

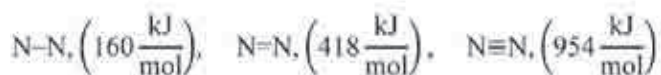
Wysokoenergetyczne tetrazole – potencjalne zamienniki azydku ołowiu

Andrzej WOJEWÓDKA, Tomasz WITKOWSKI – Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska, Gliwice

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, 67, 2, 139-144

Materiały wysokoenergetyczne według Amerykańskiego Stowarzyszenia Badań i Materiałów (ang. **American Society for Testing and Materials, ASTM**) to związki chemiczne lub mieszaniny, zawierające w swoim składzie paliwo oraz utleniacz, które w wyniku gwałtownej reakcji zdolne są do wydzielenia ciepła oraz gazowych produktów. Jednak tylko materiały wysokoenergetyczne posiadające zdolność, w określonych warunkach, do detonacji nazywane są materiałami wybuchowymi (**MW**). Spośród nich wyróżnia się: odporne na incydentalne bodźce, materiały wybuchowe kruszące (**MWK**) oraz inicjujące (**MWI**) – o podwyższonej wrażliwości na czynniki zewnętrzne, używane w niewielkich ilościach celem zainicjowania reakcji w MWK. Materiały wybuchowe: inicjujące, kruszące, miotające, mieszaniny pirotechniczne, paliwa raketowe posiadają wiele praktycznych zastosowań, które można przypisać do dwóch grup: militarnych oraz cywilnych. Przemiana detonacyjna MW może zostać zapoczątkowana w wyniku samonapędzającego się procesu rozkładu do wartości maksymalnych – detonacyjnych (ang. **Deflagration to Detonation Transition, DDT**) lub poprzez falę uderzeniową.

Ważną wielkością, mającą wpływ na ilość energii, jaka może zostać wydzielona podczas reakcji rozkładu jest standardowa entalpia tworzenia MW – korzystna wysoka dodatnia wartość, w nowoczesnych MW związana z dużą ilością wiązań: N–N, N–O, N–C. Średnia energia wiązania pomiędzy atomami azotu wynosi:



dlatego też związki chemiczne zawierające dużą ilość atomów azotu, wydzielają podczas rozkładu dużą ilość energii w wyniku tworzenia cząsteczkowego azotu, a nie, jak to ma miejsce w przypadku tradycyjnych MW, w wyniku wewnątrz cząsteczkowego utleniania wiązań C–C, C–H.

Nowoczesne MW powinny spełniać szereg innych wymagań:

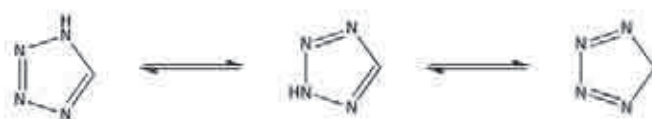
- stosunek C/H/N powinien charakteryzować się niską zawartością węgla i wodoru oraz wysoką zawartością azotu;
- powinien być związkiem chemicznym (a nie mieszaniną) zawierającym odpowiednią ilość paliwa oraz utleniacza;
- duża gęstość – umożliwiająca osiągnięcie wysokich parametrów detonacyjnych;
- duża dodatnia wartość standardowej entalpii tworzenia – mająca przełożenie na ilość ciepła wydzielanego podczas procesu dekompozycji MW;
- względnie duża niewrażliwość na bodźce: mechaniczne, wyładowanie elektrostatyczne, ciepło;
- niska rozpuszczalność w wodzie oraz stabilność i kompatybilność materiałowa;
- bezpieczne dla środowiska.

