

**METODY SYNTEZY I WŁAŚCIWOŚCI
FIZYKOCHEMICZNE
2,4,6,8,10,12-HEKSANITRO-2,4,6,8,10,12-
HEKSAAZAIZOWURCYTANU (HNIW)**

THE METHODS OF SYNTHESIS AND
PHYSICOCHEMICAL PROPERTIES OF
2,4,6,8,10,12-HEXANITRO-2,4,6,8,10,12-
HEXAAZAISOWURTZITANE (HNIW)

Jacek Borkowski, Magdalena Czerwińska

*Wojskowy Instytut Techniczny Uzbrojenia, Zakład Badań Środków Bojowych
ul. Prym. St. Wyszyńskiego 7, 05-220 Zielonka
e-mail: czugalam@witu.mil.pl*

Abstract

Wprowadzenie

Struktura przestrzenna i odmiany polimorficzne HNIW

Metody otrzymywania HNIW

Metody otrzymywania różnych odmian polimorficznych HNIW

Właściwości fizykochemiczne HNIW

Podsumowanie

Piśmiennictwo cytowane



dr inż. Jacek Borkowski, ppłk, jest absolwentem Wojskowej Akademii Technicznej o kierunku chemia materiałów wybuchowych. Tytuł doktora uzyskał na rodzimej Uczelni w 2007 roku. Od 2009 roku pełni stanowisko Kierownika Zakładu Badań Środków Bojowych w Wojskowym Instytucie Technicznym Uzbrojenia w Zielonce. Zajmuje się badaniami i oceną właściwości amunicji i materiałów wybuchowych eksploatowanych i wprowadzanych do eksploatacji w Siłach Zbrojnych.



mgr inż. Magdalena Czerwińska, jest absolwentką Politechniki Warszawskiej (2007). Obecnie jest na studiach doktoranckich w Instytucie Chemii w Wojskowej Akademii Technicznej. Zajmuje się badaniem procesu syntezy spalinowej nanoproszków wysokotopliwych metali.

Od 2008 pracuje w Wojskowym Instytucie Technicznym Uzbrojenia na stanowisku inżyniera. Zajmuje się badaniem środków bojowych i oceną bezpieczeństwa podczas ich działania.

ABSTRACT

Explosives have a very rich history of its creation. This history dates back to the ninth century, when the Chinese invented a black powder. In the end of the twentieth century, the first nitroamine polycyclic cage structure was obtained. The representative of this group is 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaizowurtzitane (HNIW, Cl-20). HNIW has recently been the subject of an interest as one of the strongest explosive material.

As nitroamine, HNIW is compared to the other energetic materials: RDX i HMX [1, 2]. Researchers [5, 6] showed, that it is possible to replace a variety of typical explosives by HNIW and thanks to that obtain compositions with higher densities, heat of explosion and higher velocity of detonation.

In the published papers [7-13, 16] there were presented six polymorphs of HNIW: α , β , γ , ε , δ , ζ with specific stabilities and structural characteristics.

Unfortunately, there is no a direct method of obtaining HNIW. There are at least four steps needed to obtain HNIW. The first step is the synthesis of HBIW [20-22]. The next one is debenylation reaction of HBIW [20-29] in order to remove the benzyl groups. The third step is removal of the two other benzyl groups and replace them by nitroso, formyl or acetyl groups [20, 24, 30, 32]. In the final step there is a nitration of HNIW precursors [31-37].

The HNIW seems to be a promising explosive and it can replace other currently used energetic materials. However, using HNIW is limited due to the complicated and expensive technology of its production. Therefore, research groups carried out new syntheses of HNIW to eliminated these problem..

In this article, review of the literature on the physicochemical properties and synthetic methods for HNIW were presented. The basic physical and explosive parameters of HNIW were summarized. The spatial structure was presented and polymorphs of HNIW were characterized. The methods for obtaining HNIW and intermediate products needed for its preparation were described. The methods of preparation of different HNIW polymorphs were also given.

Keywords: 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaizowurtzitane, Cl-20, HNIW, synthesis, chemical and explosive properties.

Słowa kluczowe: 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan, Cl-20, HNIW, synteza, właściwości chemiczne i wybuchowe

WPROWADZENIE

Materiały wybuchowe posiadają bardzo bogatą historię powstawania, a ich wybuchowe właściwości były wykorzystywane przez ludzkość już w starożytności (np. pierwotne miotacze ognia Spartan, czyli naczynia wypełnione smołą, węglem i siarką). Wiek IX przyniósł wynalezienie przez Chińczyków prochu czarnego, który był stosowany m.in. do broni miotającej. Natomiast wiek XVIII i XIX są okresami, w których uczeni pracowali nad otrzymywaniem coraz to nowszych i silniejszych materiałów wybuchowych (zsyntezowano m.in. kwas pikrynowy, piorunian rtęci, azydek ołowiu, nitrocelulozę jak również nitroglicerynę i dynamit krzemkowy). Największe zainteresowanie i rozwój materiałów wybuchowych przypadł na czas I wojny światowej i dwudziestolecia międzywojennego, zaś okres II wojny światowej to czas powiększenia skali produkcyjnej i tworzenie nowych rodzajów pocisków i bomb.

Dzisiejszy rozwój materiałów wybuchowych jest ukierunkowany na poszukiwanie nowych związków wyróżniających się wysokimi parametrami detonacyjnymi i jednocześnie małą wrażliwością na bodźce zewnętrzne. Współczesne środki wybuchowe są stosowane w bardzo wielu dziedzinach przemysłu. Dziś są one bezpieczniejsze, stabilniejsze i nadają się do użytku w każdych warunkach atmosferycznych, przez co są wykorzystywane m.in. w budownictwie do rozbiórki budynków, mostów, a także przygotowywania gruntów pod budowę zabudowań, dróg czy linii kolejowych. Służą także w przemyśle hutniczym do cięcia bloków metalowych o dużej masie, gdzie cięcie metodą tradycyjną jest nieskuteczne lub nieekonomiczne. Stosowane są do wybuchowego karczowania lasów oraz gaszenia pożarów szybów naftowych lub obszarów leśnych. Jednak największym zainteresowaniem cieszą się oczywiście w przemyśle wojskowym.

