



**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO
FACULTAD DE QUÍMICA**

**LA QUÍMICA DE LOS EXPLOSIVOS PRIMARIOS MÁS
REPRESENTATIVOS Y EL 1,3,5-TRINITRO-
2,4,6,TRINITROAMINOBENCENO.**

TRABAJO MONOGRÁFICO DE ACTUALIZACIÓN

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
QUÍMICA**

**PRESENTA:
FRIDA JOCELYN DÍAZ MARTÍNEZ**

**ASESOR DE TRABAJO
Q. BENJAMÍN RUIZ LOYOLA**



CIUDAD UNIVERSITARIA, CD. MX. 2023



Universidad Nacional
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

Biblioteca Central



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Índice general	Página
1. Introducción	3
• ¿Qué son los explosivos?	3
• Pruebas de detonación	3
• Explosivos primarios	5
• Nitrobenzenos polisustituidos	6
• Explosiones submarinas para la minería submarina	7
• Composiciones de las mechas más comunes.....	8
2. Planteamiento del problema	8
3. Hipótesis	8
4. Objetivos	9
• Objetivo general.....	9
• Objetivos particulares.....	9
5. Discusión	9
• Explosivos primarios más representativos.....	9
A. Triyoduro de nitrógeno.....	9
B. Fulminato de mercurio.....	11
C. Fulminato de plata.....	12
D. Azida de plomo.....	14
E. Azida de plata.....	17
F. Azida de sodio.....	20
• La química del 1,3,5-trinitro-2,4,6-trinitroaminobenceno (TNTNB).....	21
A. Síntesis de TNTNB.....	21
B. Estructura del TNTNB.....	22
C. Rendimiento energético de TNTNB.....	22
D. Estabilidad química en agua, ácidos y bases de TNTNB.....	23
• Mecanismos de inicio de las reacciones explosivas.....	24
A. Detonadores electrónicos.....	24
B. Detonadores de mecha.....	24
6. Conclusiones	26
7. Referencias bibliográficas	27

1. Introducción.

¿Qué son los explosivos?

Son sustancias que pueden provocar detonaciones químicas, es decir, explosiones producidas como consecuencia de una reacción química en la que la energía de una sustancia, o mezcla de sustancias, se libera rápidamente provocando una expansión repentina del mismo aire (una onda de choque expansiva).

La velocidad a la que el frente de la onda de choque viaja a través del explosivo que detona se llama velocidad de detonación (VOD). Cuando esta velocidad es más rápida que la velocidad del sonido, se produce una detonación independientemente de si el explosivo está confinado o no. Por el contrario, una deflagración se produce cuando la velocidad de detonación es inferior a la velocidad del sonido, siendo necesario el confinamiento del explosivo para que finalmente se produzca una explosión. Como requisito principal, la reacción tiene que proceder lo suficientemente rápido como para generar dicha onda de choque expansiva, ya sea porque la velocidad de reacción es supersónica o porque la generación/acumulación de productos gaseosos de una deflagración es más rápida que su liberación cuando está dentro de un contenedor.

Pueden clasificarse de la siguiente manera:

- Explosivos de alta energía.

Son aquellos que detonan creando una onda de choque supersónica que se propaga normalmente a más de 4000 m/s. Normalmente se subdividen en tres clases de explosivos según su sensibilidad a la explosión: primarios, secundarios y terciarios.

- Explosivos de baja energía.

Son aquellos que deflagran creando un frente de onda que no alcanza la velocidad del sonido. La explosión que pueden producir es consecuencia de la sobrepresión generada en el interior de un contenedor por la acumulación de productos gaseosos. Debido a dicha producción progresiva, estos explosivos se utilizan mayoritariamente como propulsores, ya sea en pirotecnia, cohetes espaciales o municiones para armas de fuego (*Zapata & García-Ruiz, 2020*).

Pruebas de detonación.

Para conocer la potencia de un explosivo, se realizan pruebas de detonación para evaluar dicha característica y han sido ampliamente investigadas. Es a partir de métodos experimentales y teóricos que ayudan a comprender y describir la capacidad de aceleración de los productos de una detonación como tal. Por ejemplo, la prueba del cilindro que fue desarrollada para investigar las características de dicho fenómeno presente en los explosivos y determinar los parámetros de la ecuación de estado de los productos. Esta prueba consiste en la expansión de la pared del cilindro por efecto de los productos de detonación que permite cuantificar la capacidad de aceleración del explosivo en cuestión, a través de obtener el perfil de la velocidad de expansión contra el tiempo de la pared.

Anteriormente, el proceso de expansión de la pared se registraba mediante una cámara de rayas (instrumento para medir la variación entre un impulso de luz y el tiempo) y luego se obtenía el perfil de velocidad de la pared ajustándolo a una función analítica. Dicho ajuste analítico mostraba 4 aproximadamente el movimiento promedio de la pared y no se obtenían las características de "anillo" asociadas con los efectos de compresibilidad presentes en la pared durante el proceso de expansión

inicial. Sin embargo, las técnicas modernas de interferometría (método de medición que aplica el fenómeno de interferencia de las ondas) con altas resoluciones temporales y espaciales, como la velocimetría fotónica Doppler (PDV), pueden registrar directamente la relación entre la velocidad de la pared y el tiempo. Además de que estas técnicas permiten colocar múltiples sondas simultáneamente en diferentes lugares junto con el cilindro en una sola prueba, lo que puede minimizar la posibilidad de pérdida de datos (Yang et al, 2022).

Por otra parte, está la prueba de abolladura de placa. También es una herramienta adecuada para conocer la potencia explosiva que demuestra la capacidad de un explosivo para impartir una abolladura en una placa de acero o cualquier otro metal adecuado. Entre más profundas sean, más potente será el explosivo.

Para pruebas realizadas se utilizaron tubos de acero, aluminio y/o cobre con diferentes espesores de pared. La principal diferencia entre los materiales de confinamiento fue la densidad de los diferentes metales y la masa total del tubo. La longitud de las muestras fue de 800 mm, el diámetro interior fue de 37 a 42 mm y el espesor de la pared fue de 2.0 a 10.25 mm. El peso de los tubos se midió antes y después de llenarlos con explosivos para determinar la relación metal/explosivo. Las cargas fueron iniciadas con un detonador eléctrico y la velocidad de detonación se midió mediante un método eléctrico con un temporizador electrónico y sondas de fibra óptica. Estas fibras pueden detectar y transmitir una señal luminosa que acompaña a un frente de onda de detonación.

La velocidad del sonido en confinamiento se considera el factor más importante que influye en la velocidad de detonación, en las pruebas se utilizaron confinamientos con velocidades de sonido similares. Los tubos de acero se colocaron verticalmente sobre una placa de aluminio de 40 mm de espesor que a su vez se colocó sobre una placa de acero que sirvió como placa amortiguadora. Para la misma carga explosiva, la abolladura en la placa de aluminio era mucho mayor que en la placa de acero, lo que permitió una medición más fiable de la abolladura (Bohanek et al, 2022).



Figura 1. Sección transversal de la placa de aluminio después de la prueba. Bohanek, V.; Suceška, M.; Dobrilović, M.; Hartlieb, P. (2022). Effect of Confinement on Detonation Velocity and Plate Dent Test Results for ANFO Explosive. [Imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.3390/en15124404>

Explosivos primarios.

Son aquellos materiales peligrosos con sensibilidades considerables a estímulos externos como impacto, fricción, llamas, calor, chispas eléctricas y descargas. Los más comunes contienen átomos de C, H, N, O, Ni, Pb, Ag y Hg. Muestran transiciones muy rápidas de deflagración a detonación (DDT) y de choque a detonación (SDT). También generan una gran cantidad de calor y/o ondas de choque. Pueden clasificarse en dos grupos: a) los que detonan casi inmediatamente, por ejemplo, azida de plomo (LA) y b) las que tienen DDT medible, por ejemplo, fulminato de mercurio (HgFu). El VOD, mencionado en el primer apartado, es uno de los parámetros de rendimiento más importantes de los materiales energéticos como estos y para un explosivo primario tiene un efecto significativo en su energía de ignición y sensibilidad de chispa (*Jafari et al, 2018*).

Solo las pruebas de detonación (Figura 2) pueden determinar esta propiedad; los compuestos con un mayor grado de sensibilidad son más propensos a someterse a DDT. Los explosivos primarios exhiben menor calor de detonación, presión de detonación y velocidades en comparación con los explosivos secundarios. Son menos potentes, pero aun así requieren un cuidado especial durante su manipulación (*Tariq et al, 2022*).

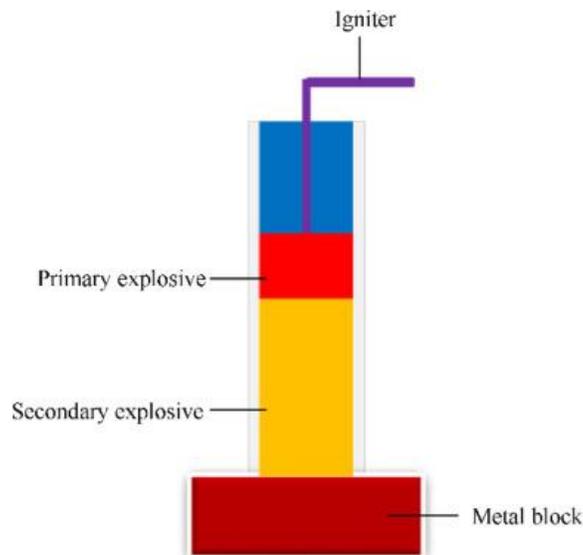


Figura 2. Representación esquemática de la configuración de la prueba de detonación. Tariq, Q.; Manzoor, S.; Tariq, M.; Cao, W.; Zhang, J. (2022). Recent advances in the synthesis and energetic properties of potassium-based potential green primary explosives. [Imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.11.003>

Sin embargo, los explosivos primarios a base de metales pesados tienen un rendimiento moderado, son más sensibles y peligrosos para el medio ambiente, lo que representa una amenaza directa e indirecta para la salud y la seguridad. Por lo tanto, este tipo de explosivos han sido reemplazados por explosivos a base de metales que no dañan el medio ambiente, como aquellos que son a base de potasio (*Tariq et al, 2022*).

Nitrobenzenos polisustituídos.

Desde el descubrimiento del benceno por Faraday hace casi 200 años, la funcionalidad de este mismo se ha desarrollado rápidamente, debido a sus derivados estructuralmente diversos que se pueden generar al reemplazar los seis átomos de hidrógeno con sustituyentes funcionales. Los bencenos polisustituídos han recibido una amplia atención y tienen aplicaciones indispensables en los campos de la química y los materiales. Por ejemplo, los polinitrobenzenos son intermediarios importantes en la síntesis de compuestos con funcionalidad amino o azo, que se usan ampliamente como medicamentos, pesticidas y colorantes. Los polinitrobenzenos también son materiales de alta densidad de energía (HEDM) puesto que contienen oxidantes (grupos nitro) y componentes de combustible (anillo de benceno) dentro de una sola molécula y generan energía a través de reacciones auto redox. En consecuencia, estos compuestos juegan un papel importante en la pirotecnia, la ingeniería minera, la exploración aeroespacial y la mayoría de los sistemas de defensa modernos. Los polinitrobenzenos energéticos más representativos son el 2,4,6-trinitrotolueno (TNT; 1863, el explosivo más famoso) y el hexanitrobenzeno (HNB; 1966, el único benceno totalmente nitrado) (Sun et al, 2022).

Generalmente, la energía de estos materiales aumenta progresivamente con un número creciente de grupos nitro en el anillo de benceno (Figura 3). Por ejemplo, el calor de detonación (Q), que refleja la potencia de salida tras la explosión, es de $3054 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ para nitrobenzeno (un grupo nitro) y de $4247 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ para TNT (tres grupos nitro). En particular, el benceno, que está completamente sustituido con seis grupos nitro (es decir, HNB), ha exhibido la energía más alta ($Q = 6993 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) entre los explosivos orgánicos desde 1966. Además, el HNB tiene otras excelentes propiedades energéticas, como alta densidad ($d = 1.98 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) y alta velocidad de detonación ($VOD = 9277 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$) (Sun et al, 2022).

