



Otrzymywanie i badanie właściwości wysokoazotowych soli 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolu

RAFAŁ LEWCZUK, MATEUSZ SZALA, JUDYTA REĆKO

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
Zakład Materiałów Wybuchowych, 00-908 Warszawa, ul. gen. S. Kaliskiego 2,
rlewczuk@wat.edu.pl, mszala@wat.edu.pl

Streszczenie. 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 oraz niską wrażliwość na bodźce mechaniczne. Dzięki temu mógłby znaleźć zastosowanie w nowoczesnych paliwach rakietowych i kompozycjach wybuchowych. Niestety materiał ten posiada dużą higroskopijność i nie może być stosowany samodzielnie. Rozwiązaniem tego problemu jest tworzenie soli. W ciągu ostatnich kilku lat ukazało się wiele publikacji dotyczących TNBI i jego soli, ale wciąż brakuje wyników rzetelnych badań eksperymentalnych na temat ich właściwości.

W ramach niniejszej pracy otrzymano nowe wysokoazotowe sole TNBI — 3-amino-1,2,4-triazolową oraz 4-amino-1,2,4-triazolową. Struktura produktów została potwierdzona technikami spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Właściwości termiczne zbadano metodą różnicowej analizy termicznej i termograwimetrii (DTA/TG).

Słowa kluczowe: materiały wybuchowe, TNBI, sole wysokoazotowe

DOI: 10.5604/12345865.1168696

1. Wstęp

Otrzymywanie nowych materiałów wybuchowych o obniżonej wrażliwości na bodźce mechaniczne i termiczne jest ważnym elementem rozwoju współczesnych systemów uzbrojenia. 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazol (TNBI) jest materiałem, który mógłby sprostać wciąż rosnącym wymaganiom stawianym związkom wysokoenergetycznym do celów wojskowych [1]. Niestety jego wadą jest higroskopijność i przez to nie może być stosowany w postaci czystej. Problem ten można rozwiązać poprzez tworzenie soli ze związkami wysokoazotowymi.

TNBI został otrzymany po raz pierwszy przez Lehmstedta w 1927 r. [2]. Strukturę TNBI potwierdzili w oparciu o dane uzyskane techniką dyfraktometrii rentgenowskiej monokrystalicznej Cromer i Storm w 1990 r. [3]. Od tego czasu ukazało się kilka prac dotyczących syntezy, właściwości i parametrów detonacyjnych TNBI oraz jego soli [4-7]. Sól amonowa została otrzymana przez Cromera i Storma [8]. Chavez i in. [9] otrzymali sole guanidynową, aminoguanidynową, diaminoguanidynową i triaminoguanidynową. Klapötke i in. [10] badali właściwości dihydratu soli bishydroksyoaminowej 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolu. Sole hydrazyny i guanylomocznika otrzymali Kim i Kim [11]. Wartość wyznaczonego numerycznie ciśnienia detonacji TNBI jest porównywalna z wynikami obliczeń dla oktogenu, a prędkość detonacji TNBI jest, co do wartości, podobna do heksogenu [6].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie nowych soli TNBI, a następnie zbadanie ich właściwości. Jako kationy wybrano aminowe pochodne 1,2,4-triazolu, które posiadają wysoką zawartość azotu, dodatnie wartości standardowej entalpii tworzenia, a w literaturze brakuje informacji na temat ich wykorzystania do tworzenia jonowych pochodnych TNBI. Aby potwierdzić strukturę produktów, otrzymane związki poddano badaniom technikami jądrowego rezonansu magnetycznego (NMR). Właściwości termiczne określono za pomocą różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią (DTA/TG). Biorąc pod uwagę, że syntezowane substancje mogą być zdolne do przemiany wybuchowej, wykonano testy wrażliwości na uderzenie i tarcie. Otrzymane wyniki porównano z badaniami przeprowadzonymi dla dihydratu TNBI.

