



Synteza, struktura i właściwości wybuchowe kompleksu dichloranu(VII) miedzi(II) z 4-amino-1,2,4-triazolem w roli ligandu mostkującego

STANISŁAW CUDZIŁO, MARCIN NITA

Wojskowa Akademia Techniczna, Instytut Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

Streszczenie. Otrzymano kompleksowy dichloran(VII) miedzi(II) z trzema cząsteczkami 4-amino-1,2,4-triazolu w roli ligandu mostkującego. Wykonano analizy składu pierwiastkowego, badania spektrofotometryczne w podczerwieni, analizy termiczne oraz badania wrażliwości i zdolności do detonacji pod wpływem bodźców termicznych. Stwierdzono, że otrzymany związek to koordynacyjny polimer, zbudowany z kationów miedzi powiązanych potrójnymi mostkami triazolowymi i otoczo-nych anionami chloranowymi(VII). Jest inicjującym materiałem wybuchowym o dużej odporności termicznej (do 250°C) i efektywności azydku ołowiu, ale jednocześnie charakteryzuje się znacznie mniejszą wrażliwością na tarcie (ok. 10 N).

Słowa kluczowe: 4-amino-1,2,4-triazol, kompleksowy chloran(VII) miedzi(II), inicjujący materiał wybuchowy

Symbole UKD: 662.1/4

1. Wstęp

Przez ponad sto lat piorunian rtęci ($\text{Hg}(\text{ONC})_2$) i azydek ołowiu ($\text{Pb}(\text{N}_3)_2$) były i wciąż są podstawowymi inicjującymi materiałami wybuchowymi (IMW). Jednakże związki te, pomimo tego, że charakteryzują się dobrą zdolnością inicjującą, mają szereg wad, spośród których najważniejsze to: (i) wyjątkowo duża wrażliwość na bodźce mechaniczne (tarcie i uderzenie), (ii) brak odporności na oddziaływanie wilgoci i ditlenku węgla, (iii) brak zgodności kontaktowej z materiałami, z których wykonuje się korpusy środków inicjujących oraz (iv) duża toksyczność zarówno samych związków, jak i produktów ich rozkładu [1].

Badania nad nowymi IMW prowadzone są w celu znalezienia bezpieczniejszych w produkcji i użytkowaniu substancji, niezawierających ołowiu i rtęci, które jednocześnie mają się charakteryzować większą zdolnością inicjującą niż obecnie stosowane IMW. Nowoczesne IMW powinny być bardziej odporne na incydentalne bodźce inicjujące (wyładowanie elektrostatyczne, oddziaływania mechaniczne), ale jednocześnie muszą się zapalać w sposób pewny lub detonować, np. od rozgrzanego elektrycznie drutu oporowego. Ich odporność termiczna nie może jednak być zbyt mała, aby można było uniknąć przypadkowych wybuchów amunicji poddanej oddziaływaniu strumienia ciepłego. Z drugiej strony poszukiwane substancje muszą być zdolne do szybkiego przejścia palenia w detonację. Pogodzenie tylu sprzecznych wymagań nie jest proste, jednak szczegółowa analiza doniesień literaturowych pozwala stwierdzić, iż jest to możliwe [1-20].

