

PAPER DETAILS

TITLE: NITRO GRUBU İÇEREN ONNO TIPINDEKİ SIMETRIK SCHIFF BAZLARININ TERMAL BOZUNMALARININ İNCELENMESİ

AUTHORS: Kaan EMREGÜL,Orhan CAKIRER,Ümit ERGUN,Abdullah YÜCEL,Melike KUNDURACI,Orhan ATAKOL

PAGES: 151-159

ORIGINAL PDF URL: <https://dergipark.org.tr/tr/download/article-file/116295>

NİTRO GRUBU İÇEREN ONNO TİPİNDEKİ SİMETRİK SCHIFF BAZLARININ TERMAL BOZUNMALARININ İNCELENMESİ

Kaan Cebesoy EMREGÜL*, Orhan CAKIRER**, Ümit ERGUN*, Abdullah YÜCEL*, Melike KUNDURACI*, Orhan ATAKOL*

* Ankara Üniversitesi Fen Fakültesi Kimya Bölümü, Tandoğan, Ankara

** Ahi Evran Üniversitesi Kaman Meslek Yüksekokulu, Kırşehir

e-mail: kcemregul@yahoo.com

Alınış: 25 Eylül 2009, Kabul: 26 Ekim 2009

Özet: Simetrik alifatik daiminler ile nitrolanmış salisilaldehitler kullanılarak simetrik yapılı dialdiminler hazırlandı. Bu aldiminler element analizi ve IR spektroskopisi ile karakterize edildi. Elde edilen bileşikler termogravimetri ile incelendi. Yüksek nitro grubu sayısından dolayı bileşiklerin patlayıcı maddeler gibi davranışları ve salisilaldimin birimlerini bağlayan alkil grubunun büyüklüğü ile ekzotermal parçalanmanın şiddetinin ilişkili olduğu görüldü. Hazırlanan tüm aldiminler erime noktasına ulaşmadan ekzotermik bir tepkime ile parçalandığı gözlandı. Hidrazin ve 1,2 diamino etandan meydana gelen Schiff bazlarının oksijen dengesi kuralına göre patlayıcı maddelere benzer şekilde parçalandığı sonucuna termogravimetri verileri kullanılarak varıldı.

Anahtar kelimeler: Termal analiz, ONNO tipi Schiff bazi, nitro grubu

INVESTIGATION OF THE THERMAL DECOMPOSITION OF ONNO TYPE SYMMETRIC SCHIFF BASE CONTAINING NITRO GROUP

Abstract: Symmetric dialdimines were prepared from symmetric aliphatic diamines and nitro containing salicylaldehydes. These aldimines were characterized using element analysis and IR spectroscopy. The compounds were also analysed thermogravimetrically. Due to high numbers of nitro groups the compounds behaved like explosive materials. The size of alkyl groups bonding the salicylaldimine units is in reaction with the intensity of the exothermal degradation. All the aldimine compounds were observed to exothermally degrade before reaching their melting point. It was concluded using thermogravimetry that Schiff base compounds prepared from hydrazine and 1,2-diamino ethane degraded according to the oxygen equilibrium rule.

Key words: Thermal analysis, ONNO type Schiff base, nitro group

GİRİŞ

Konvansiyonel patlayıcılar olarak bilinen ve günümüzde cephane mühimmat yapımında kullanılan trinitrogliserin, trinitrotoluen, tetril gibi maddeler 19. yüzyılda keşfedilmiş maddelerdir. Ascanio SOBRERO adlı bir İtalyan kimyacının 1846 yılında tesadüf eseri trinitrogliserini (TNG) keşfinden sonra

