



МИНИСТЕРСТВО НА ОТБРАНАТА

**ИНСТИТУТ ПО ОТБРАНА
„ПРОФЕСОР ЦВЕТАН ЛАЗАРОВ”**

А В Т О Р Е Ф Е Р А Т

на ДИСЕРТАЦИЯ

на тема

**ИЗСЛЕДВАНЕ И МОДЕЛ ЗА ОЦЕНЯВАНЕ НА
ЕНЕРГЕТИЧНИ МАТЕРИАЛИ С НИСКА
ЕКОТОКСИКОЛОГИЧНОСТ**

Представена за получаване на научна степен “Доктор”
Професионално направление: 5.10. Химични технологии

Научен ръководител: доц. д-р Петя Василева Генчева

Докторант: маг. инж. Надежда Димитрова Желева

2025, София

СЪДЪРЖАНИЕ

1. ВЪВЕДЕНИЕ	4
2. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР	7
3. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ	9
4. НЕОБХОДИМОСТ ОТ РАЗРАБОТВАНЕ НА ЕКОЛОГИЧНО ОРИЕНТИРАНИ ЕНЕРГЕТИЧНИ МАТЕРИАЛИ.....	11
4.1. Недостатъци на съвременните енергетични материали	11
4.2. Изисквания към съвременните енергетични вещества	14
4.3. Нови подходи за разработване на иновативни енергетични материали. Предимства на високо азотните пред въглеродните съединения.	15
4.4. Изводи от четвърта глава	16
5. ИЗСЛЕДВАНЕ И РАЗВИТИЕ НА ПОЛИАЗОТНИ СЪЕДИНЕНИЯ	17
5.1. Съвременни проучвания на чисти азотни съединения	17
5.2. Съвременни проучвания на други полиазотни съединения.....	20
5.2.1. Соли на основа амоняк.....	21
5.2.2. Соли на основа динитрамид	21
5.2.3. Соли на основа азотен флуорид	22
5.2.4. Високо- азотни хетероцикли	22
5.2.5. Йонни течности.....	23
5.3. Изводи от пета глава.....	23
6. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ. РАМКОВ МОДЕЛ НА ОЦЕНКА 24	

6.1. Класификация на разработваните високоазотни съединения	24
<i>6.1.1. Горива</i>	<i>26</i>
<i>6.1.2. Първични експлозиви</i>	<i>26</i>
<i>6.1.3. Вторични експлозиви</i>	<i>27</i>
<i>6.1.4. Пиротехнически средства</i>	<i>28</i>
6.2. Приложение принципите на „зелена“ химия в жизнения цикъл на полиазотните съединения	30
6.3. Методика за оценка токсичността на високоазотни енергетични материали	32
<i>6.3.1. Цел и задачи</i>	<i>32</i>
<i>6.3.2. Резултати и обсъждане</i>	<i>33</i>
7. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ	39
ПРИНОС НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД КЪМ ИЗСЛЕДВАНАТА ОБЛАСТ	44
ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА	45
БИБЛИОГРАФИЯ	47

1. ВЪВЕДЕНИЕ

Последните десетилетия са белязани с бурно развитие на технологиите и тяхното въвеждане във всяка една област на обществения живот. Научните изследвания са фокусирани към фундаментални разкрития, които да променят досегашните разбирания и проправят пътеки за иновативни решения. Производството и икономиката са тясно свързани с научните среди и решително инвестират в научни разработки, въвеждат новите технологии с цел подобряване на ефективността и икономическите резултати.

Воденето на бойни действия в съвременни условия се различава от класическото военно дело в миналото поради налагане на глобалната война срещу тероризма и внедряване на нови технологии. Промяната в характера на водене на военни действия изисква различен подход при проследяване на атакуваните цели. Времето за реагиране е значително съкратено и е нужна висока ефективност.

Не престава интереса към нечувствителни боеприпаси. Тази сфера за развитие на енергетичните материали продължава да е основна насока и в съвременните изследвания. Използването на бездимни горива и заряди е обширна област, в която има потенциал за бързо развитие на синтетичната химия. Тук усилията са насочени към увеличаване на енергийната плътност.

Актуалността на настоящото изследване е обоснована от засилване на научния интерес към замяна на токсичните експлозиви с безвредни за околната среда съединения. Тенденциите в тази насока се определят от нарастващия социален натиск и все по-ограничаващо законодателство. За разлика от конвенционалните химични синтези и процеси, търсенията са насочени към фундаментални пробиви на молекулно ниво и поради това имат потенциала да разкрият повече радикални и мощни решения с по-значими ползи.

Значителен прогрес при модерните високо енергетични материали се постига с високоазотните съединения. *Обект на*

дисертацията са теоретичните и експериментални проучвания на високоазотни съединения, които притежават забележителни характеристики. Здравата ковалентна връзка между азотните атоми съдейства за постигане висока плътност на материалите, а това от своя страна подобрява техните детонационните скорости и топлината на образуване. Полиазотните хетероцикли са особено обещаващи съединения, отличаващи се с висока плътност. Това им качество допринася за доброто им изпълнение, в съчетание с намаляване на въглерода и подобряване на кислородния баланс. Изключително ценно при богатите на азот химични структури е, че отговарят на високите изисквания за нетоксично въздействие върху екосистемите и човешкото здраве, защото основния им продукт при разграждане е азот.

Цел на дисертационния труд е да проучи пригодността на иновативните високоазотни съединения като алтернатива на съвременните енергетични материали, да систематизира основните насоки в техните изследвания и бъдещи приложения и да представи надеждна, достатъчно точна методика за оценка на екологичното им въздействие.

Благодарение на описаните по-горе предимства през последните години научните екипи разработват множество нови полиазотни структури. Понастоящем се формира масивен обем научни разработки с ценни резултати и изводи, сред които е необходимо да се въведе структура и систематичност, за да се очертаят основните насоки в научната дейност и да се повиши ефективността на изследователския процес.

Хипотезата на дисертационния труд е да изследва надеждността на фундаменталните високоазотни съединения за замяна на токсичните съвременни експлозивни и определи основните тенденции за оценка и развитие на новото поколение иновативни енергетици.

Тази насоченост на разработката определя *предмета на дисертацията* да се съсредоточи върху физико-химичните и екологични свойства на полиазотните съединения, продукт на експериментални разработки и квантово-химични изчисления.

От първото си появяване „Зелената химия“ постепенно се развива от понятие до цялостна концепция чрез организираните усилия както на Европейския съюз, така и на Съединените щати. [1] Понастоящем научните проучвания са насочени предимно към субстанции, продукти и процеси, които могат да се определят като „зелени“. Мукеш Добл и Анил Кумар определят пет основни насоки поставени в принципите на зелената химия:

- ПО-МАЛКО: намаляване на химикалите, енергията и разтворителите
- БЕЗОПАСНО: безопасни суровини, разтворители и процеси
- ПРОЦЕС ОРИЕНТИРАНО: процеса да е ефективен, без отпадък и деривати, използващ катализатори
- НАМАЛЯВАНЕ НА ОТПАДЪЦИТЕ: създаването на отпадъци да се наблюдава в реално време като отпадъците са разградими.
- УСТОЙЧИВО: всички химикали, материали, енергия и разтворители да са възобновяеми или устойчиви. [2]

Никога до сега производството и употребата на енергетични материали не са били подложени на такива екологични рестрикции и изисквания. Към стандартни изисквания за по-високо изпълнение и безопасност се добавят и стриктните норми за опазване на околната среда. Принципите на зелената химия очертават общите насоки на развитие, но не дават конкретни препоръки как да се постигне устойчивост на определен химикал или производствен процес. Съществуват различни предложения за внасяне на повече структурираност на усилията, но все още няма внедрена солидна база за оценка на зелените материали и екологично целесъобразните производствени процеси.

Понастоящем са постигнати обнадеждаващи резултати в научните изследвания за иновативни енергетични материали като се очертават следните основните насоки в разработването им: [3]

- Квантови, химични методи за проектиране на зелени енергетични материали с целеви свойства (идентифициране на вещества с повишена ефективност);

- Електрохимични методи за синтез на енергетични материали и почистване на отпадъчните води, използвани при производството им;

- Редуциране чувствителността на детонация – работи се на молекулно ниво, за да се намерят молекулни и кристални структури, които може да се използват за намаляване риска от нежелани детонации;

- Пиротехническите средства - отстраняване на перхлорати, токсични тежки метали (олово, хром) и вредни органични съединения;

- Първични експлозиви – работи се по заместване на оловния азид и оловния стифнат;

- Вторични експлозиви – работи се за зелена алтернатива на широко използвания в отбраната хексоген (1,3,5-тринитро-1,3,5-триазациклохексан);

- Зелени окислителни – подобряване стабилността и съвместимостта на амониев динитрамид.

Практиката показва, че разработването на иновативни енергетични материали допринася не само за достигане на устойчивост при действието и безопасността им, но и води до намаляване на екотоксичността им при подобрени икономически резултати. Оценка на цялостния цикъл от разработващите звена до използването в полеви условия е подход, който може да бъде изключително ефективен в този процес.

2. ИЗВОДИ ОТ ЛИТЕРАТУРНИЯ ОБЗОР

Анализът на представената информация за актуалното състояние на проблема показва:

1. Енергетичните материали са подпомагали развитието на човечеството и са еволюирали от барут за пистолети до ракетни горива, експлозиви, пиротехнически средства и газови генератори, ползвани не само за военни дейности, но и в редица

цивилни сфери като строителство, инфраструктура, минно дело, нефтодобив и развлечения.

2. Широката им употреба налага непрекъснат стремеж към подобряване на физико- химичните им показатели като скорост на детонация, налягане при детонация, топлина на експлозия, термична стабилност, чувствителност, стабилност, разтворимост във вода, изгаряне без дим.

3. Обществото налага все по-високи изисквания за екологичност на съвременните енергетични материали. Тези изисквания се оформят в екологично законодателство, стриктно съблюдаване на установените норми и налагане на икономически санкции и забрани.

4. Разработена е пътна карта за развитие на зелената химия, респективно зелените енергетични материали. Тя представя прилагане на холистичен подход при оценка на даден енергетичен материал, обхващащ цялостния цикъл от суровини, синтез, производство, употреба, складиране, крайни продукти на разпад и почистване на замърсяванията.