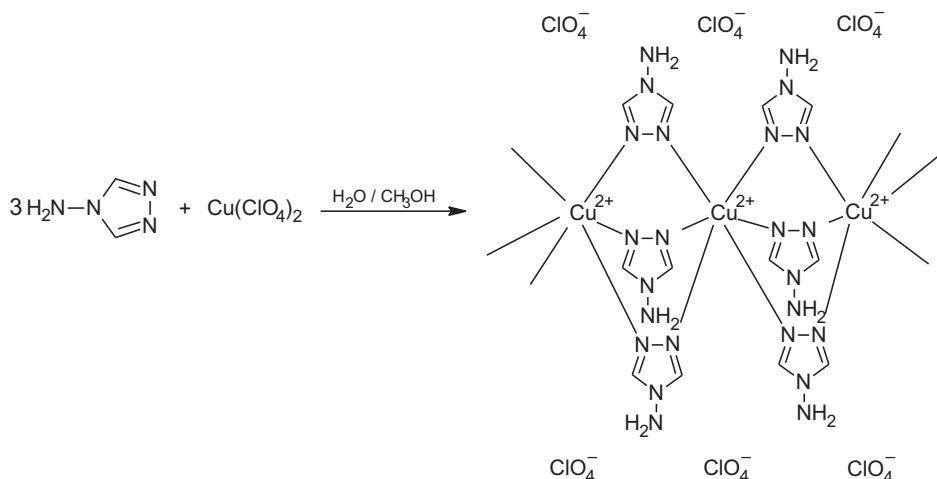
Wielokrotnie potwierdzono, że związki kompleksowe o wzorze ogólnym $M_x(L)_y(An)_z$, gdzie: M — kation metalu, L — ligand, An — anion kwasu tlenowego mogą być używane jako IMW. Kation metalu pełni rolę strukturotwórczą (przez swe oddziaływanie koordynujące) i zapewnia trwałość związku oraz wymagany poziom bezpieczeństwa. Zwykle jest także katalizatorem pierwszego etapu rozkładu kompleksu, gwarantując tym samym szybką transformację spalania w detonację — nieodłączną cechę inicjujących materiałów wybuchowych. Aby zmaksymalizować efekt energetyczny rozkładu takich struktur, wskazane jest, aby ich skład pierwiastkowy umożliwił pełne wewnątrzcząsteczkowe utlenienie węgla i wodoru. Dzięki temu ciepło wybuchu koordynacyjnych IMW jest znacznie większe od ciepła wybuchu azydków i piorunianów i zapewnia im tym samym wysoką zdolność inicjującą [1-20].

W ramach niniejszej pracy otrzymano i wstępnie scharakteryzowano kompleks chloranu(VII) miedzi(II) z trzema cząsteczkami 4-amino-1,2,4-triazolu (4-AT, $C_2H_4N_4$) didentnie związanymi przez atomy azotu N_1 i N_2 pierścienia z dwoma kationami miedzi. Tworzą one fragment długiego łańcucha kationów Cu^{2+} połączonych potrójnymi mostkami triazolowymi i otoczonych w sferze zewnętrznej anionami chloranowymi(VII) $\{[Cu(C_2H_4N_4)_3](ClO_4)_2\}_n$. Skład chemiczny i strukturę otrzymanego związku [21, 22] potwierdzono na podstawie wyników analiz elementarnych oraz widm w podczerwieni. Badania właściwości wybuchowych obejmowały określenie wrażliwości na tarcie, odporności termicznej (technikami analizy termicznej TG/DTA) oraz pewności i efektywności działania w roli ładunku pierwotnego w spłonce detonującej nr 8, działającej w układzie zapalnika lontowego (impuls ogniowy generowany przez lont prochowy) lub zapalnika elektrycznego (impuls ogniowy generowany standardową główką zapalającą).

2. Część eksperymentalna

Synteza polimeru $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$

Schemat syntezy i strukturę polimeru koordynacyjnego $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat syntezy i struktura koordynacyjnego polimeru $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$

W zlewce o pojemności 100 cm^3 , zaopatrzonej w mieszadło, umieszczono 20 cm^3 ($1,11 \text{ mola}$) wody, 1 g ($0,012 \text{ mola}$) 4-amino-1,2,4-triazolu (4-AT) (Fluka, nr kat. 09550) oraz 15 cm^3 ($0,37 \text{ mola}$) alkoholu metylowego. Po całkowitym rozpuszczeniu 4-AT, dodano $4,41 \text{ g}$ ($0,012 \text{ mola}$) uwodnionego chloranu(VII) miedzi(II), $\text{Cu}(\text{ClO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (Aldrich, nr kat. 215392). Reakcję prowadzono przez 2,5 godziny, w temperaturze pokojowej, ciągle mieszając. Wytrącony produkt przeniesiono na lejek Büchnera i odsączono pod obniżonym ciśnieniem, przemyto wodą destylowaną oraz 98% metanolem, a następnie wysuszono w temperaturze 40°C . Otrzymano $1,24 \text{ g}$ jasnoniebieskiego produktu, co stanowi ok. 60% wydajności teoretycznej, w przeliczeniu na użyty 4-amino-1,2,4-triazol.