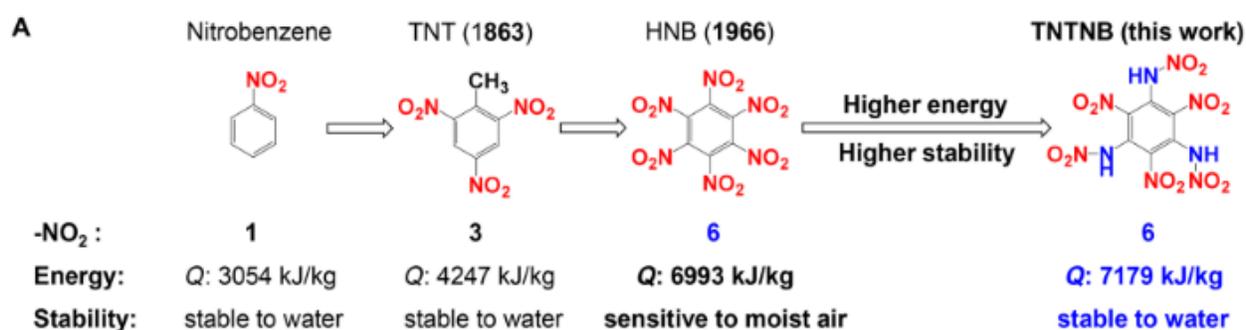


Figura 3. Comparación del número de grupos -NO₂, energía (Q = calor de detonación) y estabilidad (estabilidad química) de nitrobenzeno, TNT, HNB y 1,3,5-trinitro-2,4,6-trinitroaminobenceno (TNTNB), respectivamente. Sun, Q.; Ding, N.; Zhao, C.; Zhang, Q.; Zhang, S.; Li, S.; Pang, S. (2022). Full-nitro-nitroamino cooperative action: Climbing the energy peak of benzenes with enhanced chemical stability. [Imagen]. Recuperada de DOI: 10.1126/sciadv.abn3176

No obstante, un aumento en el número de grupos nitro en el anillo de benceno generalmente da como resultado una menor estabilidad química. La deslocalización de electrones del par solitario de nitrógeno y la aromaticidad dual aumentan a medida que se sustituyen más átomos de carbono en el anillo por átomos de nitrógeno insaturados. La presencia de átomos de nitrógeno adyacentes en el anillo puede potenciar la aromaticidad de los heterociclos de nitrógeno y mejorar la fuerza de unión intermolecular, pero disminuirá la firmeza de la estructura molecular individual. En particular, tal aromaticidad no está presente en los heterociclos de nitrógeno de seis miembros, probablemente debido a los enlaces más largos y las regiones más anchas de sus anillos; por lo tanto, dichos heterociclos presentan una aromaticidad global más baja que los heterociclos de cinco miembros. Por ejemplo, TNT (tres grupos nitro) es muy estable y todavía se usa ampliamente con fines de defensa

nacional. Mientras que el HNB (seis grupos nitro) muestra una energía más alta que el TNT, pero tiene una estabilidad química deficiente y se descompone rápidamente en aire húmedo, lo que limita su aplicación práctica (Zong et al, 2020).

En las últimas décadas, la investigación se ha centrado principalmente en mejorar la estabilidad del HNB transformando sus grupos nitro parciales en otros grupos funcionales y desarrollando nuevos explosivos como el 1,3,5-trinitro-2,4,6-triaminobenceno (TATB) ($Q = 3858 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$) y 1,3,5-trinitro-2,4,6-trihidroxibenceno ($Q = 3991 \text{ kJ} \cdot \text{kg}^{-1}$). Aunque estos compuestos exhiben una mayor estabilidad química, su energía disminuye significativamente en comparación con la del HNB. Hasta la fecha, lograr un equilibrio entre la estabilidad energética y química, así como aumentar aún más la energía y mejorar la estabilidad de los polinitrobenzenos simultáneamente, es un desafío notable (Sun et al, 2022).

Similar al grupo nitro, el grupo nitro amino ($-\text{NHNO}_2$) es uno de los grupos energéticos más utilizados en el diseño de HEDM. Además de una unidad nitro, este grupo contiene un enlace N—N de alta energía adicional, por lo tanto, su introducción puede aumentar efectivamente la densidad y el calor de formación, proporcionando compuestos con mayor energía. El grupo nitro amino tiene un grupo imino (N—H), que puede proporcionar un donante de enlace de hidrógeno, y el átomo de nitrógeno del grupo imino tiene pares de electrones solitarios que potencialmente forman una conjugación π . Teniendo en cuenta estas características atractivas de los grupos nitro y nitro amino, se propuso una estrategia cooperativa de nitro-nitroamino para diseñar un nuevo benceno completamente nitrado, 1,3,5-trinitro-2,4,6-trinitroaminobenceno (TNNTB), por medio de reemplazar los tres grupos nitro de HNB con tres grupos nitro amino (Figura 4). Se especula que esta estrategia daría como resultado una energía más alta y una mejor estabilidad química de TNTNB en comparación con las de HNB (Sun et al, 2022).

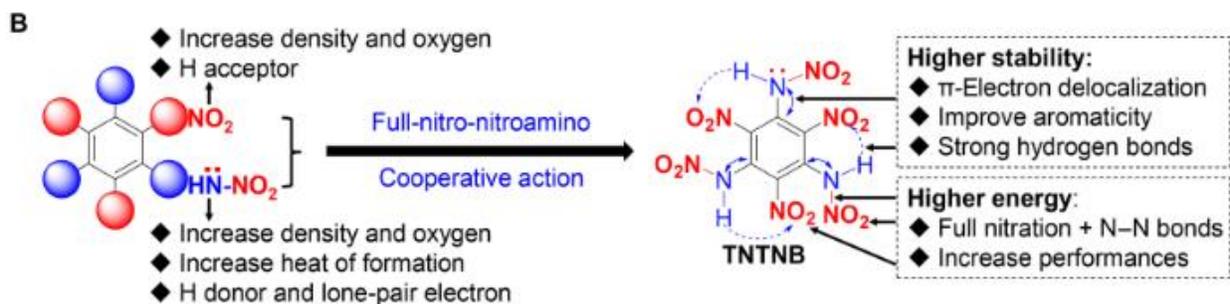


Figura 4. Diseño de TNTNB a través de acción cooperativa de nitro-nitroamino. Sun, Q.; Ding, N.; Zhao, C.; Zhang, Q.; Zhang, S.; Li, S.; Pang, S. (2022). Full-nitro-nitroamino cooperative action: Climbing the energy peak of benzenes with enhanced chemical stability. [Imagen]. Recuperada de DOI: 10.1126/sciadv.abn3176

Explosiones submarinas para la minería submarina.

Son procesos físicos y químicos en el que debido al uso de TNT debe haber precaución ya que su ignición bajo el agua provoca la liberación repentina de energía y gas a una alta temperatura que se dispersan rápidamente. Posee como beneficio tecnológico el poder explotar o desintegrar materiales sin que la carga explosiva esté dentro de la muestra, siendo que su mecanismo se base en pulsos a presión alta. Otras ventajas que presentan son: pueden aplastar o reducir el tamaño de materiales duros, “separar” materiales de diferentes densidades sin triturarlos excesivamente y desmantelar o reducir el tamaño de dispositivos cuyo procesamiento pueda emitir sustancias peligrosas (Li et al, 2022).

Se realizó un experimento que reproducía este tipo de explosiones y tener cierto conocimiento a escala de sus efectos, el cual consistió en sumergir el explosivo (tetranitrato de pentaeritrol) en un recipiente 8 compacto de acero inoxidable lleno de agua, próximo a la muestra que se deseaba fragmentar. Estos se encontraban suspendidos por cables y había en el fondo del recipiente una malla para posteriormente recoger los fragmentos. Además, se utilizaron sensores de impacto de fluoruro de polivinilideno para medir dicha característica debido a su amplio rango. Su evaluación consistió en clasificar manualmente las partículas o trozos “liberados” tras la explosión submarina controlada, y luego medir su masa (en kg).

Se usaron como muestra DVD desechables que arrojaron el siguiente resultado: en ellos se crearon huecos entre las capas de policarbonato. Los fragmentos podrían posteriormente ser tratados con ácido nítrico para recuperar la plata contenida en ellos. Esto quiere decir que la explosión submarina controlada puede emplearse como un equivalente a un proceso de lixiviación. A largo plazo, este método traería consigo el aumento de la disponibilidad de materias primas secundarias, convirtiéndose así en los minerales del futuro (*Dodbiba et al, 2016*).

Composiciones de las mechas más comunes.

Mecha lenta: Este tipo de mecha está formada por un núcleo de pólvora negra y recubierto por varias envolturas de hilo y papel e impermeabilizado con baños de asfalto y recubierto con plástico, permitiendo en esas condiciones una combustión continua, sin interrupciones de la pólvora y a una velocidad constante (*Austin Powder, 2022*).

Mecha rápida: Este tipo de mecha está formada por una masa pirotécnica, dos alambres y una cobertura exterior de material plástico. Produce una llama incandescente para una rápida combustión de dicha masa (*FAMESA, 2017*).

2. Planteamiento del problema.

Los explosivos han existido desde la antigüedad, más que nada, desde la creación de la pólvora hasta el muy famoso trinitrotolueno (TNT). La primera mencionada fue un invento de los chinos y de la prueba de que este tipo de materiales comenzaron a emplearse en las guerras. Posteriormente y con mayor conocimiento, procedieron a crear explosivos más eficientes, como el segundo mencionado, pero estos requerían un empujón extra para funcionar. Es por ello que fueron orillados a también fabricar los explosivos primarios que en pequeñas cantidades provocan la detonación de los secundarios al ser muy sensibles al contacto y al calor. Sin embargo, la producción de estos tipos de explosivos podría ser contraproducente porque, a pesar de ser útiles para obras civiles, hay cierto historial de ser usados para terrorismo y sin olvidar que sus inicios fueron de carácter bélico. Por tal motivo es pertinente plantear la siguiente pregunta: ¿Los explosivos primarios en conjunto con explosivos orgánicos a base de la estructura del nitrobenzeno son un beneficio o un daño para la sociedad?

3. Hipótesis.

Sabiendo que el uso de explosivos primarios junto con explosivos a base de la estructura del nitrobenzeno en la actualidad se ha enfocado en obras civiles y que en teoría no se utilizan como armas bélicas, se deduce que su detonación puede controlarse a través de proporcionales una “capa protectora” y que su eficiencia va de la mano con los grupos funcionales presentes en la misma.

4. Objetivos.

Objetivo general.

Elaborar una revisión documental, por medio de una investigación bibliográfica, acerca de la química de los explosivos primarios más representativos junto con el 1,3,5-trinitro-2,4,6-trinitroaminobenceno (TNTNB) y el impacto que han tenido.

Objetivos particulares.

- Efectuar una búsqueda bibliográfica en base de datos acerca del triioduro de nitrógeno.
- Efectuar una búsqueda bibliográfica en base de datos acerca del fulminato de mercurio
- Efectuar una búsqueda bibliográfica en base de datos acerca del fulminato de plata.
- Efectuar una búsqueda bibliográfica en base de datos acerca de la azida de plomo.
- Efectuar una búsqueda bibliográfica en base de datos acerca de la azida de plata.
- Efectuar una búsqueda bibliográfica en base de datos acerca de la azida de sodio.
- Recolectar y procesar la información de los resultados que se hayan obtenido de dichas búsquedas bibliográficas.
- Elaborar un informe que sintetice la información recolectada.

5. Discusión.

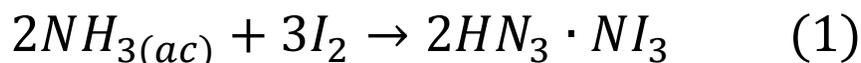
Explosivos primarios más representativos.

A. Triioduro de nitrógeno.

Con una alta densidad ($d = 4.278 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) y una descomposición muy enérgica, el triioduro de nitrógeno (NI_3) es, a primera vista, un buen candidato para actuar como explosivo y/o propulsor. Sin embargo, su elevada inestabilidad hace imposible cualquier uso práctico. Por lo tanto, conocer más sobre las causas de su inestabilidad es un paso clave para aumentar su estabilidad, haciendo factible su uso práctico. Se puede preparar mediante la reacción de yodo metálico (I_2) y amoníaco acuoso (NH_3). De hecho, al usar tal ruta sintética, se forma un aducto, $\text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3$ como lo propuso Bunsen en 1852. La primera preparación reportada fue hecha por Bernard Courtois, en 1812.