5. Принципите на зелената химия създават необходимост в състава на научните екипи, разработващи иновативни енергетични материали да се включат освен химици и специалисти от области като информационни технологии, еколози, токсиколози и икономисти.

6. Оценката за екологичен риск на даден енергетичен материал се превръща в стандартен показател при разрешаване на неговото ползване, транспорт и съхранение.

7. Дизайнът и синтезът на полиазотни съединения е важна посока в съвременните научните изследвания, начертана от добрите им характеристики на детонация и горене, подходящи термо- химични свойства и кислороден баланс, благоприятни екологични показатели и безопасност.

8. Изискванията към новите енергетични материали поставя фундаментално нов подход към развитието на полиазотните съединения като включва нови знания и практики

за синтез, методи на тестване и изследване, компютърно програмиране.

9. Събраните до момента данни за показателите на високоазотните съединения сочат, че перспективите за бъдещето развитие на тези съединения и в частност високоазотните хетероциклични формули, са заслужаващи вниманието на научните среди и препоръчват задълбочаване на изследванията в тази област.

10. Актуална тематика е модификацията на съществуващи или нови съединения с богати на азот катиони и аниони. Богатите на азот функционални групи се използват при дизайн и синтез на полиазотни енергетични соли за подобряване на характеристики като пълнот, детонационни свойства и термична стабилност.

11. Високоазотни горивни съставки оказват де-оксидиращ ефект върху пламъка при пиротехническите средства, което води до по-ниска температура на горене. Тази концепция е успешно пренесена към генерираща дим пиротехника както за цветни, така и за бели димни формулировки. Усилията по пълното заместване на хлорните продукти с високоазотни молекули продължават.

12. За да се приспособи научния подход към съвременните нужди за ниско токсични, евтини, ефективни и екологични материали се въвеждат стратегии за устойчиво развитие и практически приложение на зелената химия. Развитието на високоазотните структури обхваща оптимизация на съществуващи методи за синтез и изследване, както и фундаментално нови методи и подходи.

3. ЦЕЛ И ЗАДАЧИ

Цел на дисертационното изследване е да проучи пригодността на иновативните високоазотни съединения, като алтернатива на съвременните енергетични материали, да систематизира основните насоки в техните изследвания и бъдещи

приложения и да представи надеждна, достатъчно точна методика за оценка на екологичното им въздействие.

За постигането на тази цел е необходимо да бъдат решени следните задачи:

1. Да се анализират условията, налагащи усъвършенстване на енергетичните материали с екологосъобразни, устойчиви заместители.

1.1. Да се изследва необходимостта от разработване на екологични енергетични материали.

1.2. Да се разгледа международното законодателство регламентиращо изискванията за екологичност на химичните съединения.

1.3. Да се разгледат предизвикателствата при създаване и развитие на зелени енергетични материали.

1.4. Да се очертаят тенденциите в изследването и развитието на екологични енергетични материали.

2. Да се изследват потенциала и целесъобразността за развитие на високоазотни енергетични материали.

1.1. Да се проучат научните разработки, насочени към откриване на високоазотни съединения с желани характеристики.

1.2. Да се анализират и съпоставят физико- химичните им показатели.

1.3. Да се определят целевите свойства на разработваните високоазотни съединения.

3. Да се разработи рамков модел за оценяване на високоазотни енергетични материали.

3.1. Да се предложи класификация за систематизиране на научните изследвания на полиазотни съединения.

3.2. Да се оцени прилагането на принципите на „зелена химия“ в цялостния жизнен цикъл на високоазотните материали.

3.3. Да се представи методика за измерване, анализ и предвиждане на екологичното въздействие на новите високоазотни химични структури.

4. НЕОБХОДИМОСТ ОТ РАЗРАБОТВАНЕ НА ЕКОЛОГИЧНО ОРИЕНТИРАНИ ЕНЕРГЕТИЧНИ МАТЕРИАЛИ

4.1. Недостатъци на съвременните енергетични материали

Съвременните енергетични материали като вторични експлозиви, пиротехнически средства или горива притежават значителни недостатъци, които налагат разработване на ново поколение експлозиви. Високата токсичност и чувствителност са неприемливи за съвременните изисквания и екологични норми и насочват научните разработки към заместването им с алтернативни, екологично подобрени съединения и процеси.

Първичните експлозиви широко използват оловен азид и други тежки метали като кадмий и живак. Оловото, кадмия и живака са силно токсични за човека, както и за други живи организми, защото инхибират жизненоважни ензими и причинят полиорганна недостатъчност.

Оловният стифнат известен още като 2,4,6-тринитрорезорцинат ($C_6H_3N_3O_8.Pb$) е още един енергетичен материал, съдържащ токсични соли на тежките метали и това налага ограничаване на употребата му. Съединението е неразтворимо във вода и в повечето органични разтворители. Има регистрирани редица инциденти, предизвикани от статично електричество при производство му [4]

По мнението на Жаклин Ахаван [5] оловния стифнат е слаб първичен експлозив поради високото си метално съдържание (44.5%) и не се използва за напълване на детонатори. Използва се в запалителните капсули като съставка в смес от оловен стифнат, оловен азид и алуминий.

Използването на оловни съединения от военните и в многообразните цивилни приложения като например батерии, електрически кабели, тръби и резервоари, бои и пигменти, рентгенови апарати води до натрупването му в околната среда.

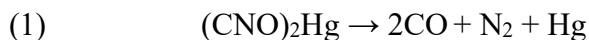
Вредното въздействие върху хората настъпва с вдишването на оловни частици и консумирането на листни зеленчуци, отгледани в замърсени почви.

Борбата за намаляване на оловните замърсявания е насочена в няколко посоки. Усилията включват не само намаляване на тяхната употреба, но и отстраняване на замърсяването от почвата и водите. Изчистването от замърсявания е скъп процес и може да достигне няколко милиони в зависимост от размера на обекта.

Друго химично съединение, което е използвано в експлозивите и има токсично въздействие е живачен фулминат с химична формула ($C_2N_2O_2Hg$).

Живачният фулминат е силно чувствителен на шок, триене и топлина, лесно се детонира от искри и пламък. Поради тези си свойства той се използва като първичен експлозив като се съхранява под вода и без достъп на светлина.

При детонацията той се разпада на стабилни продукти по следната реакция (Уравнение 1):



От 1 януари 2018 година влиза в сила регламента на Европейския парламент 852/2017 относно живака, публикуван на 17 май 2017 година. [6] В изнесенния доклад живака се оценява като силно токсичен и представляващ глобална заплаха за човешкото здраве, екосистемите и дивата флора и фауна. Конвенцията изисква от страните-членки да разработят стратегии за оценка на замърсените с живак обекти и да намерят разрешение на проблема със замърсяването.

През последните 50 години амониевия перхлорат усилено се използва като твърд окислител заради надеждната работа, относително ниската опасност при боравене с него и богат избор на балистични свойства. Независимо от ползите му това съединение оказва значителни негативни последствия върху околната среда и човешкото здраве. Перхлоратният анион(ClO_4^-)

бива замерван в множество източници на питейна вода по цял свят.

Наличните доказателства за инертния характер на перхлората сочат, че при определени условия той реагира експлозивно. Експлозивният характер на перхлората се проявява в присъствието на окисляеми материали като органични съединения или амониеви йони. Той се дължи на отделяните малки газови молекули, които термично се разширяват. Тези реакции са бързи и е трудно предварително да се предвидят условията им на протичане.

Най- често срещаната форма на перхлорат е амониев перхлорат. Той се използва като твърд ракетен окислител и като източник на възпламеняване в боеприпасите и фойерверките. Калиев перхлорат се среща при пътните ракети, в системите за надуване на въздушни възглавници, а от 1950 година при лечение болестта на Грейвс (хипотиреоидизъм). При военните перхлората намира приложение като окислител на взривните вещества под формата на амониев перхлорат. Амониев перхлорат се използва като окислител при ракетите, снарядите и в чистата си форма без добавка на гориво третичните експлозиви имат ниска енергия на взрива едва една трета от тази на тринитротолуол. По отношение на транспорта и съхранението амониевия перхлорат се класифицира не като експлозив, а като окислител. Въпреки горе изреденото третичните експлозиви причиняват едни от най-масовите злополуки в историята.

Екологичните аспекти свързани с перхлората са високото му съдържание на хлор, който в процеса на горене се преобразува в солна киселина. По време на изгаряне тези бустери отделят огромни количества отработени газове, които съдържат солна киселина и други хлор-съдържащи съставки. Тези отпадъчни продукти са силно токсични и корозивни. Освобождаването на големи количества солна киселина образува т.н. „киселинен дъжд“. [7] Установява се при лабораторни изследвания върху животни и хора, че това съединение може да окаже потенциални необратими ефекти върху функцията на щитовидната жлеза.

През последните десетилетия и по настоящем едни от най-често използваните тежки метали в разнообразни пиротехнически средства и оръдия от среден калибър са барий, олово и шест-валентен хром. Често използван метод за производство на излъчвател на зелена светлина е използването на бариев нитрат в присъствието на хлорни органични съединения, които образуват излъчвател на зелена светлина от стабилното съединение бариев хлорид. Исторически много запалителни заряди се състоят от голямо количество металосъдържащо гориво под формата на бариев нитрат като окислител. Температурите на изгаряне, които се достигат са високи и се произвеждат метални окиси като бариев окис (BaO) с широк обхват молекулни излъчватели и генератори на бяла светлина. [3] Бариев хромат (BaCrO_4) традиционно се използва като закъснително съединение при пиротехническите средства.

Много съединения на барий или продукти от тяхното горене се считат за карциногенни [8] и се възприемат като вредни за работа.

Поради относително бързия метаболитен потенциал на експлозивите и разпространението им в околната среда енергетичните вещества използвани от Втората световна война до наши дни оказват вредно въздействие като замърсяват въздух, вода и почва с токсични продукти. Голяма част от химичните съединения се акумулират и това налага тяхното ограничаване или дори забрана като последица от регулаторните действия.