2. Część eksperymentalna

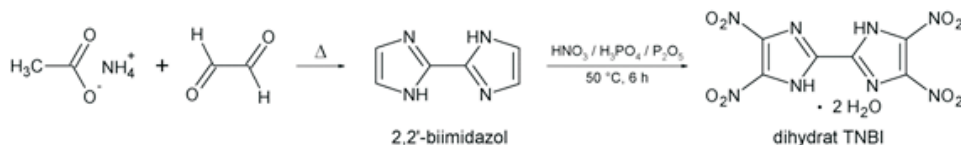
W syntezach stosowano 3-amino-1,2,4-triazol (3-AT, Merc-Millipore, nr kat. 814495), 4-amino-1,2,4-triazol (4-AT, Sigma-Aldrich, nr kat. A81803), tlenek fosforu(V) (Carl Roth, nr kat. 9076), eter dietylowy (Lach-ner, nr kat. 20018-AT0), kwas fosforowy(V) (Chempur, nr kat. 115691508) i kwas azotowy(V) (Merc-Millipore, nr kat. 100455). 2,2'-biimidazol (biimidazol) został otrzymany wg metody podanej przez Cho i in. [12].

2.1. Otrzymywanie dihydratu 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolu (TNBI·2H₂O)

Do 103,5 g 85% kwasu fosforowego(V) dodano ostrożnie 92,0 g tlenku fosforu(V) oraz 187,9 g kwasu azotowego. Następnie wsypano porcjami 20,0 g biimidazolu. Po zakończeniu dodawania substratu przez 6 godzin kondycjonowano układ w temperaturze 50°C. Po tym czasie rozcieńczono kwasy 200 cm³ wody, schłodzono do 10°C i po wytrąceniu produktu mieszaninę przesączono. Osad oczyszczono,

przemywając go acetonem aż do usunięcia intensywnie żółtej barwy. Otrzymano 19,4 g TNBI·2H₂O z wydajnością 41,4%. Uzyskana substancja podczas pomiaru temperatury topnienia rozkładała się gwałtownie w 291°C. W celu oczyszczenia produktu można go rekrytalizować z wody.

Schemat syntezy TNBI·2H₂O przedstawiono na rysunku 1.

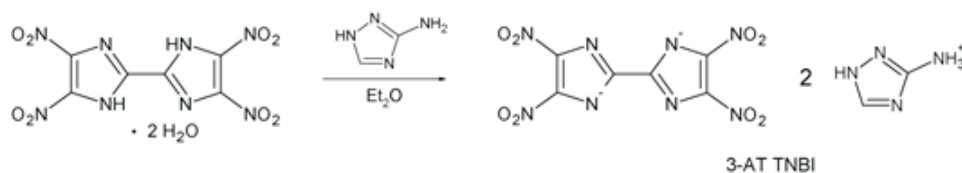


Rys. 1. Schemat syntezy dihydratu TNBI

2.2. Otrzymywanie soli 3-amino-1,2,4-triazolowej TNBI (3-AT TNBI)

Do okrągłodennej kolby o obj. 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i termoparę wiano 60 cm³ eteru dietylowego. W temperaturze 20°C rozpuszczono w nim 420 mg dihydratu TNBI (1,2 mmol). Do roztworu dodano w jednej porcji 168 mg (2 mmol) utartego 3-amino-1,2,4-triazolu. Zaobserwowano powstawanie żółtego osadu. Po 24 h mieszania produkt odsączono i wysuszono. Otrzymano 522 mg produktu (wydajność 90,3%) o temperaturze topnienia 225°C.

Schemat syntezy 3-AT TNBI przedstawiono na rysunku 2.

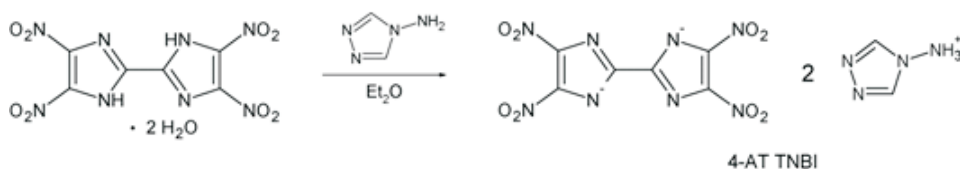


Rys. 2. Schemat syntezy soli 3-amino-1,2,4-triazolowej TNBI

2.3. Otrzymywanie soli 4-amino-1,2,4-triazolowej TNBI (4-AT TNBI)

Do okrągłodennej kolby o obj. 100 cm³ zaopatrzonej w mieszadło magnetyczne i termoparę wiano 60 cm³ eteru dietylowego. W temperaturze 20°C rozpuszczono w nim 420 mg dihydratu TNBI (1,2 mmol). Do roztworu dodano w jednej porcji 168 mg (2 mmole) utartego 4-amino-1,2,4-triazolu. Zaobserwowano powstawanie żółtego osadu. Po 24 h mieszania produkt odsączono i wysuszono. Otrzymano 464 mg produktu (wydajność 80,0%) o temperaturze topnienia 195°C.

