



Journal of Chemistry and Technologies

pISSN 2663-2934 (Print), ISSN 2663-2942 (Online)

journal homepage: <http://chemistry.dnu.dp.ua>



UDC 547.7+547.8+547.1+547.386

MODERN DIRECTIONS OF SCIENTIFIC ENGINEERING OF THE BURNING RATE MODIFIERS FOR COMPOSITE SOLID PROPELLANTS

Olena S. Kositsyna, Olena Yu. Nesterova

*Oles Honchar Dnipro National University, Gagarin Avenue, Dnipro, 49010, Ukraine
Received 23 April 2019; accepted 11 October 2019; available online 20 December 2019*

Abstract

Energetic materials are used in many applications, from rocket propellants, high explosives, gun propellants to various pyrotechnic devices, military or commercial. The composite solid propellants are the main chemical propulsive force behind missiles and rockets. An excellent solid propellant should have an extremely stable burning rate and a low pressure exponent. To achieve this aim one of the best ways is to add a burning rate modifier into the propellant. Nowadays, burning rate catalysts mainly include transition metal oxides, nano-metal particles, metal chelates, ferrocene-based polymers and derivatives. There are ongoing research programs worldwide to develop propellants with higher performance. The use of energetic additives is considered to be one of the practical ways to improve the energy level and other technical performances of solid propellants.

In this paper, recent developments of high energy materials are reviewed. Attention is directed to the synthesis aspects and some of the physico-chemical properties and structure of such ballistic modifiers as energetic coordination compounds, high nitrogen content materials, ferrocene-based polymers.

Keywords: the composite solid propellants; burning rate modifier; ferrocene derivatives; transition metal oxides; high energy materials; high energy coordination compounds; high nitrogen content energetic materials.

СУЧАСНІ НАПРЯМКИ НАУКОВИХ РОЗРОБОК ЗІ СТВОРЕННЯ РЕГУЛЯТОРІВ ШВИДКОСТІ ГОРІННЯ ТВЕРДИХ РАКЕТНИХ ПАЛИВ

Олена С. Косіцина, Олена Ю. Нестерова

Дніпровський національний університет імені Олеся Гончара, просп. Гагаріна, 72, Дніпро, 49010, Україна

Анотація

Енергонасичені матеріали широко застосовуються у виробках як військового, так і цивільного призначення, починаючи від твердого ракетного палива, вибухових речовин до піротехнічних сумішей. Сумішеві тверді ракетні палива є головним хімічним джерелом енергії реактивних снарядів та ракет. Досконале тверде паливо повинно мати стабільну швидкість горіння та низьку експоненту тиску. Кращим способом для досягнення цієї мети є використання регуляторів швидкості горіння. Регуляторами швидкості горіння, насамперед, є оксиди перехідних металів, нано-метали, координаційні сполуки, фероценовімісні полімери та їх похідні. На даний час пріоритетним напрямком в науці є розробка твердих ракетних палив високої продуктивності. Використання енергонасичених та поліфункціональних добавок в складі твердого палива вважається найкращим практичним способом вдосконалення його енергетичних та інших експлуатаційних характеристик.

У даному огляді розглянуто основні напрямки наукових досліджень зі створення різних поліфункціональних каталітичних систем, що забезпечують регулювання швидкості горіння твердого ракетного палива. В огляді висвітлюються аспекти синтезу, деякі фізико-хімічні властивості і структура регуляторів швидкості горіння, в якості яких розглянуто оксиди металів, похідні фероцена, енергонасичені координаційні сполуки зі збагаченими нітрогеном органічними лігандами, полімери, що містять молекули фероцену.

Ключові слова: тверде ракетне паливо, регулятор швидкості горіння, похідні фероцену, оксиди перехідних металів, енергонасичені матеріали, енергонасичені координаційні сполуки, сполуки з високим вмістом нітрогену.

**Corresponding author: Tel. +380968940302; e-mail address: ekositsina84@gmail.com*

2019 Oles Honchar Dnipro National University

doi: 10.15421/081919

СОВРЕМЕННЫЕ НАПРАВЛЕНИЯ НАУЧНЫХ РАЗРАБОТОК ПО СОЗДАНИЮ РЕГУЛЯТОРОВ СКОРОСТИ ГОРЕНИЯ ТВЕРДЫХ РАКЕТНЫХ ТОПЛИВ

Елена С. Косицина, Елена Ю. Нестерова

Днепропетровский национальный университет имени Олеся Гончара, просп. Гагарина, 72, Днепро, 49010, Украина

Аннотация

Энергонасыщенные материалы широко применяются в изделиях как военного, так и гражданского назначения, начиная от твердого ракетного топлива, взрывчатых веществ до пиротехнических смесей. Смесевые твердые ракетные топлива являются главным химическим источником энергии реактивных снарядов и ракет. Превосходное ракетное топливо должно иметь стабильную скорость горения и низкую экспоненту давления. Лучшим способом для достижения этой цели является использование регуляторов скорости горения. В качестве регуляторов скорости горения, прежде всего, применяют оксиды переходных металлов, нано-металлы, координационные соединения, ферроценосодержащие полимеры и их производные. На данный момент приоритетным направлением в науке является разработка твердых ракетных топлив высокой производительности. Использование энергонасыщенных и полифункциональных добавок в составе твердого топлива считается лучшим практическим способом усовершенствования его энергетических и эксплуатационных свойств.

В данном обзоре рассмотрены основные направления научных исследований по созданию различных полифункциональных каталитических систем, обеспечивающих регулирование скорости горения твердых ракетных топлив. В обзоре освещаются аспекты синтеза, некоторые физико-химические свойства и структура регуляторов скорости горения, в качестве которых рассмотрены оксиды металлов, производные ферроцена, энергонасыщенные координационные соединения с обогащенными азотом органическими лигандами, полимеры, содержащие молекулы ферроцена.

Ключевые слова: твердое ракетное топливо, регулятор скорости горения, производные ферроцена, оксиды переходных металлов, энергонасыщенные материалы, энергонасыщенные координационные соединения, соединения с высоким содержанием азота.

Вступ

Енергонасичені композиції – вибухові та піротехнічні суміші, тверде ракетне паливо (ТРП) – широко використовуються як з цивільною, так і військовою метою [1]. Основою таких композицій є енергонасичені речовини, до яких відносяться неорганічні солі: перхлорати та нітрати амонію і лужних металів; органічні сполуки: нітросполуки, нітраміни, азида, гетероциклічні сполуки з N-N зв'язками; координаційні сполуки з молекулами гідразинів, гідразидів, карбогідразидів у якості лігандів; полімери, що містять азо-, нітро, нітроси-групи, збагачені нітрогеном гетероциклічні фрагменти, тощо [2; 3]. Такі речовини зберігають велику кількість енергії в компактній формі, яку виділяють під час розкладу у вигляді теплової енергії та стиснутих газів. Вони використовуються [4] у військових снарядах, ракетних двигунах різної конструкції для отримання тяги та прискорення руху за рахунок енергії хімічної реакції (горіння).

Різноманітність використання енергонасичених композицій передбачає необхідність регулювання їх енергетичних характеристик у широкому діапазоні [5]. Енергетичні характеристики ТРП тісно зв'язані зі швидкістю горіння композиції,

регулювання якої можливе завдяки, наприклад, зміні дисперсності компонентів, збільшенню частки окисника, що, як правило, обмежено вимогами до реології паливної маси [6], або використанню регуляторів швидкості горіння (РШГ). Останній спосіб є найбільш поширеним для регулювання енергетичних та балістичних властивостей зарядів ТРП. РШГ, які застосовуються у складі ТРП, умовно можна поділити на три групи: неорганічні, металоорганічні та комплексні сполуки. Усе різноманіття РШГ об'єднує обов'язкова присутність іону металу змінної валентності, що свідчить про окисно-відновлювальний механізм їх дії.

1.Регулятори швидкості горіння неорганічної природи. У якості РШГ як сумішевих, так і балістичних ТРП здавна широко використовуються такі неорганічні оксиди перехідних металів, як оксиди феруму (II), ніколу (II), мангану (II), купрум (II), а також суміші оксидів, наприклад, хроміт купрум, тощо [7–18]. Проте введення цих оксидів металів до складу палива в кількості більше 1–2 % за рахунок зменшення вмісту окисника або енергетичної добавки приводить до зменшення загальної енергії системи через інертну природу оксидів [19; 20].

В якості РШГ ТРП були досліджені також наноккомпозити (Cu-Cr-O) та сплави металів (Cu-Zn, Ni-Zn, Zn-Fe, Ti-Co, Ti-Ni, Ti-Zn) [21–24]. Суміші оксидів металів показали більш високий каталітичний ефект, ніж звичайні оксиди перехідних металів через їх синергетичну дію. Встановлено, що суміші оксидів металів мають великий вплив на механізм термічної деструкції окисника в складі ТРП [11].

Відомо також про використання нанорозмірних порошоків металів (Ni, Co) в якості РШГ у складі ТРП на основі перхлорату амонію [25; 26]. Оскільки каталітична активність пов'язана з площею поверхні, то активність твердих РШГ значно збільшується зі зменшенням розмірів частинок до нанорозмірів, проте їх важко диспергувати в паливній масі, а також поверхню частинок необхідно пасивувати для уникнення їх самозаймання [27–29].

Використання твердих неорганічних РШГ може бути обмежено тим, що каталізу підлягає тільки невелика частка окисника – перхлорату амонію (ПХА). До того ж металеві регулятори не мають необхідної сумісності з компонентами палива та зі збільшенням вмісту РШГ у складі ТРП зростають втрати питомого імпульсу тяги [6].

2. Металоорганічні регулятори швидкості горіння. Відносно новими та більш ефективними РШГ (у порівнянні з оксидами металів) є сполуки на основі фероцену [30]. У якості РШГ ТРП використовуються переважно рідкі похідні фероцену: *n*-бутилфероцен, діетилфероцен, фероценове масло, 1,1'-біс(диметилтоксоксиліл)фероцен, катацен, бутацен тощо [31].

Ефективність фероцену та його похідних в якості РШГ залежить від вмісту в них феруму та будови органічної частини молекули, а саме її здатності до окиснення. Посилення електронно-донорних властивостей функціональних груп похідних фероцену приводить до підвищення ефективності РШГ [31].

Використання рідких похідних фероцену у складі ТРП відкрило новий підхід до створення

РШГ: поєднання властивостей каталізаторів горіння та пластифікаторів паливної маси.

2.1. Рідкі похідні фероцену. Рідкі похідні фероцену в складі твердого палива, що поєднують функції РШГ та пластифікатора, в структурі паливної маси розподіляються у вигляді крапель, які знаходяться у полімерній сітці зв'язувального. При цьому має місце тільки їх макромолекулярний розподіл у паливі [31]. Завдяки рідкій природі сполуки фероцену спрощують технологію змішування компонентів палива та дозволяють підвищити вміст твердих компонентів [2].

Одним із найбільш поширених модифікаторів горіння твердого палива є *трет*-бутилфероцен, так зване «фероценове масло», що часто використовується в твердих паливах із підвищеною швидкістю горіння, наприклад, у системах ракетних комплексів протиповітряної оборони. «Фероценове масло» має дві функції – регулятора горіння та пластифікатора, що добре змішується з композиціями паливних зв'язувальних речовин. За технологією синтезу, що розроблена для одержання *трет*-бутилфероцену, з фероцену та 2-метилпропену у присутності безводного хлориду алюмінію за допомогою реакції Фріделя-Крафтса в інертному розчиннику утворюється суміш, яка містить вихідний фероцен, *трет*-бутил фероцен та біс-*трет*-бутилфероцен. Із отриманої суміші методом сублімації відокремлюють фероцен, а потім розділяють його заміщені продукти методом ректифікації [32].

Пізніше [32], на основі похідних фероцену, був одержаний інший пластифікатор та регулятор горіння твердого палива – біс-2-етилгексил-оксидиметилсиліл фероцен (OSF). Його синтез здійснюють у два етапи. На першому етапі отримують *ди*-метил-хлор-(2-етилгексилокси)-силан, який на другому етапі реагує з фероценом у присутності AlCl₃ за реакцією Фріделя-Крафтса в розчині метиленхлориду з утворенням продукту OSF (1) (рис. 1).

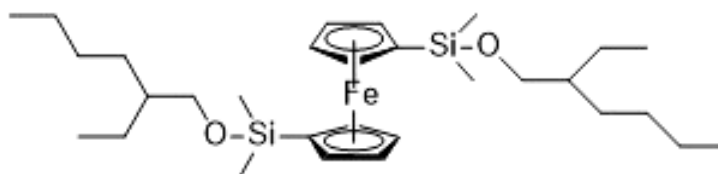


Fig. 1. Bis-2-ethylhexyl-oxy-dimethyl-silyl ferrocene (OSF)

Рис. 1. Біс-2-етилгексил-оксидиметилсиліл фероцен (OSF)

Цей продукт має більш високу температуру кипіння ніж «фероценове масло», а за пластифікуючими властивостями він подібний до діоктилфталату.

Наявність органічно зв'язаного феруму обумовлює значний каталітичний ефект під час горіння сумішевого ТРП, особливо в системах з низьким коефіцієнтом надлишку окисника де важливим є вплив міжфазних реакцій на швидкість горіння системи.

Під час термічного розкладу похідних фероцену утворюються нанорозмірні частки оксиду феруму, отже, площа поверхні каталізатору значно підвищується. Цей ефект дозволяє зменшити вміст похідних фероцену для одержання такої ж каталітичної дії, як і добавка оксиду феруму [33; 34].

Основним недоліком цих РШГ є здатність до міграції на поверхню заряду та чутливість до окиснення киснем повітря. Так, наприклад, *n*-бутилфероцен, розроблений спеціально для ТРП, здатен до міграції на поверхню палива через високу швидкість дифузії, а за умов його використання в кількості більше 2–3 %, він зазнає окиснення протягом зберігання з утворенням чутливих до електростатичного розряду похідних [2; 35].

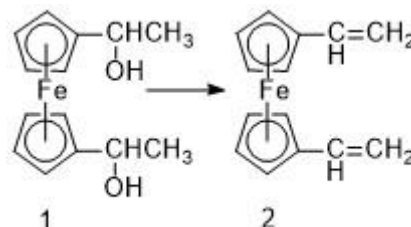
2.2. Фероценовмісні полімери. Для подолання проблеми міграції похідних фероцену на поверхню заряду з 70-х років минулого століття багато уваги приділяється створенню фероценовмісних полімерів та способам введення цих полімерів до складу ТРП [36; 37]. Включення фероценового компонента в макромолекулярні або полімерні ансамблі відкриває безліч можливостей. Введення полімерів та співполімерів фероцену до складу твердих палив в якості пального-зв'язувального (та одночасно РШГ) є більш ефективним ніж додавання звичайних каталізаторів горіння, таких як *n*-бутилфероцен або Fe_2O_3 , при однаковому вмісті заліза [2; 38]. Перспективними є розробки методів синтезу та дослідження окисно-відновних

властивостей фероцензаміщених гетероциклічних сполук, які можуть бути вбудованими у ланцюг полімерних паливних зв'язувальних та одночасно можуть бути регуляторами горіння ТРП [39; 40].

Фероценовмісні полімери зазвичай поділяються на два основних типи: полімери, де фероцен міститься в основному ланцюзі макромолекули та полімери, де фероценільний замісник міститься у бічному ланцюзі макромолекули [37].

