

Synteza i właściwości nowego wysokoenergetycznego kompleksu $[\text{Cu}(\text{TNBI})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$

Rafał LEWCZUK*, Judyta REĆKO, Mateusz SZALA - Zakład Materiałów Wybuchowych, Wojskowa Akademia Techniczna, Warszawa

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2015, 69, 3, 123–128

Wstęp

Nitrowe pochodne imidazolu stanowią interesującą grupę materiałów wysokoenergetycznych. Jednym z nich jest 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazol (TNBI), który posiada wysokie parametry detonacyjne i relatywnie niską wrażliwość na bodźce mechaniczne [1–3]. Dlatego też mógłby on znaleźć zastosowanie jako zamiennik powszechnie stosowanego 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksanu (heksogen, RDX). Jego syntezę można przeprowadzić niskim kosztem z łatwo dostępnych substratów [4]. Wadą tego związku jest higroskopijność, z powodu której nie może on być użyty w postaci czystej. Rozwiązaniem tego problemu jest tworzenie soli, w których TNBI stanowi dianion, a kationami są protonowane aminy o wysokiej zawartości azotu. Pierwszym związkiem z tej grupy, który został otrzymany przez Cromera i Storma, była sól amonowa TNBI [5]. Chavez i in. otrzymali sole guanidynową, aminoguanidynową, diaminoguanidynową i triaminoguanidynową [6]. Klapötke i in. badali właściwości dihydratu soli bishydroksyloaminowej 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolu [7]. Sole hydrazyny i guanylo-mocznika otrzymali Kim i Kim [8]. Większość z tych związków posiada wysokie parametry detonacyjne, wysoką stabilność termiczną (jak sól guanidynowa, która rozkłada się powyżej 320°C [8]), lecz nie odznacza się niepożądaną higroskopijnością.

W Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT otrzymano nowe sole TNBI, takie jak 3-amino-1,2,4-triazolową, 4-amino-1,2,4-triazolową, 5-aminotetrazolową i semikarbazydowi, i potwierdzono informacje literaturowe, że sole te posiadają lepszą stabilność chemiczną niż TNBI. Podczas badań okazało się również, że wrażliwość TNBI w postaci dihydratu ($\text{TNBI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$), uzyskiwanego po syntezie i krystalizacji, jest wyższa od wartości podawanej w literaturze [1, 7, 8].

W ramach niniejszej pracy postanowiono sprawdzić możliwość otrzymania związków kompleksowych, w których TNBI stanowiłby ligand, a atomem centralnym byłaby miedź. Związki takie mogą łączyć zalety soli i korzyści wynikające z obecności metalu – katalizowanie reakcji w kierunku otrzymania zimniejszych produktów rozkładu oraz zwiększenie szybkości palenia. W literaturze można znaleźć liczne przykłady zastosowania kompleksów w roli materiałów wybuchowych. Wojewódka i in. [9] otrzymali szereg kompleksów metali przejściowych z azotanami(V) i chloranami(VII) hydrazyny i etylenodiaminy, a następnie zbadali możliwość ich zastosowania jako materiałów wtórnych w sponkach pobudzających. Cudziło i in. [10] badali właściwości energetyczne kompleksu miedziowego chloranu(VII) 4-amino-1,2,4-triazolu, który jest proponowany jako nowoczesny niskotoksyczny materiał inicjujący.

Syntezę zaplanowano analogicznie, jak w przypadku bis(tetrazolilo)aminy (BTA) przez Friedricha i in. [11]. W zależności od stosunku molowego użytych substratów – $\text{CuCl}_2\cdot 2\text{H}_2\text{O}$, $\text{BTA}\cdot \text{H}_2\text{O}$ i NH_3 – autorzy [11] otrzymali związki kompleksowe miedzi z BTA o składzie $[\text{Cu}(\text{BTA})(\text{NH}_3)_2]$, $[\text{Cu}(\text{BTA})(\text{NH}_3)_2\text{H}_2\text{O}]$ i $[(\text{NH}_4)_2\text{Cu}(\text{BTA})_2\cdot 2,5\text{H}_2\text{O}]$. Ze względu na ich właściwości ener-

getyczne, stabilność chemiczną i niską wrażliwość, proponują zastosowanie ich w pirotechnice oraz jako dodatki do paliw raketowych opartych na chloranie(VII) amonu.