Alfred NOBEL ile devam eden araştırmalar 19. yüzyılın sonunda trinitrotoluen (TNT), tetril, pikrik asit gibi maddeler keşfedilmiştir. İkinci dünya savaşı sonrasında dinitroetilenglikol (DNG), pentaeritrol tetranitrat (PETN), 1,3,5-trinitro-1,3,5 triazo siklohekzan (RDX) gibi patlayıcılar keşfedilmiştir (BROWN vd. 2000, AKHOWAN vd. 2004). Günümüzde patlayıcı maddelere alternatif isim olarak enerjik maddeler adı verilmektedir ve 1980'li yıllarda sonra yeni jenerasyon enerjik madde çalışmaları yoğunlaşmış olup bu yeni jenerasyon maddelerde ortak özellik azot atomu bakımından zengin olmaları ve O/C oranının artırılmış olmasıdır. Bu şekilde üretilen yeni jenerasyon enerjik maddeler konvansiyonel patlayıcılara oranla daha güvenli ve bozunma tepkimelerinde daha yüksek enerjili maddelerdir (ADAM vd. 1999, ADAM vd. 2002, WINBORG vd. 2002, KLAPÖTKE vd. 2002, TALAWAR vd. 2009, LIU vd. 2009).

Bu çalışma anorganik kimya literatürlerinde çok sık yer alan bir madde sınıfı olan Schiff bazları adını verdigimiz imin bağı içeren organik maddelerin nitrolanmış türevlerinin termal bozunmalarının incelenmesi üzerine yapılmıştır. Bilindiği gibi nitro grubu elektron dağılımını şiddetle etkileyen ve moleküldeki bağları gerginleştiren bir ruptur ve enerjik moleküllerden bir çoğu nitroca zengindir. Enerjik moleküller bu dengesizleştirici grumlardan dolayı belli bir sıcaklıkta şiddetli ekzotermal bir iç dönüşüm tepkimesi ile parçalanırlar, bu parçalanmanın mekanizması kesin olarak belirlenmese de oksijen dengesi (Ω) dedigimiz sayısal bir değere bağlı olarak tepkimeden çıkan ürünlerin yapısı tahmin edilebilmektedir (ATAKOL vd. 2007). Oksijen dengesinin sayısal değeri (Eşitlik 1) aşağıdaki gibi bulunur.

$$\% \Omega = \frac{[x-(y+m+z)]*16}{M_A} *100 \quad (1)$$

Burada;

x = Moleküldeki oksijen sayısı

y = Moleküldeki tüm karbonları karbondioksit yapabilecek oksijen sayısı

m = Moleküldeki tüm hidrojenleri H₂O yapabilecek oksijen sayısı

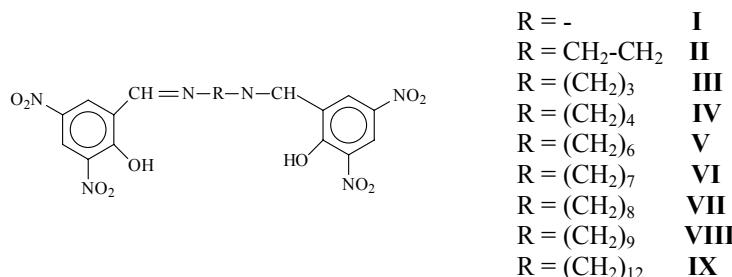
z = Moleküldeki tüm metal atomlarını kararlı metal oksit yapabilecek oksijen sayısı

M_A = Molekül kütlesi

Oksijen dengesi (Ω) nin sayısal değerine göre tepkimeden çıkan ürünler tahmin edilebilmektedir. Enerjik moleküldeki azot atomları N₂ gazı haline dönüştüğünden azotça zengin molekül tasarlamak ve sentezlemek yeni jenerasyon enerjik madde hazırlanmasında ilk hedeftir.

Bu çalışmada nitro grubu içeren erime noktaları yüksek bir organik madde grubu esas alınmıştır ve bu madde grubunun enerjik maddeler sınıfına girip girmeyeceği araştırılmıştır. Hazırlanan maddelerin formülleri şekil 1'de verilmiştir.

Hazırlanan bu aldimin bileşikleri (Schiff bazları) önce element analizi ve IR spektroskopisi ile karakterize edilmiştir. Daha sonra bu bileşiklerin termogravimetri ile termal parçalanmaları incelenmiştir.