Zainteresowanie MW w przeciągu ostatnich kilkunastu lat systematycznie rośnie, a jednym z powodów jest próba otrzymania związku chemicznego, który mógłby być z powodzeniem stosowany jako zamiennik azydku ołowiu $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ do budowy zapalnika, spłonki oraz laserowych spłonek: detonującej i zapalającej. Azydek ołowiu charak-

teryzuje się bardzo dobrą pobudzalnością MW kruszących, niską ceną; posiada jednak szereg wad, jest: silnie toksyczny dla ludzi, szkodliwy dla środowiska naturalnego (znajduje się na liście kandydackiej substancji stanowiących bardzo duże zagrożenie Europejskiej Agencji Chemicznych – numer decyzji ED/77/2011), odznacza się szczególnie dużą wrażliwością na bodźce mechaniczne (proste: tarcie 0,1–1 N i uderzenie 2,4–4,0 J) [1], co czyni go wyjątkowo niebezpiecznym manualnie, jest wrażliwy na oddziaływanie wody w postaci pary i dwutlenku węgla (problem z kompatybilnością materiałową). Dlatego tak ważnym jest znalezienie jego zamiennika, który sprostałby powyższym, niezwykle wysokim wymaganiom.

Wiele ośrodków naukowych upatruje rozwiązania wśród heterocyklicznych związków bogatych w azot – pochodnych azoli [2]. Entalpia tworzenia azoli, zależy od budowy pierścienia, natomiast poprzez substytucję atomów wodoru można modyfikować właściwości finalnych związków – ciepło tworzenia, gęstość, temperaturę topnienia, bilans tlenowy itd. Pochodne azoli – głównie tetrazoli, triazoli, imidazoli – służą jako jony podczas otrzymywania wysokoenergetycznych soli. Stanowią one szeroką podstawę do opracowywania nowych MW. Wśród pięciocłonowych pierścieni heterocyklicznych, w znacznym stopniu stosowany jest 1H-tetrazol oraz 5-aminotetrazol.

Tetrazole to aromatyczne związki zawierające jeden atom węgla oraz cztery atomy azotu. Niepodstawiony 1,2,3,4-tetrazol posiada teoretycznie trzy odmiany tautomeryczne: 1H-tetrazol, 2H-tetrazol oraz 5H-tetrazol (Rys. 1) – pierwsze dwie zostały wykryte i potwierdzone. W fazie krystalicznej występuje wyłącznie jako 1H-tetrazol [3÷5], natomiast w roztworze jest obecny w dwóch odmianach tautomerycznych: 1H oraz 2H-tetrazol. W zależności od polarności użytego rozpuszczalnika, ich proporcje są różne, a wraz z jej wzrostem rośnie ilość, bardziej polarnego, izomeru 1H [6].



Rys. 1. Odmiany tautomeryczne 1,2,3,4-tetrazolu [7]

1H-tetrazol może być otrzymany w wyniku cykloaddycji bipolarnej [2+3] pomiędzy kwasem cyjanowodorowym i kwasem azotowodorowym (Rys. 2, metoda 1) [2, 8] lub azydkiem sodu i cyjankiem sodu [2, 9] (Rys. 2, metoda 2). Najbardziej dogodną metodą otrzymywania 1H-tetrazolu jest reakcja pomiędzy azydkiem sodu, chlorkiem amonu i ortomrówczanem trietylu w stężonym kwasie octowym prowadzona w temperaturze 80°C przez 6 godzin (Rys. 2, metoda 3) [2, 7].



Rys. 2. Metody otrzymywania 1H-tetrazolu

1H-tetrazol charakteryzuje się dodatnią standardową entalpią tworzenia (237 kJ/mol [10]); wysokimi, obliczonymi przy pomocy progra-

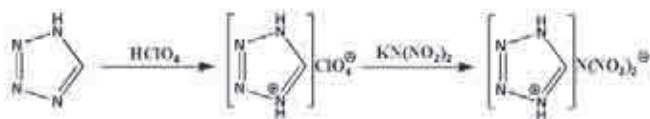
mu EXPLO 5, parametrami detonacyjnymi: ciśnienie wynosi 21,0 GPa, prędkość 7813 m/s [7]. Ponadto cechuje go niska wrażliwość na tarcie (>360 N), duża zawartość azotu 79,98% oraz ujemny bilans tlenowy (-68,52%). Jego wadą jest wysoka wrażliwość na uderzenie (<4 J) [7]. W środowisku zasadowym ulega łatwo deprotonowaniu tworząc, w zależności od użytego reagenta, odpowiednie sole (Rys. 3).