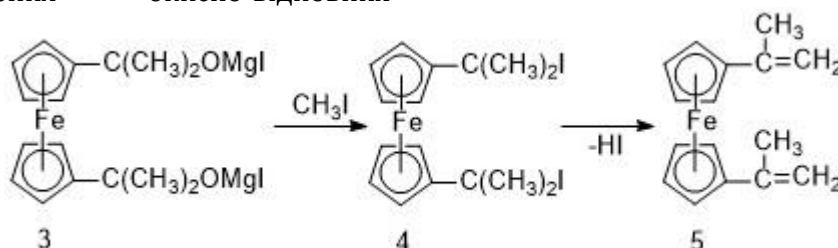
2.2.1. Полімери з ненасичених похідних фероцену. Синтези полімерів з фероценом у головному ланцюзі пов'язані з отриманням відповідних мономерів, що містять фероценовий фрагмент, та методів їх полімеризації. На даний час розроблено методи синтезу багатьох ненасичених мономерів – похідних фероцену, таких як вініл- та дивінілфероцен [41], моно- та діізопропенілфероцен [42], фероценіл-акрилат та фероценілдіакрилат [43; 44], фероценілбутадиєн [45; 46] тощо.

Основним методом отримання вінільної групи у фероценовій системі є дегідратація α -фероценілетанолу, який утворюється при відновленні ацетилфероцену. Так, за схемою 1 під час вакуумної сублимації 1,1'-ди(1-оксиетил) фероцену (1) в присутності Al_2O_3 одержують як моно-, так і 1,1'-дивінілфероцен (2).



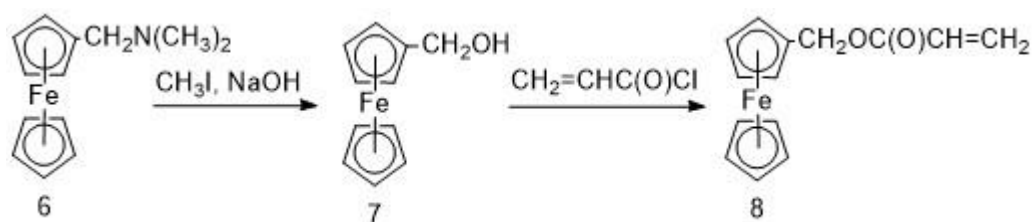
Scheme 1. Formation of 1,1'-divinyl ferrocene
Схема 1. Утворення 1,1'-дивінілфероцену

На основі ацетилфероценів під дією реактиву Грін'єра одержують 1,1'-діізопропенілфероцен (5) (схема 2) [42].



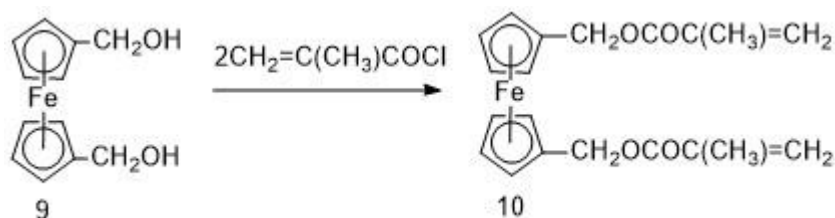
Scheme 2. Formation of 1,1'-diisopropenyl ferrocene
Схема 2. Утворення 1,1'-діізопропенілфероцену

Під час синтезу фероценілакрилату з доступного диметиламінометилфероцену (6) одержують фероценілкарбінол (7), який далі під дією хлорангідриду акрилової кислоти утворює відповідний мономер (8) [43; 44].



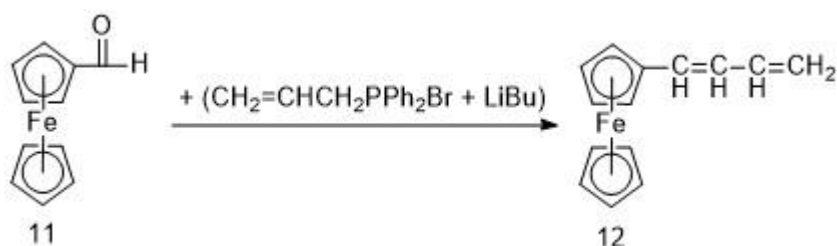
Scheme 3. Formation of ferrocenylmethyl acrylate
Схема 3. Утворення метилакрилату фероцену

Естерифікація 1,1'-діоксиметилфероцену приводить до диметилметакрилатного (9) хлорангідридом метакрилової кислоти фероцену (10) (схема 4) [47].



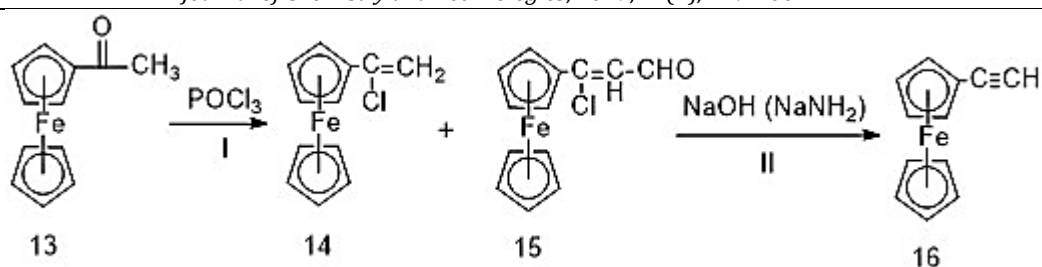
Scheme 4. Formation of 1,1'-ferrocenyl-di(methyl methacrylate)
Схема 4. Утворення 1,1' диметилметакрилату фероцену

Фероценілбутадієн (12) як мономер для отримання бутадієнових каучуків синтезують за реакцією Віттіга з формілфероцену (11) та алілфосфаніду (схема 5) [46].



Scheme 5. Formation of ferrocenylbutadiene
Схема 5. Утворення фероценілбутадієну

Фероценілацетилен одержують за допомогою багатостадійного синтезу (схема б): в умовах реакції Вільсмайера при обробці ацетилфероцену (13) сумішшю POCl_3 в ДМФА синтезують хлорвінілфероцен (14) та (2-форміл-1-хлорвініл) фероцен (15), які під дією сильних лугів (NaOH або NaNH_2) перетворюються у фероценілацетилен (16) [45; 48].



Scheme 6. Formation of ferrocenylacetylene: I - dimethylformamide, II - dioxane (ether)

Схема 6. Утворення фероценілацетилену: I - диметилформамід, II - діоксан (етер)

Синтези фероценовмісних мономерів є багатостадійними та складними, як правило, всі операції перебігають в атмосфері інертного газу з використанням для очищення продукту хроматографічних методів, екстракції, сублимації тощо.

Процеси полімеризації вищенаведених ненасичених фероценовмісних мономерів були ретельно досліджені у різних умовах з використанням ініціаторів радикальної та іонної полімеризації. Проте отримані полімери не знайшли практичного застосування в якості самостійних компонентів у складі сумішевих ТРП як через високу середньочислову молекулярну масу ($M_n = 5\,000\text{--}50\,000$), так і через високу кристалічність, необхідність використання органічних розчинників для синтезу та складність самого процесу [49].

2.2.2. Функціональні похідні фероцену як модифікатори рідких каучуків. Останнім часом різко зросла кількість публікацій, присвячених створенню фероценовмісних полімерних систем, з метою їх застосування в ракетному паливі [36–38]. Багато уваги надається методам введення похідних фероцену до структури пального-зв'язувального. Так, авторами [37] запропоновано реалізувати співполімеризацію функціональних похідних фероцену з полімерною основою пального-зв'язувального до перемішування паливної маси або під час тверднення палива. Перший варіант можна здійснити за допомогою фероценовмісних каучуків, а другий – з використанням функціональних похідних фероцену, які завдяки ненасиченим зв'язкам або реакційноздатним функціональним групам вступають у хімічну взаємодію з полімерною основою пального-зв'язувального під час тверднення палива. Таким чином, дослідження

міграційних проблем все ще продовжується у спробах відшукати дешевий та ефективний спосіб подолання ексудації похідних фероцену з паливного заряду.

Робота Унвера [50] показує, що зв'язування фероценовмісних полімерів (олігомерів) з головним ланцюгом пального-зв'язувального під час структурування композитів є найбільш ефективним шляхом до підвищення швидкості горіння та зменшення здатності до міграції.

Перспективним напрямком низько-температурної вулканізації карбоксильованих нітрилбутадієнових каучуків з випадково розподіленими групами --COOH вздовж полімерного ланцюга є використання сполук на основі фероцену: моно- (17) або дигліцидилового ефіру 1,1-біс-(α -гідроксиетил) – фероцену (18) (рис. 2) [32]:

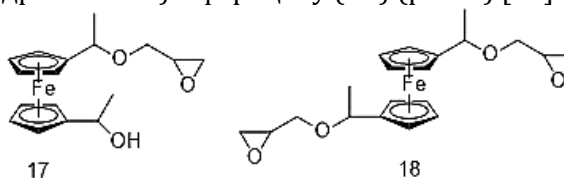


Fig. 2. Mono- or diglycidyl ether of 1,1-bis-(α -hydroxyethyl)-ferrocene

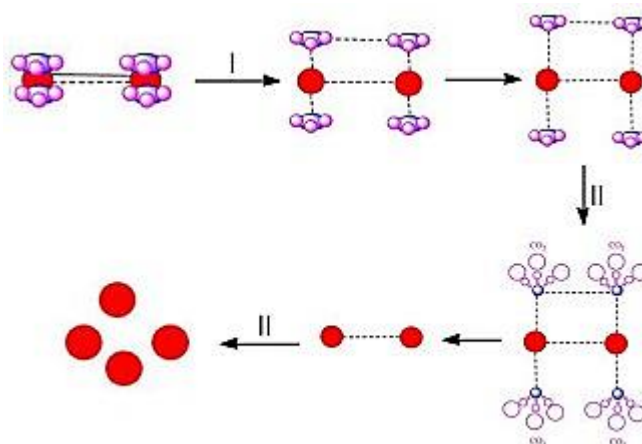
Рис.2. Моно- та дигліцидиловий ефір 1,1-біс-(α -гідроксиетил) – фероцену

Карбоксильований нітрилбутадієновий каучук вулканізується за іонно-радикальним механізмом за рахунок реакційноздатних епоксидних груп гліцидилових ефірів фероцену, які реагують з карбоксильними групами каучуку, а також за подвійним зв'язком. Таким чином, епоксидні похідні фероцену виступають в якості вулканізаторів олігомерного функціонального каучуку, а також виконують функцію ефективних регуляторів горіння твердого палива [32]. Утворення полімерної сітки, що містить фероценільний фрагмент, запобігає міграції похідних фероцену з заряду ТРП.

Проте використання реакційноздатних похідних фероцену в кількості більше 1–2 % (особливо фероценовмісних каучуків) призводить до погіршення механічних характеристик палив [30; 31]. Додатковою перешкодою використання співполімерів фероцену є їх висока вартість та багатостадійний синтез.

2.2.3. Механізм каталітичної дії фероцену та його похідних у складі сумішевих твердих ракетних палив. Механізм каталітичної дії фероцену та його похідних під час горіння сумішевих ТРП до кінця не з'ясовано. На сьогодні запропоновано чотири можливі механізми каталітичної дії, в основі яких лежать: транспорт протонів, транспорт електронів, формування фази горіння під впливом перехідних металів та кислотно-лужні взаємодії.

За результатами досліджень залежності каталітичної активності похідних фероцену від будови замісників відзначається вплив останніх на редокс-потенціал всієї фероценової системи. Тобто передбачається, що в основі механізму каталітичної дії лежить транспорт електронів. Під час згоряння ТРП, що містить ПХА, атом феруму окиснюється до ферум (III) оксиду. Під час нагрівання фероцену спочатку збільшується відстань між циклопентадієнільними кільцями та атомами феруму. Під час розкладу ПХА утворюються атоми кисню, які атакують фероценові молекули, що призводить до їх розкладу та окиснення пентадієнільних кілець фероцену до карбон (IV) оксиду. Можливий механізм перетворення фероцену на Fe_2O_3 показано на схемі 7 [37; 38; 51].



Scheme 7. Transformation mechanism of dinuclear ferrocene derivative to iron oxide in the process of decomposition of ammonium perchlorate: I – heat, II – oxidation
Схема 7. Механізм перетворення двоядерного похідного фероцену на оксид заліза під час розкладу перхлорату амонію: I – нагрівання, II – окиснення

Нанорозмірний гематит Fe_2O_3 у газовій фазі являє собою сильний прискорювач розкладу ПХА. Більш того, ці нанорозмірні частки мають більшу площу поверхні відносно нормального порошкоподібного гематиту та являють собою ідеальний РШГ для твердих палив на основі ПХА [51].

3. Комплексні солі металів у якості РШГ. Крім похідних фероцену, в якості РШГ розглядаються комплексні органічні солі металів. Відомими прикладами є саліцилат та стеарат свинцю. Солі ароматичних карбонових кислот виявилися ефективними РШГ ТРП, на відміну від аліфатичних карбонових кислот. Карбонова кислота в складі цих солей є інертною, в той час як карбонові кислоти, що містять нітро- та азидо-групи, збільшують загальну енергію ТРП, а також прискорюють

розклад цих сполук, що дає поштовх до каталізу процесу горіння [52–54]. Солі металів таких кислот є потенційними енергетичними РШГ [53], а нітро- і нітратні групи є джерелом кисню в енергетичній молекулі, що значно впливає на процеси детонації та горіння [2].

3.1. Фталоціанінові комплекси та солі металів ароматичних і аліфатичних кислот. Одним з перших систематичних досліджень комплексних солей металів в якості РШГ стало вивчення швидкості горіння енергонасичених композицій на основі перхлорату амонію та полібутадієну з кінцевими гідроксильними групами (НТРВ), до складу яких вводили фталоціанінові комплекси (рис. 3) з іонами Fe, Cr(F), Cu, V(O), Co, Mn, Ni, Zn, Na, Mg. Було знайдено, що ефективність комплексних РШГ знижується в ряду: $Fe > Cr(F) > Cu > V(O) > Co >$

Mn > Ni > Zn, Na, Mg > чистий ліганд фталоціаніну [55]. Солі металів карбонових кислот також використовуються в якості РШГ баліститних твердих ракетних палив [56].

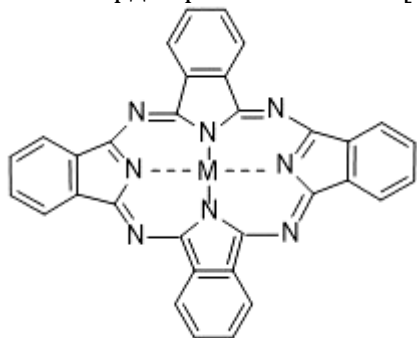


Fig. 3. Metal phthalocyanine complexes
Рис. 3. Фталоціанінові комплекси металів

Відомо [57], що солі Cu (II), Ag (I), Pb (II) з 2,4,6-тринітроанілінооцтовою (19) та 2,4,6-тринітроанілінооцтовою (20) кислотами (рис. 4) можуть використовуватися як енергетичні добавки та РШГ в складі твердих ракетних палив.