Próba otrzymania kompleksu TNBI z miedzią zakończyła się sukcesem. Otrzymano związek o wzorze $[\text{Cu}(\text{TNBI})(\text{NH}_3)_2(\text{H}_2\text{O})]$. Przyjęto dla niego akronim CuTNO. Strukturę cząsteczki zaproponowano na podstawie wyników uzyskanych dzięki metodom spektroskopii magnetycznego rezonansu jądrowego (NMR), analizy elementarnej oraz absorpcyjnej spektrometrii atomowej z atomizacją w płomieniu (F-AAS). Właściwości termiczne zbadano metodą różnicowej analizy termicznej i termogravimetrii (DTA/TG). W celu określenia bezpieczeństwa produkcji i stosowania nowego związku przeprowadzono badania wrażliwości na uderzenie i tarcie.

Część eksperymentalna

W syntezach stosowano octan amonu (Chempur, nr kat. 111392705), 40% wodny roztwór glioksalu (Carl Roth, nr kat. HN49.2), diwodny chlorek miedzi(II) (Sigma-Aldrich, nr kat. 459097), wodę amoniakalną (Chempur, nr kat. 111349637), tlenek fosforu(V) (Carl Roth, nr kat. 9076), kwas fosforowy(V) (Chempur, nr kat. 115691508) i kwas azotowy(V) (Merc-Millipore, nr kat. 100455). 2,2'-biimidazol (biimidazol) został otrzymany wg metody podanej przez Cho i in. [12].

Widma NMR zarejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance III dla częstotliwości 500 MHz (^1H) i 125 MHz (^{13}C). Wszystkie przesunięcia chemiczne na widmach ^1H oraz ^{13}C -NMR wyznaczono względem zewnętrznego wzorca, którym był tetrametylosilan (TMS). Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej w standardowych próbkach o średnicy 5 mm. Używanym rozpuszczalnikiem badanych substancji był d_6 -DMSO.

Analizę elementarną próbki TNBI oraz kompleksu przeprowadzono na analizatorze elementarnym CHNS-O-Cl typu VarioEl Cube w trybie pracy CHNS. Pomiary dokonywano dla produktów surowych.

Próbkę CuTNO, po rozpuszczeniu, analizowano na zawartość miedzi metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej techniką F-AAS (technika płomieniowa) na spektrometrze absorpcji atomowej model AAS-2100 firmy Perkin Elmer. Źródłem promieniowania była kodowana lampa z katodą węgłową do oznaczania miedzi, firmy Perkin Elmer. Pomiar prowadzono dla długości fali światła 324,8 nm. Błąd pomiaru nie przekraczał 1%.

Otrzymywanie dihydratu 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolu

Schemat syntezy $\text{TNBI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ przedstawiono na Rysunku 1.

Do 10,35 g 85% kwasu fosforowego(V) dodano ostrożnie przy wydajnym mieszaniu 9,20 g tlenku fosforu(V) oraz 18,79 g kwasu azotowego(V). Następnie wsypało porcjami 2,00 g biimidazolu. Po zakończeniu dodawania substratu przez 6h kondycjonowano układ w temp. 50°C. Po tym czasie rozcieńczono mieszaninę porcją 20 cm^3 wody, schłodzono do 10°C i po wytrąceniu produktu mieszaninę przesączono. Osad oczyszczono przemywając go acetonem do usunięcia intensywnie żółtej barwy. Otrzymano 1,94 g $\text{TNBI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ z wydajnością 41,4%. Uzyskana substancja podczas po-

Autor do korespondencji:

Mgr inż. Rafał LEWCZUK e-mail: rafal.lewczuk@wat.edu.pl

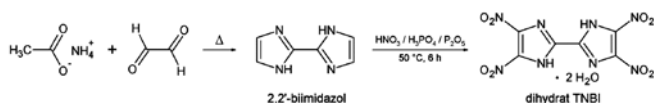
miaru temperatury topnienia rozkładała się gwałtownie w 291°C. W celu oczyszczenia produktu można go rekrytalizować z wody.

¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = szeroki singlet 3,00 (H₂O), szeroki singlet 5,91 (N-H).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = 138,7 (C5,5'); 139,1 (C4,4').

Skład teoretyczny C₆H₆N₈O₁₀ [%]: C(20,58); H(1,73); N(32,00); O(45,69).

Analiza elementarna [%]: C(21,84); H(1,59); N(31,85).



Rys. 1. Schemat syntezy dihydratu TNBI

Otrzymywanie kompleksu [Cu(TNBI)(NH₃)₂(H₂O)]

Schemat syntezy CuTNO oraz budowę nowego kompleksu, którą zaproponowano na podstawie wyników badań technikami instrumentalnymi przedstawiono na Rysunku 2.

W reaktorze o pojemności 250 cm³, zaopatrzonego w termoparę oraz mieszadło mechaniczne, sporządzono roztwór 1,75 g dihydratu TNBI w 240 cm³ wody. Dodano do niego 9,5 cm³ 25% wodnego roztworu amoniaku. Po ogrzaniu mieszaniny do temp. 70°C wkroplono do niej roztwór 0,96 g CuCl₂·2H₂O w 28 cm³ wody. W uzyskanej mieszaninie stosunek molowy TNBI·2H₂O do chlorku miedzi(II) wyniósł 1,00 : 2,25.

Podczas wkrapiania chlorku miedzi(II) obserwowano stopniowe mętnienie roztworu. Powstały zielony koloidalny osad należało odwirować, gdyż sączenie na lejkach Schotta i Büchnera nie było efektywne. W celu oczyszczenia osadu z substratów, które były w nadmiarze, po odwirowaniu zlewano ciecz z nad osadu, uzupełniano próbkę wodą destylowaną, mieszano zawartość i ponownie wirowano. Te czynności powtarzano dwukrotnie. Po ostatniej dekantacji, osad z próbki przeniesiono na szalkę i suszono przez 24h w temp. 50°C. Wydajność syntezy wynosi 93,0%.

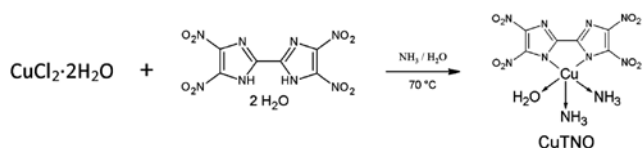
¹H-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = singlet 3,28 (H₂O); szeroki singlet 3,42 (NH₃).

¹³C-NMR (DMSO-*d*₆): δ [ppm] = brak sygnałów.

Skład teoretyczny C₆H₈N₁₀O₅Cu [%]: C(16,85); H(1,89); N(32,75); O(33,66); Cu(14,86).

Analiza elementarna [%]: C(16,48); H(2,11); N(32,21).

Spektrometria F-AAS [%]: Cu(14,63).



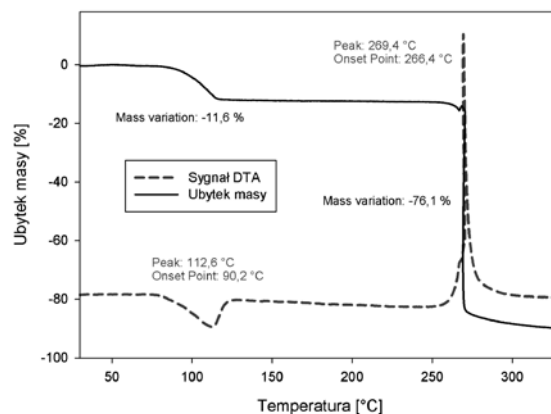
Rys. 2. Schemat syntezy CuTNO

Analiza techniką Różnicowej Analizy Termicznej/Termogravimetrii (DTA/TG)

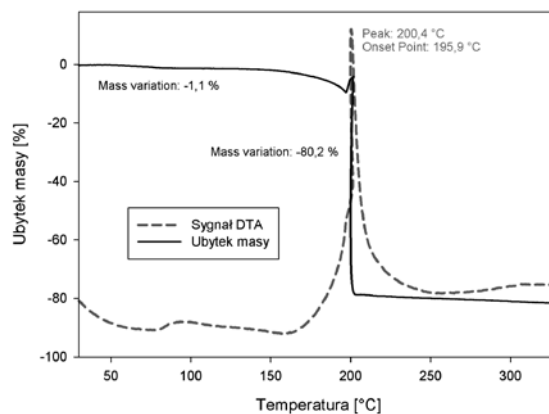
Badania DTA/TG wykonano za pomocą aparatu Labsys firmy SETARAM. Próbkę o masie ok. 8 mg umieszczano w otwartym tyglu o obj. 50 μl wykonanym z tlenku glinu i ogrzewano od 25°C do 300°C z szybkością 5 K/min. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml/min.