Schemat syntezy 4-AT TNBI przedstawiono na rysunku 3.

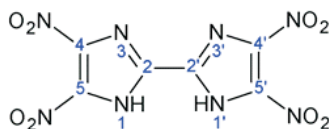


Rys. 3. Schemat syntezy soli 4-amino-1,2,4-triazolowej TNBI

3. Analiza techniką jądrowego rezonansu magnetycznego

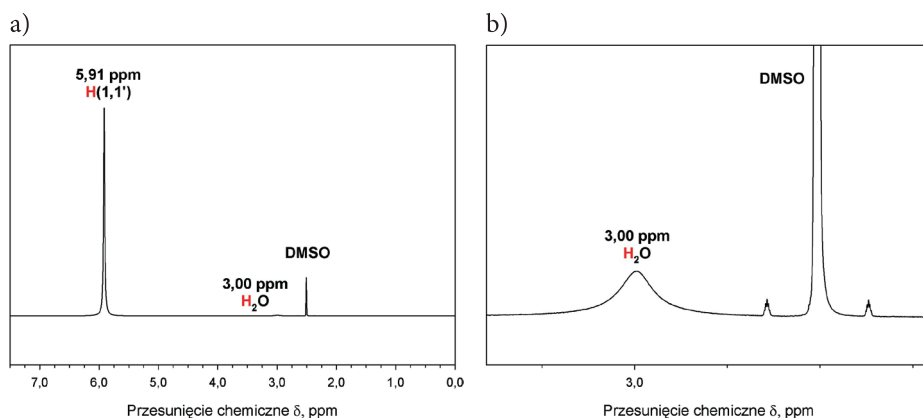
Widma NMR zarejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance III przy częstotliwościach 500 MHz (^1H) i 125 MHz (^{13}C). Wszystkie przesunięcia chemiczne na widmach ^1H oraz ^{13}C NMR wyznaczono względem zewnętrznego wzorca, którym był tetrametylosilan (TMS). Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej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

Na rysunku 4 pokazano sposób numerowania atomów TNBI, który został wykorzystany w oznaczeniach na widmach NMR.



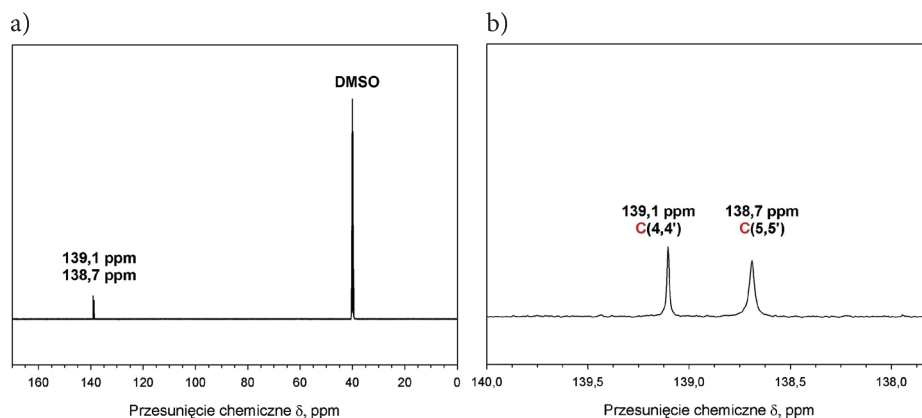
Rys. 4. Sposób numerowania atomów w TNBI

Na rysunku 5 przedstawiono widmo ^1H NMR dihydratu TNBI. Oprócz sygnału, który daje rozpuszczalnik, widać na nim sygnał pochodzący od aminowych

Rys. 5. Widmo ^1H NMR dihydratu TNBI: a) cały zakres; b) powiększenie

protonów TNBI (5,91 ppm). Sygnał pochodzący od protonów wody posiada małą intensywność, ale można go zaobserwować przy przesunięciu 3,00 ppm.