Şekil 1. Hazırlanan maddelerin kimyasal formülleri

MATERIAL METOT

Hazırlanan organik maddelerin karakterizasyonunda element analizi için Eurovector 3018 marka CHNS analizörü kullanılırken, IR spektrumları KBr disk halinde (yaklaşık %5'lik) Perkin-Elmer Spectrum 100 cihazında kaydedildi. Termogravimetrik çalışmalar Shimadzu DTG-60H cihazında platin panlar içinde 10°C/dakika ısıtma hızında ve N₂ atmosferi altında (1bar) gerçekleştirildi. Cihazın sıcaklık kalibrasyonu In, Pb ve Zn ile yapıldı. 650°C ta fırın içine O₂ gönderilerek panın ve termoçiftlerin temizlenmesi sağlandı.

Ligantların hazırlanması

Schiff bazları 3,5-dinitrosalisilaldehitler ile hidrazin, 1,2-diaminoetan, 1,3-diaminopropan, 1,4-diaminobütan, 1,6-diaminohekzan, 1,7-diaminoheptan, 1,8-dinitrooktan, 1,9-diaminononan ve 1,12-diaminododekanın EtOH ortamında kondenzasyonu sonucu elde edildi. TG'ye uygulanmadan önce az miktarda Schiff bazı yine EtOH'tan yeniden kristalize edildi. Schiff bazı eldesinde genel prosedür aşağıda verilmiştir.

Genel Metot

0.02 mol nitrosalisilaldehit bir beherde 100 mL EtOH içinde ısıtılıarak çözüldü. Bu çözeltiye ilgili daimin bileşığının 0.01 molünün 20 mL EtOH'daki çözeltisi eklendi ve karışım kaynama sıcaklığına kadar ısındı. Kendi haline bırakılan karışımdan ayrılan kristalin sarı Schiff bazları süzülerek ayrıldı ve havada

kurutuldu. Bu Schiff bazından alınan 0.5 gramlık bir kısım 20 mL EtOH içinde rekristalize edildi ve termogravimetride kullanıldı.

BULGULAR

Hazırlanan maddelerin C, H, N analizleri ve önemli IR bantları Tablo 1a ve 1b'de, nitrolu Schiff bazlarının termoanalitik verileri ise Tablo 2'de verilmiştir.

Tablo 1a. Hazırlanan Schiff bazlarının C, H, N analizleri

Schiff Bazları	Element Analizi Sonuçları					
	Beklenen %			Bulunan %		
	C	H	N	C	H	N
I	38,20	1,81	19,08	37,94	2,16	19,73
II	41,04	2,56	17,93	41,56	2,73	18,12
III	42,33	2,90	17,41	41,98	2,94	18,01
IV	43,56	3,25	16,92	43,91	3,32	17,34
V	45,80	3,83	15,95	46,07	4,17	16,49
VI	46,85	3,93	15,60	46,51	4,29	15,57
VII	47,83	4,38	15,20	47,42	4,17	16,04
VIII	48,76	4,63	14,83	48,21	4,39	15,12
IX	51,31	5,30	13,80	50,95	5,04	14,17

Tablo 1b. Hazırlanan Schiff bazlarının IR bantları

Schiff Bazları	IR Verileri (cm^{-1})									
	$\nu_{\text{O-H}}$	$\nu_{\text{N-H}}$	$\nu_{\text{C=O}}$	$\nu_{\text{C=N}}$	$\nu_{\text{C=C}}$ (Ar.)	δ_{CH_2}	$\nu_{\text{N=O}}$	$\delta_{\text{C-H}}$ (Ar.)	$\gamma_{\text{C-H}}$ (Ar.)	$\gamma_{\text{C-H}}$ (Alif.)
I	Belirlenemedi	-	-	1612	1590	-	1344 1302	754	3142 3065	-
II	2812	-	-	1630	1596	1474 1450	1348 1305	754	3160 3044	2980 2834
III	2748	3336	1705	1625	1600	1446 1476	1340 1298	751	3139 3063	2979 2836
IV	2833	-	-	1638	1601	1478 1436	1345 1302	752	3162 3060	2971 2826
V	2780	-	-	1634	1598	1490 1451	1312 1344	762	3157 3054	2984 2833
VI	2773	-	-	1636	1598	1475 1452	1350 1308	757	3148 3051	2980 2841
VII	2768	-	-	1634	1600	1475 1451	1349 1306	757	3155 3058	2975 2842
VIII	2790	-	-	1630	1602	1478 1444	1342 1295	752	3150 3064	2972 2846
IX	2810	-	-	1632	1597	1480 1454	1340 1301	751	3152 3069	2980 2845