Na Rysunkach 3 i 4 przedstawiono wyniki analizy termicznej DTA/TG, kolejno dihydratu TNBI oraz kompleksu CuTNO. Obydwa związki w wyniku ogrzewania ulegają szybkiemu egzotermicznemu rozkładowi, o czym świadczą gwałtowny ubytek masy próbki i towarzyszący mu wąski pik egzotermiczny na krzywej DTA. Dodatkowo, na wykresie dihydratu obserwuje się powyżej 80°C ubytek masy o wartości 11,6% oraz towarzyszący mu pik endotermiczny. Woda stanowi 10,3% masy molowej TNBI·2H₂O więc jest

to związane z odłączeniem dwóch cząsteczek wody. Z kolei ubytek masy o wartości 1,1% poniżej 100°C na wykresie DTA/TG CuTNO powstał podczas parowania lotnych zanieczyszczeń próbki.



Rys. 3. Wykresy DTA/TG dla dihydratu TNBI, po krystalizacji z wody



Rys. 4. Wykresy DTA/TG dla CuTNO

Badanie wrażliwości na bodźce mechaniczne

Wrażliwość na uderzenie wyznaczono na kafarce Kasta wg normy EN 13631-4:2002 (E). Masa młota użytego w pomiarach wynosiła 5 kg. Wrażliwość na tarcie wyznaczono metodą Koenena na aparacie Petersa wg normy EN 13631-3:2004 (E).

Wyniki przeprowadzonych badań wrażliwości przedstawiono w Tablicy 1.

Tablica 1.

Wyniki badania wrażliwości na bodźce mechaniczne

Material	Wrażliwość na uderzenie, J	Wrażliwość na tarcie, N
TNBI·2H ₂ O (surowy)	2,0	>360
TNBI·2H ₂ O (krystalizowany)	0,4	>360
CuTNO (surowy)	6,5	>360

Dyskusja wyników

Kompleks CuTNO otrzymano w wyniku reakcji powstającej *in situ* soli amonowej TNBI z kationami Cu²⁺ i wodą, która tworzy środowisko. Zaprezentowana metoda syntezy nie wymaga specjalistycznej aparatury i charakteryzuje się krótkim czasem pełnego przereagowania. Można powiedzieć, że wpisuje się w nurt zielonej chemii, gdyż nie wymaga stosowania rozpuszczalników organicznych i przebiega z wysoką wydajnością. Sprzyja to efektywnemu wykorzystaniu substratów i minimalizuje ilość powstających odpadów.

Budowę produktu zaproponowano na podstawie wyników uzyskanych dzięki zastosowaniu różnych technik analizy instrumentalnej. Na widmie ¹H-NMR dihydratu TNBI występują dwa sygnały: posiadający małą intensywność pochodzący od obecnej w próbce wody (3,00 ppm) oraz od aminowych protonów TNBI (5,91 ppm).

Na widmie węglowym TNBI·2H₂O zaobserwowano również dwa sygnały, które pochodzą od węgla, z którymi połączone są grupy nitrowe. Pozornie równocenne węgle wykazują nierównocenne magnetyczną, spowodowaną istotnie różnym otoczeniem chemicznym oraz skręceniem pierścieni imidazolowych względem siebie.

Na widmie protonowym CuTNO występują dwa sygnały. Pierwszy przy przesunięciu 3,28 ppm pochodzi od wodorów zawartych w cząsteczkach wody. Natomiast wodory związane w amoniaku dały sygnał przy przesunięciu 3,42 ppm.

Na widmie ¹³C-NMR CuTNO nie zaobserwowano sygnałów pochodzących od węgla TNBI. Efekt ten wynika z obecności wtórnego pola magnetycznego generowanego przez atom miedzi.