4.2. Изисквания към съвременните енергетични вещества

Търсенето на иновативни експлозиви, които са по-термично стабилни (температура на разлагане $>320^\circ\text{C}$) и в същото време постигащи по-добри резултати става водеща цел в изследванията. Високата термична стабилност се свързва с ниска чувствителност и поради това по-безопасна работа и съхранение. Целите поставени пред изследователите на нови енергетични материали

са насочени към по-ниско чувствителни, по-съвместими, по-стабилни и по-ефективни материали, осигуряващи по- висока безопасност и ниска еко-токсичност.

Според Агравал [7] нови енергетични материали с висока термична стабилност може да се постигнат чрез:

- образуване на соли
- въвеждане на нитро групи
- въвеждане на конюгация
- кондензация с триазолов пръстен

В процесите на теоретични разработки за новите съединения се определят целеви параметри като скоростта на детониране да надвишава 9000 ms^{-1} , а детонационното налягане да е по-високо от 380 kPa, топлината на експлозия е желателно да бъде по-висока от тази на хексоген, 6200 kJ/kg. Термичната стабилност на ново-синтезиран материал трябва да е по-висока от 180 °C, което ще подсили безопасността на работа със снаряд поставен за дълго време под директна слънчева светлина и висока температура на въздуха. Освен гореизброеното за безопасното складиране на експлозиви се изисква висока термична стабилност за дълъг период при високи температури без да се наблюдава реакция на разпадане. Чувствителността на хексогена към външни въздействия като удар (7J), триене (120N) и електростатичен разряд (0,20 J) се приема за базова за сравнение. [9]

4.3. Нови подходи за разработване на иновативни енергетични материали. Предимства на високо азотните пред въглеродните съединения.

Основната цел за постигане на високо изпълнение при енергетичните материали е създаване на съединения с висока плътност. Внасянето на енергия се осъществява чрез системи от пръстени и нитро или нитрамин групи, допринасящи за подходящ кислороден баланс и съдържание на азот.

Съществуват различни подходи за създаване на такъв вид молекули. Някои от тях са представени в Таблица 1. [10] [11]

Таблица 1

Подходи за създаване на силни енергетични съединения.

Вид	Пример	Особености
Окисление на въглеродния скелет, алифатни съединения	Тротил, Нитропента, Хексоген	Съединенията може да са екзотермични или ендотермични, ковалентни или йонни
Пръстенни (циклични) вериги	Хексанитрохексаазаизовюрцитан (Cl-20), Октанитрокубан (ONC)	Повечето са ендотермични и ковалентни
Богати на азот молекули	Хидразиниев азотетразолат (HZT), Триамино-гуанидиниев азотетразолат (TAGZT)	Винаги са ендотермични съединения, може да са ковалентни или йонни

4.4. Изводи от четвърта глава

Налична е яснота за токсичните съставки на енергетични материали както и обстойно изследване за вредното им влияние върху екосистемите. Подобряването на токсичност и чувствителност на използваните енергетични материали са точно формулирани характеристики при търсене на иновативни заместители. Усъвършенстване на детонационните показатели се постига с увеличаване плътността на материалите, което насочва научните трудове към квантово-химични решения. Здравата ковалентна тройна връзка между азотните атоми се оказва ключова за постигане на отлично изпълнение и намаляване на вредното въздействие върху околната среда. Това определя

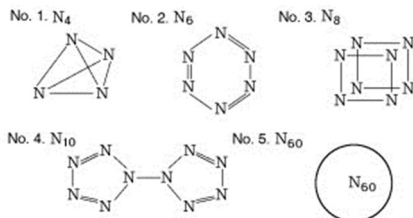
тласък към задълбочено проучване на азотните молекулни структури и високоазотните съединения.

5. ИЗСЛЕДВАНЕ И РАЗВИТИЕ НА ПОЛИАЗОТНИ СЪЕДИНЕНИЯ

5.1. Съвременни проучвания на чисти азотни съединения

През последните години се правят хипотетични квантово-химични изчисления за високите енталпии на образуване и плътности, постигнати със създаване на стресови структури от почти само азотни атоми или азот и кислород молекули, използващи стабилизиращите свойства на кислорода. От теоретична гледна точка употребата на полиазотни съединения може да осигури специфичен импулс от 350-500 секунди в плътност на материала в границите $2.0\text{--}3.9\text{ g/cm}^3$. [12] Основно затруднение при проучванията на нови високоазотни енергетични съединения се явяват незадоволителните по точност анализи на енергийните потенциали на отделните представители от тази група. Не се отчита, че в допълнение към основния енергиен носител допълнителна енергия се внася и от други части в съединението, използвани за достигане и на други параметри освен енергийните.

Във Фигура 1 се изобразяват структурите на някои хипотетични полиазотни съединения, представляващи предмет на изследвания.



Фигура 1. Хипотетични азотни структури

За да имат практическа употреба този нов вид съединения трябва не само да освобождават голямо количество енергия при необходимост, но и да се характеризират с относителна, химическа стабилност, за да може спокойно да се произвеждат и съхраняват. Това означава полиазотните системи да притежават висока енергия на разпад в допълнение на относително висока бариера на разграждане. Квантово-механичните изчисления предполагат, че N_4 , N_5 , N_8 и N_{10} са жизнеспособни молекули. [13]

Полиазотните частици може да се категоризират като верижни, пръстенни или клеткови структури. Последните насоки в това направление са отправени към възможно формиране на голям брой единични връзки между азотните атоми, което води до освобождаване на огромно количество енергия. Повечето от научните изследвания са насочени към верижна или пръстена структура на неутрални до 10 азотни атома и йонни форми [14]

При неутралните полиазотни вече е известна ковалентна, алотропна форма на азот, при която атомите са подредени в кубична структура, полимерен азот със структурата на черен фосфор и молекулна форма на N_8 . [15] През последните години се откриват няколко йонни азотни форми като пентазолатен анион, пентазений катион и метални пентазолат хидратни комплекси. Откриват се и се изследват и по-големи аниони като волфрамов хексанитрид и N_8^- анион, който е синтезиран върху страничните стени на многостенни въглеродни нанотръби и стабилизирани върху легиран с бор графен. [14]

Докато поредица теоретични публикации предполагат, че частици като N_3 , N_4 , N_5^+ , N_5^- , N_6 , N_8 , N_{10} и дори N_{60} са потенциални високоенергетични материали само малко от тях са синтезирани. Трудно е експериментално да се синтезират полиазотни съединения при нормални атмосферни условия. Обикновено се изискват високо налягане и криогенни температури (-153°C). Все още няма универсален метод за синтез на само азотни съединения поради тяхната висока ендотермичност.

Сред азот-съдържащите хетероцикли, тетразолите с около 80% азотно съдържание са втори в класацията. Най-високия процент е при пентазолите (92,3%), които са стабилни и са в голяма степен донори на електрони. Тетразолите са по-често използваните при синтез на нови енергетични материали. Високата им термична стабилност и топлина при образуване $+237 \text{ kJ mol}^{-1}$ ги правят надеждна основа за развитието на нови енергетични материали. [16]

Понастоящем учените са фокусирани върху проучване на възможностите за комбиниране на йоните N_{10} и N_3^{1-} за формиране на неутрално N_8 съединение под формата на йонна сол $\text{N}_5^{1+}\text{N}_3^{1-}$ или ковалентно свързан азидопентазол. Ако такова съединение може да бъде създадено в стабилна форма, то би имало 200% по-висока енергийна стойност от хидразин, широко използван като ракетно гориво. [13]

Дадената по-долу Таблица 2 обобщава изчисленията съпоставящи параметрите на конвенционални експлозивни с теоретични данни на полиазотни съединения. [13]

Таблица 2

Параметри на изпълнение на полиазотни съединения, съпоставени с конвенционални високо енергетични материали.

Съединение	Формула	Плътност, g/cm^3	Топлина на образуване, kcal/mol	Скорост на детонация, km/s	Налягане при детонация, GPa
Октоген	$\text{C}_4\text{H}_8\text{N}_8\text{O}_8$	1.90	28.00	9.10	39.00
Хексанитрохексаазаизовюрцитан	$\text{C}_6\text{H}_6\text{N}_{12}\text{O}_{12}$	2.00	109.80	9.40	42.00
Динитроазоксифуразан	$\text{C}_4\text{N}_8\text{O}_8$	1.91	159.10	10.00	50.00
Октанитрокубан	$\text{C}_8\text{N}_8\text{O}_{16}$	2.10	111.00	10.10	50.00
N_4	N_4	1.75	268.70	13.24	77.02

N_5^{1+}	N_5^{1+}	1.85	350.00	12.51	73.95
N_6	N_6	1.97	345.58	14.04	93.32
N_8	N_8	2.15	406.69	14.86	108.39
N_{10}	N_{10}	2.21	473.42	12.08	58.05
N_{12}	N_{12}	2.28	579.82	12.53	64.07
N_{60}	N_{60}	2.67	546.00	17.31	196.00

На база теоретичните изчисления полиазотните се характеризират с високи енталпии на образуване за единица маса от 2000 до 5000 ккал/kg и висока плътност в кондензат фаза 2-4 g/cm³. [17] Ако се намери начин да се произвеждат големи количества полиазотни материали то те могат значително да променят технологиите на високо енергийните материали.

5.2. Съвременни проучвания на други полиазотни съединения

Значителен е пробива при енергетичните полиазотни соли. Предимствата на тези соли пред техните атомно-подобни нейонни аналози са по-ниското налягане на парите, по-висока плътност и по-висока термична стабилност. В допълнение големия им брой азотни връзки допринася за висока топлина на образуване, а ниското съдържание на въглерод и водород води до добър кислороден баланс.

Изключително важно е, че полиазотните соли са екологични, „зелени материали“, тъй като основния продукт на разпад е азот. Свойствата на полиазотните соли се подобряват в комбинация с различни катиони и аниони или в резултат на независима модификация на йонните части. Напредък се наблюдава в създаване на полиазотни соли с високо изпълнение и подобрена чувствителност.