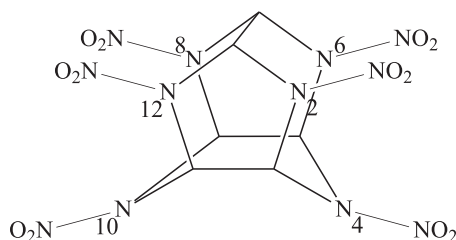
Dotychczas stosowane MW zawierały w swoim składzie nitroaminy alifatyczne (np. nitrometan) czy cykliczne (heksogen, oktogen). Pod koniec XX wieku pojawiły się pierwsze przesłanki na temat otrzymywania policyklicznych nitroamin o strukturze klatkowej. Przedstawicielem tej grupy jest m.in. 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (Cl-20, HNIW), który został po raz pierwszy otrzymany w 1987 roku przez Nielsen. Substratem reakcji był 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-dibenzylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADBIW), który został znitrowany za pomocą czterofluoroboranu nitroniowego (NO_2BF_4) w środowisku sulfolanu. Wydajność reakcji wyniosła 71,7%.

HNIW uważany jest za jeden z materiałów wybuchowych o najwyższych parametrach detonacyjnych [4]. Zastosowanie HNIW jest jednak ograniczone z powodu skomplikowanej i drogiej technologii jego wytwarzania. Stąd też ośrodki badawcze syntezujące HNIW pracują nad stworzeniem dużo prostszych i tańszych metod jego otrzymywania.

1. STRUKTURA PRZESTRZENNA I ODMIANY POLIMORFICZNE HNIW

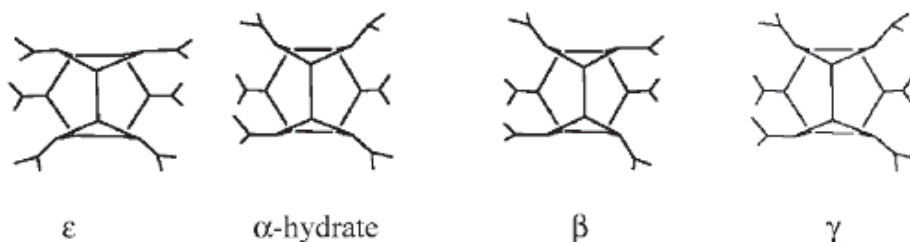
2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan znany pod nazwami HNIW, CI-20, jest również znany pod nazwami systematycznymi 5,2,6-(imi-nometenimino)-1H-imidazo[4,5-b]-pyrazyna, oktahydro-1,3,4,7, 8,10-heksanitro lub 2,4,6,8,10,12-heksanitro-2,4,6,8,10,12-heksaazatetracyklo[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}] dodekan. HNIW jest policykliczną nitroaminą o wzorze molekularnym C₆H₆N₁₂O₁₂.

Molekularna struktura HNIW składa się z podstawowej klatki izowurtzitano-wej z przyłączonymi do każdego z sześciu atomów azotu grupami nitrowymi – NO₂. Podstawową strukturę HNIW stanowi sztywna klatka z grupami nitrowymi –NO₂ przyłączonymi do sześciu atomów azotu. Atomy azotu połączone są mostkowo z atomami węgla tworząc klatkę zwaną klatką izowurcytanową (Rys. 1) [7].



Rysunek 1. Struktura przestrzenna HNIW
Figure 1. The spatial structure of HNIW

Po 1990 roku literatura [7–12] przedstawia 4 odkryte odmiany polimorficzne HNIW: α , β , γ , ϵ , określając relacje pomiędzy poszczególnymi fazami i cechy strukturalne odmian (Rys. 2). Odmiana α może istnieć jako postać uwodniona lub solwat. W wyżej wymienionych artykułach można znaleźć również informacje na temat kinetyki i energii aktywacji poszczególnych odmian HNIW. Do pełnych badań użyto optycznego mikroskopu polaryzacyjnego i spektroskopu w podczerwieni.

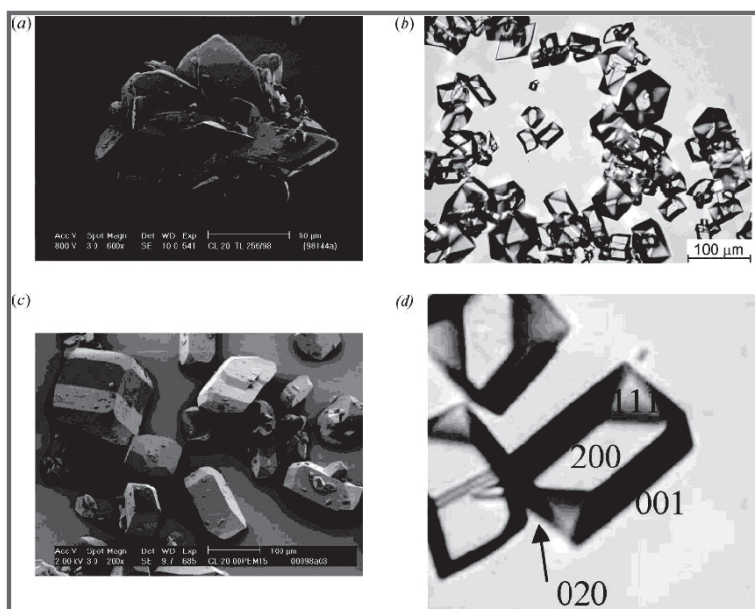


Rysunek 2. Schemat odmian polimorficznych HNIW [18]
Figure 2. A scheme of HNIW polymorphs [18]

Odmiana β (przeźrenść rombowa Pb2₁a) jest najmniej stabilną z wszystkich odkrytych odmian polimorficznych, podczas gdy odmiana ϵ (przeźrenść jednoskośna P2₁/c) należy do najbardziej termodynamicznie stabilnych faz w normalnych

warunkach otoczenia [10, 13]. Odmiany α i γ posiadają tę samą konformację molekularną co odmiana β , lecz są różnie upakowane w komórce elementarnej (upakowanie: odmiany α - rombowe Pbc_a, odmiany γ - jednoskośne P2₁/c) (Rys. 2), gdyż stabilniejszą odmianą polimorficzną jest odmiana α . Sieć przestrzenna kryształu typu α jest stabilizowana przez dodanie wody do komórki elementarnej: z badań wynika, że 17–50% pustej przestrzeni sieci krystalicznej wypełnia się cząsteczkami wody [8, 13, 16].

Odmiana ε jest najbardziej stabilną odmianą polimorficzną w temperaturze pokojowej oraz ma największą gęstość [2, 17]. Na Rysunku 3 przedstawiono zdjęcia SEM dwóch przykładów ε -HNIW. Pierwszy ε -HNIW składa się z aglomerowanych cząstek o bardzo nieregularnych kształtach, natomiast drugiego ε -HNIW cząsteczki są regularniejsze i w bardzo małym stopniu zaglomerowane.