El NI_3 en sí mismo (no el aducto mencionado anteriormente) se preparó por primera vez en 1990 utilizando una ruta libre de amoníaco. De todos modos, es un explosivo de contacto extremadamente sensible y queda bien ilustrado por el hecho de que incluso puede ser detonado por radiación alfa. Debido a esta característica se conoce muy poco sobre las propiedades químicas y físicas del triioduro de nitrógeno (es tan inestable que es prácticamente imposible someterlo a las técnicas habituales de caracterización química y física) y sus posibles usos como explosivo no son factibles.

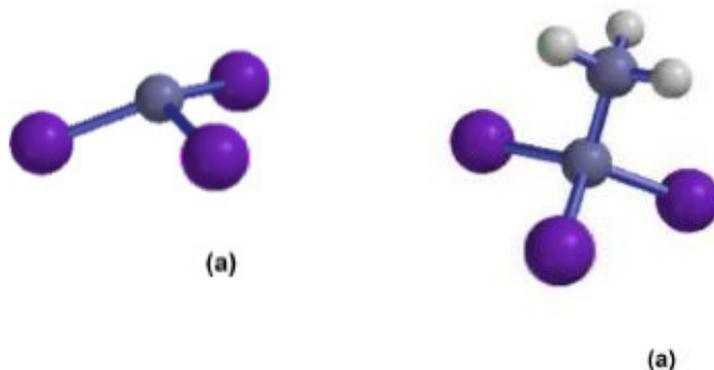
En un experimento de síntesis del aducto, todos los reactivos empleados fueron de grado analítico y fue mezclando I_2 sólido, y una solución acuosa de amoníaco con un exceso de 10%, en base a la relación estequiométrica que se muestra a continuación:



La reacción se realizó a 29°C con un tiempo de reacción de 6 h. El producto obtenido se mantuvo en solución y, 10 minutos después de realizar este experimento, los cristales se filtraron y secaron a temperatura ambiente.

En el aducto $\text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3$ se podría esperar que la ruptura del enlace coordinante liberaría NH_3 gaseoso y dejaría el NI_3 sólido como “residuo”. Sin embargo, lo que realmente ocurre es una explosión. Por lo tanto, es claro que las moléculas de NI_3 están involucradas. La inestabilidad de este compuesto generalmente se explica como una consecuencia estérica: los átomos de yodo son demasiado grandes para acomodarse alrededor del átomo de nitrógeno central, lo que hace que los enlaces en NI_3 sean extremadamente inestables. Tal efecto estérico prominente se puede verificar en su estructura.

La estructura de equilibrio obtenida (termodinámicamente más estable) es piramidal.



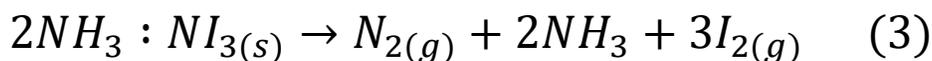
Figuras 5 y 6. Estructuras del NI_3 (izquierda) y el $\text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3$ (derecha). Marinho, G. S., De Farias, R. F. (2021). The structure, thermodynamic instability and energetics of NI_3 , its specific impulse and a strategy for its stabilization. "[Imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130075>

Como se puede corroborar comparando los ángulos de enlace I-N-I con las Figuras 5 y 6, en el que está unido NH_3 aumenta los ángulos del NI_3 . Es decir, se reduce la tensión estérica, mejorando la estabilidad termodinámica de NI_3 , explicando de este modo por qué el aducto $\text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3$ es más estable que el explosivo NI_3 . Esto quiere decir que el evento principal para provocar la explosión de NI_3 es la ruptura del enlace químico con el amoníaco, y este es el paso "lento" que determina la velocidad en la reacción química, es decir, una vez que se rompe el enlace en el aducto, procede también a romperse el enlace nitrógeno-yodo (con la consiguiente explosión) de forma instantánea

El NI_3 se descompone de la siguiente manera:



Mientras que el aducto se descompone de la siguiente manera:



La reacción 3 quedó comprobada durante el experimento ya que no se observaron residuos sólidos después de la descomposición del aducto. La característica nube violeta liberada tras la explosión, no deja lugar a dudas sobre la liberación de yodo gaseoso.

La detonación del aducto fue de solo tres minutos después de secado en condiciones ambientales (humedad = 65%, temperatura = 29 °C). Por otro lado, las muestras “atrapadas” en resinas de cloruro de polivinilo, acetato de polivinilo o polisiloxano del $\text{NH}_3 \cdot \text{NI}_3$ no detonaron después de 30 h, cuando finalizó el experimento. Por lo tanto, se puede concluir que tales resinas son capaces de evitar la 11

detonación del aducto, abriendo las posibilidades para sus futuros usos prácticos (Marinho & De Farias, 2021)

B. Fulminato de mercurio.

El fulminato de mercurio (HgFu; $\text{Hg}(\text{CNO})_2$) fue descubierto por alquimistas en la segunda mitad del siglo XVII, probablemente al tratar el mercurio (Hg) con ácido nítrico y alcohol en la antigua búsqueda de transformar el Hg en oro. Los cristales de HgFu ideados son estables, no corrosivos y endotérmicos, pero también muy sensibles a la fricción, el calor y los golpes.

Las propiedades que contribuyen al éxito funcional de HgFu también hacen que su preparación e investigación sean peligrosas. Por ejemplo, aunque el HgFu se conoce y se utiliza desde hace siglos, su estructura química solo se confirmó 300 años después de su creación. Al irradiar cristales de HgFu con rayos X, fue posible corroborar que cada átomo de Hg está rodeado por 2 complejos de átomos de carbono, de acuerdo con una estructura molecular ortorrómbica, casi lineal, estirada de $\text{O}-\text{N}\equiv\text{C}-\text{Hg}-\text{C}\equiv\text{N}-\text{O}$ (Figura 7).

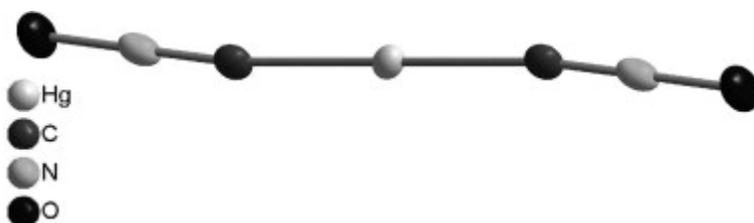


Figura 7. Estructura del fulminato de mercurio determinada por difracción de rayos X. Beck, W., Klapotke T. M. (2008). Mercury fulminate: $\text{ONC}-\text{Hg}-\text{CNO}$ or $\text{CNO}-\text{Hg}-\text{ONC}$ – a DFT study. [Imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.09.013>

No obstante, este hallazgo posee un marcado contraste con un estudio funcional de densidad (DFT) reciente que señala que "el átomo de mercurio en el fulminato de mercurio probablemente esté unido covalentemente a los oxígenos". Los autores predicen que el fulminato de mercurio tiene conectividad $\text{CNO}-\text{Hg}-\text{ONC}$ (Figura 8) con enlaces mercurio-oxígeno casi colineales ($\text{O}-\text{Hg}-\text{O}$, 179°) y unidades lineales $\text{O}-\text{N}-\text{C}$. Un ángulo de aproximadamente 50° existe entre dos alas fulminadas ($\text{N}-\text{O}-\text{O}-\text{N}$, 49.7°).

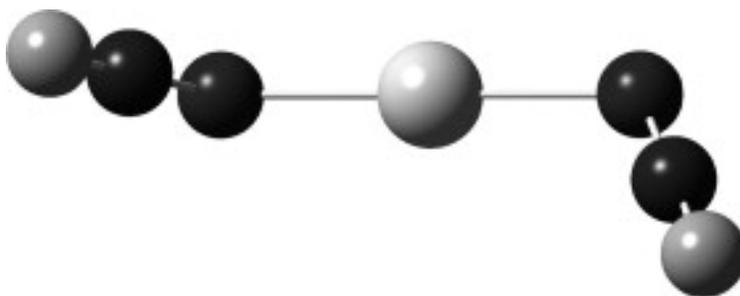


Figura 8. Estructura del fulminato de mercurio calculada. Gosnell, K. J.; Beck, A. J.; Müller, P., Keßler, A.; Achterberg, E. P. (2022). Effects of salinity and temperature on seawater dissolution rate of initial detonation agent mercury fulminate. [Imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.09.013>

El HgFu puro es una sustancia fotosensible que se descompone rápidamente bajo la luz ultravioleta. El fulminato de mercurio tiene una densidad de $4.467 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ y una solubilidad en agua dependiente de la temperatura. Hay un bajo riesgo de explosión a temperaturas de almacenamiento típicas. Su descomposición procede lentamente (>20 meses) y sin retroalimentación explosiva hasta 85°C . El

aumento de las temperaturas hace que se produzca una reacción volátil más rápidamente y la autoignición se produce a 170 °C. En consecuencia, los experimentos con HgFu deben realizarse con cuidado y de manera muy controlada para no desencadenar accidentalmente una respuesta explosiva.

Las reacciones de descomposición de HgFu probablemente producen alguna combinación de sales de mercurio y gases de dióxido de carbono (CO₂) o monóxido de carbono (CO) y nitrógeno (N₂). El deterioro también puede producir cianato de Hg(II), un isómero de HgFu, lo que produce una fórmula química idéntica con una disposición atómica diferente:

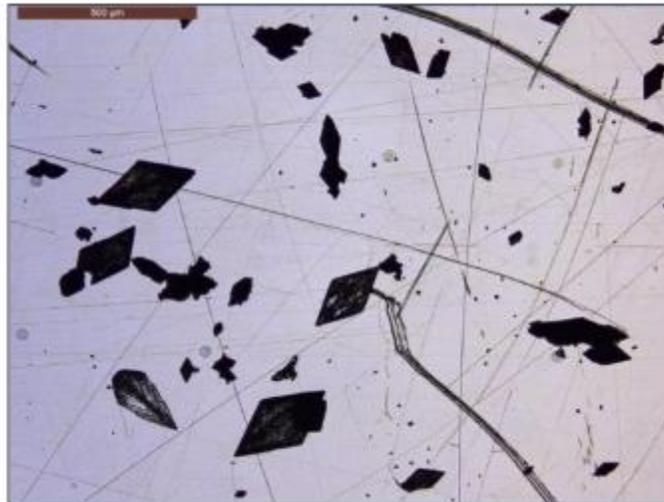
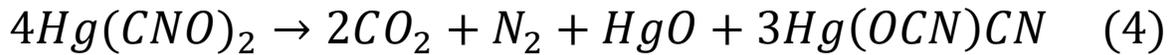


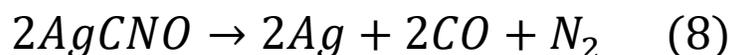
Figura 9. Cristales de fulminato de mercurio sintetizado. Gosnell, K. J.; Beck, A. J.; Müller, P., Keßler, A.; Achterberg, E. P. (2022). Effects of salinity and temperature on seawater dissolution rate of initial detonation agent mercury fulminate. [Imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114311>

El fulminato de mercurio en los detonadores de municiones es motivo de especial preocupación dada la alta toxicidad y movilidad del Hg. Debido a este efecto, el HgFu no se ha aplicado en gran medida desde alrededor de la década de 1950 y se ha reemplazado por alternativas menos perjudiciales y más eficientes, como la azida de plomo (Gosnell et al, 2022).