Rys. 3. Otrzymywanie 1H-tetrazolidów [7]

Otrzymane związki chemiczne, gdzie: R^+ (X) = NH_4^+ (NH_3), $N_2H_5^+$ ($N_2H_4 \cdot H_2O$), Li^+ ($LiOH$), Na^+ ($NaOH$), K^+ (KOH), Rb^+ ($RbOH$), Cs^+ (Cs_2CO_3), Sr^{2+} ($Sr(OH)_2$), charakteryzują się niską wrażliwością na tarcie – powyżej 360 N i uderzenie – powyżej 100 J, a ich temperatura rozkładu, jest wyższa od wartości odpowiadającej 1H-tetrazolowi (188°C) [7, 8, 11].

W wyniku reakcji 1H-tetrazolu z kwasem chlorowym(VII) powstaje chloran(VII) 1H-tetrazoliowy, który następnie w reakcji z dinitroamidem potasu tworzy silny materiał wybuchowy o wysokiej dodatniej standardowej entalpii tworzenia 367 kJ/mol – dinitroamid 1H-tetrazoliowy (Rys. 4) [12].



Rys. 4. Reakcje syntezy dinitroamidu 1H-tetrazoliowego [12]

Porównując ten związek ze stosowanym na szeroką skalę silnym MWK – heksogenem, posiada on, przy tej samej gęstości ($\rho = 1,82 \text{ g/cm}^3$), większe parametry detonacyjne:

ciśnienie detonacji – 36,5 GPa, $p_{C-J(RDX)} = 35,2 \text{ GPa}$;
prędkość detonacji – 9215 m/s, $D_{(RDX)} = 8977 \text{ m/s}$.

Niestety niska wartość temperatury rozkładu ($T_r = 130^\circ\text{C}$) oraz wysoka wrażliwość na uderzenie (2 J), utrudniają jego zastosowanie jako bezpiecznego MW [12].

5-aminotetrazol i jego pochodne

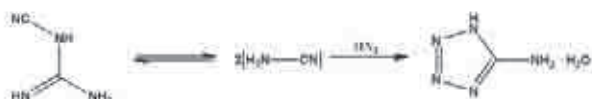
5-Aminotetrazol (5-AT) może być otrzymany m.in.:

- w wyniku reakcji azotanu(V) aminoguanidyny z kwasem azotowym(III) – początkowo tworzy się azotan(V) azydoformamidyniowy, który następnie ulega deprotonowaniu, a dalej cyklizacji (Rys.5) [13].



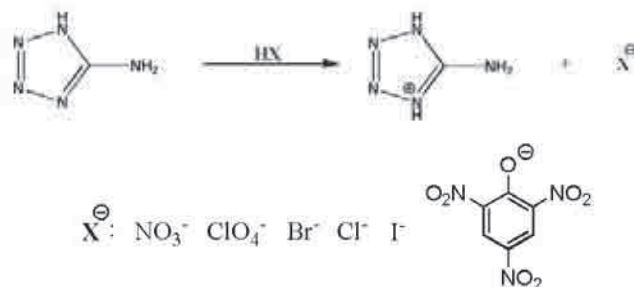
Rys. 5. Otrzymywanie 5-aminotetrazolu – metoda I

- w wyniku reakcji dicyjanodiamidu z kwasem azotowodorowym – dicyjanodiamid ulega depolimeryzacji z wytworzeniem cyjanamidu, który reagując z kwasem azotowodorowym tworzy 5-aminotetrazol (Rys. 6.) [14].



Rys. 6. Otrzymywanie 5-aminotetrazolu – metoda 2

Standardowa entalpia tworzenia 5-AT, wynosi 207 kJ/mol [10], jest on związkiem chemicznym o wysokiej zawartości azotu (82,3%), jest słabym kwasem ($pK_a=6$), dlatego podczas reakcji z silnymi kwasami nieorganicznymi tworzy sole m.in.: azotan(V) [15, 16], chloran(VII) [17], halogenki (bromek, chlorek, jodek) [18], pikrynian [19], w których jest kationem (Rys. 5). Halogenki mogą posłużyć do syntezy, poprzez reakcję podwójnej wymiany, kolejnych wysokoenergetycznych soli (Rys. 7).



