Dunn R.G., Assink R. e. a. Acta Cryst., 1997, v. 53, p. 1609—1611.
14. Смирнов А.В., Илюшин М.А., Целинский И.В., Ховайко В.И. Тр. научно-технич. конф. «Успехи химии органических соединений азота». С-Пб., 1997, с. 21.
15. Fronabarger J., Schuman A., Chapman R.D. e. a. AIAA Pap., 1995, № 2858, p. 1—7.
16. Sheng D., Ma F., Sun F., Lu Q. Hanneng cailliao=Energ. Mater., 2000, v. 8, № 3, p. 100—103.
17. Zhilin A.Yu., Ilyushin M.A., Tselinskii I.V. Int. Conf. «Shock Waves in Condensed Matter». St.-Petersburg, Russia, 8—13 October, 2000, p. 82—85.
18. Жилин А.Ю., Илюшин М.А., Целинский И.В., Брыков А.С. Ж. прикл. химии, 2001, т. 74, № 1, с. 96—99.
19. Илюшин М.А., Лукогорская А.С., Целинский И.В., Брыков А.С. Ж. общей химии, 1999, т. 69, вып. 3, с. 449—451.
20. Козлов А.С., Жилин А.Ю., Илюшин М.А. IV Межгосуд. научн. семинар «Высокоэнергетическая обработка материалов». Днепропетровск, НГАУ, Украина, 7—9 июня, 2001.
21. Илюшин М.А., Целинский И.В., Чернай А.В. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева), 1997, т. 41, № 4, с. 81—88.
22. Илюшин М.А., Целинский И.В. Ж. прикл. химии, 2000, т. 73, вып. 8, с. 1233—1240.
23. Merson J.A., Salas F.J., Harlan J.G. Proc. 19-th Int. Pyrotechn. Semin. Christchurch, New Zeland, 20—25 Feb-ruary, 1994, p. 191—197.
24. Ilyushin M.A., Petrova N.A., Tselinskii I.V. Hanneng Cailliao-Energ. Mater., 1993, v.1, № 4, p. 41—43.
25. Ilyushin M.A., Petrova N.A., Tselinskii I.V., Chernai A.V. Ibid., 1995, v. 3, № 1, p. 22—25.
26. Патент Украины № 17531А, Кл. F45B3/02, 1997.
27. Патент Украины № 17319А, Кл. C06B 45/22, 1997.
28. Ilyushin M.A., Tselinskii I.V., Petrova N.A. e. a. Book of Abstr XVII-th Int. Conf. Photochem. Warsawa, Poland, August 3-8, 1997, p. 1P83.
29. Ilyushin M.A., Tselinskii I.V., Petrova N.A., Chernai A.V. Hanneng Cailliao-Energ. Mater., 1996, v. 4, № 2, p. 243—245.
30. Чернай А.В. Физ. техн. высок. давлений, 1997, т. 7, № 4, с. 60—68.
31. Ilyushin M.A., Petrova N.A., Tselinskii I.V., Chernai A.V. Workshop «Catalysis in heterocyclic chemistry» 17—18 March, Abstracts. Riga: IOS, 1993, p. 38.
32. Fogelzang A.E., Sinditskiy V.P., Egorshch V.Y., Serushkin V.V. Mat. Res. Soc. Symp. Proc. Boston, November, 1995, v. 418, p. 151—161.
33. Синдицкий В.П., Фогельзанг А.Е. Рос. хим. ж. (Ж. Рос. хим. об-ва им Д.И. Менделеева), 1997, т. 41, № 4, с. 74—80.
34. Урюмов И.А., Илюшин М.А., Целинский И.В., Ховайко В.И. Всерос. науч.-техн. конф. «Аэрокосмическая техника и высокие технологии — 2001». Пермь, ПГТУ, 12—14 апреля, 2001.