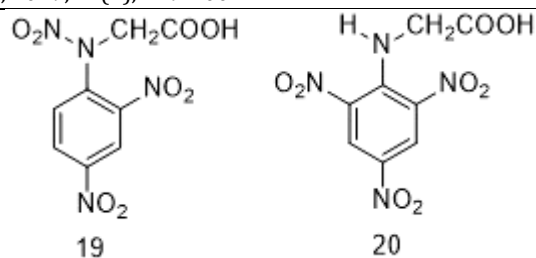
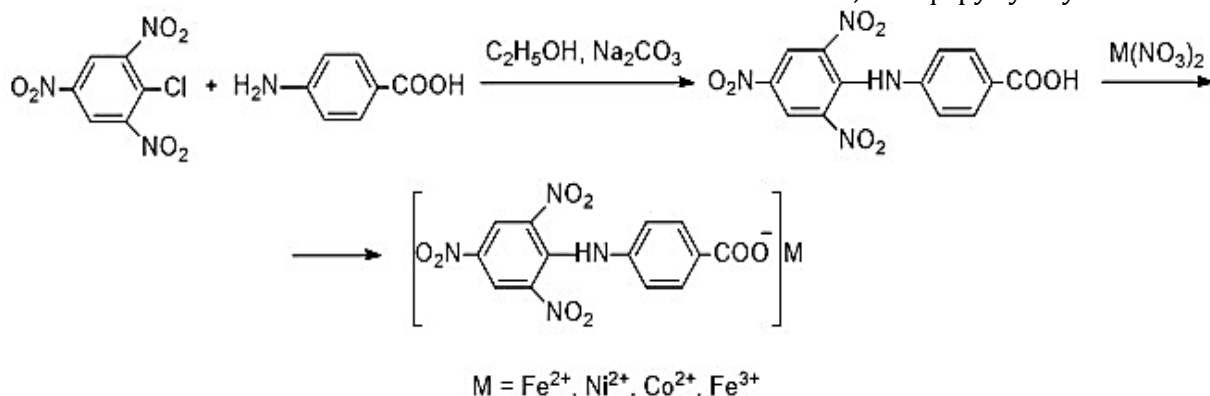


Fig. 4. Nitroanilinoacetic acids: I - 2,4,6-trinitroanilino acetic acid, II - 2,4,6-trinitroanilino acetic acid

Рис. 4. Нітроанілінооцтові кислоти: 2,4,6-тринітроанілінооцтова кислота; 2,4,6-тринітроанілінооцтова кислота

Дослідження використання солей феруму, кобальту, ніколу, купруму та плюмбуму 4-(2,4,6-тринітроаніліно)-бензойної кислоти в якості РШГ баліститних ТРП, які отримували за схемою 8, показало, що солі нечутливі до тертя та удару, тому безпечні при застосуванні. Солі плюмбуму підвищують швидкість горіння на 60 % (при тиску 3.43 МПа), солі купруму, кобальту, ніколу – на 10–20 % [53]. Дослідження показало, що солі кобальту та ніколу є потенційними РШГ баліститних ТРП, солі феруму – сумішевих ТРП.



Scheme 8. Synthesis of metal salts of 2,4,6-trinitroanilinobenzoic acid
Схема 8. Синтез солей 2,4,6-тринітроанілінобензойної кислоти

У роботі [58] досліджена каталітична активність нано-оксалатів Fe, Co та Ni під час термічного розкладу перхлорату амонію та сумішевого ТРП. Всі нано-оксалати показали високу активність в якості РШГ ТРП на основі полібутадієну з кінцевими гідроксильними групами та ПХА. Оксалат кобальту виявився найбільш активним РШГ.

Дослідження впливу солей аліфатичних та ароматичних кислот на залежність швидкості горіння від тиску показало, що солі ароматичних кислот є більш ефективними РШГ, особливо солі купруму [59]. Введення до складу енергонасичених композицій комплексних сполук металів замість оксидів металів приводить до збільшення стабільності

композицій, наприклад, по відношенню до старіння під час зберігання [55]. У літературі повідомляється про потенційне використання в якості РШГ енергетичних координаційних сполук [2; 60–66]. Енергетичні координаційні сполуки є привабливою альтернативою з точки зору їх потенціалу до модифікування механізму горіння твердого палива без значного погіршення енергетики системи [56]. Такі сполуки під час термолізу утворюють реакційнодатні частинки оксидів перехідних металів, які є кращими каталізаторами горіння палива, ніж менш реакційнодатні комерційні оксиди металів [55; 56]. До того ж, екзотермічний розклад цих сполук також підтримує збільшення швидкості горіння, так

як тепло, що виділяється, додається то температури поверхні твердого ракетного палива [61].

3.2. Методологія синтезу комплексних енергонасичених РШГ. Синтез енергетичних координаційних сполук складається з трьох частин: 1) вибір аніона; 2) вибір іона металу; 3) вибір ліганду.

Припускають, що аніони в комплексах виконують роль окисника та визначають основні фізико-хімічні та вибухові властивості координаційних сполук. Це можуть бути аніони таких кислот, як ClO_4^- , ClO_3^- , NO_3^- , NO_2^- , JO_3^- , JO_4^- , BrO_3^- , MnO_4^- . Такі аніони, як NO_3^- , NO_2^- та інколи ClO_4^- входять до внутрішньої координаційної сфери металу, що призводить до зменшення можливої кількості місць для лігандів [60].

Природа центрального атома металу забезпечує незмінний склад та стійкість координаційної сполуки. Найбільш популярними є перехідні метали, серед яких виділяються Cr, Mn, Fe, Ni, Co. Солі двовалентних металів утворюють стійкі комплекси з різними органічними сполуками. Також відомі координаційні сполуки Co(III) та Cr(III), а Fe(III) може утворювати комплекси з нейтральним азотним донором, але більшість із них руйнується під дією води в нормальних умовах. Комплекси Fe(II) термодинамічно нестійкі і здатні до атмосферного окиснення. Метали I та II груп, такі як Cu, Ag, Zn та Cd утворюють стійкі комплекси. Валентність центрального атома металу визначає кількість окисних груп, в той час як координаційне число металу – вміст ліганду (палива) в молекулі. Найчастіше використовують двовалентні метали і тільки Cr, Co, Fe виявляють дво- та тривалентні стани. Cu, Ni, Zn, Cd дозволяють синтезувати координаційні сполуки з різною кількістю лігандів в молекулі. Природа металу в значній мірі впливає на швидкість горіння. Відомо, що деякі метали є каталізаторами горіння, інші – ні. Так, під час горіння перхлоратних комплексів Ni, Co, Cu, Cd, Pb проявляються каталітичні властивості, а під час горіння нітратів каталіз має місце тільки в присутності Cu та Pb [60].

Вибір ліганду здійснюють із урахуванням низького вмісту атомів C та H, високої ентальпії утворення, високої основності донорних груп, здатності до координації, стійкості до окислення при кімнатній температурі. Для одержання енергетичних координаційних сполук потрібен ліганд з

такими донорними атомами, як N, O, S. Серед найбільш перспективних лігандів розглядають такі класи органічних сполук (рис. 5): I - аміак та його органічні похідні; II - полідентатні аміни; III - нітрогенвмісні гетероциклічні сполуки; IV - гідразиди карбонових кислот [60].

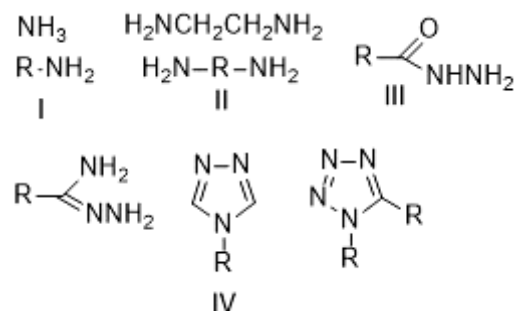


Fig. 5. Main classes of organic substances that might be used as ligands for synthesis of explosive coordination compounds

Рис. 5. Головні класи органічних сполук, що можна використовувати для синтезу енергонасичених координаційних сполук

3.3 Енергонасичені координаційні сполуки в якості РШГ на базі аліфатичних та ароматичних амінів. Етилендіамін є звичайним лігандом для комплексоутворення, бо він є донором пари електронів біля двох атомів Нітрогену аміногрупи. Комплекси етилендіаміну містять в молекулі одночасно окисну та відновну групи, тому під час термічної обробки спостерігається екзотермічна реакція розкладу. Під час термолізу ці комплекси виділяють приховану в них хімічну енергію та утворюють газоподібні продукти та оксиди металів в якості твердих залишків. Експериментально підтверджена можливість використання комплексів етилендіаміну в складі енергонасичених композицій [61; 62].

Авторами [61] одержані та досліджені перхлоратні комплекси біс-етилендіаміну $[\text{M}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2$, де $\text{M} = \text{Mn}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Cu}, \text{Zn}$. За вибуховими властивостями знаходяться між первинними та вторинними вибуховими речовинами і є перспективними у використанні в складі твердих ракетних палив, вибухових речовин та піротехнічних сумішах. Дослідження їх термічної стійкості показало, що вона зменшується в ряду: $[\text{Zn}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2 > [\text{Mn}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2 > [\text{Ni}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2 > [\text{Cu}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2 > [\text{Co}(\text{EDA})_2](\text{ClO}_4)_2$.

Автори статті [62] одержали комплекси біс-етилендіаміну з нітратами металів загальної формули $[\text{M}(\text{EDA})_2](\text{NO}_3)_2$, де $\text{M} = \text{Cu}, \text{Co}, \text{Ni}, \text{Zn}$, EDA – етилендіамін, та використали їх в якості

енергонасичених РШГ сумішевих твердих ракетних палив (СТРП) на основі перхлорату амонію та НТРВ. Введення 2 % комплексів купруму та кобальту приводить до двократного підвищення швидкості горіння СТРП. Термоліз цих комплексів складається з виділення аміну та швидкого розкладу з одержанням оксидів металів. Комплекси безпечні для використання в якості РШГ.

Популярними кандидатами для різних досліджень є також 2,2'-біпіридин, пропілендіамін, 1,6-діаміногексан тощо [63-65], а також нітратні, перхлоратні комплекси цих лігандів (рис. 6, 7). Так, автори [63] дослідили нітратні комплекси ніколу та купруму з 2,2'-біпіридином загальної формули $[M(NO_3)(C_{10}H_8N_2)(H_2O)_3](NO_3)$, где M = Ni, Cu.

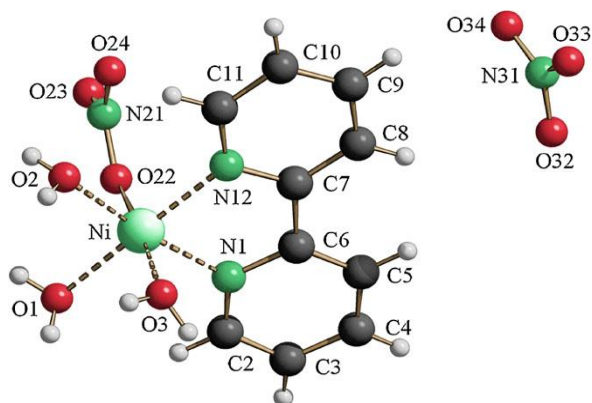


Fig. 6. The diagram of nickel nitrate complex with 2,2'-bipyridine

Рис. 6. Діаграма комплексу 2,2'-біпіридину з нітратом нікелю

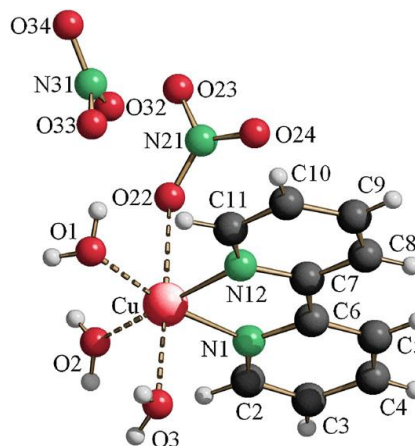
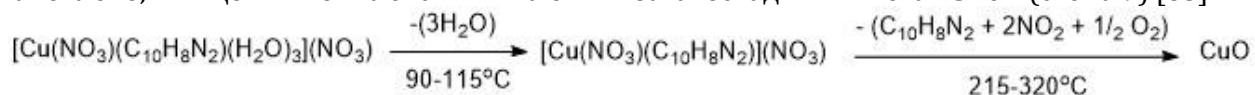


Fig. 7. The diagram of copper nitrate complex with 2,2'-bipyridine

Рис. 7. Діаграма комплексу 2,2'-біпіридину з нітратом купруму

Біпіридин є донором нітрогену, нітро-групи, а вода – донором оксигену. Було встановлено, що комплекси мають

гексагональну координацію та при підвищенні температури розкладаються за багатостадійним механізмом (схема 9) [63]:



Scheme 9. Thermal decomposition scheme of copper nitrate complexes with 2,2'-bipyridine

Схема 9. Термічний розклад комплексу нітрату купруму та 2,2'-біпіридину

Автори [64] синтезували та дослідили координаційну сполуку перхлорату кадмію з

2,2'-біпіридином загальної формули $[Cd(2,2'-bipy)_2(H_2O)(ClO_4)]ClO_4$ (рис. 8).

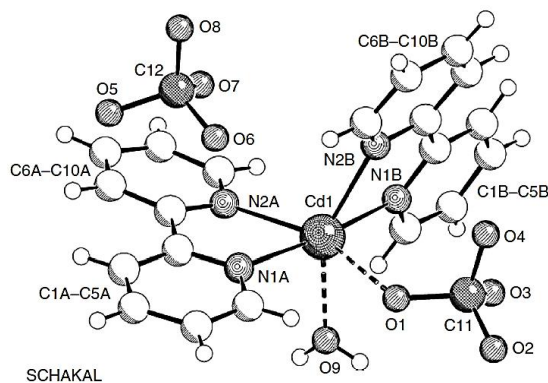
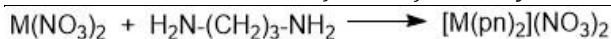


Fig. 8. Crystal structure of the complex $[Cd(2,2'-bipy)_2(H_2O)(ClO_4)]ClO_4$

Рис. 8. Кристалічна структура комплексу $[Cd(2,2'-bipy)_2(H_2O)(ClO_4)]ClO_4$

Досліджено комплекси пропілендіаміну з нітратами металів загальної формули

$[M(pn)_2](NO_3)_2$, де M = Cr, Mn, Ni, Cu, Zn, pn – пропілендіамін, одержані за схемою 10:



Scheme 10. Synthesis reaction of bis(propylenediamine)metal nitrate complexes
Схема 10. Реакція синтезу комплексів нітратів металів з біс-пропілендіаміном

Пропілендіамін є первинним аміном, який поводить як бідентатний ліганд при зв'язуванні з іоном металу. В його структурі є два нейтральні донори при атомі азоту аміногруп. Термічна стійкість комплексів зменшується в порядку $Cr > Mn > Zn > Ni > Cu$. Термоліз комплексів полягає у відщепленні на першій стадії аміну та аніону, окисненні металу до оксиду на другій [65].

3.4. Енергонасичені координаційні сполуки з гетероциклічними лігандами в якості РШГ. Гетероциклічні сполуки використовують в якості енергонасичених завдяки більш високим значенням теплоти утворення, густини та кисневого балансу, ніж у їх карбоциклічних аналогів [1,4,66-68]. Відомо, що гетероцикли, що містять аміно-, нітро-, азидо-групи, нітратні та перхлоратні аніони, утворюють енергонасичені комплекси [4; 67].