Rysunek 3. a) zdjęcie SEM zaglomerowanego ε -HNIW, b) zdjęcie wykonane za pomocą mikroskopu optycznego nie zaglomerowanego ε -HNIW, c) zdjęcie SEM nie zaglomerowanego ε -HNIW, d) powiększenie fragmentu zdjęcia b) z uwzględnieniem orientacji krystalograficznej [2]

Figure 3. a) SEM image of agglomerated ε -HNIW, b) SEM image of not agglomerated ε -HNIW taken with an optical microscope, c) SEM image of not agglomerated ε -HNIW, d) enlarge b image with respect to crystallographic orientation [2]

Russell i in. [8, 9] zidentyfikowali nową odmianę ζ , którą otrzymali na drodze kompresji/sprężenia formy γ pod ciśnieniem 0,7 GPa oraz przedstawili różne termiczne rozkłady dla poszczególnych odmian polimorficznych. W swoim artykule zawarli również diagramy fazowe dla HNIW ze stabilnościami znanych 5 odmian polimorficznych (α , β , γ , ε , ζ). Odmiany te ulegały przemianom fazowym z metastabilnej fazy γ -HNIW, pod ciśnieniem między 0,1 MPa a 14 GPa oraz w temperatu-

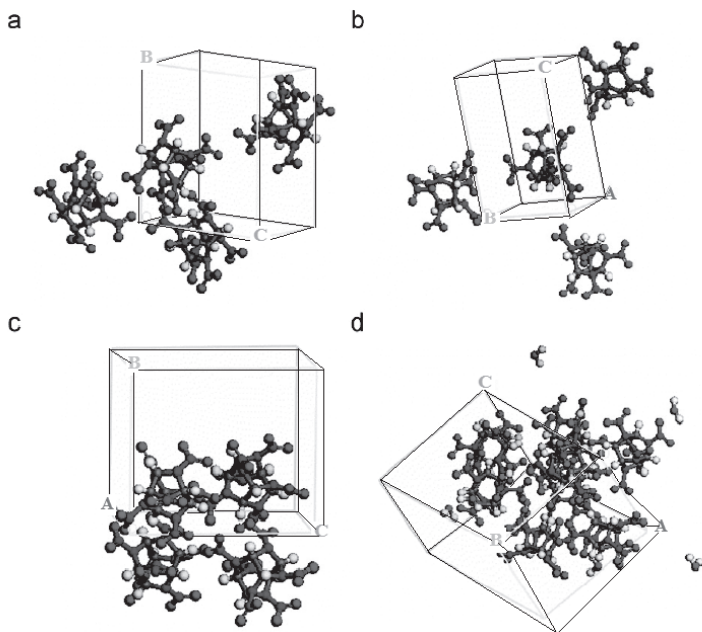
rze 148 i 613 K. Wysokociśnieniowe zachowanie HNIW było badane do ciśnienia 27 GPa, stosując spektroskop oscylacyjny. Ciezak i in. [14] w swoich wynikach eksperymentalnych przedstawili przejścia fazowe ε w γ między ciśnieniem 4,1 a 6,4 GPa oraz sugerowali istnienie przejścia γ w ζ blisko 18,7 GPa. Sorescu i in. [15] poprzez molekularne symulacje skutecznie odtworzyli wpływ kompresji hydrostatycznej na krystalograficzne parametry sieci krystalicznej odmiany ε dla ciśnienia 2,5 GPa.

W wyniku badań HNIW za pomocą różnicowej kalorymetrii skaningowej (DSC) odkryto istnienie odmiany δ , która występuje bezpośrednio przed rozkładem [16]. Jednak próby wyizolowania tej odmiany w czystej postaci nie zakończyły się jak do tej pory sukcesem.

Obecnie ze względu na przestrzenną orientację grup nitrowych można wyróżnić sześć różnych odmian polimorficznych (α , β , γ , ε , δ , ζ). A ich stabilność można uszeregować w następujący sposób: $\alpha_{(\text{uwodnione})} > \varepsilon > \alpha_{(\text{bezwodne})} > \beta > \gamma > \zeta > \delta$.

Li i Brill [18] w swojej pracy przedstawili widma IR dla trzech polimorficznych przemian HNIW ($\varepsilon \rightarrow \gamma$, $\alpha \rightarrow \gamma$, $\beta \rightarrow \gamma$), badanych w warunkach izotermicznych pod ciśnieniem otoczenia za pomocą spektroskopu transmisyjnego FT-IR i regresji wielowymiarowej.

Tan i in. [19] przeprowadzili teoretyczne badania struktury, sprężystości oraz mechanicznych właściwości α , ε , β i γ odmian HNIW za pomocą dynamicznych symulacji molekularnych oraz wygenerowali równania stanu (EOS). Rysunek 4 przedstawia zaproponowane przez naukowców modele komórek elementarnych.



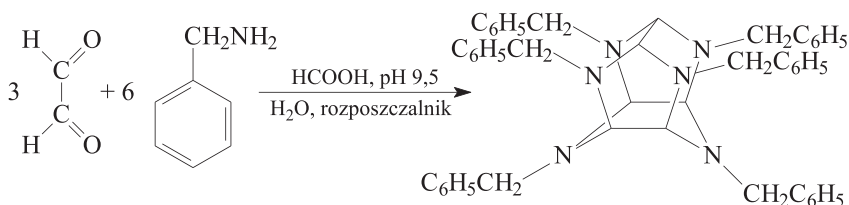
Rysunek 4. Komórka elementarna HNIW: a) ε -HNIW, b) γ -HNIW, c) β -HNIW, d) α -HNIW [19]

Figure 4. The unit cell of HNIW: a) ε -HNIW, b) γ -HNIW, c) β -HNIW, d) α -HNIW [19]

2. METODY OTRZYMYWANIA HNIW

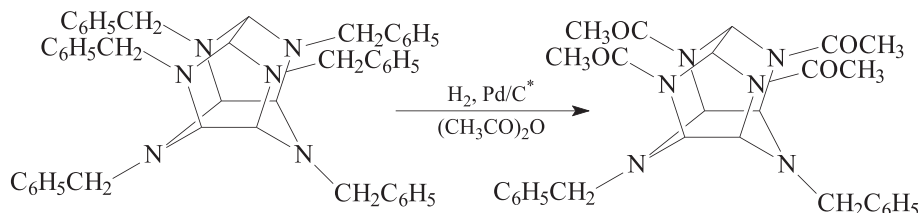
W dotychczas zebranej literaturze nie znaleziono bezpośredniej metody otrzymywania HNIW. Synteza HNIW jest procesem wieloetapowym, który można podzielić na co najmniej cztery etapy.