W widmie ^{13}C NMR dihydratu TNBI (rys. 6) obserwuje się dwa sygnały pochodzące od węgli, z którymi połączone są grupy nitrowe. Pozornie równocenne węgle wykazują nierównocенność magnetyczną spowodowaną istotnie różnym otoczeniem chemicznym. Jeden z węgli olefinowych sąsiaduje z atomem azotu, który jest związany z kolejnym węglem wiązaniami typu σ i π . Tymczasem drugi węgiel olefinowy sąsiaduje z azotem, który uczestniczy tylko w wiązaniu typu σ . Dodatkowo, pierścienie imidazolowe w cząsteczce TNBI nie leżą w jednej płaszczyźnie, co zostało dowiedzione poprzez badania rentgenograficzne monokryształu dihydratu TNBI [3].



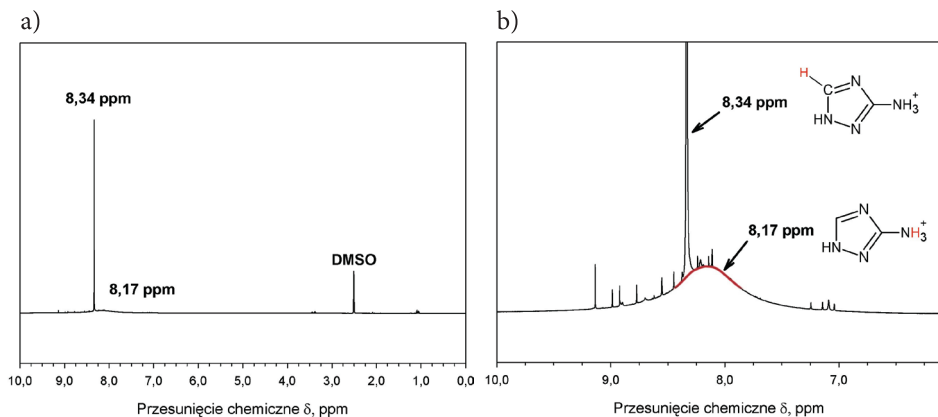
Rys. 6. Widmo ^{13}C NMR dihydratu TNBI: a) cały zakres; b) powiększenie

Sygnał węgla pomiędzy azotami jest niewidoczny przy zastosowanych warunkach pomiaru, a jego detekcja wymagałaby długotrwałej rejestracji widma bez szerokopasmowego odsprzęgnięcia spinów.

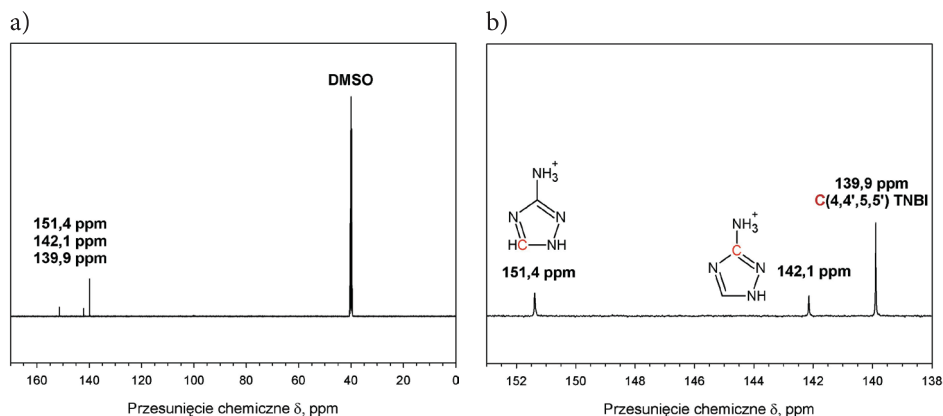
Widma NMR soli 3-amino-1,2,4-triazolowej TNBI zaprezentowano na rysunku 7 (^1H NMR) oraz na rysunku 8 (^{13}C NMR). Na widmie protonowym można zaobserwować sygnał o niskiej intensywności, lecz o znacznym poszerzeniu (8,17 ppm). Pochodzi on od protonowanej grupy aminowej. Natomiast wąski sygnał o dużej intensywności jest związany z obecnością wodoru połączonego z węglem o hybridyzacji sp^2 . Sygnał od aminowego protonu związanego z pierścieniem powinien znajdować się w słabym polu, ale jego niska intensywność uniemożliwia odróżnienie go od szumu. Szereg słabych sygnałów obserwowanych w zakresie 7,0-9,3 ppm prawdopodobnie pochodzi od śladowych ilości zanieczyszczeń.