Rys. 7. Reakcje otrzymywania wysokoenergetycznych soli z 5-aminotetrazolu

Chlorek, bromek, jodek oraz pikrynian 5-aminotetrazoliowy charakteryzują się niską wrażliwością na tarcie (>360 N) oraz na uderzenie (>40 J), temperaturą rozkładu $\geq 175^\circ\text{C}$ i zawartością azotu: 49,8%, 37,8%, 30,0%, 35,7% odpowiednio [20, 21].

Chloran(VII) 5-aminotetrazoliowy jest wrażliwy na zewnętrzne bodźce mechaniczne: tarcie (8 N), uderzenie (1,5 J), co wyklucza go z zastosowania na szerszą skalę [22, 23]. Azotan(V) 5-aminotetrazoliowy charakteryzuje się wrażliwością na tarcie większą od 30 N oraz na uderzenie większą od 360 J [22, 23].

Znane są też sole, w których 5-AT jest anionem, zarówno posiadające w swojej strukturze jedynie atomy azotu, węgla, wodoru, jak również wysokoenergetyczne związki metali przejściowych [2, 24 ÷ 26].

Podziękowania

Praca była współfinansowana ze środków Unii Europejskiej w ramach Europejskiego Funduszu Społecznego w ramach Projektu „SWIFT (Stypendia Wspomagające Innowacyjne Forum Technologii)” POKL.08.02.01-24-005/10

Literatura:

- Meyer R., Köhler J., Homburg A.: Explosives. Wiley-VCH Verlag GmbH 2002, 196-197.
- Gao, Haixiang and Shreeve, Jean'ne M.: Azole-Based Energetic Salts. Chemical Reviews. 2011, 11, 111, 7377-7436.
- McCrone, Walter C, Grabar, Donald and Lieber, Eugene. Crystallographic data. 42. tetrazole. Analytical Chemistry. 1951, 23, 3, 543-543.
- Van Der Putten N., Heijdenrijk D., Schenk H.: Crystal Structure Communications. 1974, 3, 321.
- Goddard R., Heinemann O., Krüger C.: Crystal Structure Communications. Acta Crystallographica Section C. 1997, 53, 590-592.
- Trifonov R., Ostrovskii V.: Protolytic equilibria in tetrazoles. Russian Journal of Organic Chemistry. 2006, 46, 11, 1585-1605.
- Klapötke T., Stein M., Stierstorfer J.: Salts of 1H-Tetrazole – Synthesis, Characterization and Properties. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2008, 634, 10, 1711-1723.
- Mihina J., Herbst R.: The reaction of nitriles with hydrazoic acid: synthesis of monosubstituted tetrazoles. The Journal of Organic Chemistry 1950, 5, 15, 1082-1092.
- Catino A.: Tetrazole synthesis. Annali di Chimica 1966, 11, 56, 1332-1340.
- McEwan W., Rigg M.: The Heats of Combustion of Compounds Containing the Tetrazole Ring. Journal of the American Chemical Society 1951, 73, 10, 4725-4727.
- Sabaté M., Erwann J., Stierstorfer J.: Synthesis and comprehensive characterization of hydrated alkaline earth metal salts of 5-amino-1H-tetrazole. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 2011, 637, 11, 1490-1501.
- Klapötke T., Stierstorfer J.: Azidoformamidinium and 5-aminotetrazolium dinitramide – Two highly energetic isomers with a balanced oxygen content. Dalton Transactions 2009, 4, 643-653.