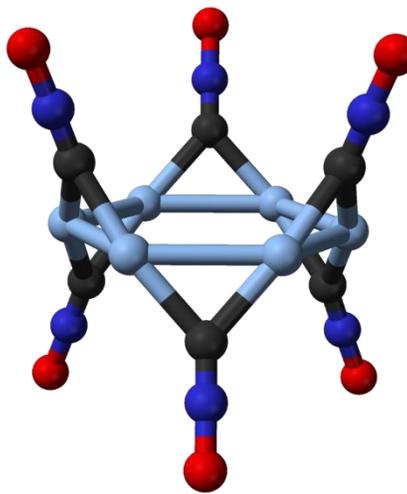
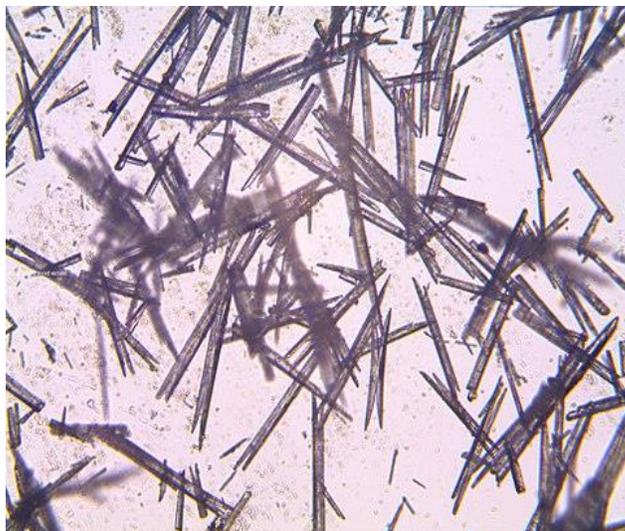
C. Fulminato de plata.

El fulminato de plata (SF; AgCNO) es un detonante que se ha demostrado ser tan útil como la azida de plomo en su estado puro. Es aproximadamente 15 veces más eficiente que el fulminato de mercurio 13 para explotar 2,4,6-tri-nitro-fenil-metil-nitroamina y 30% más eficiente para explotar tri-nitro-xileno. Se sabe que es un explosivo sensible desde hace mucho con buenas propiedades explosivas siendo a velocidad de detonación promedio de una muestra de AgCNO de espesor ~0.5 mm de $1700 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$. Es usado para la fabricación de fuegos artificiales.

Su reacción de descomposición consiste en:



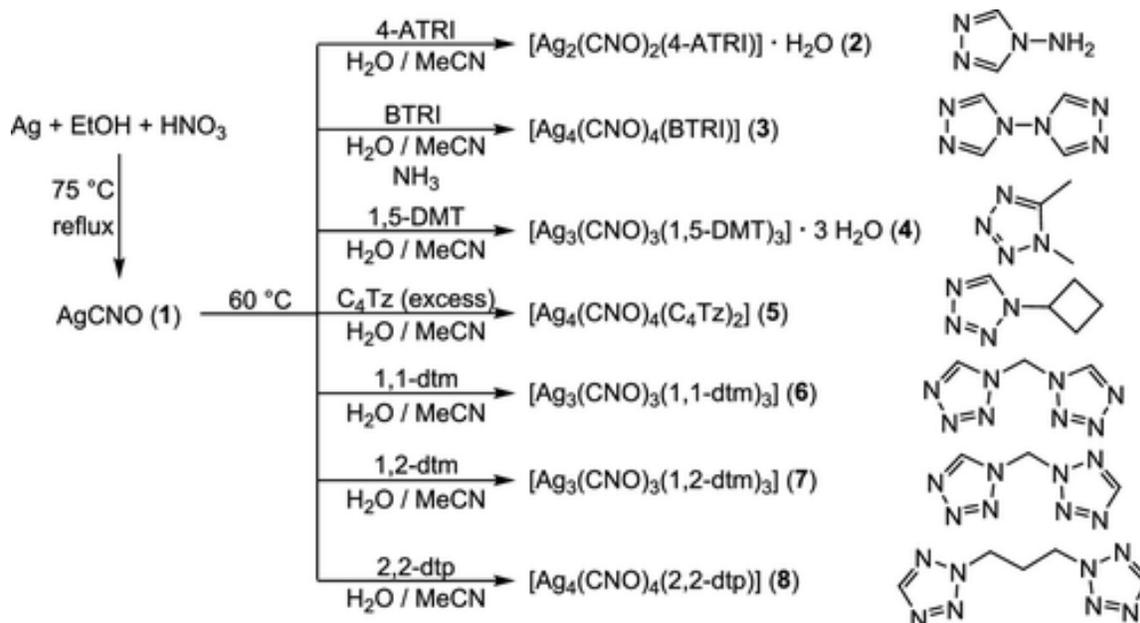
Los cristales de AgCNO almacenados bajo el agua que datan de unos 40 años atrás exhiben propiedades similares a las de los cristales frescos, con la excepción de que los cristales blancos se transforman en un color gris debido a la exposición prolongada a la luz, a su vez que poseen una naturaleza no higroscópica. Fue sintetizado por primera vez por Brugnatelli en 1798 y luego reconocido por Gay-Lussac en 1824. En 1959, Singh informó que la estructura cristalina del fulminato es una estructura ortorrómbica y en 1991 Britton informó que también puede existir en una estructura trigonal (Yedukondalu & Vaitheeswara, 2014).



Figuras 10 y 11. Cristales y estructura ortorrómbica del fulminato de plata. Wikipedia. (2023). Fulminato de plata. [Imagen]. Recuperado de https://es.wikipedia.org/wiki/Fulminato_de_plata

La sensibilidad de este fulminato puede controlarse mediante el uso de ligandos de azol endotérmicos, resultando en compuestos de coordinación con propiedades prácticas. Para esto, el AgCNO se sintetizó de acuerdo con un procedimiento de literatura elegido que parte de plata elemental, ácido nítrico y etanol absoluto. El SF se hizo reaccionar adicionalmente con ligandos de azol previamente sintetizados. Las condiciones de reacción dependieron en gran medida de los sistemas de ligandos utilizados, y todos los compuestos se obtuvieron como sólidos incoloros con rendimientos satisfactorios a muy buenos (56–89%).

Los complejos 2, 4 y 6-8 se pudieron cristalizar fácilmente disolviendo AgCNO en una solución con cantidad apropiada de ligando en acetonitrilo/agua (50:50). Mientras que el complejo 5 se pudo sintetizar en el mismo sistema solvente utilizando un exceso de ligando para evitar la formación de SF puro. El compuesto de coordinación 2 pudo cristalizarse añadiendo unas gotas de amoníaco acuoso a la mezcla de reacción (Esquema 1).



Esquema 1. Síntesis de SF y su conversión a compuestos de coordinación. Wurzenberger, M. H. H.; Gruhne, M. S.; Lommel, M.; Braun, V.; Szimhardt, N.; Stierstorfer, J. (2020). Taming the Dragon: Complexation of Silver Fulminate with Nitrogen-Rich Azole Ligands. [Imagen]. Recuperada de <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1021/acs.inorgchem.0c03027>

Se realizó microscopía electrónica de barrido (SEM) para examinar la morfología de algunos de los compuestos y compararla con la del SF puro. Curiosamente, este último fue el primer explosivo primario en ser demasiado sensible para ser investigado usando SEM. Durante la preparación de la muestra, las sustancias se debían pulverizar mediante un pulso de alto voltaje. Lo más probable es que dicha acción aceleró la descomposición del fulminato. Con respecto a los complejos, estos mostraron diferentes morfologías cristalinas con diferentes tamaños, lo que demuestra su estabilidad mejorada debido a la incorporación de ligandos ricos en nitrógeno (Wurzenberger *et al*, 2020).

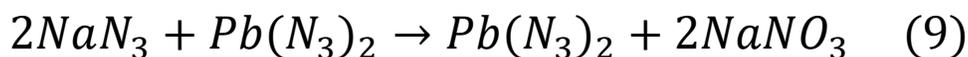
D. Azida de plomo.

Similar a los casos anteriores expuestos, la azida de plomo (II) (LA; $Pb(N_3)_2$) es un explosivo iniciador; incluso una pequeña cantidad puede desencadenar una explosión provocada por simples estímulos externos, como chispas, llamas, fricción o pinchazos, y es capaz de ser el precursor de los explosivos trituradores de rocas. Debido a estos hechos, el efecto de los detonadores de cebado depende de las propiedades de su material.

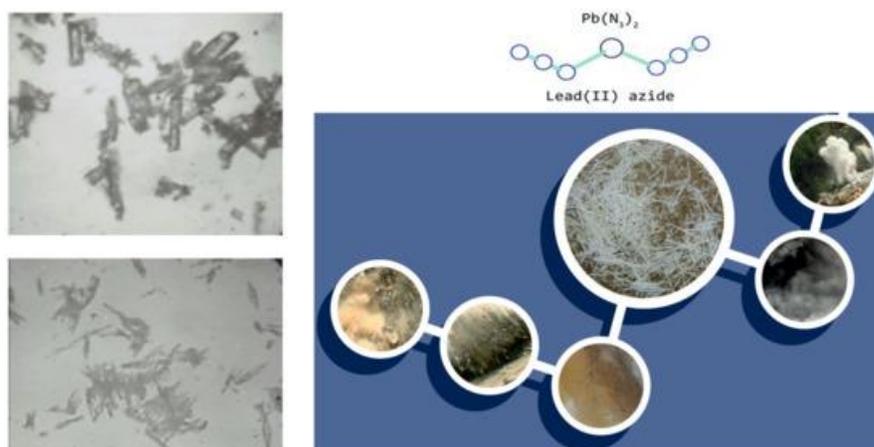
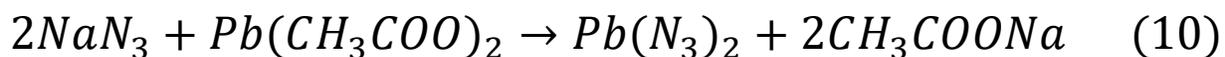
Su sensibilidad está asociada al tamaño de sus cristales siendo que su calidad está relacionada con la seguridad del proceso de producción, es decir, deben tener forma redonda en lugar de agujas, ya que romperlos provocaría inevitablemente una explosión. Dicho proceso de producción a escala industrial se basa en la reacción de nitrato de plomo (II) con azida de sodio en presencia de dextrina, que determina la forma deseada de los cristales.

El LA se puede producir cuando tienen lugar las siguientes reacciones (Biegańska, 2021):

- Por el método con el nitrato:



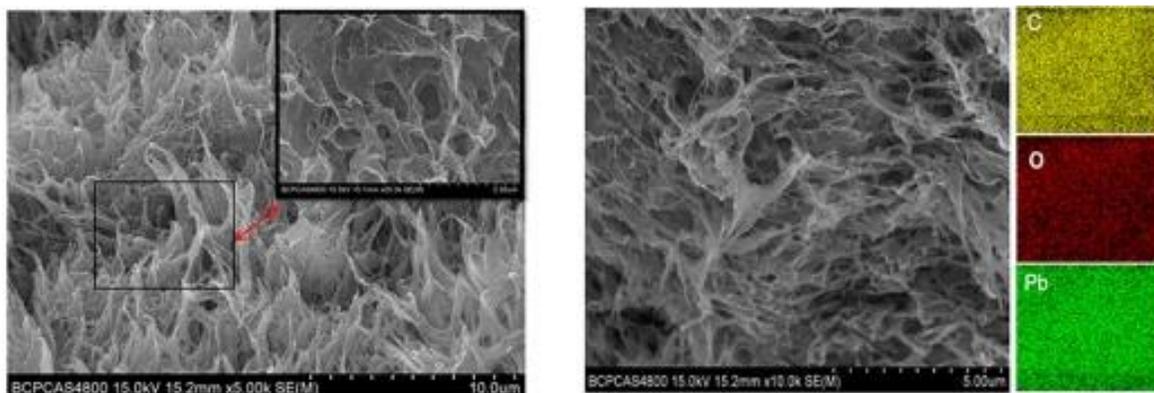
- Por el método con el acetato:



Figuras 12, 13, 14 y 15. Cristales de azida de plomo y su estructura. Biegańska, J. (2021). The Effect of the Reaction pH on Properties of Lead(II) Azide. *Materials*. [Imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.3390/ma14112818>

Para la síntesis de un LA modificado, se eligió óxido de grafeno, acetato de plomo y alcohol polivinílico (PVA) como materiales precursores, y el compuesto se preparó a base de carbono esférico en el que la azida a nivel nanométrico se distribuyó uniformemente en una capa de lámina de grafeno (LA/C/GA (azida de plomo/carbono/grafeno)).