Metodyka badań

Analizy składu pierwiastkowego wykonano analizatorem firmy Perkin-Elmer CHNS Vario EL III firmy Elementar Analysensysteme. Widma absorpcyjne w zakresie podczerwieni zarejestrowano za pomocą spektrometru FT175C Bio-Rad, w pastylkach KBr zawierających ok. 0,7% analizowanego związku. Badania odporności termicznej wykonano na aparacie LabSys-TG/DTA-DSC firmy SETARAM. Próbkę

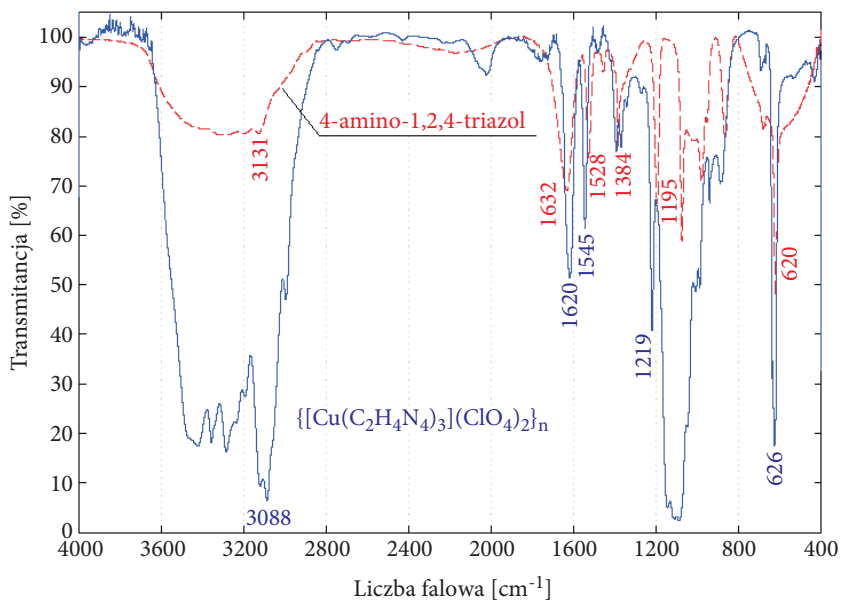
o masie ok. 1,0 mg umieszczano w otwartym korundowym naczynku i ogrzewano z szybkością 5°C/min. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml/min. Wrażliwość na tarcie badano za pomocą aparatu tarcowego Petersa. Wyznaczono ją zgodnie z normą PN-C-86019, wykonując 6 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu Petersa. Zdolność do detonacji od impulsu ogniowego i zdolność inicjującą określano, badając właściwości użytkowe spłonki detonującej zawierającej otrzymany IMW. Wykonano testowe spłonki detonujące zawierającej 1,2 g pentrytu i 0,2 lub 0,3 g badanego IMW. Warunki prasowania, rodzaj łuski oraz sposób scalania spłonki z główką zapalającą lub lontem prochowym były identyczne jak te, które standardowo stosuje się podczas wytwarzania zapalników zawierających tradycyjne IMW. Zapalniki testowe ustawiono na płytkach ołowianych o grubości 5 mm. Wynik próby klasyfikowano jako pełną detonację, jeżeli płytka uległa pełnej perforacji.

3. Wyniki i dyskusja

Zawartość węgla wodoru i azotu w domniemanym polimerze koordynacyjnym $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ jest następująca: C — 14,00%; H — 2,35%, N — 32,66%. Uśrednione wyniki analiz elementarnych były równe odpowiednio: 14,17; 2,25 i 31,97%, a zatem skład pierwiastkowy otrzymanego związku jest zgodny (w granicach błędów metody) ze składem obliczonym na podstawie przewidywanej struktury.