5.2.1. Соли на основа амоняк

Тази серия от полиазотни соли се характеризира с високо съдържание на азот: хидразоена киселина HN_3 (N: 97,7%), тетраазидометан ($\text{C}(\text{N}_3)_4$), хидразиниев азид ($\text{N}_2\text{H}_5\text{N}_3$, емпирична формула N_5H_5), получен чрез неутрализация на нестабилната хидразоена киселина с основата хидразин хидрат, амониев азид (NH_4N_3 , емпирично тетразен, N_4H_4), както и диазен (N_2H_2), всички от които имат азотно съдържание 93.3%. Чиста течност хидразоена киселина може да детонира спонтанно, а хидразиниев азид е силно чувствителен на случайно инициране. [18] Чувствителността на хидразиниев азид може да се намали чрез кристализиране в присъствие на излишък от хидразин в процеса на приготвянето му, но това намалява азотното му съдържание на 91.5%. [19]

5.2.2. Соли на основа динитрамид

Приложението на динитрамид солите при композитните твърди горива предотвратява образуване на хлорни отпадъчни продукти при изгаряне. Тези соли имат висока топлина на образуване и плътност. Те са обещаващи кандидати за високо енергетични материали с широка употреба при военните и цивилни приложения. Основни предимства на тези соли са висок специфичен импулс, високи скорости на изгаряне, малко отделени газове и атрактивна цена.

Амониевият динитрамид е най-добре позната сол на динитрамида поради доброто си изпълнение при композитните твърди горива. Амониевият динитрамид като природоцелесъобразна алтернатива на амониевия перхлорат се характеризира с по-нисък кислороден баланс и по-ниска топлина на образуване от тези на перхлората, но с по-добър специфичен импулс и газове от горене не съдържащи водороден хлорид. Употребата на амониевия динитрамид е все още ограничена

заради високата му хигроскопичност, но усилията за преодоляване на този недостатък продължават.

Сребърен динитрамид $\text{AgN}(\text{NO}_2)_2$ се изследва като екологична алтернатива на амониевия перхлорат. [20] Това съединение се използва като реагент за трансфер на динитрамид..

5.2.3. Соли на основа азотен флуорид

Независимо от многобройните усилия все още няма окончателно изразени мнения за целесъобразността от употребата на азот флуориди.

Азотът образува четири двойни флуориди: азотен трифлуорид (NF_3), диазотен тетрафлуорид (N_2F_4), дифлуоро-диазин (N_2F_2) и азин флуорид (FN_3). Съществуват множество други трикомпонентни азотно-флуорни съединения, най-значимите от които са нитрозил флуорид и нитрил флуорид, но само азотният трифлуорид (NF_3) и диазотният тетрафлуорид (N_2F_4) са от интерес като окислител за ракетни двигатели.

При употребата на азотен трифлуорид във военните приложения е необходимо да се направят изследвания за чистотата на съединението, защото замърсителите може да въздействат на работата на хетероцикличните молекулни съединения лазерно гориво. [21]

5.2.4. Високо- азотни хетероцикли

Хетероцикличните молекулни съединения често се използват вместо въглецикличните им аналози поради по-високите им топлина на образуване, плътност и кислороден баланс. Високо енергетичните соли, при които и катиона и аниона са богати на азот, притежават предимства пред не- йонните молекули с по-ниско налягане на парите и по-големи плътности. В допълнение, независимо, че високоазотните съединения са по-скъпи, предимства като ниска температура на пламъка (ниска

корозия на цевта на оръдието), тактически ракети и слаб отпечатък са безспорни.

5.2.5. Йонни течности

Йонните течности имат доста различни характеристики от нормалните молекулни течности. За повишаване температурите на топене се приготвят йонни соли, съдържащи малки йони като литиев катион, протон или хлорен анион. Йонни соли, несъдържащи халогенни йони са интересна разновидност в сферата на екологичните материали. Въвеждането на функционални групи в йоните води до повишаване температурите на топене и/или покачване на вискозитета им. Това създава условия за създаване на нови йонни течности с целеви, енергетични свойства.

5.3. Изводи от пета глава

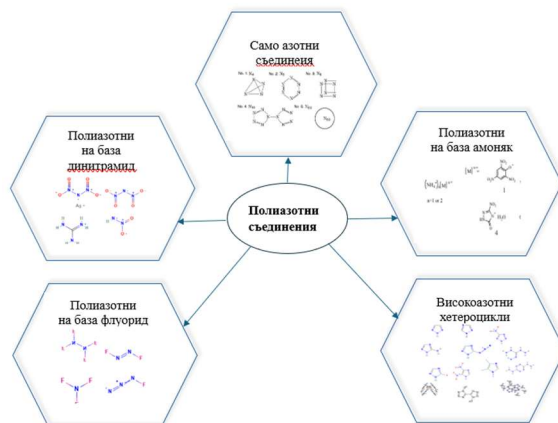
Следващи глобалната тенденция за устойчивост на енергетичните материали учените обединяват различни подходи за създаване на нови високоазотни молекули и проектиране на успешните им приложения. Резултатите от тези идеи и иновативни подходи, потвърждават, че високоазотните молекули представляват клас енергетични материали със значителна енергетичност. Те позволяват гъвкавост при модифициране на молекулите и биха могли да се използват като база за моделиране на целеви свойства. Все още няма унифициран метод за синтез на полиазотните съединения. Независимо от настоящите, по-високи разходи за производство високоазотните съединения постигат конкурентни детонационни параметри и нисък екологичен отпечатък, идентифициращи ги като надеждни заместители на замърсяващите високоенергийни съединения.

6. РЕЗУЛТАТИ И ОБСЪЖДАНЕ. РАМКОВ МОДЕЛ НА ОЦЕНКА

Изтъкнатите предимства на високоазотните молекули резултират в голям набор научни открития, които е желателно да се систематизират за постигане на по-добра оценка и определяне насоките на развитие. Настоящото изследване не обхваща пълния обем съществуващи научни трудове за високоазотните енергетици, а се спира на тези, които към настоящия момент показват обнадеждаващи резултати. Необходимо е систематично проследяване на постоянно променящите се изисквания, регулации и социални процеси, за да се прави трезва оценка на напредъка. В дисертационният труд се разработва рамков модел за оценка, сравнение и предвиждане на високоазотни съединения. Структурната рамка оформя етапите и отделните елементи в сложния процес на създаване, производство и употреба на дадено полиазотно съединение.

6.1. Класификация на разработваните високоазотни съединения

В комплексната разработка се съсредоточаваме върху номенклатурата на разгледаните полиазотни съединения. Предложената класификация във Фигура 2 се базира върху принципите на изграждане на предполагаеми и реални полиазотни структурни блокове, процесите на синтез и сравнение параметрите на детонация.



Фигура 2. Класификация на видовете високоазотни енергетични материали на база молекулни изграждащи структури.

Високоазотните съединения намират разнообразни приложения в отбраната и военното дело, космическите полети. Идентифицираните тук азотосъдържащи съединения представляват обещаваща алтернатива на настоящите енергетици. Като се използва за основа вече възприетата класификация на енергетични материали, Фигура 3 развива схема- квалификация на новооткрити полиазотни съединения въз основа тяхното приложение в отбраната.



Фигура 3. Класификация на полиазотни съединения по сфери на приложения в отбраната.

6.1.1. Горива

Основното вещество при композитните горива е окислителя амониевия перхлорат, разгледан в точка 4.1, чийто основен проблем е високата токсичност към живите организми. Амониевият динитрамид се предполага, че е ефективен заместител на АП с високото си изпълнение и екологични характеристики. Изследванията за подобряване на неговата чувствителност и стабилност продължават. [7] Покриване повърхността на композитни горива като октоген с полимер, какъвто е случая с експлозивите с полимерна връзка PBX-9501 и PBX-9011, също намалява чувствителността. Този вид технология намалява чувствителността на ново-синтезирани кристали експлозиви чрез вграждането им в подобни на гума полимерни матрици. Използването на подходящи полимери като полибутадиен с хидроксилна група (PBDX) подобрява безопасността на тези съединения при композитните твърди горива или полимерно свързаните експлозиви. [22]

Съединения като амониев азотетразолат (ААТ), гуанидиниев азотетразолат (ГАТ) и триаминогуанидиниев азотетразолат (ТАГАТ) са подходящи за горива с нисък отпечатък. Амониевите и триаминогуанидиниевите соли са също добри за приложение при горивата като заместители на октоген.

6.1.2. Първични експлозиви

Основна характеристика на първичните експлозиви е бързината на преход от дефлаграция към детонация (ПДД). Този параметър описва развитието от дефлаграция със скорост на горене от около 100 m/s до детонация със скоростта на звука, а и по-висока, създаващо ударна вълна, която е в състояние да инициира по-малко чувствителните вторични експлозиви. Поради тези свойства първичните експлозиви се използват главно като инициатори при детонатори и капсули за взривяване. Токсичността при на първичните експлозиви се дължи на тежките метали в състава им. Надеждни нови кандидати са

високоазотните съединения без наличие на тежки метали като тетразин или дикалиев 1,1 динитрамино 5,5 бистетразол (КДНАБТ) [23] или техни соли с наличие на не толкова токсични метали като мед или кобалт. (Меден 5 нитротетразолат, МНТ) или Пентамин 1,5 циклопентаметиленететразол кобалт перхлорат, ПМТКП. [24]

6.1.3. Вторични експлозиви

В сравнение с първичните, вторичните експлозиви е необходимо да покажат добри показатели на детонация и ниска чувствителност на външни стимули като чувствителност на удар по-голяма от 7 J и на триене по-висока от 120 N. [10] Понастоящем преобладаващи енергетици в тази група са тротил, хексоген, октоген и нитропента. Широката им употреба се дължи преди всичко на несложния и евтин синтез както и на задоволително изпълнение. В тази област има широки възможности за работа и подобрения. Новите научни разработки използват различни стратегии за подобряване на молекулите на вторичните експлозиви като високоазотните хетероцикли, по-специално азоли и азини са обещаващи като зелени енергетични материали с високо изпълнение. [7] Високото съдържание на азот води до висока топлина на образуване и основно нетоксични продукти на разграждане като азот газ, въглероден двуокис и вода. Азолите се отличават с високи плътности, добра термична стабилност и разнообразие от възможности за промяна на функционалността. Обещаващи примери при термично стабилните експлозиви са ТАТБ, който притежава висока температура на разграждане 350°C, но е скъп по отношение на синтез и силно нечувствителен. Използва се предимно при атомните приложения.