Tablo 2. Nitrolu Schiff bazlarının termoanalitik verileri

Schiff bazi	Sıcaklık Aralığı (°C)	Kütle Kaybı (%)	DTA Piki
3,5-DNS-Hidrazin I	342-355	73	348°C ekzotermik
3,5-DNS-(CH ₂) ₂ II	316-339	86	325°C ekzotermik
3,5-DNS-(CH ₂) ₃ III	296-309	53.4	304°C ekzotermik
3,5-DNS-(CH ₂) ₄ IV	225-360	30	238°C ekzotermik
3,5-DNS-(CH ₂) ₆ V	224-360	28	236°C ekzotermik
3,5-DNS-(CH ₂) ₇ VI	236-350	32	261°C ekzotermik
3,5-DNS-(CH ₂) ₈ VII	238-350	34	270°C ekzotermik
3,5-DNS-(CH ₂) ₉ VIII	240-350	34	278°C ekzotermik
3,5-DNS-(CH ₂) ₁₂ IX	240-350	35	280°C ekzotermik

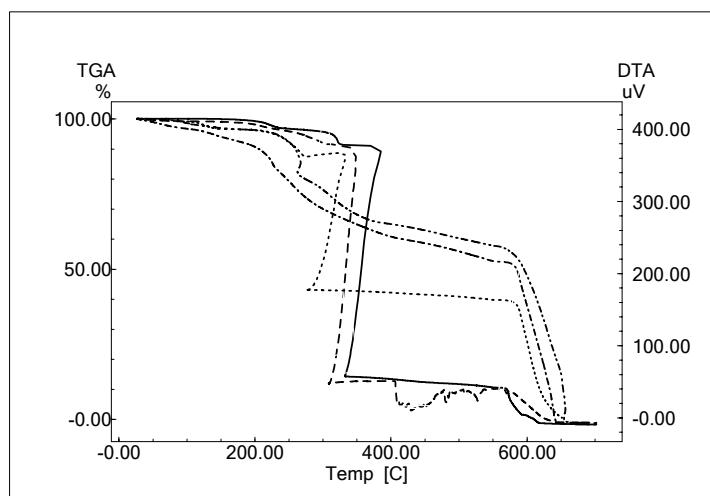
TARTIŞMA VE SONUÇ

Tablo 1'de verilen element analizleri beklenen değerlere yakındır. Bazı element analizi sonuçları tam ideal sınırlar içinde değildir, üç maddenin C analizi beklenenden %0,5'ten daha büyük bulunmuştur. Bununla birlikte genel olarak değerlendirilirse sonuçlar beklenene yakındır. Azot analizleri Kjeldahl Yöntemine göre yapılmınca sonuçlar oldukça kötü çıkmaktadır, çünkü asitle çözünürleştirme esnasında nitro grupları azot oksitleri halinde ortamdan uzaklaşmaktadır, bu sebepten dolayı element analizi cihazından alınıp Tablo 1'de verilen azot analizi değerleri çok daha uygun bulunmuştur.