Na widmie węglowym występują następujące sygnały: przy 139,0 ppm pochodzący od połączonych z grupami nitrowymi węgli TNBI, które w tym przypadku są jednakowo przysłaniane, przy 142,1 ppm od węgla w pierścieniu 3-amino-1,2,4-

-triazolu połączonego z protonowaną grupą aminową i przy 151,4 ppm pochodzący od węgla, z którym związany jest wodór.



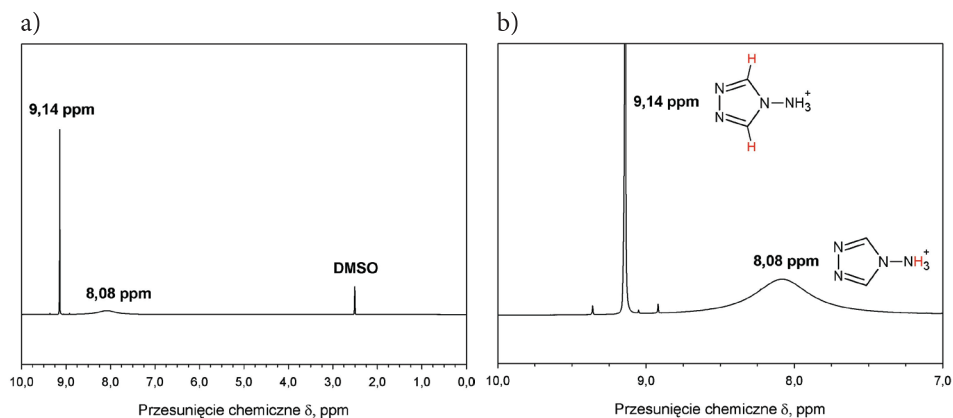
Rys. 7. Widmo ^1H NMR soli 3-amino-1,2,4-triazolowej TNBI: a) cały zakres; b) powiększenie



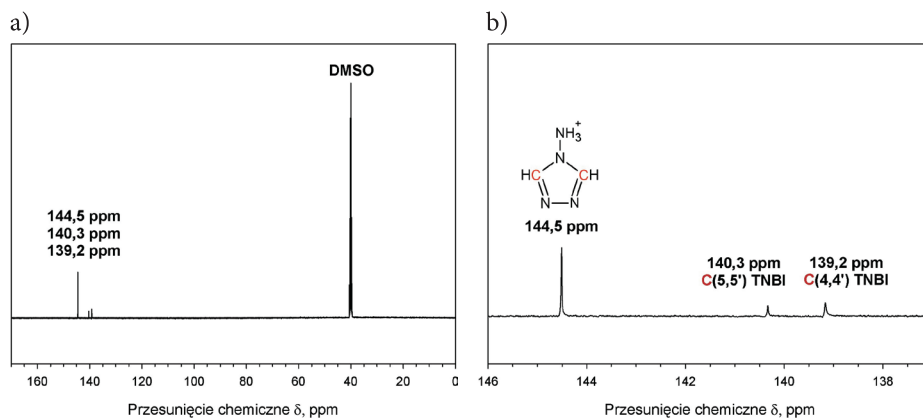
Rys. 8. Widmo ^{13}C NMR soli 3-amino-1,2,4-triazolowej TNBI: a) cały zakres; b) powiększenie

Widmo ^1H NMR soli 4-amino-1,2,4-triazolowej TNBI (rys. 9) zawiera dwa wyraźne sygnały pochodzące od badanego związku. Wodory protonowanej grupy aminowej dają szeroki sygnał znajdujący się przy 8,08 ppm, a równocenne wodory związane z pierścieniem triazolowym przy 9,14 ppm.

W przypadku 4-AT TNBI połączone z grupami nitrowymi węgle nie mają jednakowego otoczenia magnetycznego i dają dwa sygnały (139,2 ppm, 140,3 ppm). Równocenne węgle pierścienia triazolowego powodują wystąpienie sygnału przy 144,5 ppm (rys. 10).