Нов експлозив е публикуван от екип начело с Дж. П. Агравал, наречен 1,3 бис 1,2,4 триазол 3 amino 2,4,6 тринитробензин (БТААТНБ). [25] Оценка на параметрите му посочва добра термична стабилност (320°C) и подобрена нечувствителност на удар и триене в сравнение с 1,3,5 три 2

нитроксиетил нитрамин 2,4,6 тринитробензин (ТНОЕНТНБ), който се спряга за потенциален заместител на нитропента.

Агаравал също синтезира Бис 1,2,4 триазол 3ил 4,4 диамино 2,2 3,3 5,5 6,6 Октанитроазобензен (БТДАОНАБ), който не се топи под 550°C и чиято скорост на детонация е 8300 m/s. До този момент това е най- термично стабилното съединение в сравнение с установените енергетични материали. Продължават изследванията за оптимизиране на неговия синтез и допълнителна оценка, преди да се премине към решение за внедряването му в производството.

Подобен на БТДАОНАБ материал се получава и от Кешаварз, при който триазолните части са заменени от две по-ендотермични тетразол молекули. [26] Недостатък и при двете съединения е, че могат да се инициират с настоящем използваните първични експлозивни като оловен азид или стифнат.

Един от последно откритите вторични експлозивни е 5,5 Бис 2,4,6 тринитроетил 2,2 би 1,3,4 оксадиазол (ТКХ-55). Съединението се приготвя от демилитаризиран тротил и показва обещаващи детонационни параметри (скорост на детонация 8030 m/s., налягане при детонация 273kBa. [27] [28]

6.1.4. Пиротехнически средства

Пиротехническите средства с военно предназначение са предимно сигнални ракети, димни боеприпаси и забавителни състави. Съвременните изследвания в това поле са насочени към заместване на перхлоратите, халогените и тежките метали, които са доказани токсини за живите организми. Високоазотните съединения са потенциални горива и оцветяващи агенти в комбинация с по-ниско токсични метални йони като например заместване на мед с барий. „Зелените“ пиротехнически средства избягват употребата на перхлорат и тежки метали, а употребяваните съединения трябва да са нескъпи, с лесен синтез и нехигроскопични. Високото азотно съдържание е желателно за намаляване на дима и механичните примеси. [29]

Тетразолите са ароматни съединения с азотно съдържание почти 80% и добра стабилност. Наскоро е получен нов кандидат за бездимни боеприпаси с оцветяващ агент от стронциев дитетразол пентахидрат. В процеса на оценка той и продуктите му на разпад не показват чувствителност към удар, триене или електростатичност. Визуално цвета е ярко червен, дължащ се на молекулата стронциев хидроокис.

Протониране на бистетразол с амини, метални карбонати или хидроокиси образува нанопорьозни метални пени, служещи като основа за изготвяне на полиазотни соли, използвани в газогенераторите, автомобилните въздушни възглавници и като добавки при ракетните горива. При добавяне на разтвор от меден сулфат се получават медни бистетразол комплекси, които емитират цветна светлина и проявяват ниска чувствителност. Те имат добър потенциал за използване в пиротехническите средства, тъй като се произвеждат от нескъпи продукти.

Синтезирани са азотетразолните соли амониев гуанидиум и триаминогуанидиум азотетразол като са изследвани за подходяща употреба при пиротехниките. Резултатите потвърждават, че са подходящи за бездимни газгенератори и като добавки за оръжейните горива.

Наскоро са публикувани свойствата и кристалната структура на няколко соли на алкални метали на аминотетразолния анион. Изходните материали не са скъпи като получените количества са задоволителни и химично стабилни до температура 350°C. Те се разтапят без да се разградят. Цвета на пламъка при натриевите соли е червен, оранжев, пурпурен, лавандула и розов. Всички изследвани соли са подходящи за фойерверки и факли. Литиевите соли не съдържат перхлорат и имат червен пламък. Въпреки високото си азотно съдържание тези съединения се отличават с ниска чувствителност на удар и триене.

Един от най-обещаващите материали за бездимни цветни фойерверки е 3,6 дихидразино 1,2,4,5 тетразин (ДХТз). Това съединение не е толкова ново (1963 г.), но след десетилетия се

подобрява процеса му на синтез. Неговата скорост на горене е по-висока от традиционно гориво като октоген и в сравнение с него гори с по-малко блясък в газова фаза при доста по-ниски температури. При смилане на ДХТз, добавяне на окислител (АП или АН) и малки количества оцветител натрий (жълт), стронций (червен), бариев нитрат (зелен), меден окис или сулфид (син), антимоний (бял) се получават фойерверки-звезди. Тези смеси се отличават с липсата на свързващо вещество. Те се навлажняват с вода или етанол, пресират се в желаната форма и се изсушават на атмосферен въздух. ДХТз се предлага също за употреба и при оръжейните или ракетни горива.

6.2. Приложение принципите на „зелена“ химия в жизнения цикъл на полиазотните съединения

Напредването на технологиите разкрива все повече информация за замърсяване на околната среда и вредата върху здравето на живите организми. Това неминуемо въздейства върху общественото мнение, което от своя страна рефлектира в постоянно изменящо се и рестриктивно законодателство. Тези процеси засилват напрежението върху екологичното въздействие, оказвано от боеприпасите и продуктите на техния разпад. Тъй като това е сложен въпрос с много лица и широк диапазон е необходимо да се приложи интегриран подход, с участието на различни специалисти, области и инвестиционни потоци. При обвързване на оценката от вредно екологично въздействие с намаляване на разходите се обосновава атрактивността на инвестициите в тази област. Превантивният подход е по-добрия избор от работата с последиците. В този смисъл, оценката на новите формули високоазотни материали е необходимо да надскочи своята едностранчивост, ограничена в лабораториите и научните изследвания и да включи систематичен подход с анализи за целесъобразност за производство, икономическа ефективност и управление на риска.

Основните детонационни свойства на иновативните високоазотни формули, като подходящи за производство и приложение са систематизирани във Фигура 4.



Фигура 4. Изисквания към физико-химичните свойства на новите високоазотните съединения.

Представените във Фигура 4 свойства на високоазотните енергетични материали са важна оценка за тяхното приложение при боеприпасите и оръжейните системи, но не обхваща цялостния процес на производство, екологично въздействие, разходи и рискове. Отделите за изследвания и развитие е необходимо да използват по-систематичен подход и да въведат култура на сътрудничество с други области от практиката.

Когато се създава нов енергетичен материал крайната цел е неговото производство и приложение. Безспорно е удовлетворяващ момента на откриване на нова формула с добри свойства на изпълнение и стабилност, но това не означава, че тази формула е целесъобразна за производство и приложение. Пътят от лабораторията до производствената линия е дълъг и изпълнен с много въпроси, на които е необходимо да се отговори. Като се вземат предвид принципите на „зелената химия“ създадохме пътна карта за процеса на подбор към производство на ново високоазотно съединение, представена във Фигура 5.



Фигура 5. Пътна карта за оценка целесъобразността за производство на високоазотен енергетичен материал.

Въз основа на тези анализи може да обобщим, че подхода към развитие на високоазотните енергетични материали е необходимо да се фокусира върху следните основни аспекти:

- Прост и кратък процес на синтез.
- Получаване и използване на екологични съединения, прекурсори и отпадни продукти с оглед токсичност върху околна среда и живи организми.
- Силни детонационни свойства.
- Дългосрочна стабилност.

6.3. Методика за оценка токсичността на високоазотни енергетични материали

6.3.1. Цел и задачи

Целта е да се определи облекчена и надеждна методика за измерване и анализ токсичността на високоазотни енергетични материали.

За постигане на тази цел се начертават следните задачи:

1. Избор на параметър за оценка на екологичен риск, който ефективно и точно измерва нивото на токсичност на дадено високоазотно съединение.

2. Определяне на метод за замерване на токсичност на енергетични материали

3. Разработване на софтуерен продукт за събиране и оценка на база данни за токсичност на полиазотни материали.

4. Приложение на машинно обучение за предвиждане на токсичност при енергетичните съединения.

6.3.2. Резултати и обсъждане

Понастоящем изискванията към въздействие върху околната среда и живите организми са толкова важни, колкото и осигуряване на детонационните характеристики на експлозивите. За да се вземе аргументирано решение за екологично въздействие са необходими съвременни методи за анализ и предвиждане на токсичност, които да отговарят на последните открития в тази област.

Основен параметър в оценките за екологичен риск е EC_{50} , който измерва остра, краткосрочна токсичност. EC_{50} е дефиниран от REACH за Европа и от Агенцията по околна среда на САЩ. [30] [31] [32] Той е обща мярка за остра токсичност и определя средната ефективна концентрация на замърсител, при която 50% от тестовите организми умират. При определяне на EC_{50} се отчита наблюдавания ефект върху организмите, времетраене на теста, използваните биологични организми и отделните тестови фази. EC_{50} е точкова оценка и може да се изчисли коефициента му на вариация. Основните насоки и алгоритми за изчисления на EC_{50} са детайлно описани в [33]. При енергетичните материали EC_{50} се използва в ранната фаза на процеса на откриване, за да се прецени дали молекулната структура на тестваните съединения има специфичните търсени свойства.