Тетразоли є основою цілого ряду високоенергетичних гетероциклічних лігандів [69-73]. Координаційні сполуки 1,2,4-триазолу є потенційними енергонасиченими РШГ. Однією із найбільш перспективних є

координаційна сполука перхлорату купруму з триазолом – тетракіс-(4-аміно-1,2,4-триазол) перхлорат купруму (рис. 9):

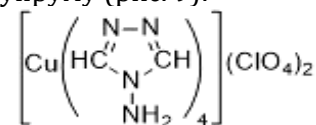
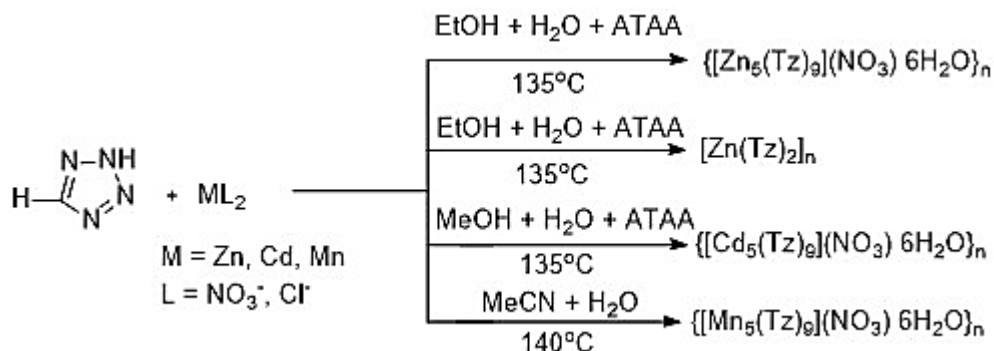


Fig. 9. The coordination compound tetrakis-(4-amino-1,2,4-triazole) copper perchlorate
Рис. 9. Координаційна сполука тетракіс-(4-аміно-1,2,4-триазол) перхлорат купруму

Дана координаційна сполука має позитивну теплоту утворення +624.1 кДж/моль та збільшує швидкість горіння ТРП на 39-68 %, в той час як введення до складу ТРП хроміту купруму в якості співкатализатора приводить до збільшення швидкості горіння на 13-38 %, а в присутності оксиду феруму швидкість горіння зростає на 75-90 %. Найбільша швидкість горіння спостерігається при комбінованому використанні в якості РШГ координаційної сполуки триазолу та н-бутилфероцену (26-59.5 мм/с при тиску 2-9 МПа) [69].

Авторами [70] були одержані чотири енергонасичені сполуки на основі 1Н-тетразолу (Tz) та солей цинку, кадмію, мангану за схемою 11. В якості буферного реагенту для коригування рН реакційної системи використовували 3-аміно-1,2,4-триазоліл-5-оцтову кислоту (АТАА).



Scheme 11. The synthesis routes of tetrazole-based energetic compounds
Схема 11. Синтез енергонасичених сполук на основі тетразолу

Дослідження одержаних сполук за допомогою рентгеноструктурного аналізу показало, що всі вони мають пористу 3D структуру. Дослідження термічної стійкості за допомогою диференційної скануючої калориметрії та термогравіметрії показало, що одержані комплекси мають високу термічну стійкість (температура розкладу – вище 279 °C). Встановлено, що розклад сполук супроводжується виділенням великої кількості тепла. За детонаційними

властивостями координаційні сполуки тетразолу близькі до типової вибухової речовини – тринітротолуолу. Проте, у порівнянні з класичними вибуховими речовинами, вони не чутливі до дії механічних подразників, що пояснюють їх стабільною 3D структурою [70].

Авторами [74-76] досліджена каталітична активність солей 5-нітро-1,2,4-триазол-3-ону (NTO) (рис. 10, 11) під час горіння ТРП.

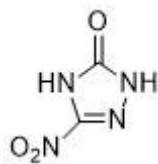


Fig. 10. The structure of 5-nitro-1,2,4-triazol-3-one (NTO)
Рис. 10. Структура 5-нітро-1,2,4-триазол-3-ону (NTO)

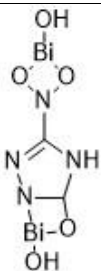
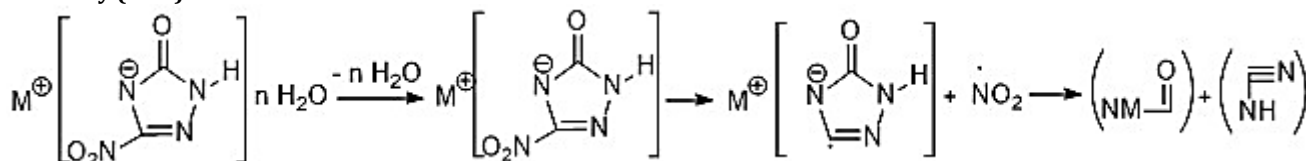


Fig. 11. The structure of Bi-NTO complex
Рис. 11. Структура комплексу вісмуту NTO



Scheme 12. Decomposition pattern of metal salts of NTO
Схема 12. Термічний розклад координаційних сполук NTO

Автори статті [77] дослідили вплив NTO та його солей із перехідними металами – Fe (III) і Cu (II) – на горіння СТРП на основі полібутадієну НТРВ та перхлорату амонію у порівнянні з CuO, Fe₂O₃. Було встановлено, що активність комплексів NTO вище, ніж CuO, Fe₂O₃ при еквівалентній концентрації металу. Активність солей NTO залежить від їх концентрації. Найбільш ефективною добавкою виявився комплекс купруму Cu(NTO)₂. Технологічні та механічні властивості комплексу Cu(NTO)₂ подібні до властивостей хроміту купруму та оксиду феруму(III).

3.5. Комплекси на основі гідразину та його похідних як енергонасичені регулятори ТРП. Гідразин та його похідні (монометилгідразин, несиметричний диметилгідразин) широко використовуються в якості компонентів рідинного ракетного палива [78–81]. Тверді похідні гідразину та сполуки, що мають N-N-зв'язок, також використовуються в якості самозаймистих палив [81].

В літературі повідомляється про численні комплекси гідразину з іонами металів. Координаційні сполуки гідразину, наприклад, M(N₂H₄)₂X₂ (де X = Cl, Br, NO₃, ½ SO₄; M – іон металу), стійкі та мають полімерну будову. При цьому молекули гідразину N₂H₄ виконують роль містка між двома центрами – металами [79]. Авторами [82] показано, що комплекси гідразину з нітратами кобальту, ніколу є ефективними балістичними регуляторами ТРП. Комплекс ніколу виявився

Завдяки кислотній природі NTO утворює солі з великою кількістю металів. Солі металів NTO в якості РШГ мають перевагу перед звичайними оксидами перехідних металів. Високу каталітичну активність пов'язують із тим, що безпосередньо під час горіння утворюються активні оксиди металів. Автори [56; 76] показали, що солі металів NTO утворюють легкі сполуки металів, що перетворюються в оксиди металів у газовій фазі (схема 12).

більш стабільним та менш чутливим до удару, ніж комплекс кобальту.

Синтезовано та досліджено комплекси гідразину з нітратами металів типу M(N₂H₄)_n(NO₃)₂, де M = Mg, n = 2; M = Mn, Fe, Co, Ni, Zn, Cd, n = 3. Дослідження показали, що всі комплекси при нагріванні бурхливо розкладаються з утворенням оксидів металів [83; 84].

Карбогідразид є похідним гідразину та цікавим нітрогенвмісним лігандом із незв'язаною парою електронів на атомі нітрогену аміногрупи та на атомі оксигену карбонільної групи. Карбогідразид, завдяки наявності чотирьох атомів нітрогену та одного атому оксигену, може бути моно-, бі- або полідентатним лігандом, а також підлягає високоекзотермічній реакції розкладу [85]. На рисунку 12 наведені три моделі координації карбогідразиду [86]:

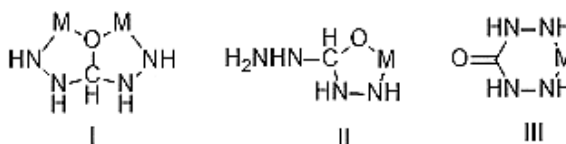


Fig. 12. Coordination models of carbohydrazide
Рис. 12. Моделі координації карбогідразиду

Відомо, що карбогідразид утворює координаційні сполуки з великою кількістю іонів металів як бідентатний ліганд (рис. 13) [87–91].

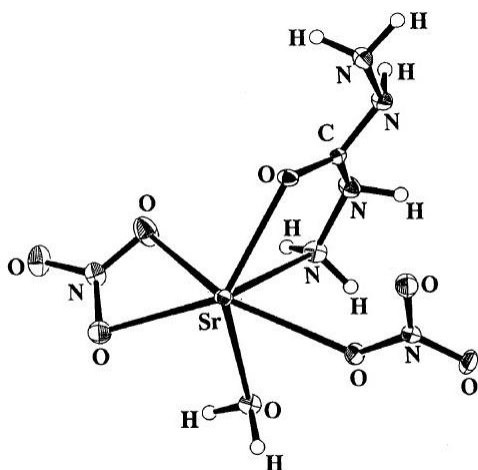


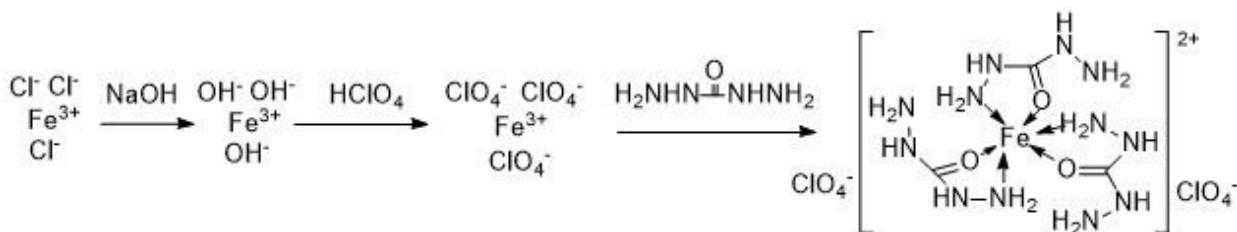
Fig. 13. The structure of $\text{Sr}(\text{CHZ})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, CHZ = carbogidrazide

Рис. 13. Структура комплексу $\text{Sr}(\text{CHZ})(\text{NO}_3)(\text{H}_2\text{O})$, де CHZ = карбогідразид

Так, синтезовані та досліджені властивості перхлоратних комплексів карбогідразиду загальної формули $[\text{M}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$, де $\text{M} = \text{Cd}, \text{Ni}, \text{Zn}, \text{Mn}, \text{Mg}$. Є відомості щодо синтезу та властивостей комплексів карбогідразиду з нітратами перехідних металів [86–89]. Автори [92] запропонували нову енергонасичену координаційну сполуку загальної формули $[\text{Fe}(\text{CHZ})_3](\text{ClO}_4)_2$ (схема 13).

Координаційна сполука з перхлоратом феруму виявилася надзвичайно чутливою до удару, тертя та небезпечною під час технологічного процесу.

Автори [85] синтезували та дослідили сполуку формули $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$ (рис. 14, 15), що має стабільну структуру та високу термостійкість та може використовуватися в складі енергонасичених композицій.



Scheme 13. Schematic synthesis of iron (II) carbogidrazide perchlorate

Схема 13. Схематичний синтез координаційної сполуки карбогідразиду з перхлоратом заліза (II)

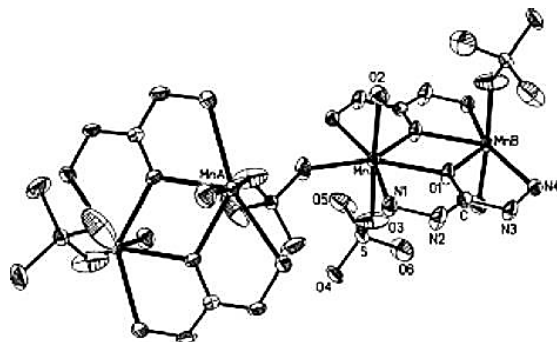


Fig. 14. The molecular structure of $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$

Рис. 14. Молекулярна структура сполуки $[\text{Mn}_2(\text{CHZ})_2(\text{H}_2\text{O})_2(\text{SO}_4)_2]$

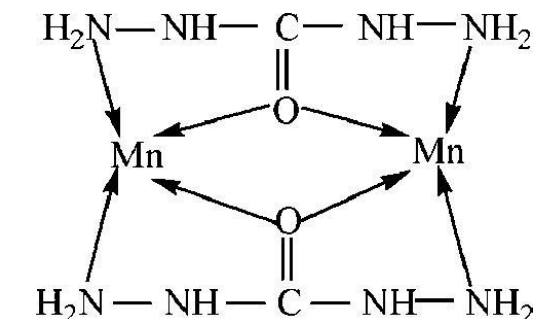


Fig. 15. Ligand carbogidrazide basic binding sites in the complex

Рис. 15. Базове з'єднання ліганду карбогідразиду в комплексі

Автори [90; 93; 94] провели дослідження властивостей координаційних сполук карбогідразиду з нітратом кобальту, стронцію, ніколу, купруму. Результати досліджень показали, що комплекси розкладаються екзотермічно, що свідчить про їх енергонасичену природу. Введення комплексів до складу СТРП на основі ПХА приводить до збільшення швидкості горіння при зміні тиску від 1,9 МПа до 8,8 МПа.

Відомо про використання комплексу плюмбуму карбогідразиду в якості каталізатора швидкості горіння баліститних

ТРП. Автори [93] досліджують координаційні сполуки загальної формули $[\text{M}(\text{L})_n]\text{X}_2$, де M – іон металу Co, Ni і Cu , X – аніон NO_3^- , і L – ліганд карбогідразиду (рис. 16).

Комплекси карбогідразиду та нітратів кобальту, ніколу мають відносно високу стійкість, під час нагрівання вони розкладаються з виділенням оксидів нітрогену. Автори припускають, що дані комплекси збільшують швидкість горіння сумішевих ТРП завдяки екзотермічному розкладу на поверхні палива [93].

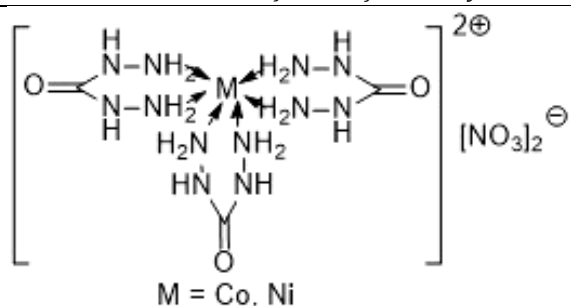


Fig. 16. The structure of carbonylhydrazide-based metal nitrates complexes

Рис. 16. Структура координаційних сполук на основі карбогідразиду та нітратів металів

3.6. Енергонасичені сполуки на основі оксиду графену. Нове покоління енергонасичених матеріалів (ЕНМ) повинно бути збалансовано за високим вмістом енергії, високою термічною стійкістю, низькими чутливістю та токсичністю. Для забезпечення цього балансу до складу вибухових речовин та ТРП вводять такі вуглецеві наноматеріали, як: карбонові нанотрубки та оксид графену [95].

Матеріали на основі графену використовують в якості каталізатора твердих палив на основі перхлорату амонію. Оскільки каталіз є поверхневим явищем, серед регуляторів швидкості горіння перевага надається нанорозмірним сполукам через високу площу поверхні на одиницю маси. Проте нанорозмірні РШГ мають тенденцію до агрегації, утворюючи грудки, що мають великі розміри та знижують ефективність нанокаталізатора. Для запобігання подібної агрегації в якості РШГ використовуються матеріали на основі графенів. Графен може бути функціоналізований великою кількістю сполук, починаючи від перехідних металів та оксидів металів до аміно- та нуклеїнових кислот та полімерів. Було знайдено, що дія РШГ на основі графену полягає в більш швидкому змищенні температури розкладу перхлорату амонію [96].