Rys. 9. Widmo ^1H NMR soli 4-amino-1,2,4-triazolowej TNBI: a) cały zakres; b) powiększenie



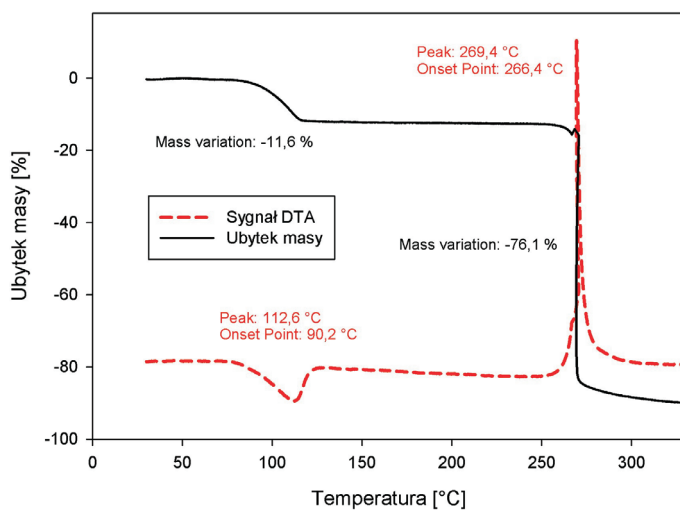
Rys. 10. Widmo ^{13}C NMR soli 4-amino-1,2,4-triazolowej TNBI: a) cały zakres; b) powiększenie

4. Analiza techniką różnicowej analizy termicznej/ termogravimetrii

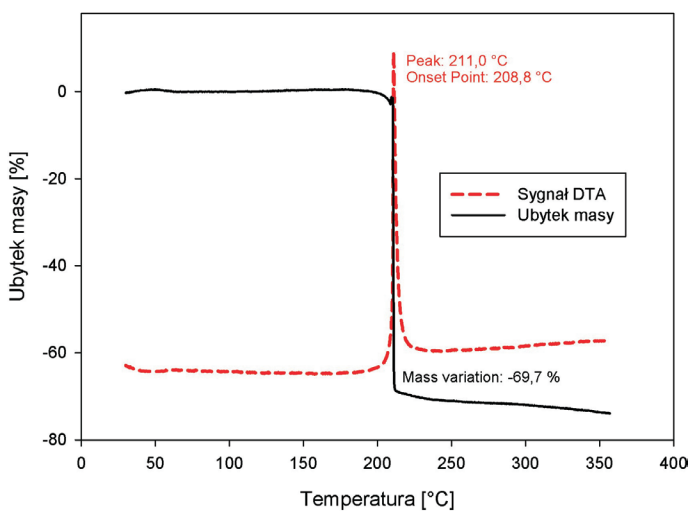
Badania DTA/TG wykonano za pomocą aparatu Labsys firmy SETARAM. Próbkę o masie ok. 8 mg umieszczano w otwartym tyglu o obj. 50 μl wykonanym z tlenku glinu i ogrzewano od 25 do 300°C z szybkością 5 K/min. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml/min.

Na rysunkach 11, 12 i 13 przedstawiono wyniki analizy termicznej DTA/TG kolejno dihydratu TNBI, soli 3-amino-1,2,4-triazolowej i 4-amino-1,2,4-triazolowej TNBI. Wszystkie związki w wyniku ogrzewania ulegają nagłemu 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

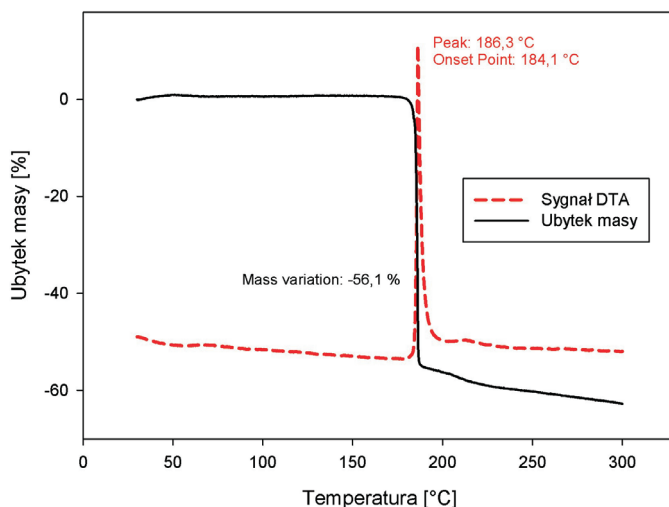
ubytek masy o wartości 11,6% oraz towarzyszący mu pik endotermiczny. Woda stanowi 10,3% masy molowej $\text{TNBI} \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, więc jest to związane z odłączeniem dwóch cząsteczek wody.