Analiza elementarna pomogła w ustaleniu zawartości pierwiastków C, H i N. Nieznaczne różnice między zawartością teoretyczną, a uzyskaną eksperymentalnie, wynikają z występowania niewielkiej ilości zanieczyszczeń. Również w przypadku miedzi oznaczanej metodą absorpcyjnej spektrometrii atomowej uzyskano dużą zgodność z modelem.

W wyniku analizy DTA/TG okazało się, że TNBI tworzy hydrat, który ulega odwodnieniu powyżej 80°C. CuTNO natomiast nie wykazuje higroskopijności, ani przemian polimorficznych. O jego wyższej od TNBI·2H₂O stabilności chemicznej świadczy znacznie mniejszy ubytek masy poniżej 100°C (CuTNO – I, 1%; TNBI·2H₂O – I i, 6%). Rozkład kompleksu, podobnie jak TNBI·2H₂O, przebiega gwałtownie z niemal całkowitym zgazowaniem próbki. Ciśnienie powstałych produktów gazowych, działając na mikrowagę, powoduje zarejestrowanie chwilowego wzrostu masy przed jej nagłym ubytkiem. Jedynym niekorzystnym zjawiskiem jest obniżenie temperatury rozkładu kompleksu w stosunku do TNBI·2H₂O.

Podczas pomiarów wrażliwości na uderzenie, za wynik pozytywny (pobudzenie próbki) przyjmowano nawet najmniejsze oznaki rozkładu materiału, natomiast nie obserwowano przemiany wybuchowej. Dihydrat TNBI okazał się związkiem relatywnie wrażliwym. Surowy produkt ulega rozkładowi od uderzenia o energii 2,0 J. Oczyszczenie TNBI·2H₂O poprzez krystalizację z wody powoduje wzrost wrażliwości do wartości 0,4 J. Wrażliwość na uderzenie dihydratu TNBI jest wyższa niż tetraazotanu pentaerytrytu (3,0 J) [13].

Wrażliwość CuTNO wynosi 6,5 J. Wynik ten umieszcza kompleks pomiędzy pentrytem a heksogenem (7,5 J) [13] i jest typowy dla kruszących materiałów wybuchowych. Zaobserwowano, że podczas rozkładu powstaje metaliczna miedź, która pokrywa powierzchnie matrycy.

Wszystkie związki podczas badania wrażliwości na tarcie nie reagowały pod działaniem siły 360 N. Powyżej tej wartości zwykle nie podejmuje się dalszych prób i materiał uznaje się za mało wrażliwy na tarcie.

Podsumowanie i wnioski

W wyniku przeprowadzonych syntez i opierając się na rezultatach analiz strukturalnych, jakościowych oraz ilościowych można stwierdzić, że otrzymano nowy energetyczny kompleks, w którym TNBI jest ligandem a centrum koordynacji stanowi atom miedzi. CuTNO jest nowym związkiem chemicznym, dla którego zarejestrowano widma NMR, dokonano analizy składu, zbadano właściwości termiczne oraz określono wrażliwość na bodźce mechaniczne.

Utworzenie kompleksu z miedzią wpłynęło pozytywnie na wiele właściwości TNBI: zlikwidowało problem higroskopijności, zmniejszeniu uległa wrażliwość na uderzenie oraz poprawiła się stabilność termiczna w zakresie od temperatury 50°C do momentu rozkładu. CuTNO nie wykazuje przemian polimorficznych i do ok. 160°C jest stabilny, po czym, bez topnienia, ulega egzotermicznemu rozkładowi w sposób typowy dla kruszących materiałów wybuchowych. Dekompozycja kompleksu przebiega w niższej temperaturze od dihydratu TNBI, jednak pozostaje na tyle wysoka, że nie wyklucza jego zastosowania w mieszaninach pirotechnicznych oraz paliwach raketowych.

Finansowanie

Niniejsza praca uzyskała wsparcie finansowe z Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego w ramach grantu nr RMN-08 895 realizowanego w Instytucie Chemii Wojskowej Akademii Technicznej w Warszawie.