Оксид графену використовується для зв'язування різних кристалічних енергонасичених сполук, що приводить до зменшення їх механічної чутливості, підвищення теплопровідності та міцності. Було підтверджено, що введення оксиду графену до таких енергонасичених матеріалів, як октоген, CL-20, нітроцелюлоза, тринітрорезорцинат свинцю, перхлорат амонію, зменшує їх чутливість до нагрівання, що полегшує зберігання та подальше видалення цих сполук зі складу енергонасичених композицій. Ці вибухові

речовини або знаходяться на поверхні оксиду графену, або між шарами оксиду графену. Оксид графену можна трансформувати у наноструктурний енергонасичений матеріал [95–101]. Наприклад, авторами [98] був одержаний оксид графену, привитий похідними хлортетразину. Нещодавно на основі оксиду графену було синтезовано різноманітні 3D енергонасичені координаційні полімери з використанням в якості лігандів 4,4'-азо-1,2,4-тріазолу та 5,5'-азо-1,2,3,4-тетразолу [99] та 2D енергонасичені гібридні кристали з використанням триаміногуанідину [100] та карбогідразиду [101]. Нові енергонасичені гібридні кристали здатні взаємодіяти з нітратами або перхлоратами перехідних металів (кобальту, ніколу та купруму). Одержані таким чином композиційні енергонасичені сполуки мають більш високу термічну стійкість, ніж прості комплексні сполуки. Присутність у молекулі координаційних сполук оксиду графену стабілізує відповідні енергонасичені сполуки. Авторами [95] було показано, що під час термічного розкладу нових енергонасичених координаційних сполук на основі оксиду графену каталітичний ефект оксиду графену спостерігається головним чином в газовій фазі. Процес розкладу супроводжується виділенням великої кількості N_2 на першій стадії та невеликої – H_2O та NH_3 на другій стадії.

Висновки

Серед великої кількості перспективних напрямків зі створення регуляторів швидкості горіння, наведених у даному огляді, можна виділити дві великі групи – тверді порошкоподібні та рідкі каталітичні системи. Кожна з цих груп має свої переваги та недоліки. Найбільш актуальними серед представників першої групи твердих регуляторів є нанорозмірні метали, оксиди металів, координаційні сполуки на основі перехідних металів та енергонасичених гетероциклічних лігандів. Серед представників групи рідких регуляторів безумовним лідером залишаються рідкі похідні фεροцену. Актуальними є розробки полімерних або олігомерних фεροценовмісних пально-зв'язувальних.

Обидві групи регуляторів швидкості горіння поєднує одна спільна особливість – вміст іону металу, який є одним із головних учасників окисно-відновного процесу, що

супроводжує горіння окисника сумішевого твердого ракетного палива. Серед розглянутих металовмісних каталітичних систем найбільшу активність мають регулятори швидкості горіння, що містять іони Fe, Cu, Co.

Розробка регуляторів горіння на основі оксиду графену є новим перспективним напрямком, що розвивається, і на даний момент має лише експериментальні результати для дослідних твердопаливних складів.

Бібліографічні посилання

- [1] Heijden van der A. E. D. M. Developments and challenges in the manufacturing, characterization and scale-up of energetic nanomaterials – A review // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 350. – P. 939-948.
- [2] Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview / D. M. Badgajar, M. B. Talawar, S. N. Asthana, P. P. Mahulikar // *J. Hazard. Mater.* – 2008. – Vol. 151, N 2-3. – P. 289-305.
- [3] Thermostable and insensitivity furazan energetic complexes: Syntheses, structures and modified combustion performance for ammonium perchlorate / S. Chang, S. Wei, J. Zhao [et al.] // *Polyhedron.* – 2019. – Vol. 164. – P. 169-175.
- [4] Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquids / R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. M. Shreeve // *Angew. Chem., Int. Ed.* – 2006. – Vol. 45, N 22. – P. 3584-3601.
- [5] Исследование температурной чувствительности скорости горения ТРТ на активном связующем / А. И. Студилин, С. А. Филатов, В. В. Серушкин, В. П. Синдицкий // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2008. – Т. 22, N 4(84). – С. 64-69.
- [6] Чёрный А. Н. Закономерности горения топливных композиций на основе нитроэфирных связующих, перхлората аммония и октогена / А. Н. Чёрный, А. И. Левшенко, В. П. Синдицкий // *Успехи в химии и химической технологии.* – 2010. – Т. 24, N 3(108). – С. 105-111.
- [7] Studies on composite solid propellant with tri-modal ammonium perchlorate containing an ultrafine fraction / K. V. Suresh Babu, P. Kanaka Raju, C. R. Thomas [et al.] // *Def. Technol.* – 2017. – Vol. 13, N 4. – P. 239-245.
- [8] Iron oxide as solide propellant catalyst: A detailed characterization / F. Maggi, S. Dossi, C. Paravan [et al.] // *Acta Astronaut.* – 2019. – Vol. 158. – P. 416-424.
- [9] Catalytic activities of two different morphological nano-MnO₂ on the thermal decomposition of ammonium perchlorate / Y. Chen, K. Ma, J. Wang [et al.] // *Mater. Res. Bull.* – 2018. – Vol. 101. – P. 56-60.
- [10] Catalytic decomposition of ammonium perchlorate on hollow mesoporous CuO microspheres / Y. Hu, S. Yang, B. Tao [et al.] // *Vacuum.* – 2019. – Vol. 159. – P. 105-111.
- [11] Sanoop A. P. Synthesis and characterization of a novel copper chromite catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate / A. P. Sanoop, R. Rajeev, B. K. George // *Thermochim. Acta.* – 2015. – Vol. 606. – P. 34-40.
- [12] Mahdavi M. In situ formation of M_xO_y nano-catalysts (M = Mn, Fe) to diminish decomposition temperature and enhance heat liberation of ammonium perchlorate / M. Mahdavi, H. Farrokhpour, M. Tahriri // *Mater. Chem. Phys.* – 2017. – Vol. 196, N 1. – P. 9-20.
- [13] Chatragadda K. Synergistically catalyzed pyrolysis of hydroxyl terminated polybutadiene binder in composite propellants and burn rate enhancement by free-standing CuO nanoparticles / K. Chatragadda, A. A. Vargeese // *Combust. Flame.* – 2017. – Vol. 182. – P. 28-35.
- [14] Vargeese A. A. A kinetic investigation on the mechanism and activity of copper oxide nanorods on the thermal decomposition of propellants // *Combust. Flame.* – 2016. – Vol. 165. – P. 354-360.
- [15] Kohga M. Influence of iron oxide on thermal decomposition behavior and burning characteristics of ammonium nitrate/ammonium perchlorate-based composite propellants / M. Kohga, S. Togo // *Combust. Flame.* – 2018. – Vol. 192. – P. 10-24.
- [16] Sharma J. K. Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate and combustion of composite solid propellants over green synthesized CuO nanoparticles / J. K. Sharma, P. Srivastava, G. Singh [et al.] // *Thermochim. Acta.* – 2015. – Vol. 614. – P. 110-115.
- [17] McDonald B. A. Humidity induced burning rate degradation of an iron oxide catalyzed ammonium perchlorate/HTPB composite propellant / B. A. McDonald, J. R. Rice, M. W. Kirkham // *Combust. Flame.* – 2014. – Vol. 161, N 1. – P. 363-369.
- [18] Ishitha K. Studies on the role of iron oxide and copper chromite in solid propellant combustion / K. Ishitha, P. A. Ramakrishna // *Combust. Flame.* – 2014. – Vol. 161, N 10. – P. 2717-2728.
- [19] Krishnan S. Subatmospheric burning characteristics of AP/CTBP composite propellants with burning rate modifiers / S. Krishnan, R. Jeenu // *Combust. Flame.* – 1990. – Vol. 80, N 1. – P. 1-6.
- [20] Rao D. C. K. Cu-Co-O nano-catalysts as a burn rate modifier for composite solid propellants / D. C. K. Rao, N. Yadav, P. C. Joshi // *Def. Technol.* – 2016. – Vol. 12, N 4. – P. 297-304.
- [21] Li W. Cu-Cr-O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants / W. Li, H. Cheng // *Solid State Sci.* – 2007. – Vol. 9, N 8. – P. 750-755.
- [22] Hosseini S. G. Pure CuCr₂O₄ nanoparticles: synthesis, characterization and their morphological and size effect on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate / S. G. Hosseini, R. Abazari, A. Gavi // *Solid State Sci.* – 2014. – Vol. 37. – P. 72-79.
- [23] Dave P. N. Ti-alloys: Potential nano-modifier for Rocket Propellants / P. N. Dave, P. N. Ram, S. Chaturvedi // *Int. J. Nano Dimens.* – 2016. – Vol. 7, N 2. – P. 168-173.
- [24] Chaturvedi S. Thermal decomposition of AP/HTPB propellants in presence of Zn nanoalloys / S. Chaturvedi, P. N. Dave, N. N. Patel // *Appl. Nanosci.* – 2015. – Vol. 5, N 1. – P. 93-98.
- [25] Chaturvedi S. A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate / S. Chaturvedi, P. N. Dave // *J. Saudi Chem. Soc.* – 2013. – Vol. 17, N 2. – P. 135-149.
- [26] Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions / Q.-L. Yan, F.-Q. Zhao, K. K. Kuo [et al.] // *Prog. Energy Combust. Sci.* – 2016. – Vol. 57. – P. 75-136.
- [27] Kinetics of Thermal Decomposition of Ammonium Perchlorate with Nanocrystals of Binary Transition Metal Ferrites / G. Singh, I. P. S. Kapoor, S. Dubey,

- S. Prem Felix // Propellants, Explos., Pyrotech. – 2009. – Vol. 34, N 1. – P. 72-77.
- [28] Preparation of the spherical nano-Fe₂O₃/NH₄ClO₄ composites by reactive crystallization and their characterization / H.-M. Shim, G.-E. Lim, J.-K. Kim [et al.] // J. Ind. Eng. Chem. – 2017. – Vol. 54. – P. 434-439.
- [29] Recent Research Progress in Burning Rate Catalyst / J. Gao, L. Wang, H. Yu [et al.] // Propellants, Explos., Pyrotech. – 2011. – Vol. 36, N 5. – P. 404-409.
- [30] Synthesis, characterization, migration and catalytic effects of energetic ionic ferrocene compounds on thermal decomposition of main components of solid propellants / Z. Cheng, G. Zhang, X. Fan // Inorg. Chim. Acta. – 2014. – Vol. 421. – P. 191-199.
- [31] Твердые топлива реактивных двигателей / В. Н. Аликин, А. В. Вахрушев, В. Б. Голубчиков [и др.]; ред. А. М. Липанов. – М.: Машиностроение, 2011. – Т. 4. – 380 с.
- [32] Kudryavtsev P. Production technology development and creation of production of additives used in solid rocket propellants // Sci. Isr. – Technol. Advantages. – 2014. – Vol. 16, N 3. – P. 25-37.
- [33] Sinditskii V. P. Mechanisms of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 1. Combustion of ammonium perchlorate and ferrocene / V. P. Sinditskii, A. N. Chernyi, D. A. Marchenkov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2014. – Vol. 50, N 1. – P. 51-59.
- [34] Sinditskii V. P. Mechanism of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 2. Combustion of ammonium perchlorate-based propellants with ferrocene derivatives / V. P. Sinditskii, A. N. Chernyi, D. A. Marchenkov // Combustion, Explosion, and Shock Waves. – 2014. – Vol. 50, N 2. – P. 158-167.
- [35] Synthesis, characterization, migration studies and combustion catalytic performances of energetic ionic binuclear ferrocene compounds / X. Liu, D. Zhao, F. Bi [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 762. – P. 1-8.
- [36] Recent progress on ferrocene-based burning rate catalysts for propellant applications / M. Usman, L. Wang, H. Yu [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2018. – Vol. 872. – P. 40-53.
- [37] Recent research progress in the synthesis and properties of burning rate catalysts based on ferrocene-containing polymers and derivatives / R. Tong, Y. Zhao, L. Wang [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 755. – P. 16-32.
- [38] Synthesis, anti-migration and burning rate catalytic mechanism of ferrocene-based compounds / Zain-ul-Abdin, H. Yu, L. Wang [et al.] // Appl. Organomet. Chem. – 2014. – Vol. 28, N 8. – P. 567-575.
- [39] Preparation of redox- and photo-responsive ferrocene- and azobenzene-based polymer films and their properties / X. Xia, H. Yu, L. Wang [et al.] // Eur. Polym. J. – 2018. – Vol. 100. – P. 103-110.
- [40] Ferrocene-based redox-responsive polymer gels: Synthesis, structure and applications / J. Wu, L. Wang, H. Yu [et al.] // J. Organomet. Chem. – 2017. – Vol. 828. – P. 38-51.
- [41] Pittman C. U. Jr. Kinetics of Radical-Initiated Addition Homopolymerization of n⁵-(Vinilcyclopentadienyl)tricarbonylmanganese / C. U. Jr. Pittman, C.-C. Lin, T. D. Rounsefell // Macromolecules. – 1978. – Vol. 11, N 5. – P. 1022—1027.
- [42] Коршак В. В. Применение реакции полирекомбинации для получения полимеров / В. В. Коршак, С. Л. Сосин, М. В. Чистякова // Доклады АН СССР. – 1958. – Т. 121, N 2. – С. 299—302.
- [43] Pittman C. U. Jr. Kinetics of Ferrocenylmethyl acrylate and ferrocenylmethyl methacrylate polymerization. Preparation of polymeric ferricinium salts / C. U. Jr. Pittman, J. C. Lai, D. P. Venderpool // Macromolecules. – 1970. – Vol. 3, N 1. – P. 105—107.
- [44] Lai J. C. Copolymerization of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate with Organic Monomers / J. C. Lai, T. D. Rounsefell, C. U. Pittman // Macromolecules. – 1971. – Vol. 4, N 2. – P. 155—161.
- [45] Schlögl K. Ferrocene-Acetylene, 5. Mitt.: Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Ferrocenylacetylenen und -allenen aus Acylferrocenen (27. Mitt. Über Ferrocenderivative) / K. Schlögl, W. Steyrer // Monatshefte für Chemie. – 1965. – Vol. 96, N 5. – P. 1520—1535.
- [46] Osgerby J. M. Ferrocene derivatives. Part IX. Some disubstituted derivatives / J. M. Osgerby, P. L. Pauson // J. Chem. Soc. – 1961. – N 0. – P. 4604—4609.
- [47] Ferrocene-containing polymers. I. Radiation-induced polymerization of ferrocenylmethyl methacrylate / K. Tsubakiyama, T. Matsuo, T. Sasaki [et al.] // J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem. – 1979. – Vol. 17, N 1. – P. 173-184.
- [48] Synthesis of ferrocenylacetylenes / M. Rosenblum, N. Brawn, J. Papenmeier, M. Applebaum // J. Organomet. Chem. – 1966. – Vol. 6, N 2. – P. 173-180.
- [49] Помогайло А. Д. Металлсодержащие мономеры и полимеры на их основе / А. Д. Помогайло, В. С. Савостьянов. – М.: Химия, 1988. – 385 с.
- [50] Investigation of acetyl ferrocene migration from hydroxyl-terminated polybutadiene based elastomers by means of ultraviolet-visible and atomic absorption spectroscopic techniques / A. Ünver, N. Dilsiz, M. Volkan, G. Akovali // J. Appl. Polym. Sci. – 2005. – Vol. 96, N 5. – P. 1654-1661.
- [51] Synthesis of ethylene diamine-based ferrocene terminated dendrimers and their application as burning rate catalysts / Zain-ul-Abdin, L. Wang, H. Yu [et al.] // J. Colloid and Interface Sci. – 2017. – Vol. 487. – P. 38-51.
- [52] Studies on metal salts of 4-(2,4,6-trinitroanilino)benzoic acid / R. S. Palaiah, N. R. Bulakh, M. B. Talawar, T. Mukundan // J. Energ. Mater. – 2000. – Vol. 18, N 2-3. – P. 207-217.
- [53] Nair J. K. Transition metal salts of 2,4,6-trinitroanilinobenzoic acid – potential energetic ballistic modifiers for propellants / J. K. Nair, M. B. Talawar, T. Mukundan // J. Energ. Mater. – 2001. – Vol. 19, N 2-3. – P. 155-162.
- [54] Lead salt of 2,4,n-trinitroanilinoacetic acid – an energetic ballistic modifier for double base propellants / R. R. Soman, T. Mukundan, V. K. Bhat, Haridwar Singh // J. Energ. Mater. – 2000. – Vol. 18, N 2-3. – P. 163-175.
- [55] Fong C. W. The Mechanism of burning rate catalysis in composite propellants by transition metal complexes / C. W. Fong, B. L. Hamshere // Combust. Flame. – 1986. – Vol. 65, N 1. – P. 71-78. h
- [56] Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): Potential energetic ballistic modifiers / P. B. Kulkarni, T. S. Reddy, J. K. Nair [et al.] // J. Hazard. Mater. – 2005. – Vol. 123, N 1-3. – P. 54-60.
- [57] Rao K. U. B. Explosive properties of metal salts of nitroanilinoacetic acids / K. U. B. Rao, R. R. Soman, Haridwar Singh // J. Energ. Mater. – 1990. – Vol. 8, N 1-2. – P.99-109.