13. Thiele J.: Ueber Nitro- und Amidoguanidin. Justus Liebigs Annalen der Chemie 1892, 270, 1-2, 1-63.
14. Stollé R.: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). Zur Kenntnis des Amino-5-tetrazols. (Nach Versuchen von E. Schick, F. Henke-Stark und L. Krauss.) 1929, 62, 5, 1118-1126.
15. Herbst R., Garrison J.: The nitration of 5-aminotetrazole. The Journal of Organic Chemistry 1953, 18, 8, 941-945.
16. VonDenffer M., et al.: Improved Synthesis and X-Ray Structure of 5-Aminotetrazolium Nitrate. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2005, 30, 3, 191-195.
17. Rittenhouse Ch.: Di-silver aminotetrazole perchlorate. US3663553 (A) 02 12, 1969.
18. Brilla T., Ramanathana H.: Thermal decomposition of energetic materials 76: chemical pathways that control the burning rates of 5-aminotetrazole and its hydrohalide salts. Combustion and Flame 2000, 122, 1-2, 165-171.
19. Jin, Ch., et al.: Mono and Bridged Azolium Picrates as Energetic Salts. European Journal of Inorganic Chemistry 2005, 2005, 18, 3760-3767.
20. Klapötke T., Sabaté M.: 1,2,4-Triazolium and Tetrazolium Picrate Salts: "On the Way" from Nitroaromatic to Azole-Based Energetic Materials. European Journal of Inorganic Chemistry 2008, 2008, 34, 5350-5366.
21. Von Denffer M., Klapoetke T., Sabaté M.: Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie 2008, 634, 14, 2575-2582.
22. Klapötke T., Sabaté M., Stierstorfer J.: Hydrogen-bonding Stabilization in Energetic Perchlorate Salts: 5-Amino-1H-tetrazolium Perchlorate and its Adduct with 5-Amino-1H-tetrazole. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2008, 634, 11, 1867-1874.
23. Karaghiosoff K., Klapötke T., Sabaté M.: Energetic Silver Salts with 5-Aminotetrazole Ligands. Chemistry – A European Journal 2009, 15, 5, 1164-1176.
24. Neutz J. et al.: Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Guanidinium-5-aminotetrazolate (GA) – A New Nitrogen-Rich Compound. Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2003, 28, 4, 181-188.
25. Klapötke T., Sabaté M.: 5-Aminotetrazolium 5-Aminotetrazolates – New Insensitive Nitrogen-rich Materials. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2009, 635, 12, 1812-1822.
26. Wojewódka A., et al.: Energetic characteristics of transition metal complexes. Journal of Hazardous Materials 2009, 171, 1-3, 1175-1177.

Dr hab. inż. Andrzej WOJEWÓDKA, prof. Pol. Śl. jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (1974), na którym uzyskał stopień naukowy doktora (1988). Habilitacja w Państwowym Naukowo-Badawczym Instytucie Ochrony Pracy w Kijowie w 2004 r. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych, bezpieczeństwo procesowe. Autor 49 artykułów naukowych, 52 referatów i posterów, 13 patentów i zgłoszeń patentowych, 205 opracowań naukowych i ekspertyz.
e-mail: Andrzej.Wojewodka@polsl.pl, tel.: 32 237 18 35

Mgr inż. Tomasz WITKOWSKI jest absolwentem Wydziału Chemicznego Politechniki Śląskiej (2010). Obecnie jest doktorantem na Wydziale Chemicznym Politechniki Śląskiej. Zainteresowania naukowe: chemia i technologia materiałów wybuchowych. Autor i współautor 2 artykułów naukowych, 3 posterów.
e-mail: Tomasz.Witkowski@polsl.pl, tel.: 880 253 017

Sprostowanie

W CHEMIK nauka-technika-rynek 2013, 67, 1, 19-24 opublikowany był artykuł Andrzeja WOJEWÓDKI i Tomasza WITKOWSKIEGO pt. *Wyskoenergetyczne tetrazole – potencjalne zamienniki azydru ołowiu*.

W opublikowanej wersji pominięte zostały niektóre elementy publikacji, w tym:

- w drugim akapicie w lewej szpalcie na str. 19 został zamieszczony tylko jeden (zamiast trzech) wzór dotyczący średniej energii wiązania pomiędzy atomami azotu
- zamienione zostały nazwy systematyczne niektórych związków oraz podpis pod Rysunkiem 3.

Błędy wyniknęły z niekompatybilności plików i programów przy przekazywaniu materiałów pomiędzy Autorami i redakcją. Niestety nie zauważyliśmy tego przygotowując materiał do druku, dlatego prezentujemy pełny tekst publikacji ponownie w niniejszym wydaniu.

Przepraszamy Autorów i Czytelników

redakcja

IX Ogólnopolska Konferencja Naukowo-Techniczna pod honorowym patronatem Ministra Gospodarki Ministerstwa Nauki i Szkolnictwa Wyższego Szanse i możliwości branży chemicznej w Unii Europejskiej Ustroń-Jaszowiec, 5-8 marca 2013 r.