Se puede apreciar a partir de la imagen del microscopio electrónico de barrido (SEM) y las imágenes de mapeo (Figuras 16 y 17) que el acetato de plomo se distribuye uniformemente en la lámina empleada, y sus hojas internas de esta última están unidas por PVA.



Figuras 16 y 17. Acetato de plomo sobre la lámina de grafeno. Yan, Z.; Yang, L.; Han, J.; Tong, W. (2022). Preparation of modified lead azide compound with high ignition ability based on graphene oxide. *Materials Letters*. [imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131747>

Después de un proceso de carbonización, las partículas esféricas de óxido de plomo con un diámetro de aproximadamente 60 nm se incrustan en la lámina de grafeno y los elementos C, O y Pb se distribuyen uniformemente en la superficie del sustrato (Figura 18). El PbO/C/GA (óxido de 16 plomo/carbono/grafeno) es un compuesto de nanopartículas de óxido de plomo en fase pura y materiales de carbono, sin otras impurezas.

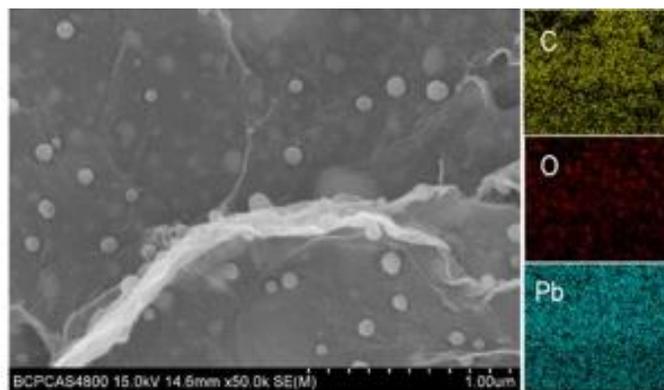


Figura 18. Partículas de óxido de plomo sobre la lámina de grafeno. Yan, Z.; Yang, L.; Han, J.; Tong, W. (2022). Preparation of modified lead azide compound with high ignition ability based on graphene oxide. *Materials Letters*. [imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131747>

Los poros abundantes proporcionan una garantía para la posterior reacción completa entre la atmósfera de nitrógeno al que se sometió y el PbO/C/GA, y el posterior crecimiento de la azida de plomo. Un área de superficie específica más grande proporciona más sitios de unión para las partículas de óxido de plomo. A partir de la imagen SEM de LA/C/GA (azida de plomo/carbono/grafeno) (Figuras 19 y 20), después de la reacción, las partículas esféricas de azida de plomo crecen en forma de columnas cortas de aproximadamente 100 nm. La distribución de C, Pb, N y O elementos es relativamente uniforme.

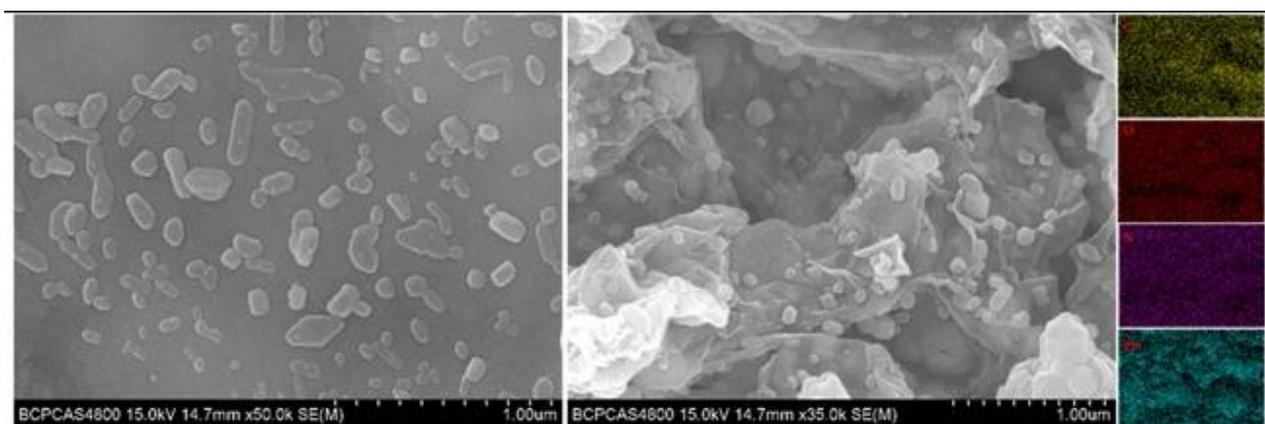


Figura 19 y 20. Crecimiento de partículas de azida de plomo. Yan, Z.; Yang, L.; Han, J.; Tong, W. (2022). Preparation of modified lead azide compound with high ignition ability based on graphene oxide. *Materials Letters*. [imagen]. Recuperada de <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131747>

El espectrómetro de emisión de plasma acoplado inductivamente y la prueba de análisis elemental demuestra que el contenido de LA en LA/C/GA es de 86.5%. Los otros componentes son láminas de grafeno y carbón activado producido por la descomposición de PVA. En comparación con otros explosivos primarios de azida de plomo a base de carbono informados, LA/C/GA tiene un bajo contenido electrostático, sensibilidad y el mayor contenido de LA. Además, su sensibilidad a la llama también aumenta de 8 cm a 43 cm, lo que mejora efectivamente su capacidad de ignición. Dicha mejora se debe a la excelente conductividad térmica de la lámina de grafeno y al efecto a nano escala del LA (Yan et al, 2022).

E. Azida de plata.

La azida de plata (SA; AgN₃) es un explosivo primario con buen desempeño integral y puede ser utilizado como agente detonante para generadores de gas. Tiene una estabilidad térmica favorable y su eficiencia de iniciación es relativamente alta, incluso supera al fulminato de mercurio (HgFu) y a la azida de plomo (LA). Además de la plata elemental y el nitrógeno, no se produjeron otras sustancias nocivas durante el proceso de explosión de la azida de plata. SA no produce una alta presión parcial de ácido hidrazoico (HN₃) cuando entra en contacto con un ambiente húmedo, evitando así la formación de otras azidas metálicas dañinas.

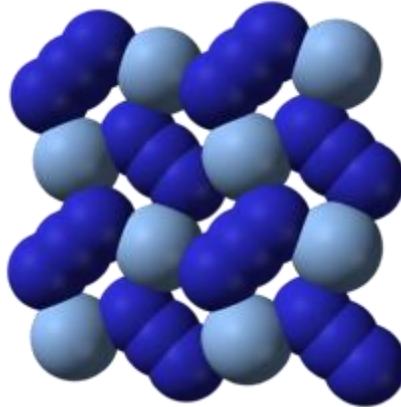
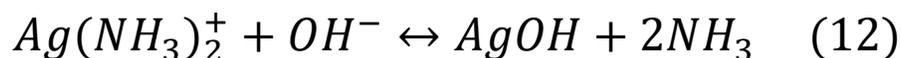
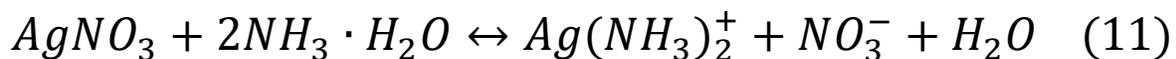


Figura 21. Estructura de la azida de plata. Wikipedia. (2022). Silver azide. [Imagen]. Recuperado de https://en.wikipedia.org/wiki/Silver_azide

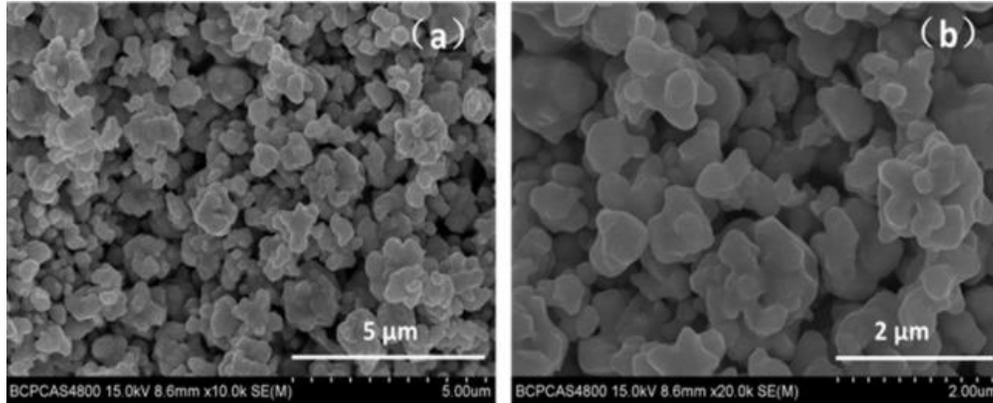
Para la fabricación de azida de plata modificada, se propuso una estrategia in situ utilizando partículas de Ag₂O como precursor. Este método puede evitar el proceso de manipulación y carga de SA y mejorar en gran medida la seguridad de preparar un explosivo primario sensible. Las partículas de Ag₂O a escala micrométrica se prepararon mediante un sencillo método químico húmedo. Luego, estas partículas se confinaron en la plantilla de policarbonato y reaccionaron con NH₃ gaseoso para fabricar azida de plata, ambas partes durante 12 h.

El mecanismo de reacción para preparar las partículas de Ag₂O se puede explicar de este modo: se usó NH₃ · H₂O como agente complejo para asegurar la formación de [Ag(NH₃)₂]⁺. Se utilizó una pequeña cantidad de aditivos de dodecilsulfato de sodio (SDS) para reducir la aglomeración de partículas de Ag₂O. Durante la reacción, los iones plata se liberaron continuamente y reaccionaron con NaOH para formar AgOH. Este último era inestable a temperatura ambiente y por lo tanto se descompuso en precipitación de Ag₂O. La ecuación de reacción general podría expresarse de la siguiente manera:



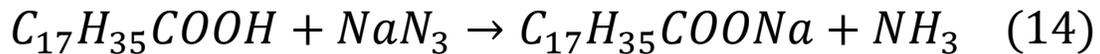
Las Figuras 22 y 23 muestran las imágenes SEM de partículas de Ag₂O. Se puede ver claramente que las partículas del precursor preparadas estaban en forma de racimos de escamas o esferas y sus

tamaños de partículas estaban principalmente en el rango de 1 a 2 μm . Por lo tanto, las partículas del Ag_2O de tamaño micrométrico con alto rendimiento se pueden preparar con éxito.