- [58] Singh S. Nano oxalates of Fe, Co, Ni: Burning rate modifiers for composite solid propellants / s. singh, p. srivastava, g. singh // *J. Ind. Eng. Chem.* – 2015. – Vol. 27. – P. 88-95.
- [59] Joshi A. D. Effect of certain lead and copper compounds as ballistic modifier for double base rocket propellants / A. D. Joshi, Haridwar Singh // *J. Energ. Mater.* – 1992. – Vol. 10, N 4-5. – P. 299-309.
- [60] Sinditskii V. P. Design and combustion behavior of explosive coordination compounds / V. P. Sinditskii, V. V. Serushkin // *Def. Sci. J.* – 1996. – Vol. 46, N 5. – P. 371-383.
- [61] Singh G. Studies on energetic compounds part 37: Kinetics of thermal decomposition of perchlorate complexes of some transition metals with ethylenediamine / G. Singh, S. Prem Felix, D. K. Pandey // *Thermochim. Acta.* – 2004. – Vol. 411, N 1. – P. 61-71.
- [62] Singh G. Studies on Energetic Compounds Part 27: Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Bis(Ethylenediamine)Metal Nitrates and Their Role in the Burning Rate of Solid Propellants / G. Singh, D. K. Pandey // *Propellants, Explos., Pyrotech.* – 2003. – Vol. 28, N 5. – P. 231-239
- [63] Preparation, characterization, and kinetics of thermolysis of nickel and copper nitrate complexes with 2,2'-bipyridine ligand / D. Kumar, I.P.S. Kapoor, G. Singh, R. Fröhlich // *Thermochim. Acta.* – 2012. – Vol. 545. – P. 67-74.
- [64] Preparation, crystal structure and thermal studies of cadmium perchlorate complex with 2,2'-bipyridine / C. P. Singh, A. Singh, Nibha [et al.] // *J. Therm. Anal. Calorim.* – 2015. – Vol. 121, N 2. – P. 633-640.
- [65] Singh G. Studies on energetic compounds. Part 35: Kinetics of thermal decomposition of nitrate complexes of some transition metals with propylenediamine / G. Singh, D. K. Pandey // *Combust. Flame.* – 2003. – Vol. 135, N 1-2. – P. 135-143.
- [66] A DFT study on the structure and property of novel nitroimidazole derivatives as high energy density materials / P. Lian, Y. Li, H. Li [et al.] // *Comput. Theor. Chem.* – 2017. – Vol. 1118. – P. 39-44.
- [67] Yin P. Chapter Four – Nitrogen-rich azoles as high density energy materials: Reviewing the energetic footprints of heterocycles / P. Yin, J. M. Shreeve // *Adv. Heterocycl. Chem.* – 2017. – Vol. 121. – P. 89-131.
- [68] Lemi Türker. Azo-bridged triazoles: Green energetic materials // *Def. Technol.* – 2016. – Vol. 12, N 1. – P. 1-15.
- [69] Tetrakis-(4-Amino-1,2,4-Triazole)Copper Perchlorate: A Novel Ballistic Modifier for Composite Propellants / M. B. Talawar, C. N. Divekar, P. S. Makashir, S. N. Asthana // *J. Propul. Power.* – 2005. – Vol. 21, N 1. – P. 186-189.
- [70] Four three-dimensional metal-organic frameworks assembled from 1*H*-tetrazole: Synthesis, crystal structures and thermal properties / X. Hou, Z. Guo, L. Yang, H. Ma // *Polyhedron.* – 2019. – Vol. 160. – P. 198-206.
- [71] Tetrazole potentially high energy materials based on Mo(IV) and W(IV) complexes / A. Jurowska, A. Olszewska, M. Hodorowicz, J. Szklarzewicz // *Polyhedron.* – 2019. – Vol. 160. – P. 189-197.
- [72] Huang D. Catalysis by 1,2,3-triazole- and related transition-metal complexes / D. Huang, P. Zhao, D. Astruc // *Coord. Chem. Rev.* – 2014. – Vol. 272. – P. 145-165.
- [73] Nitrogen-Rich Salts Based on the Energetic [Monoaquabis(N,N-bis(1*H*-tetrazol-5-ylamine)-zinc(II)) Anion: A Promising Design in the Development of New Energetic Materials / F. Li, Y. Bi, W. Zhao [et al.] // *Inorganic Chemistry.* – 2015. – Vol. 54, N 4. – P. 2050-2057.
- [74] Singh G. Studies on energetic compounds: 25. An overview of preparation, thermolysis and applications of the salts of 5-nitro-2,4-dihydro-3*H*-1,2,4-triazol-3-one (NTO) / G. Singh, S. Prem Felix // *J. Hazard. Mater.* – 2002. – Vol. 90, N 1. – P. 1-17.
- [75] Effects of Bi-NTO complex on thermal behaviors, nonisothermal reaction kinetics and burning rates of NG/TEGDN/NC propellant / J.-H. Yi, F.-Q. Zhao, W.-L. Hong [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 176, N 1-3. – P. 257-261.
- [76] Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation studies on alkali metal salts of TABA and NTO / P. B. Kulkarni, G. N. Purandare, J. K. Nair [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2005. – Vol. 119, N 1-3. – P. 53-61.
- [77] Singh G. Studies on energetic compounds: Part 36: Evaluation of transition metal salts of NTO as burning rate modifiers for HTPB-AN composite solid propellants / G. Singh, S. Prem Felix // *Combust. Flame.* – 2003. – Vol. 135, N 1-2. – P. 145-150.
- [78] Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1,1-dimethylhydrazine / A. L. Milyushkin, K. P. Birin, D. D. Matyushin [et al.] // *Chemosphere.* – 2019. – Vol. 217. – P. 95-99.
- [79] Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II), Nickel (II), Zinc (II) and Cadmium (II) Hydrazine Azides / K. K. Narang, M. K. Singh (Mrs), K. B. Singh, R. A. Lal. // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1996. – Vol. 26, N 4. – P. 573-589.
- [80] Atomization and hypergolic reactions of impinging streams of monomethylhydrazine and dinitrogen tetroxide / H. Tani, Y. Diamon, M. Sasaki, Y. Matsuura // *Combust. Flame.* – 2017. – Vol. 185. – P. 142-151.
- [81] Hydroxylammonium nitrate (HAN) – based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up / R. Amrousse, T. Katsumi, N. Azuma, K. Hori // *Combust. Flame.* – 2017. – Vol. 176. – P. 334-348.
- [82] Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds / J. S. Chhabra, M. B. Talawar, P. S. Makashir [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2003. – Vol. 99, N 3. – P. 225-239.
- [83] Patil K. C. Synthesis and Characterisation of Metal Hydrazine Nitrate, Azide and Perchlorate Complexes / K. C. Patil, C. Nesamani, V. R. Pai Verneker // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1982. – Vol. 12, N 4. – P. 383-395.
- [84] Evaluation of a New Primary Explosive: Nickel Hydrazine Nitrate (NHN) Complex / Z. Shunguan, W. Youchen, Z. Wenyi, M. Jingyan // *Propellants, Explos., Pyrotech.* – 1997. – Vol. 22, N 6. – P. 317-320.
- [85] Crystal Structure and Thermal Property of a Binuclear Manganese(II) Sulfate Complex with Carbohydrazide / C. Hong-Yan, Z. Tong-Lai, Z. Jian-Guo, Y. Kai-Bei // *Struct. Chem.* – 2005. – Vol. 16, N 6. – P. 657-663.
- [86] Synthesis, crystal structure, thermal decomposition, and non-isothermal reaction kinetic analysis of an energetic complex: [Mg(CHZ)₃](ClO₄)₂ (CHZ = carbohydrazide) / Z.-M. Li, T.-L. Zhang, Li Yang [et al.] // *J. Coord. Chem.* – 2012. – Vol. 65, N 1. – P. 143-155.
- [87] A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Cobalt, nickel and copper carbohydrazide perchlorates / H. Huang, T. Zhang, J. Zhang, L. Wang // *J. Hazard. Mater.* – 2010. – Vol. 179, N 1-3. – P. 21-27.

- [88] Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbonylhydrazide / M. B. Talawar, A. P. Agrawal, J. S. Chhabra, S. N. Asthana // *J. Hazard. Mater.* – 2004. – Vol. 113, N 1-3. – P. 57–65.
- [89] A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Alkaline-earth metal carbonylhydrazide perchlorates / H. Huang, T. Zhang, J. Zhang, L. Wang // *J. Mol. Struct.: THEOCHEM.* – 2009. – Vol. 915, N 1-3. – P. 43-46.
- [90] Miyako Akiyoshi. The Strontium Complex Nitrates of Carbonylhydrazide as a Non-Azide Gas Generator for Safer Driving – the Thermal Behavior of the Sr Complex with Various Oxidizing Agents / M. Akiyoshi, H. Nakamura, Y. Hara // *Propellants, Explos., Pyrotech.* – 2000. – Vol. 25, N 5. – P. 224-229.
- [91] Predicted crystal structures, analysis, impact sensitivities and morphology of solid high-energy complexes: Alkaline-earth carbonylhydrazide perchlorates / Y. Liu, R. Zhang, C.-G. Feng [et al.] // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* – 2015. – Vol. 12, N 2. – P. 229-248.
- [92] Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a Novel, Highly Sensitive Energetic, Coordination Compound: Iron (II) Carbonylhydrazide Perchlorate / R. Liu, Z. Zhou, S. Qi [et al.] // *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* – 2013. – Vol. 10, N 1. – P. 17–36.
- [93] Transition Metal Carbonylhydrazide Nitrates: Burn-rate Modifiers for Propellants / S. H. Sonawane, G. M. Gore, B. G. Polke [et al.] // *Def. Sci. J.* – 2006. – Vol. 56, N 3. – P. 391–398.
- [94] Effect of Structure of Energetic Materials on Burning Rate / A. E. Fogelzang, V. P. Sinditskii, V. Y. Egorshv, V. V. Serushkin // *MRS Online Proc. Libr.* – 1995. – Vol. 418. – P. 151-161
- [95] Thermal behavior of graphene oxide and its stabilization effects on transition metal complexes of triaminoguanidine / S. Chen, W. He, C.-J. Luo [et al.] // *J. Hazard. Mater.* – 2019. – Vol. 368. – P. 404–411.
- [96] The effect of decorated graphene addition on the burning rate of ammonium perchlorate composite propellants / S. Isert, L. Xin, J. Xie, S. F. Son // *Combust. Flame.* – 2017. – Vol. 183. – P. 322–329.
- [97] Highly energetic composition based on functionalized carbon nanomaterials / Q.-L. Yan, M. Gozin, F.-Q. Zhao [et al.] // *Nanoscale.* – 2016. – Vol. 8, N 9. – P. 4799–4851.
- [98] Functionalization of graphene oxide by tetrazine derivatives: A versatile approach toward covalent bridges between graphene sheets / Y. Li, V. Alain-Rizzo, L. Galmiche [et al.] // *Chem. Mater.* – 2015. – Vol. 27, N 12. – P. 4298-4310.
- [99] Highly thermostable and insensitive energetic hybrid coordination polymers based on graphene oxide-Cu(II) complex / A. Cohen, Y. Yang, Q.-L. Yan [et al.] // *Chem. Mater.* – 2016. – Vol. 28, N 17. – P. 6118-6126.
- [100] A layered 2D triaminoguanidine – glyoxal polymer and its transition metal complexes as novel insensitive energetic nanomaterials / Q.-L. Yan, A. Cohen, A. K. Chinnam [et al.] // *J. Mater. Chem. A.* – 2016. – Vol. 4, N 47. – P. 18401-18408.
- [101] Photosensitive but mechanically insensitive graphene oxide-carbonylhydrazide-metal hybrid crystalline energetic nanomaterials / Q.-L. Yan, P.-J. Liu, A.-F. He [et al.] // *Chem. Eng. J.* – 2018. – Vol. 338. – P. 240-247.