Tematyka konferencji:

- problemy krajowego przemysłu chemicznego w świetle polityki gospodarczej
- kierunki rozwoju gospodarki w Europie i w Polsce w aktualnej sytuacji finansowej UE
- narzędzia restrukturyzacji, innowacji i rozwoju przemysłu
- plany rozwoju nauki w Polsce w najbliższych latach
- współpraca nauki z przemysłem – badania i wdrożenia
- środki na rozwój z Unii Europejskiej
- nowe regulacje prawne – interpretacje i komentarze

Organizatorami Konferencji są: Instytut Nawozów Sztucznych Oddział Chemii Nieorganicznej „IChN” w Gliwicach; Polska Izba Przemysłu Chemicznego i Stowarzyszenie Inżynierów i Techników Przemysłu Chemicznego.

Udział w Konferencji zapowiedzieli m.in. Jerzy Majchrzak, Ministerstwo Gospodarki z wykładem nt. reindustrializacji Unii Europejskiej jako szansy rozwoju przemysłu chemicznego w Polsce; Wojciech Lubiewa-Wieleżyński z PIPC z prezentacją nt. najważniejszych wyzwań dla przemysłu chemicznego; Antoni Morawski z ZUT w Szczecinie, który przedstawi wsparcie badań i wdrożeń w programach i działaniach NCBR; prof. Henryk Górecki z Politechniki Wrocławskiej i MNiSW, który przybliży zrównoważone rolnictwo – nową generację nawozów i procesy ich wytwarzania; prof. Janusz Igras z INS w Puławach – Innowacyjne techniki wytwarzania i stosowania nawozów; Józef Wikierak z Grupy Azoty, Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA – Organizacja Chemicznego Centrum Technologii i Rozwoju w Grupie Azoty; Marta Kijeńska i prof. Jacek Kijeński – W poszukiwaniu strategii rozwojowej źródeł energii i surowców; prof. Bogdan Marciniak – Poznański model transferu wiedzy; prof. Małgorzata Szykowska z Politechniki Łódzkiej – Współpraca nauka-biznes w aspekcie rozwoju kompetencji studentów; prof. Paweł Kafarski – Nietypowe strategie obronne organizmów. Czy mogą mieć znaczenie technologiczne?; prof. Zbigniew Dobrzański – Problemy zagospodarowania ubocznych produktów z przetwórstwa ryb; Barbara Bunikowska, prof. Piotr Synowiec – Nowe zastosowania krystalizacji z roztworów – proces odsiarczania spalin metodą amoniakalną; Barbara Cichy z INS „IChN” Gliwice – Bezhalogenowe retardanty palenia.

Podczas Konferencji przewiduje się także dyskusje plenarne i panelowe.

Informacje i zgłoszenia:

Elżbieta Chmielarczyk INS IChN Gliwice, tel. (32) 231-30-51-54 oraz na www.ichn.gliwice.pl

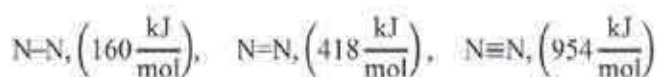
High energy tetrazole-based compounds as lead replacement explosives

Andrzej WOJEWÓDKA, Tomasz WITKOWSKI – Faculty of Chemistry, Silesian University of Technology in Gliwice

Please cite as: CHEMIK 2013, 67, 2, 139-144

According to the **American Society for Testing and Materials (ASTM)**, energetic materials are chemical compounds or mixtures containing fuel and oxidiser, which – due to a rapid reaction, have the ability to release heat and gas products. However, only energetic materials having the ability to detonate under specific conditions are called the explosives. Among them, the following explosives can be distinguished: resistant to incidental stimuli, secondary explosives and primary explosives with the increased sensitivity to external stimuli – used in small amounts to initiate the reaction in secondary explosives. Primary explosives, secondary explosives, propellants, pyrotechnic (compounds and compositions) and rocket propellants are characterised by many practical applications that can be classified into two groups: military and civil. The detonation transition of explosives may be initiated by a self-driven decomposition process reaching the maximum – detonation, values – **Deflagration to Detonation Transition (DDT)** or by a shock wave.