При изследване на токсичността Агенцията по околна среда препоръчва за изследване на възможните биологични ефекти да

се избераат организми, които толерират нормалните условия на околната среда и са чувствителни на тестваните замърсители. При енергетичните материали подходящ такъв вид е луминесцентната бактерия *Aliivibrio Fischeri*. Тази бактерия е вече установен организъм за определяне на водна токсичност на разтворими химикали. Това е бърз и икономичен метод, който избягва тестване с участие на животни. [34]

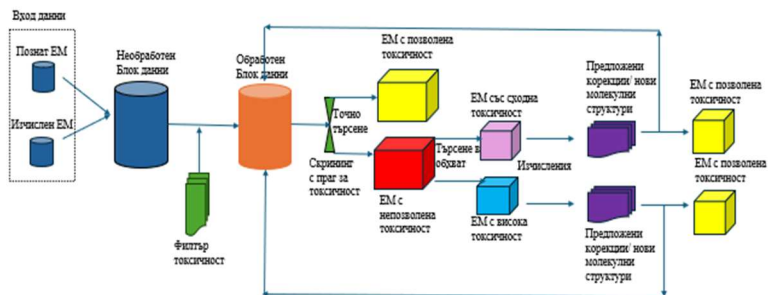
Групата на професор Клапотке, който е световно известен учен в синтеза на високоазотни съединения, публикува резултати от скорошно проучване за токсичността на няколко нови енергетици с помощта на биолуминесцентната бактерия *Aliivibrio Fischeri*. [35] Те не само измерват токсичността на отделни експлозиви, но и очертават основните тенденции за токсичност на различните видове високоазотни структури, на база обобщени наблюдения. Според тях тетразолите оказват ниско токсичен ефект върху бактерията *Aliivibrio Fischeri* като двойното заместване има по-висока токсичност от единичното. Добавяне на азо група също увеличава токсичността, най-вече при фуразаните. Нитроамини функционалността почти няма токсичен ефект, по специално за калиевите соли. Според учените ковалентните азиди са по-слабо токсични от техните йонни представители, а пиразолите, тринитроалкилите и флуородинитроетилите имат силен токсичен ефект. Групата на Клапотке заявява, че ще продължи да изследва пригодността на луминесцентната *Aliivibrio Fischeri* при изследване токсичността на енергетичните материали. Това не е единственото им такова изследване. През 2012 година те отново използват тази бактерия при тестове с високоазотния заместител на хексоген, ТКХ-50. [36]

Още през 1994 година *Aliivibrio Fischeri* се определя като подходяща за изследване токсичност на 24 експлозиви и свързани с тях съединения от екип немски учени. Въз основа на получените данни за токсичност към водните обитатели, те класифицират експлозивите като много токсични, токсични и по-малко токсични. [37]

Нови идеи за използване на биолуминесцентни бактерии идват и от китайските учени, които изработват биосензори от бактериите *Aliivibrio Fischeri* и магнитни наночастици. Резултатите от тестовете с тези биосензори показват, че са потенциално добри за приложение при замерване замърсяване на почви, но тъй като е идея в зародиш е необходимо по-детайлно развитие и проучване. [38]

Откриването на иновативни, отговарящи на съвременните изисквания химически съединение изисква развитие и в методите на измерване и оценка. Има систематизирана база данни за физико- химичните свойства на енергетичните материали, в това число и високоазотните съединения, но липсва адекватна информация, за тяхната токсичност. За да се оценят надеждно откритията учените се нуждаят от подобна база данни за токсичност на новите енергетични материали, която понастоящем е оскъдна. Отстраняване нуждата от тестване с животни и ускоряване процеса на оценка на новите богати на азот съединения се постига с изследвания чрез предвиждащи компютърни модели. За да се рационализира токсикологичния процес и да се осигурят повече надеждни данни за токсичност за хората, се разработват „in silico“ модели. Такъв вид модел е Количествена връзка на структура- активност (КВСА). КВСА е въведен от Корвин Ханш през 1962 година за виртуален скрининг на лекарствата. [39] За 50 години КВСА се трансформира от обикновен регресионен анализ, който може да борави само със сходни съединения до множествена статистика с машинно обучение, която може да анализира голям набор от молекулни структури. КВСА моделите са широко използвани за моделиране биофизичните свойства на химикали и оценят тяхното потенциално въздействие върху хората и екосистемите. КВСА моделите се използват и при развитието на енергетичните материали. През 2012 година корейски учени оповестяват усъвършенстван, онлайн КВСА модел за проучване на нови високоенергетични молекули. [40] Моделът им се състои в три основни дейности: управление, изчисление и търсене. Функцията

за управление осигурява удобен интерфейс за съхраняване и управление на молекулярни структури, както и други свойства на новите енергетични материали. Разработената програма автоматично изчислява редица композиционни и топологични молекулярни вариации при въвеждане на нова енергетична формула в базата данни. Физически свойства като топлина на образуване, плътност и чувствителност на удар също могат да бъдат изчислени с помощта на групови методи като чувствителността на удар може да се използва за проучване безопасността на съединението. Чувствителността на удар се преценява на база предишни знания като се използва вътрешен код. Функцията за търсене позволява на потребителите да намерят точен енергетичен материал и неговите свойства чрез скициране на двуизмерна химическа структура или като предоставят набор от свойства на съединението. KBCA моделите биха могли успешно да се приложат и при оценка/ предсказване на токсичност при високоазотните молекули и съединения. Тук разработваме схема на алгоритъм за оценка на токсичност, представена във Фигура 6. Предложеният компютърен модел може да се превърне в мощен инструмент за развитие на нови обещаващи енергетични материали. Създаване на богата химична база данни е от изключително значение и служи като източник за потенциални нови молекули. Изчислените по квантово-механичен път виртуални структури може да се използват от теоретичните учени за синтез на нови съединения с търсени характеристики.



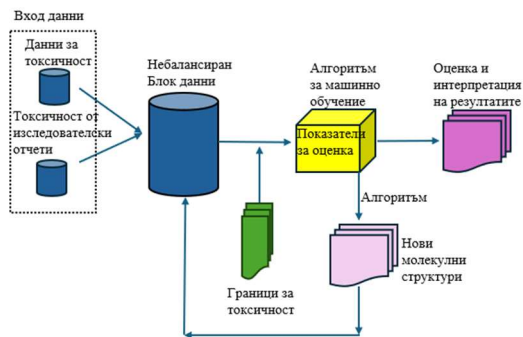
Фигура 6. Схематичен алгоритъм за управление на база данни от токсичност на реални и виртуални Енергетични Материали (ЕМ).

КВСА моделите се използват и сега за компютърна прогноза на токсичността на химичните съединения. Тези модели определят биологичните свойства на база определени функционални групи от дадено съединение. Въпреки, че позволяват добра механична интерпретация на предвиждането тези модели се затрудняват да работят с различни, случайни база данни.

Един от широко обсъжданите въпроси при машинното обучение е неспособността на тези модели да предоставят разбираеми от потребителя резултати, особено при използване на по-сложни алгоритми. Все още тези модели се считат за черни кутии и въпреки това сложните алгоритми обикновено се представят добре при работа с големи набори от данни. Тези модели показват гъвкавост при добавяне на нови блокове от налични данни, което подобрява резултатите. Тази им характеристика изисква редовно обновяване на използваната информация. Освен чрез предварително подготвени блокове с данни, моделът може да извлича информация и от изследователски отчети, което улеснява събирането на подходящи за обработка данни. Характерна особеност при токсикологичните данни е тяхната небалансираност. Машинното обучение е способно да обработва такива небалансирани набори и да предоставя конформни предсказания. [41] [42] Интерпретирането на резултатите генерирани от моделите за машинно обучение е понастоящем активна област на изследвания и подобрения.

В тази връзка, внедряване на машинното обучение с наличната база данни за токсичност на енергетичните материали може да доведе до надеждно прогнозиране токсичността на високоазотните експлозиви. За целта на рамковия модел се

разработва модел за машинно обучение по токсичност на полиазотните съединения представен във Фигура 7.



Фигура 7. Модел с машинно обучение за токсичност на полиазотните съединения

В началото на 2023 година група млади учени от Франция публикуват информация за разработен от тях компютърен метод за предвиждане токсичност на енергетичните материали. [43] Методът, който ползват „in silico“ е алтернатива на съществуващите „in nitro“ и „in vivo“ методи, които са лабораторни методи, отнемащи време, значителни ресурси и изискват тестове с животни. Целта на учените е бързо определяне на опасните ефекти от въздействието на определени съединения върху околната среда и живите организми. Проследяват се химикали, регистрирани от REACH като гено-токсични и канцерогенни. Това са двата параметъра за токсичност, които се разглеждат от Европейската агенция по химикали при регистрация на даден материал. Експерименталните изследвания за гено-токсичност и канцерогенност при разработване на нови съединения са отнемащи дълго време и значителни разходи. Поради тази причина „in silico“ методите отстраняват затрудненията на научните изследвания в тяхната начална фаза като редуцират време и ресурси. В процеса на разработване групата учени съпоставя работата и точността на разработения

модел с алгоритъм „Екстра триис“ с други модели за предвиждане на токсичност като Персепта и ТоксТриис. Те постигат 85,13% десетократна крос валидация, която е максималната теоретична стойност при Амес моделите. Тези резултати дават основание да се предположи, че методите за предвиждане могат да работят ефективно с база данни от енергетични материали.

Компютърното прогнозиране на токсичността е особено подходящо в ранните етапи на откриване на съединения с висока плътност. Едно от основните му предимства е, че позволява моделиране и предвиждане на комплексни проблеми каквито са приложенията на енергетичните материали. За целта са необходими мощна компютърна сила и голяма база данни за токсичност, от които изкуствения интелект да се обучава.

7. ИЗВОДИ И ЗАКЛЮЧЕНИЕ

ИЗВОДИ

1. От извършените проучвания се установи, че изследването на токсичността при енергетичните материали е все още недостатъчно развито и с липса на последователни данни. Проведеният, в дисертационния труд анализ, показва, че е постигнат значителен напредък в откриването и разработването на високоазотни съединения, като новите съединения демонстрират подобрена ефективност и по-добър екологичен профил, което определя нарастващ научен интерес към високоазотните материали като потенциално ново поколение енергетични вещества.

2. Извършеният анализ установява значителни подобрения както в ефективността, така и в екологичния профил на новите съединения, което ги утвърждава като обещаваща алтернатива на традиционните въглеродни аналози. Предизвикателство е недостатъчната степен на изследване и регулиране на екологичните аспекти, свързани с високоазотните съединения,

като екологичното въздействие през целия жизнен цикъл – от синтеза до унищожаването – трябва да бъде неизменна част от научноизследователската дейност.

3. Понастоящем в достъпните литературни източници липсва достатъчно задълбочено изследване и регулация относно екологичното въздействие на високоазотните съединения, което е основание за извършване на научни изследвания, а изпълнението принципите на „зелена химия“ насочват към необходимост за интегриран подход, който да обхваща цялостния жизнен цикъл на полиазотните експлозиви – от синтез до унищожаване.