Figuras 22 y 23. Partículas de óxido de plata en la plantilla de policarbonato. Liu, Q.; Li, M.; Zeng, Q.; Wu, X. (2019). In-Situ Fabrication and Characterization of Silver Azide Using Micron-Scale Silver(I) Oxide as the Precursor. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. [Imagen]. Recuperado de <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/prop.201900084>

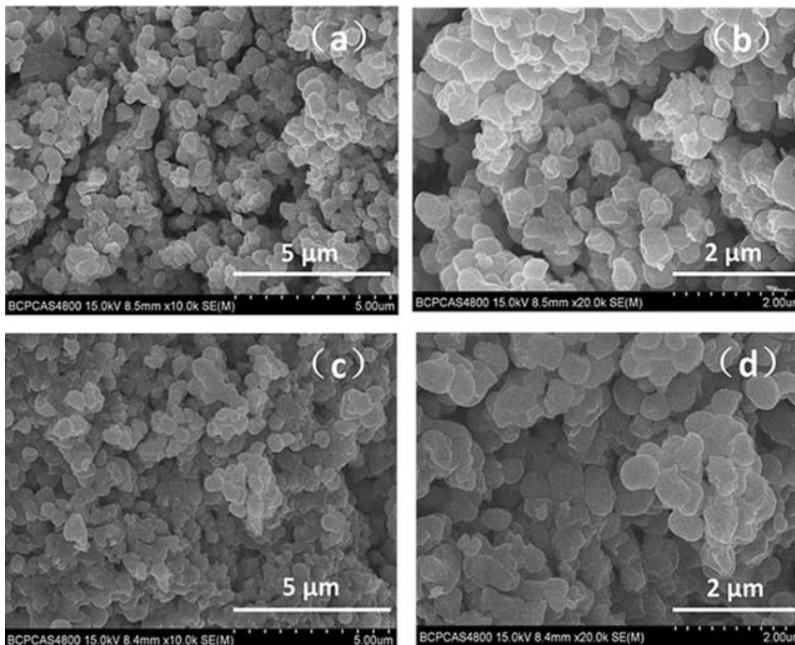
Como más atrás se mencionó, las partículas de Ag_2O preparadas se hicieron reaccionar con NH_3 gaseoso para obtener azida de plata empleando un tipo de método de reacción in situ en fase gaseosa y sólida. El NH_3 gaseoso se preparó mediante la reacción de ácido esteárico y azida de sodio a 120 $^\circ\text{C}$ sin ningún desecante, y la ecuación de reacción se pudo expresar de la siguiente manera:



Dado que el mecanismo de reacción de la azida es bastante complicado, se dio una conjetura razonable. La atmósfera de vapor de agua se forma a alta temperatura y el NH_3 producido se disuelve en él para formar el NH_3 gaseoso húmedo. Este último penetra en las partículas del precursor de tamaño micrométrico para reaccionar continuamente con él y convierte gradualmente el Ag_2O marrón negro en azida de plata de color blanco grisáceo. Por lo tanto, la reacción entre el precursor y el NH_3 debería ser una reacción de metátesis siendo de la siguiente manera:



Las Figuras 24, 25, 26 y 27 revelan una transformación significativa en la morfología de la azida de plata preparada en comparación con los precursores de Ag_2O . Después de 24 h de reacción, la azida de plata se componía de partículas de aproximadamente 500 nm, muchas de las cuales permanecían altamente aglomeradas o adherentes, lo que indica que las partículas del precursor podrían dispersarse gradualmente para formar partículas de tamaño submicrónico y reaccionar con NH_3 húmedo para formar azida de plata en la atmósfera de vapor de agua. Mientras aumentaba el tiempo de reacción a 48 h, el tamaño de partícula de la azida de plata no aumentó significativamente. Estos resultados demostraron que aumentar el tiempo de reacción tiene poco efecto sobre la morfología y el tamaño de partícula de la azida de plata después de 24 h.



Figuras 24, 25, 26 y 27. Partículas de azida de plata en la plantilla de policarbonato. Liu, Q.; Li, M.; Zeng, Q.; Wu, X. (2019). In-Situ Fabrication and Characterization of Silver Azide Using Micron-Scale Silver(I) Oxide as the Precursor. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. [Imagen]. Recuperado de <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/prop.201900084>

La formación de la azida de plata se comprobó mediante espectroscopia infrarroja con transformada de Fourier (FT-IR). De acuerdo a la Figura 28, el pico típico del ion azida se observa a 2030 cm^{-1} , lo que indica que la azida de plata se puede preparar in situ utilizando Ag_2O como precursor (*Liu et al, 2019*

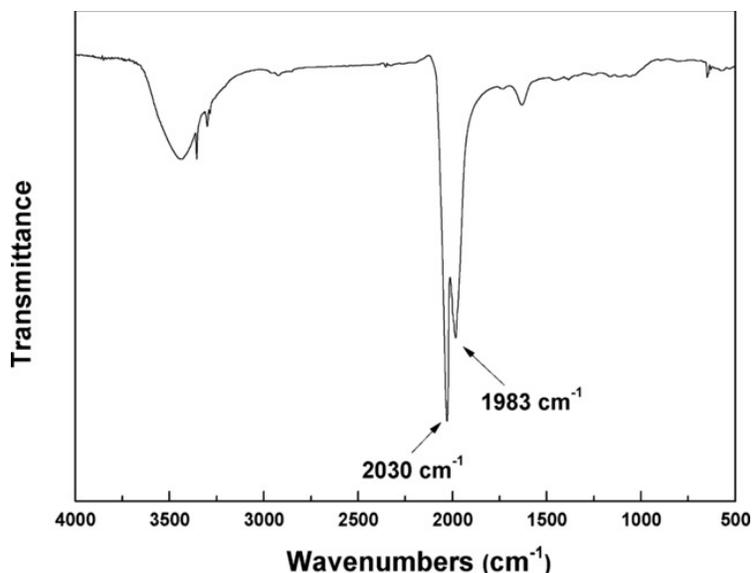


Figura 28. Espectro infrarrojo con transformada de Fourier para la azida de plata sintetizada. Liu, Q.; Li, M.; Zeng, Q.; Wu, X. (2019). In-Situ Fabrication and Characterization of Silver Azide Using Micron-Scale Silver(I) Oxide as the Precursor. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. [Imagen]. Recuperado de <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/prop.201900084>

F. Azida de sodio.

La azida de sodio (NaN_3 , SA) es una sal cristalina incolora o blanca con alta toxicidad aguda que ha sido ampliamente utilizada en diferentes áreas. En la Figura 29 se muestra la estructura de la azida de sodio como sal iónica (Tashrifi *et al*, 2021).

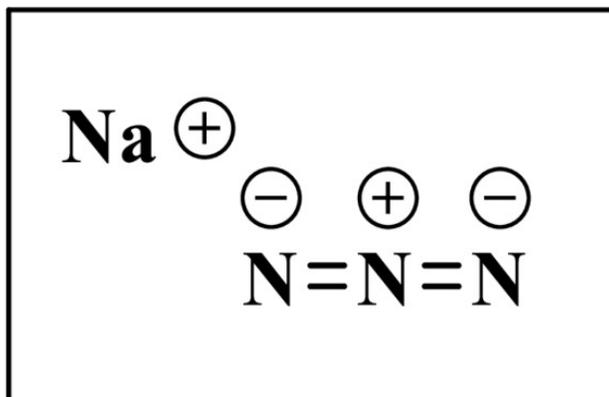


Figura 29. Estructura de la azida de sodio como sal iónica. Tashrifi, Z.; Khanaposhtani, M. M.; Larjani, B.; Mahdavi, M. (2021). Sodium Azide: An Inorganic Nitrogen Source for the Synthesis of Organic *N*-Compounds. *Chemistry Select*. [Imagen]. Recuperado de <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/slct.202103271>

Se examinó el rendimiento de detonación de ciertos materiales energéticos aluminizados que a su vez fueron enriquecidos con nitrógeno. La SA fue considerada como el componente para obtener el contenido de nitrógeno propuesto para las mezclas explosivas. Estas últimas se basaron en hexógeno (RDX) como explosivo representativo y en nitrato amónico (V) (NH_4NO_3 , AN). Se les añadió aluminio en polvo (Alp) o en escamas (Alf) como aditivo energético. La detonación de las mezclas con SA reveló un comportamiento altamente no ideal debido a que eran de estructura granular. Se pueden señalar las fuentes de esta anomalía: combustión de polvo del aluminio y transformación reactiva de gránulos de AN y SA. Las partículas en la onda de detonación pasan por etapas consecutivas: calentamiento, fusión y vaporización, y reacciones en fase gaseosa. La velocidad de las etapas iniciales es considerablemente más baja que el de las reacciones que ocurren en el estado gaseoso. El retraso de la evolución de la energía que se produce por la combustión de las partículas de aluminio da como resultado una discrepancia observada entre la energía registrada y la predicha.

- Mezclas basadas en RDX con SA.

El SA presente en las mezclas mejora el balance energético de la transformación. Sin embargo, al aumentar el contenido de SA, se produce un aumento de nitruro de aluminio (AlN). En vista de la menor entalpía de formación del AlN en comparación con $\text{Al}_2\text{O}_3(\text{s})$, los parámetros de detonación disminuyen. Además, los resultados indican que la influencia del recubrimiento de alúmina en el caso de Alf también da como resultado una disminución de los parámetros de detonación en comparación con las mezclas que contienen Alp. En el rango de contenido de SA considerado (18-38%), el aluminio contenido en las composiciones de RDX/SA/Al puede proporcionar un resultado energético razonable, alrededor de $6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$. Sin una fuente de aluminio, el resultado energético de las mezclas RDX/SA se reduce considerablemente. La energía de detonación obtenida en el cálculo fue de 2.88 y $1.92 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, respectivamente. A su vez, las velocidades de detonación registradas son mayores en comparación con las composiciones que contienen polvo de aluminio (3650 y $2810 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$).

- Mezclas a base de RDX con SA reemplazadas por AN.

Cabe señalar que la introducción de AN, que mejora el balance de oxígeno, conduce a un aumento significativo en la energía de detonación. El Alp, que posee un mínimo de cantidad de recubrimiento inerte, mejora notablemente los parámetros de transformación en comparación con las mezclas con Alf añadido. El volumen de productos de explosión en fase gaseosa es comparable a las mezclas que contienen SA.

- Mezclas de AN/Al/SA con azida de sodio como componente dominante.

Por cálculo, hay una cantidad presente de aluminio de 7% para Alf y 18% para Alp. El aumento en el contenido de SA da como resultado una formación creciente de AlN, mientras que la contribución de Al₂O₃ disminuye. El aumento de la presencia de AlN se acompaña de una disminución en la magnitud de la energía desprendida. Las mezclas que contienen alrededor de 32-42% de SA, muy cerca a la referencia asumida, son capaces de entregar alrededor de $6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$, o incluso más energía por transformación.

La adición de polvo de aluminio varió de 2 a 19%, mientras que el contenido de SA osciló entre 94 y 77%. Las composiciones fueron capaces de soportar el proceso de detonación, pero sólo cuando se colocan en tubos de acero. La mezcla AN/Al/SA no fue capaz de detonar. La energía de explosión calculada osciló entre $1 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ y para AN/Al/SA fue de aproximadamente $2.5 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$.

Estos resultados obtenidos indicaron que, a pesar de las velocidades de detonación relativamente bajas observadas, las mezclas aluminizadas de RDX/Al/SA y AN/Al/SA pueden alcanzar energías de explosión de alrededor de $6 \text{ MJ} \cdot \text{kg}^{-1}$ y superiores (Papliński & Maranda, 2019).

La química del 1,3,5-trinitro-2,4,6-trinitroaminobenceno (TNTNB).

A. Síntesis de TNTNB.

Se exploró la preparación de TNTNB a partir de la nitración directa de 1,3,5-trinitro-2,4,6-triaminobenceno (TATB), utilizando varias fuentes de nitrato para obtener el compuesto propuesto. Desafortunadamente, todos los intentos fracasaron y se recuperaron los materiales de partida. Esto se debe principalmente a que los enlaces de hidrógeno intramoleculares extremadamente fuertes pasivan los grupos amino de TATB, lo que resulta en bajas reactividades. Esto también puede explicar por qué el TATB no se ha nitrado con éxito hasta la fecha desde que se preparó por primera vez en 1888.

En consecuencia, se propuso un método de acilación-activación-nitración usando reactivos de acetilación altamente reactivos, como anhídrido acético y cloruro de acetilo, para activar y acetilar TATB para producir acetamida (1). Se anticipó que la introducción de grandes grupos acetilo para sustituir un protón en los grupos amino de TATB podría destruir las interacciones intramoleculares extremadamente fuertes, dotando así a 1 con una mayor reactividad. Usando el método propuesto, cuando se hizo reaccionar TATB con anhídrido acético disponible comercialmente a 120 °C, 1 se obtuvo con éxito y en alto rendimiento. Luego, cuando se usó un sistema de nitración suave a 0 °C, se nitró y desacilaró simultáneamente 1, y se obtuvo con éxito TNTNB.

TNTNB se caracterizó completamente mediante análisis elemental, espectroscopia infrarroja (IR) y espectroscopia de resonancia magnética nuclear (RMN) de 1 H, 13 C y 15 N (Sun et al, 2022).

B. Estructura del TNTNB.

Para confirmar la estructura de TNTNB e investigar sus relaciones estructura-propiedad, se obtuvieron in situ cristales anhidros de dicho compuesto adecuados para la difracción monocristalina de rayos X del sistema de reacción. TNTNB cristalizó en el grupo espacial monoclinico que contenía cuatro moléculas en la celda unitaria y tenía una densidad extremadamente alta de $1.995 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a 173 K. Similar a HNB, TNTNB adoptó una estructura molecular no plana, debido a la repulsión mutua y al impedimento estérico entre los grupos poli-nitro. Sin embargo, las longitudes de los enlaces C—C en el anillo de benceno fueron más uniformes que las del HNB; la diferencia entre los enlaces más cortos (1.387 Å) y más largos (1.400 Å) fue de 0.013 Å, que fue significativamente menor que la diferencia (0.062 Å) entre los enlaces más cortos (1.406 Å) y más largos (1.344 Å) en HNB. Así, la menor diferencia para TNTNB corresponde a una mayor aromaticidad que la de HNB (Sun et al, 2022).