Pierwszy etap syntezy HNIW stanowi otrzymanie 2,4,6,8,10,12-heksabenzylol-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytanu (HBIW) na drodze reakcji kondensacji benzyloaminy z 40 % wodnym roztworem glioksalu (Rys. 5) [20–22]. Reakcja prowadzona jest w środowisku acetonitrylu lub alkoholu metylowego jako rozpuszczalnika oraz w obecności kwasu mrówkowego jako katalizatora. Produktem reakcji jest substancja w postaci białych kryształów ($T_f = 156\text{--}157^\circ\text{C}$). Wydajność tego procesu wynosi między 75 a 80%. Mechanizm tej reakcji bardzo dobrze opisany jest w literaturze [22]. Tworzą się cząsteczki dikarbinoloaminy. Pod wpływem kwasu mrówkowego w kolejnym etapie powstaje diimina. Cząsteczki diiminy ulegają dimeryzacji. Następnie dochodzi do kolejnych przekształceń, w wyniku których powstaje bicykliczny trimer diiminy, tworzący poprzez wewnątrzcząsteczkową cyklizację HBIW [22]. Związek ten jest nietrwały w środowisku kwaśnym, dlatego też niemożliwe jest jego bezpośrednie nitrowanie do HNIW. Możliwe jest natomiast nitrowanie drugorzędowej aminy lub związków *N*-acylowych [20, 23]. W celu otrzymania wolnej aminy, podjęto próby uwodornienia HBIW na katalizatorze 10% Pd/C* [5, 16]. Próby te jednak nie zakończyły się pomyślnie. Bezpośrednie nitrowanie za pomocą klasycznych mieszanin nitrujących możliwe jest dopiero po przekształceniu benzylowej pochodnej poliamidy w pochodną acylową, formylową lub nitrozową.



Rysunek 5. Schemat reakcji otrzymywania HBIW: kondensacja glioksalu z benzyloaminą
Figure 5. A reaction scheme to synthesize HBIW: condensation of glyoxal with benzylamine

Drugim etapem syntezy HNIW jest redukcyjna debenzylacja HBIW (Rys. 6). W tej reakcji cztery grupy benzytowe związane z pierścieniem pięcioczłonowym ulegają wymianie na grupy acylowe. Produktem jest 2,6,8,12-tetraacylo-4,10-dibenzylol-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADBIW). Pod wpływem katalizatora (Pd/C*) i wodoru dochodzi do rozerwania wiązania C–N przy atomie azotu i powstaje wolna amina. W bezwodniku octowym, który jest środowiskiem reakcji, wolna amina ulega acetylowaniu, w wyniku którego następuje zastąpienie czterech grup benzylowych acetylowymi.



Rysunek 6. Schemat reakcji debenzylacji HBIW do TADBIW

Figure 6. A scheme of debenzoylation reaction of HBIW to TADBIW

W pracach [20, 22, 24–29] przedstawiono inne metody syntezy TADBIW z HBIW, różniące się warunkami reakcji i wydajnościami otrzymanego produktu, dla większej przejrzystości przedstawione zostały w Tabeli 1.

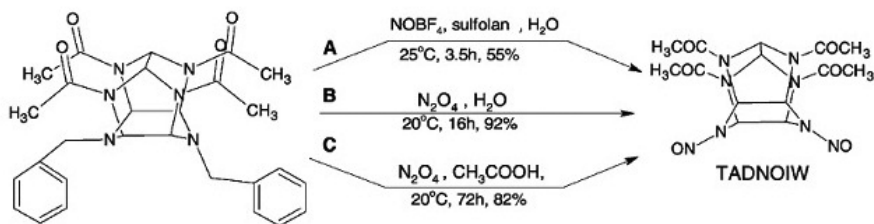
Tabela 1. Różne metody otrzymywania TADBIW z HBIW

Table 1. Various methods of synthesis of TADBIW from HBIW

Lp.	Źródło literaturowe	Katalizator	Środowisko reakcji	Temp./ ciśnienie	Czas reakcji	Wydajność
1.	[20, 22]	Pd/C*	H ₂ (CH ₃ CO) ₂ O bromobenzen	10–30°C 3,5 atm	18 h	60–63%
2.	[25]	25% Pd/C*	(CH ₃ CO) ₂ O nadmiar w stosunku do HBIW 30:1	5–10°C 15–25°C	1–2 h; 48 h;	65%
3.	[28]	5% Pd(OH) ₂ /C*	(CH ₃ CO) ₂ O N,N-dimetyloacetamid bromobenzen	55°C	5 h	80%
4.	[29]	H ₂ , Pd/C*	(CH ₃ CO) ₂ O	45°C	7 h	51%
5.	[26]	3–20% Pd/C*, H ₂	(CH ₃ CO) ₂ O N,N-dimetyloacetamid bromobenzen	35–52,5°C	4,5–24 h	71–83%
6.	[27]	10% Pd/C*	(CH ₃ CO) ₂ O N,N-acetoksusukcynoimid	60°C 1,1 atm	1 h	39%
7.	[24]	10% Pd/C*	(CH ₃ CO) ₂ O N,N-acetoksusukcynoimid etylobenzen	10 atm.	20 h	75%

Bezpośrednie przekształcenie TADBIW w HNIW w warunkach nitrowania jest możliwe, niestety wymaga stosowania drogich soli Olaha do nitrowania, a wydajność takiej reakcji jest zbyt niska [29].

Kolejny etap syntezy HNIW stanowi usunięcie grup benzytowych poprzez uwodornienie lub zastąpienie takimi grupami jak nitrozowa, formylowa lub acetylowa [20, 24, 30]. Produktem uwodornienia TADBIW na 10% Pd/C* w środowisku kwasu octowego jest 2,6,8,12-tetraacetylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TAIW) [31]. Jeśli natomiast uwodornienie prowadzone jest w kwasie mrówkowym, otrzymanym produktem jest 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-diformylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADFIW) [30]. W wyniku reakcji TADBIW z NOBF_4 otrzymuje się 2,6,8,12-tetraacetylo-4,10-dinitrozo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (TADNOIW) [23]. Tą pochodną izowurcytanową można również otrzymać stosując zamiast NOBF_4 , N_2O_4 lub N_2O_4 i kwas octowy [32, 33], jak przedstawia Rysunek 7. Autorzy artykułu [33] zoptymalizowali reakcję nitrowania TADBIW za pomocą N_2O_4 i kwasu octowego, w wyniku czego stwierdzili, że na wydajność nitrowania ma wpływ czas trwania reakcji – wydajność wzrasta wraz z wydłużeniem czasu procesu. Najwyższą wydajność 92% uzyskali dla temperatury 70°C i czasu reakcji 5 h.