4. Използваните до момента методи за синтез на високоазотните съединения не способстват за достигане на по-висока рентабилност на производство, но усилията в тази област продължават, стимулирани от добрите им параметри на детонация, ниска температура на пламъка и висока екологичност спрямо въглеродните им аналози.

5. Поради спецификата на енергетичните съединения все повече се налага използването на квантово-химични изчисления за предвиждане на свойства и оптимизиране на нови структури, като това съдейства за постигане на високо статистическо качество на резултатите и значително намаляване времетраенето на проучването в теоретична фаза.

6. Използването на компютърни модели подпомага изграждането на стратегии за по-прецизно тестване на токсичността по време на целия жизнен цикъл на съединенията и намалява нуждата от експерименти с животни, като колкото по-качествени токсикологични данни се събират, толкова прецизни и ефективни ще бъдат моделите за токсичност.

7. Изчислителното моделиране, съчетано с машинно обучение създава надеждна научна база за оценка на екологични рискове при енергетичните материали, което може да създаде условия за изпълнение на принципите на „зелена химия“. Рамковият модел за оценка екотоксикологичността на високоазотните съединения предоставя структурна основа за

подпомагане и насочване развитието на научните разработки, а проектираната рамка - система от фактори и правила, използвани за анализ и вземане на решения.

8. Понастоящем в достъпните литературни източници не е открит ясно структуриран процес за подбор към производство на високоазотни съединения. Изградената пътна карта за подбор към производство на дадено иновативно, високоазотно съединение, обхваща сложен набор от фактори за анализ. Тези фактори спомагат оценката на ново полиазотно съединение през цялостният му жизнен цикъл от създаване до унищожаване. Разработената пътна карта включва оценъчна система от фактори за суровинно обезпечаване, методи на синтез, организация и безопасност на производство, икономическа оценка и регулаторни изисквания, екологично въздействие и съхранение.

9. Създадената методиката за измерване на токсичност включва екологичното въздействие в началния етап на изследване на полиазотното съединение. Откриването на иновативни, отговарящи на съвременните изисквания полиазотни съединения изисква развитие и в методите на измерване и оценка. Избраният показател за екологичен риск EC_{50} и биолуминисцентната бактерия предоставят достатъчно точно замерване на токсичност в ранните етапи на проучване.

ЗАКЛЮЧЕНИЕ

В разработения дисертационен труд е изследвано научното развитие на високоазотните енергетични съединения. Извършеният анализ установява значителни подобрения както в ефективността, така и в екологичния профил на новите съединения, което ги утвърждава като обещаваща алтернатива на традиционните въглеродни аналози. Предимствата на високоазотните съединения се постигат със съществен принос на иновативните подходи в молекулния дизайн и използването на квантово-химични изчисления.

Въпреки тези успехи, остава съществено предизвикателство недостатъчната степен на изследване и регулиране на

екологичните аспекти, свързани с високоазотните съединения. Екологичното въздействие през целия жизнен цикъл – от синтеза до унищожаването – трябва да бъде неизменна част от научноизследователската дейност. В достъпните литературни източници, не беше открита информация за по-прецизно изследване и последователност на данните за токсичност на енергетичните материали. Налице е необходимост от интегриран подход, който да обхваща не само ефективността и приложимостта на тези съединения, но и тяхната безопасност за работа и въздействие върху околната среда.

Разработеният в пета глава рамков модел за оценка екотоксикологичността на високоазотните съединения има за цел да предостави структурна основа, която да подпомага и насочва развитието на научните разработки. Проектираната рамка предоставя система от фактори и правила, използвани за анализ и вземане на решения.

Представеният рамков модел на оценка включва разработени две класификации, нагледно представени във фигури 5.1.1 и 5.1.2. Тези класификации структурират полиазотните съединения на база молекулни изграждащи структури и по сфери на приложения в отбраната. Като се вземат предвид разработените класификации се извършва анализ и структуриране на обещаващите научни достижения в областта на високоазотните разработки.

В точка 5.2 се създава пътна карта за процеса на подбор към производство на дадено иновативно, високоазотно съединение. Разработеният модел обхваща сложен набор от фактори за анализ. Тези фактори спомагат оценката на ново полиазотно съединение през цялостният му жизнен цикъл от създаване до унищожаване. Разработената пътна карта включва оценъчна система от фактори за суровинно обезпечаване, методи на синтез, организация и безопасност на производство, икономическа оценка и регулаторни изисквания, екологично въздействие и съхранение.

Формулирата в точка 5.3 методика за оценка токсичността на високоазотни енергетични материали цели включване на токсичността в параметрите за оценка на полиазотните съединения. Откриването на иновативни, отговарящи на съвременните изисквания полиазотни съединения изисква развитие и в методите на измерване и оценка. Избраният показател за екологичен риск ЕС₅₀ и биолуминисцентната бактерия предоставят достатъчно точно замерване на токсичност в ранните етапи на проучване.

С намерение за създаване на база данни за токсичност на високоазотните материали във фигура 5.3.1 се проектира схемалгоритъм за създаване и управление на база данни от токсичност на реални и виртуални енергетични материали. Предложеният компютърен модел количествена връзка на структура-активност рационализира токсикологичния процес и осигурява повече надеждни данни за токсичност на екосистемите.

За надграждане на компютърния модел за токсичност е разработен модел с машинно обучение представен във фигура 5.3.3. Това е перспективен подход, сравнително нов, показва надеждност при прогнозиране на токсичните свойства още в ранните етапи на проучването. За да се гарантира дългосрочна ефективност на този метод, е необходимо непрекъснато обогатяване на базата от качествени и надеждни токсикологични данни.

Изследванията, извършени в дисертационния труд, могат да се използват, като основа за по-нататъшни анализи и оценки, свързани с бъдещето на енергетичните материали. Развитието на високоазотните енергетични съединения, представляват новаторска и перспективна област, в която е необходимо умело съчетание на научен напредък, технологична иновация и екологична отговорност. Само чрез цялостен, междудисциплинарен подход може да се осигури устойчиво развитие и безопасно внедряване на тези материали в реалната практика.

ПРИНОС НА ДИСЕРТАЦИОННИЯ ТРУД КЪМ ИЗСЛЕДВАНАТА ОБЛАСТ

На основание извършените проучвания и анализ и направените изводи от тях, могат да бъдат посочени следните приноси:

НАУЧНОПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Разработена е системата от основни параметри за анализ на новите високоазотните съединения чрез включване на токсичност.

2. Изградена е пътна карта за оценка жизнения цикъл на новите енергетични материали, обхващащ внедряване в производство, транспорт, съхранение и употреба.

3. Разработени са класификации на иновативни полиазотни съединения с потенциал по сфери на приложение във военното дело и на база молекулни изграждащи структури.

4. Построен е рамков модел за измерване и анализ токсичността на високоазотни енергетични материали.

5. Разработена е методика за измерване и анализ на токсичност при високоазотни съединения.

6. Разработена е схема- алгоритъм за оценка на токсичност въз основа на компютърните модели Количествена връзка на структура-активност.

7. Разработена е схема- алгоритъм с използване на машинно обучение при оценка за токсичност на високоазотните молекули.

ПРИЛОЖНИ ПРИНОСИ

1. Проучванията установиха, че замерване на токсичност при енергетичните материали може да се осъществи чрез използване на биолуминисцентна бактерия.

2. Резултатите от анализите потвърждават, че значителните подобрения както в ефективността, така и в екологичния

отпечатък на новите високоазотни съединения, ги утвърждава като обещаваща алтернатива на въглеродните аналози.

3. Обобщенията от изследването и анализа формулират тенденциите в развитието на зелени енергетични материали.

4. Оценката на КВСА моделите ги утвърждава като надеждни за компютърна прогноза на токсичността на енергетичните материали.

5. Получените резултати при изследванията върху оптимизацията на детонационните свойства утвърждават квантово-химичните методи като ефективен инструмент за повишаване на плътността на енергийните материали.

6. Перспективен е подходът чрез машинно обучение, който, въпреки че е сравнително нов, показва висока надеждност при прогнозиране на токсичните свойства още в ранните етапи на проучване.

ПУБЛИКАЦИИ ПО ТЕМАТА НА ДИСЕРТАЦИЯТА

1. Надежда Желева, **Концепция за зелените енергетични материали и тенденции в техните изследвания и развитие.** *Международната научна конференция „Съвременни изследвания и технологии за отбраната”* (International Conference Advanced Research and Technology for Defence – ARTDef), 29 - 30 юни, Варна, ISSN 2815-2581, (2021) I-43.

2. Надежда Желева, **Анализ на свойствата, ползите и вредите от употребата на перхлорат. Насоки за отстраняване.** *Дванадесета международна научна конференция ХЕМУС 2024 „Научни изследвания, иновации и индустриално сътрудничество – парадигма за адекватна отбрана“, Пловдив, ISSN 1312–2916, (2024), (под печат).*

3. Н. Желева, **Международно законодателство за регулиране употребата на оловни боеприпаси,** *Дванадесета международна научна конференция ХЕМУС 2024 „Научни*

изследвания, иновации и индустриално сътрудничество – парадигма за адекватна отбрана“, Пловдив, ISSN 1312–2916, (2024), (под печат).

4. Nadejda Jeleva, Petia Gencheva, **Innovative in situ technologies for Remediation of Energetics**, *16th International Scientific and Practical Conference ENVIRONMENT. TECHNOLOGY. RESOURCES*, June 19-20, 2025, Rezekne Academy of Technologies, Rezekne, Latvia. Print ISSN 1691-5402, Online ISSN 2256-070X Published by Rezekne Academy of Technologies, 2024 (in print).

5. Nadejda Jeleva, Petia Gencheva, **Approaches towards improving the safety of dinitramides as energetic materials**, *16th International Scientific and Practical Conference ENVIRONMENT. TECHNOLOGY. RESOURCES*, June 19-20, 2025, Rezekne Academy of Technologies, Rezekne, Latvia. Print ISSN 1691-5402, Online ISSN 2256-070X Published by Rezekne Academy of Technologies, 2024, (in print).