Widma IR ligandu i otrzymanego związku kompleksowego przedstawiono na rysunku 2. W zakresie krótkofalowym (powyżej 3000 cm^{-1}) występują szerokie pasma absorpcji odpowiadające drganiom walencyjnym wiązań N—H i C—H. Brak struktury subtelnej tych pasm jest prawdopodobnie wynikiem zawilgocenia badanych próbek oraz tworzenia wiązań wodorowych. W zakresie 1800-600 cm^{-1} obecne są wszystkie charakterystyczne pasma drgań walencyjnych i deformacyjnych pierścienia triazolowego i grupy aminowej, tzn. deformacyjne drgania grupy NH_2 (ok. 1630 cm^{-1}), walencyjne drgania pierścienia triazolowego (ok. 1520, 1450 i 1380 cm^{-1}), walencyjne drgania egzocyklicznego wiązania N—N (ok. 1200 cm^{-1}) i deformacyjne drgania pierścienia triazolowego (700-600 cm^{-1}).

W widmie kompleksu pojawia się szeroki i intensywny pik absorpcji anionu ClO_4^- w zakresie 1200-1000 cm^{-1} , a niektóre pasma absorpcji ligandu ulegają przesunięciu. W stronę wyższych częstotliwości przesuwają się pasma drgań walencyjnych pierścienia i wiązania N—N pomiędzy pierścieniem i grupą aminową, natomiast absorpcja będąca wynikiem walencyjnych i deformacyjnych drgań grupy aminowej pojawia się przy niższej częstotliwości. Zdaniem autorów pracy [22], takie zmiany widma IR potwierdzają, że ligandy są didentnie koordynowane poprzez atomy azotu z pierścienia triazolowego. Wówczas cząsteczki ligandu



Rys. 2. Widmo w podczerwieni 4-amino-1,2,4-triazolu i {[Cu(C₂H₄N₄)₃](ClO₄)₂]_n

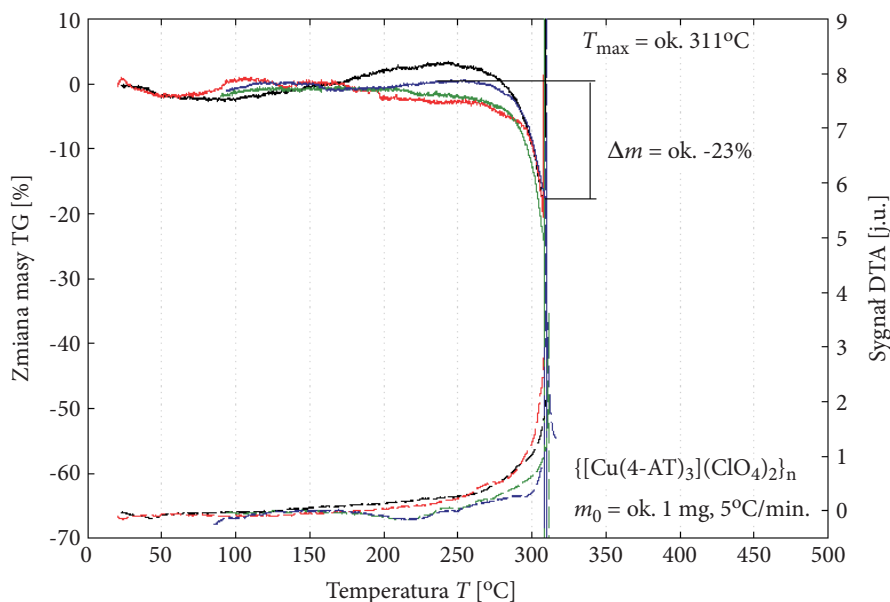
ulegają usztywnieniu i polaryzacji, a to powoduje wzrost energii drgań pierścienia, zwiększenie stałej siłowej wiązania grupy aminowej z pierścieniem i zmniejszenie energii wiązań N—H w grupie aminowej.