References

- [1] Heijden, van der A. E. D. M. (2018). Developments and challenges in the manufacturing, characterization and scale-up of energetic nanomaterials – A review. *Chem. Eng. J.*, 350, 939–948. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2018.06.051>
- [2] Badgajar, D. M., Talawar, M. B., Asthana, S. N., Mahulikar, P. P. (2008). Advances in science and technology of modern energetic materials: An overview. *J. Hazard. Mater.*, 151(2-3), 289–305. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2007.10.039>
- [3] Chang, S., Wei, S., Zhao, J., Zhai, L., Xia, Z., Wang, B., Yang, Q., Chen, S., Gao, S. (2019). Thermostable and insensitive furazan energetic complexes: Syntheses, structures and modified combustion performance for ammonium perchlorate. *Polyhedron*, 164, 169–175. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2019.02.051>
- [4] Singh, R. P., Verma, R. D., Meshri, D. T., Shreeve, J. M. (2006). Energetic Nitrogen-Rich Salts and Ionic Liquids. *Angew. Chem., Int. Ed.*, 45(22), 3584–3601. <https://doi.org/10.1002/anie.200504236>
- [5] Studilin, A. I., Filatov, S. A., Serushkin, V. V., Sinditskii, V. P. (2008). [The study of the temperature sensitivity of the burning rate of composite solid propellant on an active binder]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 22(84), 64-69 (in Russian). <http://acct.muctr.ru/article/issue/84/64/>
- [6] Chernyi, A. N., Levshenkov, A. I., Sinditskii, V. P. (2010). [Combustion behavior of energetic compositions on the basis of nitroester binders, ammonium perchlorate and octogen]. *Uspekhi v khimii i khimicheskoy tekhnologii*, 24(108), 105–114 (in Russian). <http://acct.muctr.ru/article/issue/108/105/>
- [7] Suresh Babu, K.V., Kanaka Raju, P., Thomas, C.R., Syed Hamed, A., Ninan, K.N. (2017). Studies on composite solid propellant with tri-modal ammonium perchlorate containing an ultrafine fraction. *Def. Technol.*, 13(4), 239–245. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2017.06.001>
- [8] Maggi, F., Dossi, S., Paravan, C., Galfetti, L., Rota, R., Cianfanelli, S., Marra, G. (2019). Iron oxide as solid propellant catalyst: A detailed characterization. *Acta Astronaut.*, 158, 416–424. <https://doi.org/10.1016/j.actaastro.2018.07.037>
- [9] Chen, Y., Ma, K., Wang, J., Gao, Y., Zhu, X., Zhang, W. (2018). Catalytic activities of two different morphological nano-MnO₂ on the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Mater. Res. Bull.*, 101, 56–60. <https://doi.org/10.1016/j.materresbull.2018.01.013>
- [10] Hu, Y., Yang, S., Tao, B., Liu, X., Lin, K., Yang, Y., Fan, R., Xia, D., Hao, D. (2019). Catalytic decomposition of ammonium perchlorate on hollow mesoporous CuO microspheres. *Vacuum*, 159, 105–111. <https://doi.org/10.1016/j.vacuum.2018.10.020>
- [11] Sanoop, A. P., Rajeev, R., George, B. K. (2015). Synthesis and characterization of a novel copper chromite catalyst for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Thermochim. Acta*, 606, 34–40. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.03.006>
- [12] Mahdavi, M., Farrokhpour, H., Tahriri, M. (2017). In situ formation of M_xO_y nano-catalysts (M = Mn, Fe) to diminish decomposition temperature and enhance heat liberation of ammonium perchlorate. *Mater. Chem. Phys.*, 196(1), 9–20. <https://doi.org/10.1016/j.matchemphys.2017.04.038>
- [13] Chatragadda, K., Vargeese, A. A. (2017). Synergistically catalyzed pyrolysis of hydroxyl terminated

- polybutadiene binder in composite propellants and burn rate enhancement by free-standing CuO nanoparticles. *Combust. Flame*, 182, 28–35. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.04.007>
- [14] Vargeese, A. A. (2016). A kinetic investigation on the mechanism and activity of copper oxide nanorods on the thermal decomposition of propellants. *Combust. Flame*, 165, 354-360. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2015.12.018>
- [15] Kohga, M., Togo, S. (2018). Influence of iron oxide on thermal decomposition behavior and burning characteristics of ammonium nitrate/ammonium perchlorate-based composite propellants. *Combust. Flame*, 192, 10–24. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2018.01.040>
- [16] Sharma, J. K., Srivastava, P., Singh, G., Akhtar, M. S., Ameen, S. (2015). Catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate and combustion of composite solid propellants over green synthesized CuO nanoparticles. *Thermochim. Acta*, 614, 110–115. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2015.06.023>
- [17] McDonald, B. A., Rice, J. R., Kirkham, M. W. (2014). Humidity induced burning rate degradation of an iron oxide catalyzed ammonium perchlorate/HTPB composite propellant. *Combust. Flame*, 161(1), 363–369. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2013.08.014>
- [18] Ishitha, K., Ramakrishna, P. A. (2014). Studies on the role of iron oxide and copper chromite in solid propellant combustion. *Combust. Flame*, 161(10), 2717–2728. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2014.03.015>
- [19] Krishnan, S., Jeenu, R. (1990). Subatmospheric burning characteristics of AP/CTBP composite propellants with burning rate modifiers. *Combust. Flame*, 80(1), 1–6. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(90\)90048-V](https://doi.org/10.1016/0010-2180(90)90048-V)
- [20] Rao, D. C. K., Yadav, N., Joshi, P. C. (2016). Cu–Co–O nanocatalysts as a burn rate modifier for composite solid propellants. *Def. Technol.*, 12(4), 297–304. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2016.01.001>
- [21] Li, W., Cheng, H. (2007). Cu–Cr–O nanocomposites: Synthesis and characterization as catalysts for solid state propellants. *Solid State Sci.*, 9(8), 750–755. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2007.05.011>
- [22] Hosseini, S. G., Abazari, R., Gavi, A. (2014). Pure CuCr₂O₄ nanoparticles: synthesis, characterization and their morphological and size effect on the catalytic thermal decomposition of ammonium perchlorate. *Solid State Sci.*, 37, 72–79. <https://doi.org/10.1016/j.solidstatesciences.2014.08.014>
- [23] Dave, P. N., Ram, P. N., Chaturvedi. S. (2016). Ti-alloys: Potential nano-modifier for Rocket Propellants. *Int. J. Nano Dimens.*, 7(2), 168–173. http://www.ijnd.ir/article_648088.html
- [24] Chaturvedi, S., Dave, P. D., Patel, N. N. (2015). Thermal decomposition of AP/HTPB propellants in presence of Zn nanoalloys. *Appl. Nanosci.*, 5(1), 93–98. <https://doi.org/10.1007/s13204-014-0296-3>
- [25] Chaturvedi, S., Dave, P. N. (2013). A review on the use of nanometals as catalysts for the thermal decomposition of ammonium perchlorate. *J. Saudi Chem. Soc.*, 17(2), 135–149. <https://doi.org/10.1016/j.jscs.2011.05.009>
- [26] Yan, Q.-L., Zhao, F.-Q., Kuo, K. K., Zhang, X.-H., Zeman, S., DeLuca, L. T. (2016). Catalytic effects of nano additives on decomposition and combustion of RDX-, HMX-, and AP-based energetic compositions. *Prog. Energy Combust. Sci.*, 57, 75–136. <https://doi.org/10.1016/j.pecs.2016.08.002>
- [27] Singh, G., Kapoor, I. P. S., Dubey, S., Prem Felix, S. (2009). Kinetics of thermal decomposition of ammonium perchlorate with nanocrystals of binary transition metal ferrites. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 34(1), 72–77. <https://doi.org/10.1002/prep.200800017>
- [28] Shim, H.-M., Lim, G.-E., Kim, J.-K., Kim, H.-S., Koo, K.-K. (2017). Preparation of the spherical nano-Fe₂O₃/NH₄ClO₄ composites by reactive crystallization and their characterization. *J. Ind. Eng. Chem.*, 54, 434–439. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2017.06.024>
- [29] Gao, J., Wang, L., Yu, H., Xiao, A., Ding, W. (2011). Recent Research Progress in Burning Rate Catalyst. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 36(5), 404–409. <https://doi.org/10.1002/prep.200900093>
- [30] Cheng, Z., Zhang, G., Fan, X., Bi, F., Zhao, F., Zhang, W., Gao, Z. (2014). Synthesis, characterization, migration and catalytic effects of energetic ionic ferrocene compounds on thermal decomposition of main components of solid propellants. *Inorg. Chim. Acta*, 421, 191–199. <http://dx.doi.org/10.1016/j.ica.2014.05.043>
- [31] Alikin, V. N., Vakhrushev, A. V., Golubchikov, V. B., Yermilov, A. S., Lipanov, A. M., Serebrennikov, S. Yu. (2011). [Solid propellant rockets (Vol. 4)]. In A. M. Lipanov (Ed.). Moscow, Russian Federation: Mashinostroenie (in Russian). <http://elib.pstu.ru/vufind/Record/RUPSTUbooks159095>
- [32] Kudryavtsev, P. (2014). Production technology development and creation of production of additives used in solid rocket propellants. *Sci. Isr. - Technol. Advantages*, 16(3), 25–37. <https://www.researchgate.net/publication/312371240>
- [33] Sinditskii, V.P., Chernyi, A.N., Marchenkov, D.A. (2014). Mechanisms of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 1. Combustion of ammonium perchlorate and ferrocene. *Fizika Goreniya i Vzryva – Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 50(1), 51–59. <https://doi.org/10.1134/S0010508214010067>
- [34] Sinditskii, V.P., Chernyi, A.N., Marchenkov, D.A. (2014). Mechanism of combustion catalysis by ferrocene derivatives. 2. Combustion of ammonium perchlorate-based propellants with ferrocene derivatives. *Fizika Goreniya i Vzryva – Combustion, Explosion, and Shock Waves*, 50(2), 158–167. <https://doi.org/10.1134/S0010508214020063>
- [35] Liu, X., Zhao, D., Bi, F., Fan, X., Zhao, F., Zhang, G., Zhang, W., Gao, Z. (2014). Synthesis, characterization, migration studies and combustion catalytic performances of energetic ionic binuclear ferrocene compounds. *J. Organomet. Chem.*, 762, 1–8. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2014.03.011>
- [36] Usman, M., Wang, L., Yu, H., Haq, F., Haroon, M., Summe Ullah, R., Khan, A., Fahad, S., Nazir, A., Elshaarani, T. (2018). Recent progress on ferrocene-based burning rate catalysts for propellant applications. *J. Organomet. Chem.*, 872, 40–53. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2018.07.015>
- [37] Tong, R., Zhao, Y., Wang, L., Yu, H., Ren, F., Saleem, M., Amer, W. A. (2014). Recent research progress in the synthesis and properties of burning rate catalysts based on ferrocene-containing polymers and derivatives. *J. Organomet. Chem.*, 755, 16–32. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2013.12.052>
- [38] Zain-ul-Abdin, Yu, H., Wang, L., Saleem, M., Khalid, H., Abbasi, N. M., Akram, M. (2014). Synthesis, anti-migration and burning rate catalytic mechanism of

- ferrocene-based compounds. *Appl. Organomet. Chem.*, 28(8), 567–575. <https://doi.org/10.1002/aoc.3166>
- [39] Xia, X., Yu, H., Wang, L., Deng, Z., Shea, K. J., Zain-ul-Abdin. (2018). Preparation of redox- and photo-responsive ferrocene- and azobenzene-based polymer films and their properties. *Eur. Polym. J.*, 100, 103–110. <https://doi.org/10.1016/j.eurpolymj.2018.01.023>
- [40] Wu, J., Wang, L., Yu, H., Zain-ul-Abdin, Khan, R. U. (2017). Ferrocene-based redox-responsive polymer gels: Synthesis, structure and applications. *J. Organomet. Chem.*, 828, 38–51. <https://doi.org/10.1016/j.jorganchem.2016.10.041>
- [41] Pittman, C. U. Jr., Lin, C.-C., Rounsefell, T. D. (1978). Kinetics of Radical-Initiated Addition Homopolymerization of n^5 -(Vinylcyclopentadienyl) tricarbonylmanganese. *Macromolecules*, 11(5), 1022–1027. <https://doi.org/10.1021/ma60065a033>
- [42] Korshak, V. V., Sosin, S. L., Chistyakova, M.V. (1958). [Application of polyrecombination reaction for polymers synthesis]. *Doklady AN SSSR*, 121(2), 299–302 (in Russian). <http://mi.mathnet.ru/rus/dan/v121/i2/p299>
- [43] Pittman, C. U. Jr., Lai, J. C., Venderpool, D. P. (1970). Kinetics of ferrocenylmethyl acrylate and ferrocenylmethyl methacrylate polymerization. Preparation of polymeric ferricinium salts. *Macromolecules*, 3(1), 105–107. <https://doi.org/10.1021/ma60013a024>
- [44] Lai, J. C., Rounsefell, T. D., Pittman, C. U. Jr. (1971). Copolymerization of Ferrocenylmethyl Acrylate and Ferrocenylmethyl Methacrylate with Organic Monomers. *Macromolecules*, 4(2), 155–161. <https://doi.org/10.1021/ma60020a005>
- [45] Schlögl, K., Steyrer, W. (1965). Ferrocene-Acetylene, 5. Mitt.: Eine allgemeine Methode zur Darstellung von Ferrocenylacetylenen und -allenen aus Acylferrocenen (27. Mitt. über Ferrocenderivate). *Monatshefte für Chemie*, 96(5), 1520–1535. <https://doi.org/10.1007/BF00902085>
- [46] Osgerby, J. M., Pauson, P. L. (1961). Ferrocene derivatives. Part IX. Some disubstituted derivatives. *J. Chem. Soc.*, 0, 4604–4609. <https://doi.org/10.1039/JR9610004604>
- [47] Tsubakiyama, K., Matsuo, T., Sasaki, T., Yoshida, K., Fujimura, T., Araki, K. (1979). Ferrocene-containing polymers. I. Radiation-induced polymerization of ferrocenylmethyl methacrylate. *J. Polym. Sci., Part A: Polym. Chem.*, 17(1), 173–184. <https://doi.org/10.1002/pol.1979.170170117>
- [48] Rosenblum, M. Brawn, N., Papenmeier, J., Applebaum, M. (1966). Synthesis of ferrocenylacetylenes. *J. Organomet. Chem.*, 6(2), 173–180. [https://doi.org/10.1016/S0022-328X\(00\)93653-2](https://doi.org/10.1016/S0022-328X(00)93653-2)
- [49] Pomogaylo, A. D., Savostyanov, V. S. (1988). [Metal-containing monomers and polymers on their basis]. Moscow, USSR: Khimiya (in Russian). <http://elib.pstu.ru/vufind/Record/RUPSTUbooks141651>
- [50] Ünver, A., Dilsiz, N., Volkan, M., Akovali, G. (2005). Investigation of acetyl ferrocene migration from hydroxyl-terminated polybutadiene based elastomers by means of ultraviolet-visible and atomic absorption spectroscopic techniques. *J. Appl. Polym. Sci.*, 96(5), 1654–1661. <https://doi.org/10.1002/app.21624>
- [51] Zain-ul-Abdin, Wang, L., Yu, H., Saleem, M., Akram, M., Khalid, H., Abbasi, N. M., Yang, X. (2017). Synthesis of ethylene diamine-based ferrocene terminated dendrimers and their application as burning rate catalysts. *J. Colloid and Interface Sci.*, 487, 38–51. <https://doi.org/10.1016/j.jcis.2016.10.001>
- [52] Palaiah, R. S., Bulakh, N. R., Talawar, M. B., Mukundan, T. (2000). Studies on metal salts of 4-(2,4,6-trinitroanilino) benzoic acid. *J. Energ. Mater.*, 18(2-3), 207–217. <https://doi.org/10.1080/07370650008216120>
- [53] Nair, J. K., Talawar, M. B., Mukundan, T. (2001). Transition metal salts of 2,4,6-trinitroanilinobenzoic acid – potential energetic ballistic modifiers for propellant. *J. Energ. Mater.*, 19(2-3), 155–162. <https://doi.org/10.1080/07370650108216124>
- [54] Soman, R. R., Mukundan, T., Bhat, V. K., Singh, H. (2000). Lead salt of 2,4,6-trinitroanilinoacetic acid – an energetic ballistic modifier for double base propellants. *J. Energ. Mater.*, 18(2-3), 163–175. <https://doi.org/10.1080/07370650008216118>
- [55] Fong, C. W., Hamshere, B. L. (1986). The mechanism of burning rate catalysis in composite propellants by transition metal complexes. *Combust. Flame*, 65(1), 71–78. [https://doi.org/10.1016/0010-2180\(86\)90074-X](https://doi.org/10.1016/0010-2180(86)90074-X)
- [56] Kulkarni, P. B., Reddy, T. S., Nair, J. K., Nazare, A. N., Talawar, M. B., Mukundan, T., Asthana, S. N. (2005). Studies on salts of 3-nitro-1,2,4-triazol-5-one (NTO) and 2,4,6-trinitroanilino benzoic acid (TABA): Potential energetic ballistic modifiers. *J. Hazard. Mater.*, 123(1-3), 54–60. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2005.04.010>
- [57] Rao, K. U. B., Soman, R. R., Singh, H. (1990). Explosive properties of metal salts of nitroanilinoacetic acids. *J. Energ. Mater.*, 8(1-2), 99–109. <https://doi.org/10.1080/07370659008017248>
- [58] Singh, S., Srivastava, P., Singh, G. (2015). Nano oxalates of Fe, Co, Ni: Burning rate modifiers for composite solid propellants. *J. Ind. Eng. Chem.*, 27, 88–95. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.11.047>
- [59] Joshi, A. D., Singh, H. (1992). Effect of certain lead and copper compounds as ballistic modifier for double base rocket propellants. *J. Energ. Mater.*, 10(4-5), 299–309. <https://doi.org/10.1080/07370659208018928>
- [60] Sinditskii, V. P., Serushkin, V. V. (1996). Design and combustion behavior of explosive coordination compounds. *Def. Sci. J.*, 46(5), 371–383. <https://doi.org/10.14429/dsj.46.4305>
- [61] Singh, G., Prem Felix, S., Pandey, D. K. (2004). Studies on energetic compounds part 37: Kinetics of thermal decomposition of perchlorate complexes of some transition metals with ethylenediamine. *Thermochim. Acta*, 411(1), 61–71. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2003.07.011>
- [62] Singh, G., Pandey, D. K. (2003). Studies on Energetic Compounds Part 27: Kinetics and Mechanism of Thermolysis of Bis(Ethylenediamine)Metal Nitrates and Their Role in the Burning Rate of Solid Propellants. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 28(5), 231–239. <https://doi.org/10.1002/prop.200300010>
- [63] Kumar, D., Kapoor, I. P. S., Singh, G., Fröhlich, R. (2012). Preparation, characterization, and kinetics of thermolysis of nickel and copper nitrate complexes with 2,2'-bipyridine ligand. *Thermochim. Acta*, 545, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.tca.2012.06.032>
- [64] Singh, C. P., Singh, A., Nibha, Daniliuc, C. G., Kumar, B., Singh, G. (2015). Preparation, crystal structure and thermal studies of cadmium perchlorate complex with 2,2'-bipyridine // *J. Therm. Anal. Calorim.*, 121(2), 633–640. <https://doi.org/10.1007/s10973-015-4613-1>
- [65] Singh, G., Pandey, D. K. (2003). Studies on energetic compounds. Part 35: Kinetics of thermal decomposition of nitrate complexes of some transition metals with