БИБЛИОГРАФИЯ

- [1] Paul T. Anastas, Tracy C. Williamson, „Green Chemistry: Designing Chemistry for the Environment,“ в *ACS Symposium Series*, Washington DC, 1996.
- [2] Mukesh Doble, Anil Kumar Kruthiventi, Green Chemistry and Engineering, Elsevier, 2007.
- [3] T. Brinck, Green energetic materials, First Edition, United Kingdom: John Wiley & Sons Ltd., 2014.
- [4] Occupational Safety and Health Administration, „Accident: 14504690 - Employee Killed When Primer Mixture Explodes,“ OSHA, 1990.
- [5] J. Akhavan, The Chemistry of Explosives, 3 ред., Cambridge: the Royal Society of Chemistry, 2011.
- [6] ECHA Report, „ECHA on Mercury Regulation (EU) 2017/852,“ ECHA, 2017.
- [7] J. P. Agrawal, High Energy Materials. Propellants, explosives and pyrotechnics, Weinheim: WILEY-VCH Verlag GmbH & Co., 2010.
- [8] Gunnar F Nordberg, Bruce A Fowler, Monica Nordberg, Handbook on the toxicology of metals, ed.4 ред., том 1 and 2, Elsevier Science, Academic Press, 2015.
- [9] T. M. Klapotke, Energetic Materials Encyclopedia Volume 2 E-N, Томове %1 от %2Volume 2 E - N, Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2021, pp. 201- 264.
- [10] T. M. Klapotke, Chemistry of High-energy materials, 3rd ред., Berlin: Walter de Gruyter GmbH,, 2022.
- [11] г.-р. и. П. Тодоров, Записки по органична химия, София: ХТМУ София, 2011.

- [12] V. E. Zarko, „Searching for ways to create Energetic Materials based on polynitrogen compounds,“ *Combustion, Explosion and Shock waves*, том 46, pp. 121-131, 03 2010.
- [13] Talawar M. B., R. Sivabalan, S. N. Asthana, H. Singh, „Novel Ultrahigh-Energy Materials,“ *Combustion, Explosion, and Shock Waves*, том 41, № 3, p. 264–277, 2005.
- [14] Gomes A. C. R., M. X. Silva, B. R. L. Galvao, „Stability of neutral molecular polynitrogens: energy content and decomposition mechanisms,“ *RSC Advances*, № 11, pp. 21567-21578, 19 May 2021.
- [15] Duwal Sakun, Young-Jay Ryu, Minseob Kim, Choong-Shik Yoo, „Transformation of hydrazinium azide to molecular N₈ at 40 GPa,“ *The Journal of Chemical Physics*, том 148, 06 April 2018.
- [16] Thomas M. Klapotke, Burkhard Krumm, Franz A. Martin, Jorg Stierstorfer, „New Azidotetrazoles: Structurally Interesting and Extremely Sensitive,“ *Chem. Asian Journal*, том 7, № 1, pp. 214-224, January 2012.
- [17] O. V. Mikhailov, „Molecular and Electronic Structures of Neutral Polynitrogens: Review on the Theory and Experiment in 21st Century,“ *International journal of molecular sciences*, № 23, 04 March 2022.
- [18] S Rafi Ahmad, Michael Cartwright, *Laser Ignition of Energetic materials*, Oxford: Wiley, 2015.
- [19] Jochen Kerth, Stefan Lobbecke, „Synthesis and Characterization of 3,3 Azobis(6-Amino-1,2,4,5 Tetrazine) DAAT - A New Promising Nitrogen-Rich Compound,“ *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, № 27, pp. 111-118, 2002.
- [20] Baili Chen, Bo Jin, Rufang Peng, Fengqi Zhao, Jianhua Yi, Huijuan Guan, Xingbing Bu, Jun Zhao, Shijin Chu, „The thermal decomposition of silverdinitramide AgN(NO₂)₂,“ *Journal of thermal analysis and calorimetry*, 07 2016.
- [21] E. W. Schmidt, *Encyclopedia of Oxidizers*, том Volume 1: Alkyl Perchlorate Esters– Fluorine, De Gruyter, 2022.

- [22] Mohammad Hossein Keshavarz, Y. H. Abadi, K. Esmailpour, S. Damiri, M. Oftadeh, „Novel High-Nitrogen Content Energetic Compounds with High Detonation and Combustion Performance for use in Plastic Bonded Explosives (PBXs) and Composite Solid Propellants,“ *Central European Journal of Energetic Material*, том 15, № 2, pp. 364-375, 2018.
- [23] Qamar un Nisa Tariq, Saira Manzoor, Maher un Nisa Tariq, Wen Li Cao, Wen Shuai Dong, Faiza Arshad, Jian Guo Zhang, „Synthesis and Energetic Properties of Trending Metal-Free Potential Green Primary Explosives: A Review,“ *Chemistry Europe*, том Volume 7, № Issue 17, 2022.
- [24] E.-C. Koch, High Explosives, Propellants, Pyrotechnics, Berlin: Walter de Gruyter GmbH, 2021.
- [25] J. P. Agrawal, Mehilal, U. S. Prasada, R. N. Survea, „Synthesis of 1,3 bis(1,2,4 triazol 3amino 2,4,6 trinitrobenzene and its thermal and explosive behaviour,“ *New Journal fo Chemistry*, № 8, 2000.
- [26] Mohammad Hossein Keshavarz, Karim Esmailpour, Mehdi Zamani, Akbar Gholami Roknabadi, „Thermochemical, Sensitivity and Detonation Characteristics of New Thermally Stable High Performance Explosives,“ *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, № 6, pp. 886-891, 2015.
- [27] Prof. Dr. Thomas M. Klapötke, Tomasz G. Witkowski, „5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): Thermally Stable Explosive with Outstanding Properties,“ *ChemPlusChem*, том 81, № 4, pp. 357-360, 2016.
- [28] Tong-wei Zhang, Yong-xiang Li, Duan-lin Cao, Cheng-long Zou, Yong-zheng Liu, „Experimental study and thermodynamic modeling of a novel heat-resistant explosive in different mono solvents,“ *Journal of Molecular Liquids*, том 311, 08 2020.
- [29] Georg Steinhäuser, Thomas M Klapötke, „"Green" pyrotechnics: a chemists' challenge,“ *Angewandte Chemie*, том 47, pp. 3330-47, 2008.
- [30] E. C. Agency, „Guidance on information requirements and chemical safety assessment,“ May 2008. [Онлайн]. Available:

https://echa.europa.eu/documents/10162/13632/information_requirements_r10_en.pdf/bb902be7-a503-4ab7-9036-d866b8ddce69. [Отваряно на 06 09 2024].

- [31] E. USA, „Appendix A. Glossary of Useful Terms P2 Framework Manual,“ 2012. [Онлайн]. Available: <https://www.epa.gov/sites/default/files/2015-05/documents/appenda.pdf>. [Отваряно на 06 09 2024].
- [32] E. USA, „Using Toxicity Tests in Ecological Risk Assessment,“ US Environmental Protection Agency, 1994. [Онлайн]. Available: <https://www.epa.gov/risk/using-toxicity-tests-ecological-risk-assessment>. [Отваряно на 06 09 2024].
- [33] J. L. Sebaugh, „Guidelines for accurate EC50 estimation,“ *Pharmaceutical Statistics*, том 10, № 2, 29 March 2011.
- [34] Alecia N. Septer, Karen L. Visick, „Lighting the way: how the *Vibrio fischeri* model microbe reveals the complexity of Earth’s “simplest” life forms,“ *Journal of Bacteriology*, том 206, № 5, 2 May 2024.
- [35] T. M. Klapötke, Scharf R. , Stierstorfer J. , Unger C. C., „Toxicity Assessment of Energetic Materials by Using the Luminescent Bacteria Inhibition Test,“ *Propellants Explos. Pyrotechnics*, том 46, p. 114–123, 2021.
- [36] Fischer Niko, Fischer Dennis, KlapotkeThomas M., Piercey Davin G. , Stierstorfer Jorg, „Pushing the limits of energetic materials– the synthesis and characterization of dihydroxylammonium 5,50-bistetrazole-1,10-diolate,“ *Journal of Materials Chemistry*, том 22, pp. 20418- 20422, 2012.
- [37] O. Drzyzga, Gorontzy T., Schmidt A., Blotevogel K. H., „Toxicity of Explosives and Related Compounds to the Luminescent Bacterium *Vibrio fischeri* NRRL-B-11177,“ *Archives of Environmental Contamination and Toxicology*, том 28, pp. 229-235, February 1995.
- [38] Kai Zhang, Liu Meng, Song Xinlong, Wang Dongyu, „Application of Luminescent Bacteria Bioassay in the Detection of Pollutants in Soil,“ *Sustainability*, том 15, p. 7351, 28 April 2023.
- [39] Jiashun Mao, Akhtar Javed, Zhang Xiao, Sun Liang , Guan Shenghui, Li Xinyu, Chen Guangming, Liu Jiaxin, Jeon Hyeon-Nae, Kim Min Sung, No Kyoung

Tai, Wang Guanyu, „Comprehensive strategies of machine-learning-based quantitative structure-activity relationship models,“ *iScience*, 2021.

- [40] Lee, Sung-Kwang; Cho, Soo-Gyeong; Park, Jae-Sung; Kim, Kwang-Yeon, „An On-line Management System for High-Energy Molecules at ADD and BMDRC in Korea,“ *Bulletin of the Korean Chemical Society*, том 33, № 3, pp. 855-861, 2012.
- [41] Hemmerich, Jennifer, Gerhard F. Ecker, „In silico toxicology: From structure-activity relationships towards deep learning,“ *WIREs Computational Molecular Science*, 10 03 2020.
- [42] Youjun Xu, Jianfeng Pei, OrcidLuhua Lai, „Deep Learning Based Regression and Multiclass Models for Acute Oral Toxicity Prediction,“ *Journal of Chemical Information and Modeling*, том 57, № 11, p. October, 2017.
- [43] Mailys Fournier, Christophe Vroland, Simon Megy, Stéphanie Aguero, Julie-Anne Chemelle, Brigitte Defoort, Guy Jacob, Raphaël Terreux, „In silico genotoxicity prediction by similarity search and machine learning algorithm: optimization and validation of the method for High Energetic Materials,“ *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*, том 48, № 4, 10 January 2023.