Typowy termogram {[Cu(C₂H₄N₄)₃](ClO₄)₂]_n przedstawiono na rysunku 3. Próbkę o masie ok. 1 mg, ogrzewane z szybkością 5°C/min. w otwartych tyglach wykonanych z Al₂O₃, wybuchają w temperaturze ok. 310°C. Pomimo niewielkiej masy próbki, wybuch w każdym przypadku skutkowało zupełnym zniszczeniem naczynka pomiarowego.

W warunkach pomiaru zauważalny rozkład próbki obserwuje się dopiero po przekroczeniu 250°C. Rozkład wybuchowy jest następstwem powolnego etapu, w którym próbka traci ok. 23% masy.

Badania wrażliwości na tarcie wykazały, że {[Cu(C₂H₄N₄)₃](ClO₄)₂]_n nie ulega zainicjowaniu, jeżeli obciążenie stempla aparatu tarcowego Petersa wynosi 8,8 N. W kilkudziesięciu kolejnych próbach wykonanych przy obciążeniu 9,8 N zaobserwowano 10% reakcji wybuchowych. Warto nadmienić, że w wykonywanych równoległe badaniach porównawczych, skuteczność pobudzeń czystego azydu ołowiu wynosiła 100%.

Ostatecznym wyznacznikiem przydatności otrzymanego związku jako IMW jest próba efektywności działania w roli ładunku pierwotnego w spłonkach detonujących działających od płomienia. W pięciu kolejno wykonanych próbach stwierdzono, że 0,3 i 0,2 g ładunku prasowanego {[Cu(C₂H₄N₄)₃](ClO₄)₂]_n, zapalonego



Rys. 3. Typowe termogramy (krzywe TG i DTA) $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$

płomieniem generowanym przez główkę zapalającą zapalnika elektrycznego lub lont prochowy, niezawodnie inicjuje detonację pentrytu zaprasowanego w standardowej łusce. W każdym przypadku detonacja zapalnika ustawionego pionowo na ołowianej płytce o grubości 5 mm spowodowała przebicie płytki. Identyczne rezultaty uzyskano, gdy w roli ładunku pierwotnego zastosowano prasowany ładunek mieszaniny azydku ołowiu i trinitrorezorcynianu ołowiu, w stosunku masowym 4:1 o masie 0,3 g.

4. Podsumowanie

Otrzymano polimeryczny związek koordynacyjny o wzorze $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$, zbudowany z kationów miedzi powiązanych potrójnymi mostkami triazolowymi i otoczonych w sferze zewnętrznej anionami chloranowymi(VII). Ma wszystkie cechy inicjującego materiału wybuchowego (detonuje od płomienia i podczas ogrzewania w ładunkach o masie ok. 1 mg), charakteryzującym się stosunkowo dużą trwałością i odpornością termiczną (wybuchowo rozkłada się powyżej 300°C), względnie małą wrażliwością na tarcie (10 N) i dużą zdolnością inicjującą (graniczny ładunek niezbędny do pobudzenia prasowanego pentrytu ma masę mniejszą od 200 mg). Właściwości te wskazują na możliwość zastosowania $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$ jako przyjaznego środowisku i bezpieczniejszego zamien-

nika azydku ołowiu. Synteza związku nie nastręcza żadnych trudności — przebiega w roztworze wodno-metanolowym, w temperaturze pokojowej, pod ciśnieniem normalnym oraz wymaga tanich i dostępnych substratów.

Korzystne połączenie właściwości użytkowych jest wynikiem właściwego wyboru elementów składowych $\{[\text{Cu}(\text{C}_2\text{H}_4\text{N}_4)_3](\text{ClO}_4)_2\}_n$. Kation miedzi Cu^{2+} charakteryzuje się największym potencjałem jonowym (stosunek ładunku jonu do jego promienia) spośród dwuwartościowych kationów metali przejściowych z czwartego okresu układu periodycznego pierwiastków i dlatego tworzy w tej grupie najtrwalsze kompleksy. Jednocześnie przyspiesza początkowe etapy rozkładu (krótka droga rozbiegu detonacji), ponieważ aktywuje cząsteczki ligandów (składnik palny) wskutek ich jednoelektronowego utlenienia (powstają reaktywne rodniki) [3]. Aniony chloranowe(VII) są zasobne w aktywny tlen i charakteryzują się umiarkowaną reaktywnością (standardowy potencjał redox półogniwa $\text{Cl}_2/\text{ClO}_4^-$ wynosi 1,39 V).