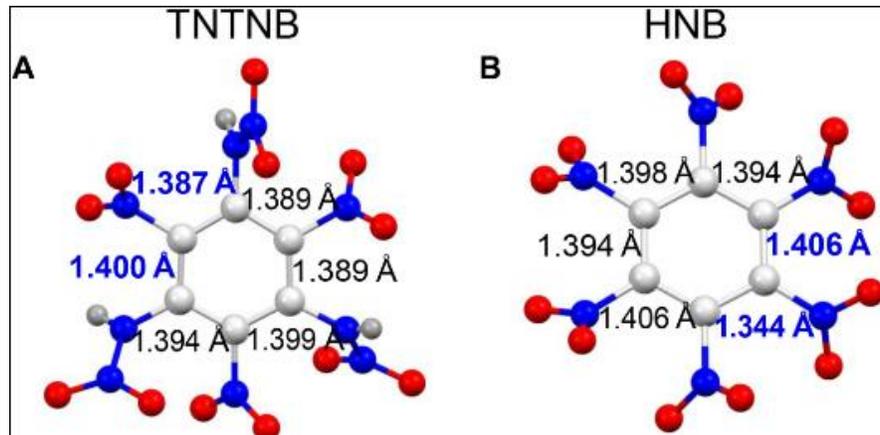


Figura 30. Estructuras de rayos X monocristalinas para TNTNB y HNB que muestran las longitudes de enlace C—C en anillos de benceno. Sun, Q.; Ding, N.; Zhao, C.; Zhang, Q.; Zhang, S.; Li, S.; Pang, S. (2022). Full-nitro-nitroamino cooperative action: Climbing the energy peak of benzenes with enhanced chemical stability. [Imagen]. Recuperada de DOI: 10.1126/sciadv.abn3176

C. Rendimiento energético de TNTNB.

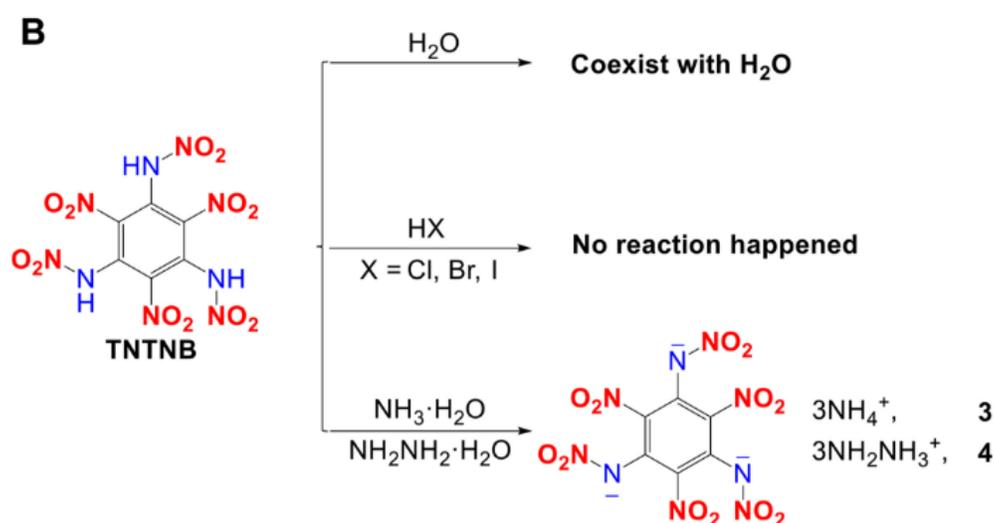
Debido a la estructura de benceno completamente nitrada y tres enlaces N—N de alta energía adicionales, se investigó el desempeño energético de TNTNB. La picnometría de gases reveló que este tenía una densidad extremadamente alta de $1.964 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$ a 25 °C. Aunque este valor es ligeramente inferior al de HNB ($1.980 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$), es significativamente superior a los de TNT ($1.65 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$) y octógeno (HMX) ($1.905 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$). Mientras tanto, los cálculos de Gaussian 09 revelaron que el calor de formación de TNTNB fue de $1.00 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ que es mucho mayor que los de HNB ($0.22 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$), TNT ($-0.26 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) y HMX ($0.25 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$) esto se atribuyó principalmente a los mencionados tres bonos N—N de alta energía adicionales en TNTNB.

Utilizando la densidad y el calor de formación, se evaluó el rendimiento de la detonación de este compuesto mediante la ecuación clásica de Kamlet-Jacobs. TNTNB exhibió un calor de detonación de $7179 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ y una velocidad de detonación de $9510 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$ significativamente más altos que los de HNB ($Q = 6993 \text{ kJ} \cdot \text{g}^{-1}$ y $VOD = 9277 \text{ m} \cdot \text{s}^{-1}$). Hasta donde se sabe, el calor de detonación de TNTNB es el más alto entre los explosivos orgánicos. Por lo tanto, la estrategia cooperativa de nitro-nitroamino es viable (Sun et al, 2022).

D. Estabilidad química en agua, ácidos y bases de TNTNB.

Se disolvió TNTNB en una solución acuosa de etanol y se obtuvieron los espectros de RMN de ^{13}C de esta solución. Además, la posterior evaporación lenta de dicha solución acuosa en el aire durante varios días dio como resultado la formación de varios cristales. El análisis de difracción de rayos X de un solo cristal sugirió que la fórmula era $\text{TNTNB} \cdot 5\text{H}_2\text{O} \cdot \text{EtOH}$, por ende, una molécula de TNTNB podría coexistir con cinco moléculas de agua.

Aparte, se obtuvo otro dihidrato, $\text{TNTNB} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, a partir de su solución de cloroformo. Cuando el HNB entra en contacto con una pequeña cantidad de agua o humedad, se descompone inmediatamente. Por lo tanto, TNTNB exhibió mayor estabilidad en agua que HNB. Los resultados indicaron que la energía libre de Gibbs de la reacción de TNTNB con agua fue de $39.36 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$ que es significativamente mayor que la de HNB ($26.63 \text{ kcal} \cdot \text{mol}^{-1}$), lo que confirma aún más la mayor estabilidad en agua de TNTNB.



Esquema 2. Estabilidad química de TNTNB. Sun, Q.; Ding, N.; Zhao, C.; Zhang, Q.; Zhang, S.; Li, S.; Pang, S. (2022). Full-nitro-nitroamino cooperative action: Climbing the energy peak of benzenes with enhanced chemical stability. [Imagen]. Recuperada de DOI: 10.1126/sciadv.abn3176.

Además, cuando se añadió TNTNB por separado a una solución acuosa de amoníaco o de hidracina, se obtuvieron altos rendimientos de las sales correspondientes (3 y 4 en Esquema 2). Sus estructuras se confirmaron usando difracción de rayos X de un solo cristal. Esto se debe a que TNTNB contiene tres protones ácidos ($\text{N}-\text{H}$) que se disocian fácilmente para formar sales de este mismo con bases. Con respecto a HCl , HBr y HI , no hay reacción (*Sun et al, 2022*).

Mecanismos de inicio de las reacciones explosivas.

A. Detonadores electrónicos.

Los detonadores electrónicos se pueden programar con un incremento de retardo de 1 ms o menos, lo que brinda la posibilidad de una voladura refinada. Se encontró que no hay diferencia entre el tiempo de retardo ideal (sin error) y la voladura de los detonadores electrónicos, lo que indica que el error de estos últimos puede ignorarse cuando se utilizan para predecir vibraciones. Una gran cantidad de experimentos de iniciación de detonadores electrónicos realizados muestran que el 69.6% de la velocidad máxima de partículas (PPV) de varios orificios es inferior al de un solo orificio.

- Formas de onda de vibración de voladura de un solo orificio.

Las formas de onda de vibración de voladura de un solo orificio se superpusieron en unidades de milisegundo para obtener de doble orificio dentro de 1 a 350 ms. Se estudió la distribución de energía de señales superpuestas bajo diferentes tiempos de retardo basados en un solo orificio a 60 m y analizar sus ondas sísmicas en función de la superposición de la vibración para luego predecir una curva de tiempo de la voladura. Sin embargo, no fue razonable predecir sus características debido a la atenuación de la vibración en distancia como en tiempo.

- Características de vibración de voladura de doble orificio.

Cuando el tiempo de retardo es de 0 a 6 ms, la vibración de voladura de doble orificio produce un gran efecto superpuesto. A medida que aumenta el tiempo de retardo, el PPV disminuye gradualmente. Cuando el tiempo de retardo es de 6 a 8 ms, el PPV es más bajo que el de un solo orificio, prediciendo la reducción de la vibración. En 8–25 ms, el PPV de esta vibración superpuesta aumenta gradualmente y alcanza un valor mayor cuando el tiempo de retardo es de 25 ms. Dentro de 25 a 50 ms, a medida que el tiempo de retardo continúa aumentando, el PPV de la vibración con dos orificios disminuye gradualmente y finalmente fluctúa cerca del PPV de la vibración con un solo orificio.

- Características de vibración de voladura de orificios múltiples.

En el proceso de voladura real, siempre se adopta la que corresponde a orificios múltiples, ya que su propagación está influenciada por el número de orificios. Cuando la distancia del centro de voladura es de 6 m y el tiempo de retardo es de 5 ms y 10 ms, habrá una reducción de dicha vibración. A 8 ms, 12 ms y 25 ms, la vibración se superpone y se fortalece, el PPV de la voladura tiene un valor mayor. Esta superposición de la vibración de orificios múltiples es similar a la de dos orificios cuando el tiempo es mayor (*Zhang et al, 2022*).

B. Detonadores de mecha.

Se desarrolló un detonador largo de alto voltaje que utiliza un cable que explota en un rango de 100 a 500 m. Tiene un diámetro crítico pequeño de la carga que depende de su composición granulométrica y es de aproximadamente de 0.70 a 0.86 mm para un tamaño de partícula de 0.025 a 1.0 mm y de 2.1 a 2.2 mm para un tamaño de partícula de 0.15 a 0.25 mm. Se le realizaron dos modificaciones:

- Detonador tipo A: La composición detonante se enciende mediante una acción de choque a través de un intermediario.

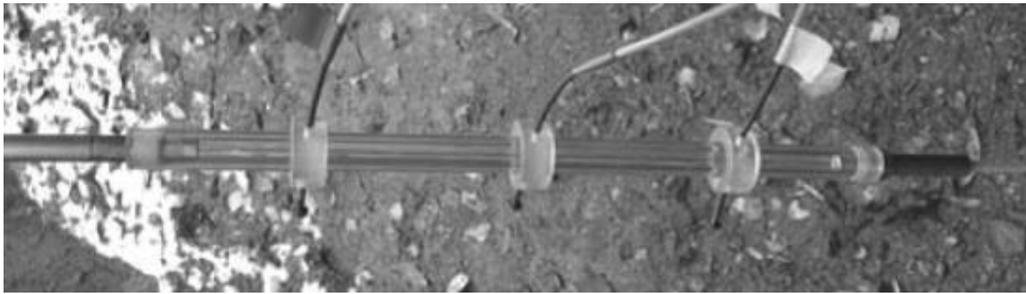


Figura 31. Detonador tipo A, cuya carcasa es de material transparente, sin carga explosiva. Gurinovich, A.; Bogdanovich, P.; Komorny, A. (2015). Shock-Wave Initiation of a High-Explosive Charge to Create Axially Symmetric Detonation Front. [Imagen]. Recuperado de DOI: 10.1109/TPS.2015.2449771.

- Detonador tipo B: La carga explosiva se inicia mediante el impacto a alta velocidad de un proyectil lanzado.