Rysunek 7. Schemat nitrowania TADBIW do TADNOIW [33]

Figure 7. A scheme of nitration TADBIW to TADNOIW [33]

Pochodne TAIW, TADFIW i TADNOIW można łatwo w klasycznych warunkach nitrowania przekształcić w HNIW [31, 32, 34–36] w ostatnim, czwartym etapie syntezy. Mandal i in. [57] zoptymalizowali syntezy HNIW na drodze nitrowania TAIW mieszaniną nitrującą HNO_3 i H_2SO_4 (w stosunku molowym TAIW : HNO_3 : H_2SO_4 = 1:64:12). W celu uzyskania jak najwyższej wydajności i największej czystości głównego produktu zmieniali następujące parametry: temperaturę, czas, stężenie kwasu azotowego, stosunek molowy reagentów, czystość rozpuszczalników.

Inną pochodną, której znitrowanie pozwoli na otrzymanie HNIW jest 2,4,6,8,10,12-heksaacetylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (HAIW), który otrzymuje się na drodze reakcji TAIW z mieszaniną bezwodnika octowego i chlorku acetylu [24].

Prowadzono również badania nad otrzymywaniem innych prekursorów HNIW. Jednymi z takich związków są 2,4,6,8,12-pentaacetylo-2,4,6,8,10,12-heksaazaizowurcytan (PAIW) oraz 2,4,6,8,12-pentaacetylo-10-formyloheksaazaizowurcytan (PAFIW) [37]. PAIW można otrzymać z TAIW w reakcji z mieszaniną kwasu octowego i bezwodnika octowego jak również przez uwodornienie TADBIW w kwasie octowym na 10% Pd/C*, a następnie przez reakcję z bezwodnikiem octowym. Reak-

cja PAIW z kwasem mrówkowym pozwala na otrzymanie PAFIW. Zarówno PAIW i PAFIW można bezpośrednio nitrować do HNIW za pomocą mieszaniny nitrującej $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$.

Możliwe jest również bezpośrednie utlenianie grup benzytowych HBIW za pomocą bezwodnika chromowego w środowisku bezwodnika octowego [38].

Nair i in. [13] opublikowali w swojej pracy wyniki optymalizacji warunków otrzymywania najbardziej stabilnej odmiany polimorficznej HNIW. Wyniki badań obejmują również pomiary wymiarów cząsteczek HNIW, badania spektroskopowe (FTIR, H NMR, C NMR oraz N NMR), analizę za pomocą chromatografii cieczowej (HPLC), analizę termo-grawimetryczną TG oraz różnicową analizę termiczną DTA, jak również badania wrażliwości. W pracy [39] została wykazana możliwość syntezy HNIW nie tylko klasyczną metodą nitrowania za pomocą mieszaniny $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, ale również z innymi układami nitrującymi np. $\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$.

W poniższej Tabeli 2 zostały zestawione możliwe układy nitrujące zastosowane do reakcji nitrowania różnych prekursorów HNIW. Niemożliwe jest bezpośrednie nitrowanie HBIW oraz TADBOIW za pomocą dowolnej mieszaniny nitrującej.

Tabela 2. Zestawienie układów nitrujących zastosowanych w reakcji nitrowania różnych prekursorów HNIW

Table 2. Selection of nitrating systems used in nitration reaction of various precursors of HNIW

Lp.	Prekursor HNIW	Układ nitrujący	Wydajność	Źródło literaturowe
1.	TADBIW	$\text{NOBF}_4/\text{NO}_2\text{BF}_4/\text{sulfolan}$	71,7%	[40]
2.		$\text{NO}_2\text{BF}_4/\text{sulfolan}$	96,0%	[41]
3.		$\text{N}_2\text{O}_4/\text{HNO}_3$	95,0%	[32]
4.		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4/\text{NaNO}_3$	-	[33]
5.	TADNOIW	- otrzymanie TADNIW za pomocą N_2O_4 lub NOBF_4 , - następnie nitrowanie TADNIW za pomocą NO_2BF_4	90,0% 82,0%	[20, 32] [42]
6.		HNO_3	-	[39]
7.		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	-	
8.	$\text{HNO}_3/\text{CH}_3\text{COOH}$	-		
9.	TAIW	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	-	
10.	TADFIW	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	72,0%	[43-45]
11.		HNO_3 stężony	91,0%	[46]
12.		82,48-88,89% HNO_3 86,66% HNO_3	88,0% 94,0%	[47]
13.		98% HNO_3 , 125°C	90,0-97,0%	[36]
14.	TADAIW	$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$	-	[44, 45]
15.		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 60°C, 24 h	98,0%	[48]
16.		$\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$, 85°C	-	[49]

Lp.	Prekursor HNIW	Układ nitrujący	Wydajność	Źródło literaturowe
17.	PAIW lub PAFIW	HNO ₃ /H ₂ SO ₄	-	[37]

3. METODY OTRZYMYWANIA RÓŻNYCH ODMIAN POLIMORFICZNYCH HNIW

Wyróżniamy sześć form polimorficznych HNIW α , β , γ , ε , δ oraz ζ . W celu otrzymania poszczególnych form stosuje się odpowiednie warunki syntezy HNIW lub odpowiednio dobiera warunki krystalizacji.

Odmiana α charakteryzuje się różnym stopniem uwodnienia, a usuwanie wody wykonuje się poprzez ogrzewanie próbki w temperaturze 100°C przez kilkanaście godzin. W przypadku krystalizacji HNIW z 70% HNO₃ otrzymane są kryształy α -hemihydratu (na jedną cząsteczkę HNIW przypada jedna cząsteczką H₂O). Możliwe jest również uzyskanie odmiany α z innych form polimorficznych HNIW tj. poprzez rozpuszczenie ich w octanie etylu lub acetonie, a następnie wytrącanie poprzez wylanie do wody [50].

Odmianę β -HNIW można otrzymać na drodze krystalizacji z benzenu [7]. Formę polimorficzną β można również uzyskać poprzez rozpuszczenie dowolnej formy HNIW w bezwodnym octanie etylu, a następnie wylanie do bezwodnego chloroformu [50].