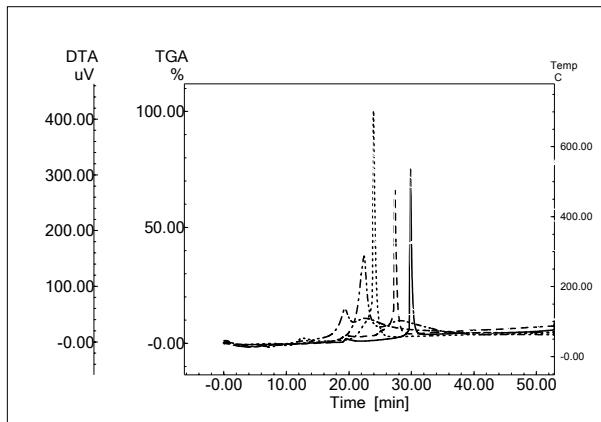
Tablo 1'de dikkati çeken bir husus IR bandlarındadır. Tablo 1'de verilen değerlerde O-H esneme bandı 2800-2600 cm⁻¹ arasındadır. Birçok kaynakta O-H esneme bandlarının 3500-3600 cm⁻¹ arasında gözlendiği verilmesine rağmen hidrojen bağı oluşumunun bu değerleri daha düşük enerjiye kaydirdiği da belirtilir (NAKAMATO vd. 1997). 2-hidroksi Schiff bazlarında iminik azot ile fenolik (şekil4) proton arasında oldukça şiddetli oluşan hidrojen bağının O-H esneme bandını 800-900 cm⁻¹ kadar düşük enerjiye kaydirdiği 1961 yılında rapor edilmiştir (FREEDMAN vd. 1961). Bu hidrojen bağı oluşumu bazı Schiff bazlarında o kadar ileri gitmektedir ki proton fenol grubundan iminik azota

transfer olur ve biraz ileride deginildiği gibi Schiff bazında fenol-imin \rightleftharpoons keto-amin tautomerisi oluşur (MACIEJEWSKA vd. 1999, TATAR vd. 2005).

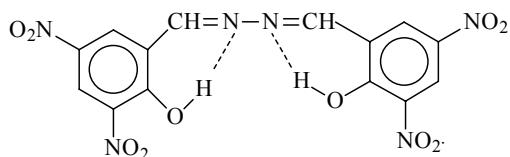
Bu maddelerin termal bozunmalarına ait veriler Tablo 2'de yer almaktadır. I, II, III, IV ve V numaralı maddelerin TG eğrileri şekil 2a'da ve DTA eğrileri şekil 2b'de verilmiştir. Gerek Tablo 2'deki verilerden, gerekse 2a'daki TG eğrilerinden II, III, IV nolu bileşikler, yani 3,5-dinitrosalisiden birimler arasında bağlantıyı yapan alkil grubundaki C sayısı 0 (3,5-dinitrosalisilaldehit ve hidrazinden hazırlanan), 2 ve 3 olan Schiff bazları 300-350°C arasında patlayıcı maddeleri andıran bir ekzotermik tepkime ile parçalanmakta ve kütlesinin %50' den fazlası kaybolmaktadır. Ancak alkil grubu $-(CH_2)_4-$ veya daha uzun ise ekzotermik bozunma daha zayıf olmakta ve hemen hemen hepsinde 225°C ile 400°C arasında %30 civarında bir kütle kaybı gözlenmektedir. Gözlenen ekzotermik tepkimelerin şiddeti $2 CH_2 > 0 CH_2 > 3 CH_2 > 12 CH_2 > 9 CH_2 > 6 CH_2 > 4 CH_2$ şeklindedir. En enerjik tepkime 2 CH₂ taşıyan Schiff bazında olurken en zayıf tepkime 4 ve 6 CH₂ taşıyanda olmuştur. Aynı zamanda DTG piklerinin tepe noktaları sıcaklıklarına bakılırsa $R = -(CH_2)_n-$; n = 0 'dan n = 6'ya kadar azalan 348°C 'tan 224°C 'a kadar daha sonra tekrar ortam 224°C'tan 280°C'a kadar değişen bir sıcaklık serisi ortaya çıkar. Bu durumu alkil gruplarının indüktif etkisiyle açıklamak imkansızdır. Bu muhtemelen moleküllerin katı hal yapısındaki örgü özellikleri ve bu orgüde oluşan hidrojen bağları ve bu durumun kazandırdığı kararlılıktır. Alkil grupları küçük iken büyük bir olasılıkla fenolik hidrojen bağı ağlarıdır.