Rys. 11. Wykres DTA/TG dihydratu TNBI po krystalizacji z wody



Rys. 12. Wykres DTA/TG soli 3-amino-1,2,4-triazolowej TNBI



Rys. 13. Wykres DTA/TG soli 4-amino-1,2,4-triazolowej TNBI

5. Badanie wrażliwości na bodźce mechaniczne

Wrażliwość na uderzenie wyznaczono na kafarze Kasta wg normy EN 13631-4:2002 (E). Masa młota użytego w pomiarach wynosiła 1 kg. Wrażliwość na tarcie wyznaczono metodą Koenena na aparacie Petersa.

Wyniki przeprowadzonych badań wrażliwości przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Wyniki badania wrażliwości na bodźce mechaniczne otrzymanych związków

Materiał	Wrażliwość na uderzenie [J]	Wrażliwość na tarcie [N]
TNBI-2H ₂ O (surowy)	2,0	> 360
TNBI-2H ₂ O (krystalizowany)	0,4	> 360
3-AT TNBI (surowy)	> 15	> 360
4-AT TNBI (surowy)	> 15	> 360

6. Dyskusja wyników

Sole TNBI można otrzymać w wyniku prostych reakcji między dihydratem TNBI i związkami heterocyklicznymi o właściwościach zasadowych (3-amino-1,2,4-triazol, 4-amino-1,2,4-triazol). Strukturę produktów z powodzeniem udało się potwierdzić technikami magnetycznego rezonansu jądrowego.

Analiza DTA/TG wykazała, że TNBI tworzy hydrat, który ulega odwodnieniu powyżej 80°C. Sole natomiast hydratów nie tworzą oraz nie wykazują przemian polimorficznych. Zachowują stabilność aż do momentu rozkładu. Duża intensywność pików egzotermicznych DTA oraz nagły ubytek masy próbek potwierdzają, że badane materiały można sklasyfikować jako wysokoenergetyczne. Cząsteczki nie posiadają dostatecznej ilości tlenu, aby wszystkie atomy węgla uległy utlenieniu do gazowych produktów (ujemny bilans tlenowy), więc ubytek masy próbek nie jest całkowity. Jedynym niekorzystnym zjawiskiem jest obniżenie temperatury rozkładu soli w stosunku do $\text{TNBI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$.

Dihydrat TNBI jest materiałem wrażliwym na uderzenie. Surowy produkt ulega rozkładowi przy uderzeniu o energii 2,0 J. Oczyszczenie $\text{TNBI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ poprzez krystalizację z wody powoduje wzrost wrażliwości do wartości 0,4 J. Jest to spowodowane zwiększeniem gęstości oraz dużym rozmiarem kryształów. Należy zaznaczyć, że podczas pomiarów za wynik pozytywny (pobudzenie próbki) przyjmowano nawet najmniejsze oznaki rozkładu materiału, natomiast nie obserwowano przemiany wybuchowej. Miejscowy rozkład nie prowadzi do pobudzenia całej próbki. Zachowując ostrożność wymaganą przy pracy z materiałami wybuchowymi, można stwierdzić, że krystalizowany $\text{TNBI}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ nie stwarza zagrożenia. Wrażliwość na uderzenie dihydratu TNBI jest wyższa niż pentrytu (3,0 J) i heksogenu (7,5 J) [13].

Sole 3-amino-1,2,4-triazolowa i 4-amino-1,2,4-triazolowa TNBI nie ulegały zainicjowaniu po uderzeniu o energii 15,0 J. Można stwierdzić, że ich wrażliwość na uderzenie jest mniejsza niż trotylu, dla którego przyjmuje się wartość 15,0 J [13].

Wszystkie materiały podczas badania wrażliwości na tarcie nie reagowały w wyniku działania siły 360 N. Powyżej tej wartości zwykle nie podejmuje się dalszych prób i materiał uznaje się za mało wrażliwy na tarcie. Z powyższych względów otrzymane sole można określić mianem materiałów o obniżonej wrażliwości na bodźce mechaniczne.