Literatura

1. Cho S.G., Cho J.R., Goh E.M., Kim J.K.: *Synthesis and characterization of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI)*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2005, **30**, 6, 445.
2. Cho S.G., Goh E.M., Cho J.R., Kim J.K.: *Theoretical studies on molecular and explosive properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI)*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2006, **31**, 1, 33.
3. Szala M., Lewczuk R., Paszula J.: *Badanie parametrów fal podmuchowych generowanych detonacją dihydratu 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolu i 3,3'-diaminoazoksyfurazanu*. CHEMIK 2013, **67**, 1, 41.
4. Szala M., Lewczuk R.: *Otrzymywanie i badanie właściwości 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu (TNBI)*. Biuletyn WAT 2013, **LXII**, 1, 31.
5. Cromer D.T., Storm C.B.: *Structure of the diammonium salt of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole, C₈N₈O₈·2NH₄*. Acta Crystallographica 1990, **C46**, 1959.
6. Chavez D.E., Parrish D., Preston D.N., Mares I.W.: *Synthesis and energetic properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolate(N4BIM) salts*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2012, **37**, 647.
7. Klapötke T.M., Preimesser A., Stierstorfer J.: *Energetic derivatives of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bisimidazole (TNBI)*. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2012, **638**, 9, 1278.
8. Kim S.H., Kim J.S.: *High nitrogen energetic salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole*. Bulletin of the Korean Chemical Society 2013, **34**, 8, 2503.
9. Wojewódka A., Bełzowski J., Wilk Z., Staś J.: *Energetic characteristics of transition metal complexes*. Journal of Hazardous Materials 2009, **171**, 1 3, 1175.
10. Cudziło S., Trzciniński W., Nita M., Michalik S., Krompiec S., Kruszyński R., Kusz J.: *Preparation, crystal structure and explosive properties of copper(II) perchlorate complex with 4-amino-1,2,4-triazole and water*. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2011, **36**, 151.
11. Friedrich M., Gálvez-Ruiz J.C., Klapötke T.M., Mayer P., Weber B., Weigand J.J.: *BTA copper complexes*. Inorganic Chemistry 2005, **44**, 8044.
12. Patent No. US 2003/0199700 A1, USA.
13. Cudziło S., Maranda A., Nowaczewski J., Trębiński R., Trzciniński W.A.: *Wojtkowe materiały wybuchowe*. Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej 2000.

*Mgr inż. Rafał LEWCZUK jest absolwentem Wydziału Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej (2012), gdzie obecnie realizuje pracę doktorską. Jest autorem i współautorem 4 artykułów w czasopiśmie naukowych o zasięgu krajowym, 1 rozdziału w monografii, 26 wystąpień na konferencjach krajowych i międzynarodowych, w tym 4 artykułów w materiałach konferencyjnych. Zainteresowania naukowe: nowoczesne materiały wybuchowe, synteza związków wysokoenergetycznych i chemia bioorganiczna.
e-mail: rafal.lewczuk@wat.edu.pl; tel. 22 683 79 28

Mgr inż. Judyta REĆKO ukończyła z wyróżnieniem studia w Wojskowej Akademii Technicznej na kierunku Chemia, specjalność Materiały Wybuchowe i Pirotechnika (2013). Obecnie jest doktorantką na Wydziale Nowych Technologii i Chemii WAT. Jest autorką i współautorką 1 rozdziału w monografii, 7 artykułów konferencyjnych oraz 36 prezentacji na konferencjach krajowych i zagranicznych. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych oraz synteza organiczna.
e-mail: judyta.recko@wat.edu.pl; tel. 22 683 76 65

Dr inż. Mateusz SZALA jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Warszawskiej (2004). Doktorat uzyskał w 2008 r. na Wydziale Nowych Technologii i Chemii Wojskowej Akademii Technicznej. Obecnie pracuje w Zakładzie Materiałów Wybuchowych WAT. Zainteresowania naukowe: synteza heterocyklicznych związków wysokoazotowych i polimerów energetycznych, analiza techniką magnetycznego rezonansu jądrowego. Jest współautorem dwóch monografii i 43 artykułów w czasopiśmie specjalistycznych oraz 33 komunikatów konferencyjnych.
e-mail: mszala@wat.edu.pl; tel. 22 683 93 82