4-Amino-1,2,4-triazol jest stosunkowo trwałą substancją (trwalszą niż pochodne tetrazolu często wykorzystywane jako ligandy) i może łączyć jony metali przejściowych w długie łańcuchy, wchodząc w ich sferę koordynacyjną dwoma sąsiednimi atomami azotu pierścienia. Preferowaną strukturą jest w takim przypadku polimer koordynacyjny, w którym kationy metalu połączone są potrójnymi mostkami triazolowymi [23]. Didentne wiązanie ligandu oraz całkowite zapełnienie sfery koordynacyjnej jonu centralnego sprzyja dużej trwałości kompleksu, ponieważ nie może on zawierać w swej strukturze wody, a oderwanie ligandu wymaga zerwania aż dwóch wiązań.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2010 jako projekt rozwojowy nr O R00 0011 06.

Artykuł wpłynął do redakcji 9.07.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano we wrześniu 2009 r.

LITERATURA

- [1] M. H. V. HUYNH, M. A. HISKEY, T. J. MEYER, M. WETZLER, *Green primaries: Environmentally friendly energetic complexes*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 103, 5409, 2006.
- [2] M. H. V. HUYNH, M. D. COBURN, T. J. MEYER, M. WETZLER, *Green primary explosives: 5-Nitrotetrazolato-N2-ferrate hierarchies*, Proceedings of the National Academy of Sciences, 1003, 10322, 2006.
- [3] A. E. FOGELZANG, V. P. SIDNITSKY, V. Y. EGORSHEV, V. V. SERUSHKIN, *Effect of structure of energetic materials on burning rate*, Mat. Res. Soc. Symp. Proc., 418, 151, 1996.
- [4] M. A. ILUSHIN, I. V. TESLYNSKY, *Primary explosives, the present and prospects*, Russian Journal of Chemistry, 41, 4, 3, 1997 (in Russian).