Nitrując bezpośrednio TADFIW 98% kwasem azotowym(V) w temperaturze 115°C otrzymuje się γ -HNIW [51]. γ -HNIW można również uzyskać w wyniku krystalizacji z kwasu octowego. W pierwszej kolejności rozpuszcza się surowy HNIW w kwasie octowym, a następnie pod ciśnieniem atmosferycznym oddestyluje się kwas octowy aż do wytrącenia kryształów HNIW. Po schłodzeniu i odsączeniu, uzyskuje się czystą odmianę γ [50].

W wyniku wysokociśnieniowego przejścia fazowego odmiany γ -HNIW pod ciśnieniem $0,7 \pm 0,05$ GPa i w temperaturze pokojowej Russell i in. [9] otrzymali formę ζ , którą obserwowali w wyniku transformacji Fourier'a za pomocą spektroskopii w podczerwieni (FTIR) oraz za pomocą mikroskopu polaryzacyjnego. Przemiana γ w ζ jest przemianą szybką i odwracalną w pojedynczych kryształach pod ciśnieniem hydrostatycznym medium przekaźnikowego (1:1 *n*-pentan:isopentan) i może być wykrywane na drodze ostrej, dobrze zidentyfikowanej zmiany dwójłomności światła spolaryzowanego.

Liu i in. [47] uzyskali γ -HNIW na drodze nitrowania TADFIW (tetraacetylodiformyloheksaazaisowurcytan) za pomocą 82,48–88,89% kwasu azotowego(V) z wydajnością 88% oraz czystością 99,4%. Najbardziej optymalne stężenie kwasu azotowego(V) wynosiło 86,66%, dzięki czemu otrzymali odmianę γ o czystości

99,51% z wydajnością 94%. Głównym zanieczyszczeniem podczas nitrowania tą metodą był PNMAIW (pentanitro-monoacetyloheksaazaisowurcytan), który został odseparowany i scharakteryzowany. PNMAIW okazał się różny od głównego zanieczyszczenia PNMFIV (pentanitro-monoformyloheksaazaisowurcytan), uzyskanego w wyniku nitrowania TADFIW mieszaniną kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI). Liu i in. przedstawili, że mechanizmy nitrowania w obu środowiskach nitrujących są równe. W artykule [52] ukazano główne zanieczyszczenia obu nitrowań za pomocą FTIR, HNMR, MS, analizy elementarnej oraz DSC.

Najbardziej stabilną formą polimorficzną HNIW jest odmiana ϵ . Większość sposobów otrzymywania tej odmiany opiera się na zaszczipianiu roztworu kryształkami odmiany ϵ podczas krystalizacji HNIW. Innym sposobem jest otrzymanie jakiegokolwiek innej formy HNIW np. α , następnie umieszczenie jej w mieszaninie rozpuszczalnik/nierozpuszczalnik [50] np. aceton/toluen, zaszczipienie tego roztworu kilkoma kryształkami ϵ -HNIW i zatężenie roztworu poprzez oddestylowanie acetonu. Uzyskane kryształy ϵ -HNIW mają formę aglomeratów o średnicy 100–180 μm . Możliwe jest również umieszczenie γ -HNIW w mieszaninie kwasu octowego i octanu etylu, a następnie dodanie kryształów odmiany ϵ oraz heksanu, w wyniku czego dochodzi do zarodkowania kryształów ϵ -HNIW [51]. Jin i in. [53] otrzymali formę ϵ na drodze nitrolizy, stosując jako prekursor isowurcytanowe TADFIW (tetraacetylodiformyloheksaazaisowurcytan) oraz TADBIW (tetraacetylodibenzyl-heksaazaisowurcytan). Ponadto w swoim artykule przedstawili zdjęcia SEM odmiany ϵ oraz określili parametry termicznego rozkładu i wpływ wrażliwości na bodźce HNIW, uzyskanego za pomocą dwóch różnych prekursorów. W 2007 r. Jin i in. [46] przeprowadzili syntezę metodą „jednego naczynia”, w wyniku której otrzymali ϵ -HNIW. Synteza polegała na nitrowaniu TADFIW stężonym kwasem azotowym(V). W pierwszej kolejności powstał γ -HNIW, który w wyniku dłuższego przetrzymywania w roztworze poreakcyjnego nitrowania, uległ przekształceniu w odmianę ϵ . Reakcja przebiegła z wydajnością 91%, natomiast czystość otrzymanego produktu wyniosła 99,5%. Istnieją także metody, w których możliwe jest uzyskanie odmiany ϵ innymi sposobami. Na przykład w metodzie opisanej w [54], HNIW o dowolnej formie polimorficznej jest wymieszany z mieszaniną o składzie: 27,5 % mas. poli(azydru glicydylu) PAG; 35% mas. trójazotanu trójmetyloetanu; 35% mas. trójazotanu 1,2,4-butanotriolu; 1,25% mas. 2-nitrodifenyloaminy i 1,25% mas. *N*-metylo-*p*-nitroaniliny. Mieszaninę tą podgrzewa się do temperatury 50°C i utrzymuje się HNIW przez 2 h, po tym czasie mieszaninę ochładza się do 20°C i w tej temperaturze utrzymuje materiał wybuchowy przez kolejne 2 godziny. Cały cykl powtarzany jest sześciokrotnie. Następnie odsącza się i przemywa chlorkiem metylenu, otrzymując odmianę ϵ -HNIW. Inną metodą [55] jest rozpuszczenie dowolnej formy HNIW w bezwodnym octanie etylu i dodanie do roztworu poli(azotanu glicydylu) PGN, a następnie powolne oddestylowanie octanu etylu pod obniżonym ciśnieniem w temperaturze 45°C, w wyniku czego uzyskano formę polimorficzną ϵ -HNIW.

4. WŁAŚCIWOŚCI FIZYKOCHEMICZNE HNIW

Jako nitroamina HNIW jest porównywany z innymi prostymi, wysokoenergetycznymi związkami takimi jak: cyklotetrametylenotetranitroaminą (HMX – okto-gen) oraz cyklotrimetylenotrinotroaminą (RDX – heksogen) [1, 2]. W artykule [3] Koutsospyros'a i in. zamieścili również wyniki badań wpływu HNIW na środowisko (gleba, wody gruntowe, powietrze) tj. badania: rozpuszczalności w wodzie, podatności na rozkład biologiczny, przyswajalności i degradacji (zarówno biotycznej, jak i abiotycznej), rozkładu termicznego oraz ocenę jego toksyczności.