5. Podsumowanie i wnioski

TNBI jest materiałem o wysokich parametrach detonacyjnych i stabilności termicznej. Niestety posiada istotną wadę, którą jest higroskopijność. Z tego względu nie może być stosowany jako samodzielny materiał w technice wojskowej. W niniejszej pracy opisaliśmy syntezę i właściwości dwóch nowych soli TNBI, które odznaczają się zaletami w porównaniu do materiału wyjściowego:

- posiadają większą zawartość azotu w cząsteczce,
- nie tworzą hydratów,
- są mniej wrażliwe na bodźce mechaniczne,
- podczas ogrzewania wykazują stabilność, ich masa nie ulega zmianie aż do momentu rozkładu.

Temperatura rozkładu soli jest niestety limitowana trwałością stosowanych kationów, jednak pozostaje na tyle wysoka, że nie wyklucza ich zastosowania w środkach bojowych i materiałach miotających.

Korzystne właściwości otrzymanych nowych związków zachęcają do kontynuowania niniejszego tematu. Obecnie prowadzimy badania właściwości kolejnych soli TNBI, takich jak 5-aminotetrazolowa, semikarbazydowa i guanidynowa. Planujemy również otrzymanie związków jonowych z metalami, które potencjalnie mogłyby znaleźć zastosowanie w mieszaninach pirotechnicznych oraz w nowoczesnych paliwach raketowych.

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.

Artykuł wpłynął do redakcji 24.10.2014 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano 27.05.2015 r.

LITERATURA

- [1] CHO S.G., CHEUN Y.G., PARK B.S., *A computational study of imidazole, 4-nitroimidazole, 5-nitroimidazole and 4,5-dinitroimidazole*, Journal of Molecular Structure, 432, 1998, 41-53.
- [2] LEHMSTEDT K., *Über das glykosin C₆H₆N₄ von Debus, I*, Justus Liebigs Annalen der Chemie, 456, 1927, 253-275.
- [3] CROMER D., STORM C., *Structure of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole dihydrate*, Acta Crystallographica, C46, 1990, 1957-1958.
- [4] NOVIKOV S.S., KHMEL'NITSKII L.I., LEBEDEV O.V., SEVAST'YANOVA V.V., EPISHINA L.V., *Nitration of imidazoles with various nitrating agents*, Khimiya Geterotsildicheskikh Soedinenii, 6, 4, 1970, 503-507.
- [5] 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, 30, 6, 2005, 445-449.
- [6] 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, 31, 2006, 1, 33-37.
- [7] SZALA M., LEWCZUK R., *Otrzymywanie i badanie właściwości 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu (TNBI)*, Biul. WAT, 62, 1, 2013.
- [8] CROMER D.T., STORM C.B., *Structure of the diammonium salt of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole, C₆N₈O₈·2NH₄*, Acta Crystallographica, C46, 1990, 1959-1960.
- [9] CHAVEZ D.E., PARRISH D., PRESTON D.N., MARES I.W., *Synthesis and energetic properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole (N4BIM) salts*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 37, 2012, 647-652.
- [10] KLAPOÏTKE T.M., PREIMESSER A., STIERSTORFER J., *Energetic derivatives of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bisimidazole (TNBI)*, Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie, 638, 9, 2012, 1278-1286.
- [11] 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, 34, 8, 2013, 2503-2506.

- [12] CHO J.R., CHO S.G., GOH E.M., KIM J.K., *Preparation method of 2,2'-bi-1H-imidazole using glyoxal and an ammonium salt*, US 2003/0199700 A1, 2003.
- [13] CUDZIŁO S., MARANDA A., NOWACZEWSKI J., TRĘBIŃSKI R., TRZCIŃSKI W.A., *Wojskowe materiały wybuchowe*, Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, Częstochowa, 2000.

R. LEWCZUK, M. SZALA, J. REĆKO

Synthesis and properties of high nitrogen salts of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole

Abstract. Nitro derivatives of imidazole form an interesting group of high-energy materials. One of them is 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole (TNBI) which has high detonation parameters and could be used in modern propellants or explosive compositions. Unfortunately it is very hygroscopic and can be used only in form of salt. An important feature of these materials is their low sensitivity to mechanical stimuli. In the past few years, several publications about TNBI and its salts have been released but still there are no results of complex study on detonation parameters. In this work, new high-nitrogen salts of TNBI were synthesized — 3-amino-1,2,4-triazolium and 4-amino-1,2,4-triazolium 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolate. The structure of the obtained compounds was confirmed with NMR spectroscopy. Thermal properties were investigated with DTA/TG analysis.

Keywords: explosives, TNBI, high nitrogen salts

DOI: 10.5604/12345865.1168696