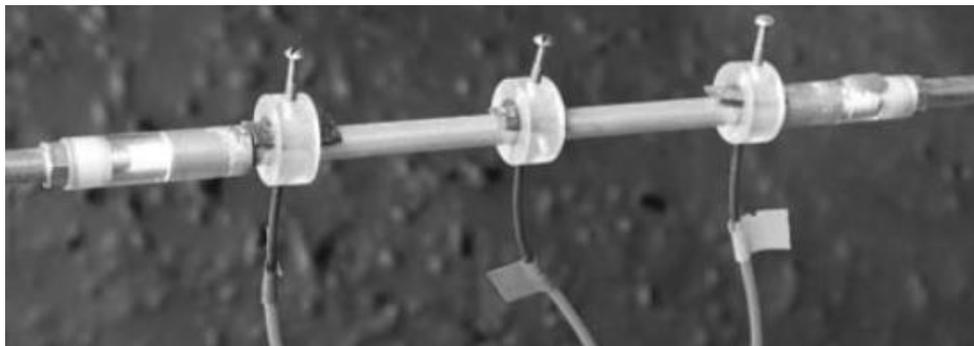


Figura 32. Detonador tipo B con carga explosiva. Gurinovich, A.; Bogdanovich, P.; Komorny, A. (2015). Shock-Wave Initiation of a High-Explosive Charge to Create Axially Symmetric Detonation Front. [Imagen]. Recuperado de DOI: 10.1109/TPS.2015.2449771.

Se probó la potencia de iniciación para los detonadores A y B. En los experimentos con el tipo A, se empleó una armadura con una longitud de 412 mm con un espesor de pared de 3 mm y carga retardada de densidad de $1.47 \text{ g} \cdot \text{cm}^{-3}$. Se formó un conducto en la carga a lo largo del eje del revestimiento y luego se dimensionó usando un punzón adicional para que se ajuste al diámetro exterior del detonador. Luego, este último se colocó simétricamente en el conducto de tal manera que encaje en las paredes de la carga explosiva principal. Para garantizar un inicio uniforme, el espacio entre la superficie del detonador y la carga principal debía ser inferior o igual a 0.03 mm.

La principal falla que ocurrió en el experimento con detonador tipo A fue que el revestimiento se expandiera. Mientras que en el tipo B no se observó falla alguna ya que el experimento se realizó con una armadura más corta (212 mm) y la misma carga retardada. Cabe señalar que la longitud efectiva del detonador B parece menor que la del detonador A, siendo la longitud del hilo explosivo la misma para ambos.

Los resultados sobre la detonación de la carga principal se obtuvieron a base del análisis de restos en el tubo con la armadura con pantallas protectoras. Dichas pantallas estaban hechas de placas de acero de 10 mm y colocadas a una distancia de 1.5 m de la carga (Gurinovich et al, 2015).

6. Conclusiones.

De acuerdo a las investigaciones realizadas, los explosivos primarios por sí solos son inestables debido al acomodo y tamaño de sus moléculas dentro de su estructura. Sin embargo, si son sintetizados a partir de una superficie o un compuesto de coordinación, estos adquieren estabilidad y por ende la posibilidad de ser manipulados sin correr el riesgo de que detonen por un descuido o con un simple roce. Estas mejoras permiten su uso práctico y caracterización posterior de sus propiedades tanto físicas como químicas puesto que algunos de los expuestos en este informe son hasta cierto punto desconocidos.

Con respecto a la vía empleada para la síntesis y caracterización de TNTNB, al final no se usó HNB, sino TATB y resulta que es mejor que otros compuestos de su misma índole en todos los aspectos y por ende también nace la posibilidad a futuro de que se desarrollen más propuestas para el diseño de nuevos explosivos orgánicos más eficientes que TNT y el ya mencionado HNB. Esta posibilidad descubierta iría de la mano con las mencionadas investigaciones que se han ido haciendo en relación a los explosivos primarios para conocer cuál podría ser más útil como iniciador. Por ejemplo, una elección podría ser el fulminato de plata como detonante de estos nuevos explosivos hipotéticos ya que resulta ser más eficiente y un poco mejor manipulable que su contraparte con mercurio, aparte que se impedirían posibles intoxicaciones durante su experimentación ya que el correspondiente a mercurio es muy tóxico. Solo se necesitaría una pequeña muestra de este fulminato para desencadenar reacciones explosivas que permitan un estudio de la naturaleza tanto de este como el de los explosivos hipotéticos, aunque no queda descartada la opción de emplear su versión mejorada.

Por otro lado, también podría ser otra opción la azida de plata que en su estado más puro tiene un potencial mayor con la ventaja de no poseer productos tóxicos para su operador. Similar al fulminato de plata, su versión mejorada es la opción viable si se desea realizar pruebas con este y tener resultados favorables. Sea cual sea la elección, queda abierto el camino a una nueva era de explosivos mejorados y con una alta energía que resultarían beneficiosos para actividades económicas dentro de nuestra sociedad, tales como la minería y la construcción de infraestructura.

En general, este trabajo me abrió otra visión sobre el mundo de los explosivos ya que en un principio si llegué a considerarlos como armas, más que nada por el contexto histórico en el que fueron empleados, pero ahora que los tiempos han cambiado, lo que se busca es explorar nuevas estrategias en el área de la química que mejoren la calidad de vida de las personas. De esta manera podría quitarse el estigma de que todo lo que desarrolla en dicha disciplina es malo.

7. Referencias bibliográficas.

1. Austin Powder. (2022). Mecha lenta. [Ficha técnica]. https://www.austinpowder.com/wp-content/uploads/2022/06/AP-Mecha-Lenta-TDS-ESP-v.AP_.pdf
2. Beck, W. & Klapotke, T. M. (2008). Mercury fulminate: ONC–Hg–CNO or CNO–Hg–ONC – a DFT study. *Journal of Molecular Structure: THEOCHEM*. 848. 94-97. <https://doi.org/10.1016/j.theochem.2007.09.013>.
3. Biegańska, J. (2021). The Effect of the Reaction pH on Properties of Lead(II) Azide. *Materials*. 14 (11). 2818. <https://doi.org/10.3390/ma14112818>
4. Bohanek, V.; Suceška, M.; Dobrilovic, M.; Hartlieb, P. (2022). Effect of Confinement on Detonation Velocity and Plate Dent Test Results for ANFO Explosive. *Energies*. 15 (12). 4404. <https://doi.org/10.3390/en15124404>
5. Dodbiba, G.; Murata, K.; Okaya, K.; Fujita, T. (2016). Liberation of various types of composite materials by controlled underwater explosion. *Minerals Engineering*. 89. 63-70. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2016.01.017>
6. FAMESA. (2017). Mecha rápida. [Ficha técnica]. <http://www.famesa.com.pe/wp-content/uploads/2017/07/FT-4.-Mecha-Rapida.pdf>
7. Gosnell, K. J.; Beck, A. J.; Müller, P., Keßler, A.; Achterberg, E. P. (2022). Effects of salinity and temperature on seawater dissolution rate of initial detonation agent mercury fulminate. *Marine Pollution Bulletin*. 185. <https://doi.org/10.1016/j.marpolbul.2022.114311>.
8. Gurinovich, A.; Bogdanovich, P.; Komorný, A. (2015). Shock-Wave Initiation of a High-Explosive Charge to Create Axially Symmetric Detonation Front. *IEEE Transactions on Plasma Science*. 43 (10). 3365-3368. DOI: 10.1109/TPS.2015.2449771.
9. Jafari, M.; Hossein Keshavarz, M.; Zamani, A.; Zakinejad, S.; Alekaram, I. (2018). A Novel Method for Assessment of the Velocity of Detonation for Primary Explosives. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 43 (4). 342-347. <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/prop.201700276>.
10. Li, G.; Shi, D.; Wang, L.; Zhao, K. (2022). Measurement technology of underwater explosion load: A review. *Ocean Engineering*. 254. <https://doi.org/10.1016/j.oceaneng.2022.111383>
11. Liu, Q.; Li, M.; Zeng, Q.; Wu, X. (2019). In-Situ Fabrication and Characterization of Silver Azide Using Micron-Scale Silver(I) Oxide as the Precursor. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 44 (11). 1440-1445. <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/prop.201900084>
12. Marinho, G. S. & De Farias, R. F. (2021). The structure, thermodynamic instability and energetics of NI₃, its specific impulse and a strategy for its stabilization. *Journal of Molecular Structure*. 1232. <https://doi.org/10.1016/j.molstruc.2021.130075>
13. Papiński, A.; Maranda, A. (2019). Research on the Detonation Process of Explosives Containing Sodium Azide. *Central European Journal of Energetic Materials*. 16 (4). 520-532. DOI 10.22211/cejem/115263

14. Sun, Q.; Ding, N.; Zhao, C.; Zhang, Q.; Zhang, S.; Li, S.; Pang, S. (2022). Full-nitro-nitroamino cooperative action: Climbing the energy peak of benzenes with enhanced chemical stability. *Science Advances*. 8 (12). 1-9. DOI: 10.1126/sciadv.abn3176.
15. Tariq, Q.; Manzoor, S.; Tariq, M.; Cao, W.; Zhang, J. (2022). Recent advances in the synthesis and energetic properties of potassium-based potential green primary explosives. *Defence Technology*. 18 (11). 1945-1959. <https://doi.org/10.1016/j.dt.2021.11.003>.
16. Tashrifi, Z.; Khanaposhtani, M. M.; Larijani, B.; Mahdavi, M. (2021). Sodium Azide: An Inorganic Nitrogen Source for the Synthesis of Organic N-Compounds. *Chemistry Select*. 6 (47). 13419-13433. <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/slct.202103271>
17. Wang, Y., Liu, Y., Song, S., Yang, Z., Qi, X., Wang, K., Liu, Y., Zhang, Q., Tian, Y. (2018). Accelerating the discovery of insensitive high-energy-density materials by a materials genome approach. *Nature Communications*. 9 (2444). <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1038/s41467-018-04897-z>.
18. Wikipedia, (2023). Fulminato de plata. Recuperado de https://es.wikipedia.org/wiki/Fulminato_de_plata
19. Wikipedia, (2022). Silver azide. Recuperado de https://en.wikipedia.org/wiki/Silver_azide
20. Wurzenberger, M. H. H.; Gruhne, M. S.; Lommel, M.; Braun, V.; Szimhardt, N.; Stierstorfer, J. (2020). Taming the Dragon: Complexation of Silver Fulminate with Nitrogen-Rich Azole Ligands. *Inorganic Chemistry*. 59 (24). 17875–17879. <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1021/acs.inorgchem.0c03027>
21. Yang, Y.; Duan, Z.; Li, S.; Zhang, L.; Han, Y.; Huang, H.; Huang, F. (2022). Evaluation of the Detonation Characteristics of Aluminized DNAN-Based Melt-Cast Explosive by the Detonation Cylinder Test. *Propellants, Explosives, Pyrotechnics*. 47 (4). <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1002/prep.202100344>
22. Yan, Z.; Yang, L.; Han, J.; Tong, W. (2022). Preparation of modified lead azide compound with high ignition ability based on graphene oxide. *Materials Letters*. 314. <https://doi.org/10.1016/j.matlet.2022.131747>
23. Yedukondalu, N. & Vaitheeswaran, G. (2014). Polymorphism and thermodynamic ground state of silver fulminate studied from van der Waals density functional calculations. *J. Chem. Phys.* 140. <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1063/1.4882055>
24. Zapata, F. & García-Ruiz, C. (2020). Chemical Classification of Explosives. *Analytical Chemistry*. 51 (7). 656-673. <https://doi-org.pbidi.unam.mx:2443/10.1080/10408347.2020.1760783>
25. Zhang, X.; Yan, P.; He, H.; Lu, W.; Liu, B.; Zhu, J.; Wang, X.; Cheng, Y. (2022). Experimental investigations of the effect of millisecond-delay time on the blast vibration reduction with electronic detonators. *Journal of Vibration and Control*. 0 (0). <https://journals-sagepub-com.pbidi.unam.mx:2443/doi/10.1177/10775463221113651>

26. Zong, H. H., Yao, C.; Sun, C. Q., Zhang, J. G., Zhang, L. (2020). Structure and Stability of Aromatic Nitrogen Heterocycles Used in the Field of Energetic Materials. *Molecules*. 25 (4). 3232. <https://doi.org/10.3390/molecules25143232>.