HNIW jest materiałem wybuchowym o dużej gęstości ($2,044 \text{ g/cm}^3$) i wysokiej prędkości detonacji. Posiada korzystny bilans tlenowy równy -11% , który powoduje, iż w produktach wybuchu nie znaleziono tlenków azotu, pomimo wysokiej temperatury wybuchu (4399 K) [4]. HNIW należy do materiałów wybuchowych o najwyższych parametrach detonacyjnych: prędkość detonacji 9380 m/s , ciepło wybuchu 6090 kJ/kg i ciśnienie wybuchu $43,6 \text{ GPa}$.

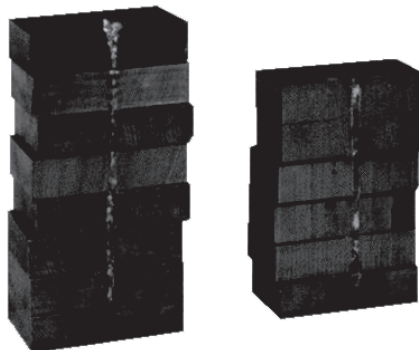
Dla większej przejrzystości parametry fizykochemiczne HNIW zostały przedstawione w poniższej Tabeli 3.

Tabela 3. Właściwości fizykochemiczne HNIW i HMX [56]
Table 3. Physical and chemical properties of HNIW and HMX [56]

Lp.	Właściwości fizykochemiczne	Wartości dla HNIW	Wartości dla HMX
1.	temperatura topnienia	$T_t = 260^\circ\text{C}$ z rozkładem	$T_t = 277^\circ\text{C}$
2.	temperatura wybuchu	$T_w = 4126^\circ\text{C}$	–
3.	prędkość detonacji	$D = 9380 \text{ m/s}$	$D = 9124 \text{ m/s}$
4.	ciepło wybuchu	$Q_w = 6090 \text{ kJ/kg}$	$Q_w = 5679 \text{ kJ/kg}$
5.	ciśnienie wybuchu	$P_w = 42,8 \text{ GPa}$	–
6.	bilans tlenowy	$B_t = -11\%$	$B_t = -21,6\%$
7.	entalpia tworzenia	$\Delta H_f = -420 \text{ kJ/mol}$	$\Delta H_f = -420 \text{ kJ/mol}$
8.	gęstość	$d_{\epsilon\text{-HNIW}} = 2,044 \text{ g/cm}^3$	$d_{\beta\text{-HMX}} = 1,96 \text{ g/cm}^3$ $d_{\alpha\text{-HMX}} = 1,87 \text{ g/cm}^3$ $d_{\gamma\text{-HMX}} = 1,82 \text{ g/cm}^3$ $d_{\epsilon\text{-HMX}} = 1,79 \text{ g/cm}^3$
9.	wrażliwość na uderzenie (H_{50} 2,5 kg)	$\alpha\text{-HNIW}$ 17 cm $\beta\text{-HNIW}$ 14 cm $\epsilon\text{-HNIW}$ 21 cm	$\beta\text{-HMX}$ 32 cm
10.	wrażliwość na tarcie, dolna granica wrażliwości	$\alpha\text{-HNIW}$ – $\beta\text{-HNIW}$ 6,4 kg $\epsilon\text{-HNIW}$ 6,4–7,2 kg	$\beta\text{-HMX}$ 11,6 kg

Z powodu bardzo korzystnych parametrów fizykochemicznych materiały wybuchowe są zastępowane HNIW-em. Możliwe jest zwiększenie gęstości kompozycji, prędkości detonacji (o około 5%) i ciepła wybuchu poprzez zastąpienie okto-genu za pomocą HNIW [5]. 30 g ładunek kumulacyjny zawierający 95% $\epsilon\text{-HNIW}$ i 5% Vitonu A przebija siedem płyt o tej samej grubości. Natomiast dla porównania

identyczny 30 g ładunek PBXN-5 (zawiera 95% oktogenu i 5% Vitonu A) przebija tylko 5 płyt o tej samej grubości: (Rys. 8) [6].



Rysunek 8. Efekt działania 30 g ładunków kumulacyjnych materiału plastycznego na bazie ϵ -HNIW (z lewej) i PBXN-5 (z prawej)

Figure 8. Effect of 30g cumulative charges of plastic material on the basic ϵ -HNIW (left) and PBXN-5 (right)

PODSUMOWANIE

HNIW (Cl-20) jest jednym z najnowocześniejszych materiałów wybuchowych o wysokiej gęstości ($2,044 \text{ g/cm}^3$ odmiana ϵ) i dużej prędkości detonacji (9380 m/s). Związek ten należy do polinitroamin klatkowych i w grupie tej charakteryzuje się najwyższymi parametrami detonacyjnymi.

Odkrycie materiału wybuchowego HNIW sprawiło, iż jego badania i próby uproszczenia syntezy są kontynuowane przez wiele placówek badawczych z dużym zainteresowaniem i zaangażowaniem. Przez ostatnie lata uzyskano wiele prac poświęconych modyfikacji syntezy, analizie i badaniu właściwości tego silnego materiału wybuchowego.

PIŚMIENNICTWO CYTOWANE

- [1] A. Koutsospyros, C. Christodoulatos, N. Panikov, O. Malcheva, P. Karakaya, S. Nicolich, *Water. Air. Soil Pollut.*, 2004, **4**, 459.
- [2] A.E.D.M. Van der Heijden, R.H.B. Bouma, *Cryst. Growth Des.*, 2004, **4**(5), 999.
- [3] M. Qasim, B. Flemming, L. Hansen, *Proc. of Current Trends Computers in Chem.*, 2001, 184.
- [4] R.L. Simpson, P.A. Urtiew, D.L. Ornellas, G.L. Moody, K.J. Scribner, D.M. Hoffman, *Propell. Explos. Pyrot.*, 1997, **22**, 249.
- [5] S. Cudziło, A. Maranda, J. Nowaczewski, R. Trębiński, W. Trzciński, *Wojskowe materiały wybuchowe*, Wyd. Politech. Częstoch., 2000.
- [6] www.detonator.com, 2006.
- [7] M.F. Foltz, C.L. Coon, F. Gracia, A.L. Nichols III, *Propell. Explos. Pyrot.*, 1994, **19**, 19.