Şekil 2a. 5 Schiff bazının TG eğrilerinin karşılaştırması, DTA eğrileri termogramdan karışıklık olmaması için çıkarılmıştır. I nolu Schiff bazi 3,5-DNS -hidrazin, II nolu Schiff bazi 3,5-DNS – (CH₂)₂, III nolu Schiff bazi 3,5-DNS- (CH₂)₃, IV nolu Schiff bazi 3,5-DNS- (CH₂)₄ ve VIII nolu Schiff bazi 3,5-DNS -(CH₂)₉ bileşiklerine aittir (3,5- DNS: 3,5-dinitro salisilaldehit)

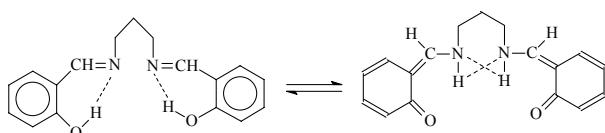


Şekil 2b. 5 Schiff bazının DTA eğrilerinin karşılaştırması, TG eğrileri termogramdan karışıklık olmaması için çıkarılmıştır. I nolu Schiff bazi 3,5-DNS -hidrazin , II nolu Schiff bazi 3,5-DNS – $(CH_2)_2$, III nolu Schiff bazi 3,5-DNS- $(CH_2)_3$, IV nolu Schiff bazi 3,5-DNS- $(CH_2)_4$ ve VIII nolu SChiff bazi 3,5-DNS - $(CH_2)_9$ bileşiklerine aittir (3,5- DNS: 3,5-dinitro salisilaldehit)



Şekil 3. 3,5 DNS-Hidrazin bileşiği.

3,5 DNS-Hidrazin bileşigideki (şekil 3) iminik azotlar arasında serbest dönme olasılığı bulunsa da molekül düzlemsel olarak istiflenebilir, bu da katı halde kararlılık kazandırır, bu da molekülün diğerine göre daha yüksek sıcaklıkta bozunmasını sağlar. Alkil grubu $-(CH_2)_2$ – ve $-(CH_2)_3$ - olunca fenolik hidrojenlerin azot üzerine kısmen transfer olduğu IR spektroskopisi ile kanıtlanmıştır (TATAR vd. 2005).



Şekil 4. N,N'-bis(salisiliden)-1,3-propandiamin

Bu amine dönüşümü sırasında $-CH_2-$ grubu sayısı 2 ise N-H grupları arasında oluşan hidrojen bağları beşli, $-CH_2-$ grubu sayısı 3 ise altı üyesi bir halka oluşur, bu halkalar bilindiği gibi en kararlı halkalardır (ELIEL vd. 1996). Ancak metilen sayısı arttıkça oluşacak olan halkanın üye sayısı da artar ve kararsız 7, 9 üyesi halkalar oluşur $-CH_2-$ sayısı daha da artınca salisiliden grupları tamamen bağımsız hale gelir. Bu yüksek metilen sayısında molekül içinde birbirinden bağımsız hale gelen salisiliden grupları muhtemelen komşu moleküller ile etkileşir ve azda olsa bir kararlılık ortaya çıkar bu sebeple bozunma sıcaklığı dört ve altı metilenli analoglara göre biraz yükselir.

Tepkimelerde dört ve daha yüksek -CH₂- sayılarındaki Schiff bazlarının bozunması ekzotermik olmasına rağmen bir patlayıcı maddeden bekleniği kadar değildir. Ancak hidrazin, 1,2-diaminoetan ve 1,3-diaminopropan ile hazırlanmış Schiff bazlarının bozunması tam bir patlama tepkimesini andırmaktadır. Bu noktada bu bileşikler için oksijen balansı eşitliğine bakmak gereklidir.

Eğer üç bileşik için Ω hesaplanırsa;

n = 0 için toplam formül C₁₂H₈N₆O₁₀ olup

$$\Omega = \frac{[10-(24+4)]*16}{396} *100 = -\%72.77$$

Aynı işlem n = 2 ve n = 3 için yapılrsa;

n = 2 için C₁₄H₁₂N₆O₁₀

$$\Omega = \frac{[10-(28+6)]*16}{424} *100 = -\%90.56$$

ve n = 3 için C₁₅H₁₄N₆O₁₀

$$\Omega = \frac{[10-(30+7)]*16}{438} *100 = -\%98.63$$

Bulunan Ω değerleri negatif değerlerdir. Bu yüzden patlama denklemi oluşturmada

1. Tüm hidrojenler H₂O yapılır
2. Kalan oksijenler karbonlar ile CO oluşturur
3. Geriye kalan karbonlar hidrojenler ile C₂H₄ oluşturur
4. Hala geriye karbon kalırsa C olarak ortamda kalır
5. Tüm azotlar N₂ haline geçer [9]