- propylenediamine. *Combust. Flame*, 135(1-2), 135-143. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(03\)00155-X](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00155-X)
- [66] Lian, P., Li, Y., Li, H., Huo, H., Wang, B., Lai, W. (2017). A DFT study on the structure and property of novel nitroimidazole derivatives as high energy density materials. *Comput. Theor. Chem.*, 1118, 39-44. <https://doi.org/10.1016/j.comptc.2017.08.031>
- [67] Yin, P., Shreeve, J. M. (2017). Chapter four – Nitrogen-rich azoles as high density energy materials: Reviewing the energetic footprints of heterocycles. *Adv. Heterocycl. Chem.*, 121, 89-131. <https://doi.org/10.1016/bs.aihch.2016.04.004>
- [68] Türker, L. (2016). Azo-bridged triazoles: Green energetic materials. *Def. Technol.*, 12(1), 1-15. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2015.11.002>
- [69] Talawar, M. B., Divekar, C.N., Makashir, P. S., Asthana, S. N. (2005). Tetrakis-(4-Amino-1,2,4-Triazole)Copper Perchlorate: A Novel Ballistic Modifier for Composite Propellants. *J. Propul. Power*, 21(1), 186-189. <https://doi.org/10.2514/1.7931>
- [70] Hou, X., Guo, Z., Yang, L., Ma, H. (2019). Four three-dimensional metal-organic frameworks assembled from 1H-tetrazole: Synthesis, crystal structures and thermal properties. *Polyhedron*, 160, 198-206. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.12.035>
- [71] Jurowska, A., Olszewska, A., Hodorowicz, M., Szklarzewicz, J. (2019). Tetrazole potentially high energy materials based on Mo(IV) and W(IV) complexes. *Polyhedron*, 160, 189-197. <https://doi.org/10.1016/j.poly.2018.12.042>
- [72] Huang, D., Zhao, P., Astruc, D. (2014). Catalysis by 1,2,3-triazole- and related transition-metal complexes. *Coord. Chem. Rev.*, 272, 145-165. <https://doi.org/10.1016/j.ccr.2014.04.006>
- [73] Li, F., Bi, Y., Zhao, W., Zhang, T., Zhou, Z., Yang, L. (2015). Nitrogen-Rich Salts Based on the Energetic [Monoaquabis(N,N-bis(1H-tetrazol-5-ylamine)-zinc(II)) Anion: A Promising Design in the Development of New Energetic Materials. *Inorganic Chemistry*, 54(4), 2050-2057. <https://doi.org/10.1021/ic503021c>
- [74] Singh, G., Prem Felix, S. (2002). Studies on energetic compounds 25. An overview of preparation, thermolysis and applications of the salts of 5-nitro-2,4-dihydro-3H-1,2,4-triazol-3-one (NTO). *J. Hazard. Mater.*, 90(1), 1-17. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(01\)00349-1](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(01)00349-1)
- [75] Yi, J.-H., Zhao, F.-Q., Hong, W.-L., Xu, S.-Y., Hu, R.-Z., Chen, Z.-Q., Zhang, L.-Y. (2010). Effects of Bi-NTO complex on thermal behaviors, nonisothermal reaction kinetics and burning rates of NG/TEGDN/NC propellant. *J. Hazard. Mater.*, 176(1-3), 257-261. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.11.021>
- [76] Kulkarni, P. B., Purandare, G. N., Nair, J. K., Talawar, M. B., Mukundan, T., Asthana, S. N. (2005). Synthesis, characterization, thermolysis and performance evaluation studies on alkali metal salts of TABA and NTO. *J. Hazard. Mater.*, 119(1-3), 53-61. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.12.014>
- [77] Singh, G., Prem Felix, S. (2003). Studies on energetic compounds: Part 36: Evaluation of transition metal salts of NTO as burning rate modifiers for HTPB-AN composite solid propellants. *Combust. Flame*, 135(1-2), 145-150. [https://doi.org/10.1016/S0010-2180\(03\)00156-1](https://doi.org/10.1016/S0010-2180(03)00156-1)
- [78] Milyushkin, A. L., Birin, K. P., Matyushin, D. D., Semeikin, A. V., Iartsev, S. D., Karnaeva, A. E., Uleanov, A. V., Buryak, A. K. (2019). Isomeric derivatives of triazoles as new toxic decomposition products of 1,1-dimethylhydrazine. *Chemosphere*, 217, 95-99. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2018.10.155>
- [79] Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II), Nickel (II), Zinc (II) and Cadmium (II) Hydrazine Azides / K. K. Narang, M. K. Singh (Mrs), K. B. Singh, R. A. Lal. // *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.* – 1996. – Vol. 26, N 4. – P. 573 Narang, K. K., Singh (Mrs), M. K., Singh, K. B., Lal, R. A. (1996). Synthesis and Characterization of Some Cobalt (II), Nickel (II), Zinc (II) and Cadmium (II) Hydrazine Azides. *Synth. React. Inorg. Met.-Org. Chem.*, 26(4), 573-589. <https://doi.org/10.1080/00945719608004763>
- [80] Tani, H., Diamon, Y., Sasaki, M., Matsuura, Y. (2017). Atomization and hypergolic reactions of impinging streams of monomethylhydrazine and dinitrogen tetroxide. *Combust. Flame*, 185, 142-151. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.07.005>
- [81] Amrousse, R., Katsumi, T., Azuma, N., Hori, K. (2017). Hydroxylammonium nitrate (HAN) – based green propellant as alternative energy resource for potential hydrazine substitution: From lab scale to pilot plant scale-up. *Combust. Flame*, 176, 334-348. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2016.11.011>
- [82] Chhabra, J. S., Talawar, M. B., Makashir, P. S., Asthana, S. N., Singh, H. (2003). Synthesis, characterization and thermal studies of (Ni/Co) metal salts of hydrazine: potential initiatory compounds. *J. Hazard. Mater.*, 99(3), 225-239. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(02\)00247-9](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(02)00247-9)
- [83] Patil, K. C., Nesamani, C., Pai Verneker, V. R. (1982). Synthesis and Characterisation of Metal Hydrazine Nitrate, Azide and Perchlorate Complexes. *Synth. React. Inorg. Met. – Org. Chem.*, 12(4), 383-395. <https://doi.org/10.1080/00945718208063122>
- [84] Shunguan, Z., Youchen, W., Wenyi, Z., Jingyan, M. (1997). Evaluation of a New Primary Explosive: Nickel Hydrazine Nitrate (NHN) Complex. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 22(6), 317-320. <https://doi.org/10.1002/prep.19970220604>
- [85] Chen, H.-Y., Zhang, T.-L., Zhang, J.-G., Yu, K.-B. (2005). Crystal Structure and Thermal Property of a Binuclear Manganese(II) Sulfate Complex with Carbohydrazide. *Struct. Chem.*, 16(6), 657-663. <https://doi.org/10.1007/s11224-005-8257-9>
- [86] Li, Z.-M., Zhang, T.-L., Yang, L., Zhou, Z.-N., Zhang, J.-G. (2012). Synthesis, crystal structure, thermal decomposition, and non-isothermal reaction kinetic analysis of an energetic complex: [Mg(CHZ)₃](ClO₄)₂ (CHZ = carbohydrazide). *J. Coord. Chem.*, 65(1), 143-155. <https://doi.org/10.1080/00958972.2011.643790>
- [87] Huang, H., Zhang, T., Zhang, J., Wang, L. (2010). A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Cobalt, nickel and copper carbohydrazide perchlorates. *J. Hazard. Mater.*, 179(1-3), 21-27. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.02.036>
- [88] Talawar, M. B., Agrawal, A. P., Chhabra, J. S., Asthana, S. N. (2004). Studies on lead-free initiators: synthesis, characterization and performance evaluation of transition metal complexes of carbohydrazide. *J. Hazard. Mater.*, 113(1-3), 57-65. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2004.07.001>
- [89] Huang, H., Zhang, T., Zhang, J., Wang, L. (2009). A screened hybrid density functional study on energetic complexes: Alkaline-earth metal carbohydrazide perchlorates. *J. Mol. Struct.: THEOCHEM*, 915(1-3), 43-46. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2009.08.017>
- [90] Akiyoshi, M., Nakamura, H., Hara, Y. (2000). The Strontium Complex Nitrates of Carbohydrazide as a

- Non-Azide Gas Generator for Safer Driving – the Thermal Behavior of the Sr Complex with Various Oxidizing Agents. *Propellants, Explos., Pyrotech.*, 25(5), 224–229. [https://doi.org/10.1002/1521-4087\(200011\)25:5<224::AID-PREP224>3.0.CO;2-O](https://doi.org/10.1002/1521-4087(200011)25:5<224::AID-PREP224>3.0.CO;2-O)
- [91] Liu, Y., Zhang, R., Feng, C.-G., Yang, L., Zhang, T.-L. (2015). Predicted crystal structures, analysis, impact sensitivities and morphology of solid high-energy complexes: Alkaline-earth carbohydrazide perchlorates. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 12(2), 229–248. <http://yadda.icm.edu.pl/baztech/element/bwmeta1.element.baztech-a8af53bb-9c20-4666-99f4-190b0941d7a8>
- [92] Liu, R., Zhou, Z., Qi, S., Yang, L., Wu, B., Huang, H., Zhang, T. (2013). Synthesis, Crystal Structure, and Properties of a Novel, Highly Sensitive Energetic, Coordination Compound: Iron (II) Carbohydrazide Perchlorate. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.*, 10(1), 17–36. <https://www.infona.pl/resource/bwmeta1.element.baztech-2c9d33c9-4595-4ea9-9098-f955b8783548>
- [93] Sonawane, S. H., Gore, G. M., Polke, B. G., Nazare, A. N., Asthana, S. N. (2006). Transition Metal Carbohydrazide Nitrates: Burn-rate Modifiers for Propellants. *Def. Sci. J.*, 56(3), 391–398. <https://doi.org/10.14429/dsj.56.1905>
- [94] Fogelzang, A. E., Sinditskii, V. P., Egorshv, V. Y., Serushkin, V. V. (1995). Effect of Structure of Energetic Materials on Burning Rate. *MRS Online Proc. Libr.*, 418, pp. 151–161. <https://doi.org/10.1557/PROC-418-151>
- [95] Chen, S., He, W., Luo, C.-J., An, T., Chen, J., Yang, Y., Liu, P.-J., Yan, Q.-L. (2019). Thermal behavior of graphene oxide and its stabilization effects on transition metal complexes of triaminoguanidine. *J. Hazard. Mater.*, 368, 404–411. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.01.073>
- [96] Isert, S., Xin, L., Xie, J., Son, S. F. (2017). The effect of decorated graphene addition on the burning rate of ammonium perchlorate composite propellants. *Combust. Flame*, 183, 322–329. <https://doi.org/10.1016/j.combustflame.2017.05.024>
- [97] Yan, Q.-L., Gozin, M., Zhao, F.-Q., Cohen, A., Pang, S.-P. (2016). Highly energetic composition based on functionalized carbon nanomaterials. *Nanoscale*, 8(9), 4799–4851. <https://doi.org/10.1039/C5NR07855E>
- [98] Li, Y., Alain-Rizzo, V., Galmiche, L., Audebert, P., Miomandre, F., Louarn, G., Bozlar, M., Pope, M. A., Dabbs, D. M., Aksay, I. A. (2015). Functionalization of graphene oxide by tetrazine derivatives: A versatile approach toward covalent bridges between graphene sheets. *Chem. Mater.*, 27(12), 4298–4310. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.5b00672>
- [99] Cohen, A., Yang, Y., Yan, Q.-L., Shlomovich, A., Petrutik, N., Burstein, L., Pang, S.-P., Gozin, M. (2016). Highly thermostable and insensitive energetic hybrid coordination polymers based on graphene oxide-Cu(II) complex. *Chem. Mater.*, 28(17), 6118–6126. <https://doi.org/10.1021/acs.chemmater.6b01822>
- [100] Yan, Q.-L., Cohen, A., Chinnam, A. K., Petrutik, N., Shlomovich, A., Burstein, L., Gozin, M. (2016). A layered 2D triaminoguanidine – glyoxal polymer and its transition metal complexes as novel insensitive energetic nanomaterials. *J. Mater. Chem. A*, 4(47), 18401–18408. <https://doi.org/10.1039/C6TA08041C>
- [101] Yan, Q.-L., Liu, P.-J., He, A.-F., Zhang, J.-K., Ma, Y., Hao, H.-X., Zhao, F.-Q., Gozin, M. (2018). Photosensitive but mechanically insensitive graphene oxide-carbohydrazide-metal hybrid crystalline energetic nanomaterials. *Chem. Eng. J.*, 338, 240–247. <https://doi.org/10.1016/j.cej.2017.12.140>