- [8] T.P. Russell, P.J. Miller, G.J. Piermarini, S. Block, *J. Phys. Chem.*, 1992, **96(13)**, 5509.
- [9] T.P. Russell, P.J. Miller, G.J. Piermarini, S. Block, *J. Phys. Chem.*, 1993, **97**, 1993.
- [10] J. Lin, T.B. Brill, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2007, **32**, 326.
- [11] V. Thome, P.B. Kempa, M. Herrman, *Proc. 32nd Int. Annual conference of ICT, Karlsruhe*, 2007, 157/1.
- [12] E.H. Johnston, R.W. Eugene, US Patent 5874574 A, 1999.
- [13] U.R. Nair, R. Sivabalan, G.M. Gore, M. Geetha, S.N. Asthana, H. Singh, *Combust. Explo. Shock+*, 2005, **41(2)**, 121.
- [14] J.A. Ciezak, T.A. Jenkins, Z. Liu, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2007, **32(6)**, 472.
- [15] D.C. Sorescu, B.M. Rice, D.L. Thompson, *J. Phys. Chem.*, 1999, **103**, 989.
- [16] A.T. Nielsen, M.L. Chan, K.J. Kraeutle, C.K. Lowe-Ma, R.A. Hollins, M.P. Nadler, R.A. Nissan, W.P. Norris, D.J. Vanderah, R.Y. Yee, NWC-TP-8020, 1989.
- [17] N.V. Chukanov, B.L. Korsounskii, T.S. Larikova, V.V. Nadelko, *30th Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe*, 1999, 64.
- [18] J. Li, T.B. Brill, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2007, **32(4)**, 326.
- [19] J.J. Tan, G.F. Ji, X.R. Chen, Z. Li, *Physica B*, 2011, **406**, 2925.
- [20] A.T. Nielsen, R.A. Nissan, D.J. Vanderah, *Tetrahedron*, 1998, **54(39)**, 11793.
- [21] J. Huiping, X. Yongjiang, et al., *Energetic Materials*, 1999, **42(2)**.
- [22] A.T. Nielsen, A.P. Chafin, R.A. Nissan, D.J. Vanderah, et. al., *J. Org. Chem.*, 1990, **55(5)**, 1459.
- [23] A.L. Cambell, D.R. Pilipausleas, I.K. Khama, R.A. Rhodes, *Tetrahedron Lett.*, 1987, **28(21)**, 2331.
- [24] T. Kodama, M. Tojo, M. Ikeda, *PCT Int. Appl.*, 1996, WO 23, 792.
- [25] T. Kodama, Japanese Patents, JP 06321962, C.A.122, 265409j, 1995.
- [26] R.B. Wardle, W.W. Edwards, PTC Patents, WO 20785, Thiokol, 1997.
- [27] T. Kodama, N. Ishihara, H. Minoura, N. Mijake, S. Yamamatsu, PCT Japanese Patents, JP 004644, WIPO Patents Application WO 019328, 1999.
- [28] P. Bescond, H. Graindorge, H. Mace, European Patents EP 913374 A1, Poudres and Explosifs, 1998.
- [29] J.A. Bellamy, *Tetrahedron*, 1995, **51(16)**, 4711.
- [30] R.B. Wardle, W.W. Edwards, US Patents 5739325, 1998.
- [31] Y. Ou, Y. Xu, B. Chen, L. Liu, C. Wang, *26th Int. Pyrotech. Semin.*, 1999, 406.
- [32] A.J. Belamy, P. Goede, N.V. Latypov, U. Wellmar, *Org. Process Res. Dev.*, 2000, **4(3)**, 156.
- [33] P. Maksimowski, A. Fabijańska, J. Adamiak, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2010, **35**, 353.
- [34] A.J. Sanderson, K. Warner, R.B. Wardle, Alliant Techsystems Inc., WIPO Patent Application, WO 052011, 2000.
- [35] R.B. Wardle, J.C. Hinshaw, Cordant Technologies Inc., US 6,147,209, 2000.
- [36] S. Rao, D. Reddy, D. Rajagopal, et.al., *31st Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe*, 2000, 108/1.
- [37] H.Y. Chung, H.S. Kil, I. Choi, et.al., *J. Heterocycl. Chem.*, 2000, **37(6)**, 1647.
- [38] W.G. Qiu, S.S. Chen, Y.Z. Yu, *Chin. J. Chem.*, 1999, **17(5)**, 554.
- [39] M. Duda, praca dyplomowa, Politech. Warszawska, 2002.
- [40] Y. Ou, H. Jia, Y. Xu, B. Chen, G. Fan, L. Liu, F.P. Zheng, Z. Pan, C. Wang, *Sci. China, Ser. B*, 1999, **42(2)**, 217.
- [41] A.T. Nielsen, US Patent 5693794, 1997.
- [42] C. Wang, Y. Ou, B. Chen, Beijing Ligong Daxue Xuebao, 2000, **20(4)**, 521.
- [43] Y.X. Ou, Y.J. Xu, B.R. Chen, L.H. Liu, C. Wang, *Chin. J. Org. Chem.*, 2000, **20(4)**, 556.
- [44] R.S. Hamilton, A.J. Sanderson, R.B. Wardle, K.F. Warner, *31st Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe*, 2000, 21/1.
- [45] A.J. Bellamy, *Combust. Explo. Shock+*, 2005, 109/1.
- [46] S. Jin, Q. Shu, S. Chen, Y. Shi, *Propell. Explos. Pyrot.*, 2007, **32(6)**, 468.

- [47] J.Q. Liu, S.H. Jin, Q.H. Shu, H.X. Lu, *Chin. J. Energ. Mater.*, 2006, **14**(5), 346.
- [48] S. Kawabe, H. Miya, T. Kodama, N. Miyake, *PCT Int. Appl.*, WO 9805666 A1, 1998.
- [49] A.J. Sanderson, K.F. Warner, R.B. Wardle, *PCT Int. Appl.*, WO 2000052011, 2000.
- [50] S. Torry, A. Cunliffe, 31st Int. Ann. Conf. ICT, Karlsruhe, 2000, 107/1.
- [51] R.G. Duddu, P.R. Dave, *US Patent* 6,015,898, 2000.
- [52] J.Q. Liu, Y.X. Ou, Y.F. Wang, Z. Meng, X.G. Wu, *Binggong Xuebao/Acta Armamentarii*, 2007, **28**(1), 122.
- [53] S.H. Jin, M.C. Zhai, J.Q. Liu, C.M. Zheng, S.S. Chen, Q.C. Song, *Hanneng Cailiao/ Chin. J. Energ. Mater.*, 2006, **14**(3), 165.
- [54] P. Bescond, H. Graindorge, H. Mace, *US Patent* 5973149, 1999.
- [55] A.K. Mandal, C.S. Pant, S.M. Kasar, T. Soman, *J. Energ. Mater.*, 2009, **27**, 231.
- [56] R. Meyer, J. Kohler, A. Homburg, *Explosives*, Sixth Edition, Wiley-VCH, 2007.

Praca wpłynęła do Redakcji 26 września 2012