Yani patlama tepkimeleri ;

- C₁₂H₈N₆O₁₀ → 4H₂O_(g) + 6CO_(g) + 6C_(k) + 3N_{2(g)}
- C₁₄H₁₂N₆O₁₀ → 6H₂O_(g) + 4CO_(g) + 10C_(k) + 3N_{2(g)}
- C₁₅H₁₄N₆O₁₀ → 7H₂O_(g) + 3CO_(g) + 12C_(k) + 3N_{2(g)}

Birinci tepkimede kalıntı C ilk kütlenin %21.21'ridir, gerçekten %80 civarında bir kayıp olmuş %20 civarında bir kalıntı kalmıştır.

İkinci tepkimede kalıntı %28 olmalıdır ancak bulunan kalıntı %20 civarındadır.

Üçüncü tepkimede bulunması gereken kalıntı %32.87 dir ve yaklaşık %65 civarında bir kayıp bulunmuştur.

Bir yaklaşımında olsa bulunan kalıntı miktarları parçalanmanın patlayıcı maddelere özgü bir tepkime benzeri olduğunu gösteriyor.

KAYNAKLAR

- ADAM D, HALL G, Klapötke TM, 1999. Nitrophenyl azides: A Combined experimental and theoretical study. *Heteroatom Chemistry*, 10, 548-553.
- ADAM D, KARAGISHOFF K, Klapötke TM, 2002. Triazido trinitro benzene. *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 27, 7-11.
- AKHOWAN J, 2004. *The Chemistry of Explosives*. R.S.C. 2nd Edition, 2-16.
- ATAKOL O, FUESS H, KURTARAN R, AKAY A, ARICI C, ERGUN Ü, EMREGÜL KC, 2007. Three new dinuclear silver (I) complexes derived from pyrozolyl type ligands. *Journal of Thermal Analysis and Calorimetry*, 90, 517-523.
- BROWN GI, 2000. The Big Bang. *A History of Explosives*. Sutton Publishing, 1-10.
- ELIEL E, WILLEN SH, 1996. *Stereochemistry of organic compounds*. John Wiley Interscience, 762-767.
- FREEDMAN HH, 1961. Intramolecular H bonds. I. A spectroscopic study of the hydrogen bond between hydroxyl and nitrogen. *The Journal of the American Chemical Society*, 83, 2900-2905.
- Klapötke TM, RICNOCKER CM, ZEWEN H, 2002. Calculated and experimentally obtained heats of combustion of hydrazonium nitrate. *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie*, 628, 2372-2374.
- LIU JJ, HE X, SHAO M, LI MX, 2009. Synthesis, crystal structures and characterizations of three new copper (II) azide coordination polymer with 1,2,4-triazole ligands. *Journal of Molecular Structure*, 919, 189-195.
- MACIEJEWSKA D, PAWLAK D, KOLEVA V, 1999. Hydrogen bonding and tautomerism of benzylidene anilines in the solid state. *Journal of Physical Organic Chemistry*, 12, 875-880.
- NAKAMATO K, 1997. *Infrared and Raman spectra of inorganic and coordination compounds*. Wiley Interscience, Fifth Edition, 29.
- TALAWAR MB, SIVABOLON R, MUKUNDON T, MUTHURAJAN H, SIKDER AK, GANDHE BR, RAO AS, 2009. Environmentally compatible next generation green energetic materials. *Journal of Hazardous Materials*, 161, 589-607.
- TATAR L, NAZIR H, GÜMÜŞER M, KALE C, ATAKOL O, 2005. Synthesis, crystal structure and electrochemical behaviour of water soluble Schiff bases. *Zeitschrift für Kristallographie*, 220, 639-642.
- WINBORG N, ELDSÖTER C, 2002. 2,2'-dinitro-1,3-bis-nitroxy propane (NPN). *Propellants, Explosives and Pyrotechnics*, 27, 314-319.