- [5] V. P. SIDNITSKY, A. E. FOGELZANG, *Energetic materials based on co-ordination compounds*, Russian Journal of Chemistry, 41, 78, 1997 (in Russian).
- [6] M. A. ILUSHIN, *Light-sensitive explosives and compositions and their laser ignition*, Russian Journal of Chemistry, 41, 4, 81, 1997 (in Russian).
- [7] M. A. ILUSHIN, I. V. TESLYNSKY, *Energetic metal complexes in primer detonators*, Russian Journal of Chemistry, 45, 1, 72, 2001 (in Russian).
- [8] M. A. ILUSHIN, I. V. TESLYNSKY, *Laser initiation of high-energy-capacity compounds in science and technology*, Russ. J. Appl. Chem., 73, 8, 1305, 2000.
- [9] M. B. TALAWAR, R. SIVABALAN, T. MUKUNDAN, H. MUTHURAJAN, A. K. SIKDER, B. R. GANDHE, A. SUBHANANDA RAO, *Environmentally compatible next generation green energetic materials (GEMs)*, Journal of Hazardous Materials, 161, 589, 2009.
- [10] JING-JING LIU, XIANG HE, MIN SHAO, MING-XING LI, *Syntheses, crystal structures and characterizations of the three new copper(II) azide coordination polymers with 1,2,4-triazole ligands*, Journal of Molecular Structure, 919, 189, 2009.
- [11] ZHENHUA LIU, TONGALI ZHANG, JIANGUO ZHANG, SHAOZONG WANG, *Studies on three-dimensional coordination polymer $[Cd_2(N_2H_4)_2(N_3)_4]_n$: Crystal structure, thermal decomposition mechanism and explosive properties*, Journal of Hazardous Materials, 154, 832, 2008.
- [12] M. B. TALAWAR, A. P. AGRAWAL, J. S. CHHABRA, S. N. ASTHANA, *Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbonylhydrazide*, Journal of Hazardous Materials, A113, 57, 2004.
- [13] D. M. BADGUJAR, M. B. TALAWAR, S. N. ASTHANA, P. P. MAHULIKAR, *Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview*, Journal of Hazardous Materials, 151, 289, 2008.
- [14] M. FRIEDRICH, J. C. GLVEZ-RUIZ, T. M. KLAPOETKE, P. MAYER, B. WEBER, J. J. WEIGAND, *BTA copper complexes*, Inorganic Chemistry, 44, 8044, 2005.
- [15] M. A. M. TAHA, *Use of 1,5-diaminotetrazole in the synthesis of some fused heterocyclic compounds*, Journal of the Indian Chemical Society, 82, 172, 2005.
- [16] YONG-QUAN HUANG, BIN DING, HONG-LING GAO, PENG CHENG, DAI-ZHENG LIAO, SHI-PING YAN, ZHONG-HUI JIANG, *Syntheses, structures and characterization of novel cobalt(II) mono- and bi-triazole complexes*, Journal of Molecular Structure, 743, 201, 2005.
- [17] M. B. TALAWAR, A. P. AGRAWAL, S. N. ASTHANA, *Energetic co-ordination compounds: synthesis, characterization and thermolysis studies on bis-(5-nitro-2H-tetrazolato- N^2)tetraammine cobalt(III) perchlorate (BNCP) and its new transition metal (Ni/Cu/Zn) perchlorate analogues*, Journal of Hazardous Materials, A120, 25, 2005.
- [18] ZHU SHUNGUAN, WU YOUCHEN, ZHANG WENYI, MU JINGYAN, *Evaluation of a new primary explosive: nickel hydrazine nitrate (NHN) complex*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 22, 317, 1997.
- [19] V. V. ANDREEV, A. G. NEKLJUDOV, S. A. POZDNIJAKOV, A. E. FOGELZANG, V. P. SINDITSKIJ, V. V. SERUSHKIN, V. JU. EGORSHEV, V. I. KOLESOV, *Primer detonator (variants)*, Russian Patent 2 104 466 C1, February 10, 1998.
- [20] MY HANG V. HUYNH, *Lead-free primary explosives*, United States Patent Application Publication, US 2008/0091029 A1, April 17, 2008.
- [21] L. G. LAVRENOVA, S. V. LARIONOV, S. A. GRANKINA, *The metal complexes with 4-amino-1,2,4-triazole*, Изв. СО АН СССР Сер. хим., 5, 88, 1979 (in Russian).

- [22] V. P. SIDNITSKY, V. I. SOKOL, A. E. FOGELZANG, M. D. LUTOV, V. V. SERIUSHKIN, M. A. PORAY-KOSHITZ, B. C. SVIETLOV, *Vibration spectra and structure of coordination compounds with 4-amino-1,2,4-triazole as didentate ligand*, Russian Journal of Inorganic Chemistry, 32, 8, 1950, 1987 (in Russian).
- [23] J. G. HAASNOOT, *Mononuclear, oligonuclear and polynuclear metal coordination compounds with 1,2,4-triazole derivatives as ligands*, Coordination Chemistry Reviews, 131, 2000, 200-202.

S. CUDZIŁO, M. NITA

Synthesis, structure and explosive properties of copper(II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1,2,4-triazole bridging ligand

Abstract. Copper(II) chlorate(VII) coordination polymer with 4-amino-1,2,4-triazole as bridging ligand was prepared and characterized by elemental analyses, IR spectra and TG/DTA analyses. Sensitivity and detonator tests were also performed. The compound has a 1D chain structure in which Cu(II) ions are linked by triple triazole N1,N2 bridges. It is a detonat with performance close to that of lead azide, but at the same time it shows moderate sensitivity to thermal (explosively decomposes above 250°C) and mechanical stimuli (sensitivity to friction 10 N).

Keywords: 4-amino-1,2,4-triazole, complex chlorate(VII) cooper(II), primary explosive

Universal Decimal Classification: 662.1/4