The standard enthalpy of formation of explosives is a crucial value influencing the amount of energy that can be released during the decomposition – it is a favourable high positive value related to a large quantity of bonds present in modern explosives: N–N, N–O, N–C. The average energy of bonds between nitrogen atoms equals to:



thus, the chemical compounds containing a large number of nitrogen atoms release a large amount of energy during the decomposition as the result of the formation of molecular nitrogen, as opposed to the traditional explosives releasing energy due to oxidation of C–C, C–H bonds inside a molecule.

The modern explosives should satisfy a series of other requirements:

- C/H/N ratio should be characterised by low carbon and hydrogen content and high nitrogen content
- they should be a chemical compound (not a mixture) containing an adequate quantity of fuel and oxidiser
- they should have high density providing high detonation parameters
- a high positive value of the standard enthalpy of formation – reflected as an amount of heat released during the decomposition of explosives
- relatively high insensitivity to the following stimuli: mechanical stimuli, electrostatic discharge, heat
- low solubility in water, material stability and compatibility
- safety for the environment.

An interest in explosives has been systematically increasing for the last several years. One of the reasons for such an interest is an attempt to obtain a chemical compound which could satisfactory replace lead azide $\text{Pb}(\text{N}_3)_2$ while constructing a detonator, a blasting cap and laser firing caps: detonating and firing cap. Lead azide is a very good initiator of secondary explosives and it is quite cheap. On the other hand, it

also has many disadvantages such as being very toxic to human beings, hazardous to the environment (present on a candidate list of substances of very high concern prepared by the European Chemicals Agency – decision no. ED/77/2011) and particularly sensitive to mechanical stimuli (simple stimuli: friction 0.1÷1 N and impact 2.4÷4.0 J) [1], which makes this compound specifically dangerous when treated manually. It is sensitive to water in a form of vapour and carbon dioxide (a problem related to material compatibility). That's why it is so important to invent its substitute which could meet these very high requirements.

Many research centres are looking for a solution to this problem among heterocyclic compounds rich in nitrogen – derivatives of azoles [2]. The enthalpy of azole formation depends on the ring structure, while the properties of end compounds such as heat of formation, density, melting temperature, oxygen balance, etc. can be modified by substituting hydrogen atoms. Derivatives of azoles – mainly of tetrazoles, triazoles and imidazoles – function as ions in the course of obtaining high energy salts. They constitute a wide base for developing new explosives. From among five-membered heterocyclic rings, 1H-tetrazoles and 5-aminotetrazoles are widely applied.

Tetrazoles are aromatic compounds containing one carbon atom and four nitrogen atoms. Unsubstituted 1,2,3,4-tetrazole is theoretically present in 3 tautomeric forms: 1H-tetrazole, 2H-tetrazole and 5H-tetrazole (Fig. 1) – the two former forms were discovered and confirmed. Tetrazole can be found in a crystalline form only as 1H-tetrazole [3÷5], whereas it appears in the solution in two tautomeric forms: as 1H- and 2H-tetrazole. Depending on the polarity of the used solvent, they may have different proportions and the highest the polarity is, the larger the quantity of more polar 1H isomer can be found [6].



Fig. 1. Tautomeric forms of 1,2,3,4-tetrazole [7]

1H-Tetrazole can be obtained from the process of dipolar cycloaddition [2+3] which occurs between hydrocyanic acid and hydrazoic acid (Fig. 2, method 1) [2, 8] or between sodium azide and sodium cyanide [2, 9] (Fig. 2, method 2). The most convenient method for obtaining 1H-tetrazole is the reaction between sodium azide, ammonium chloride and triethyl orthoformate in the concentrated acetic acid, which is performed at 80°C for 6 hours (Fig.2, method 3) [2, 7].

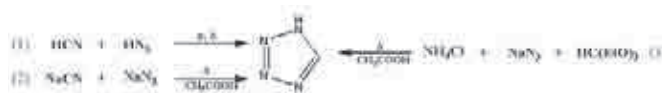


Fig. 2. Methods for obtaining 1H-tetrazole

1H-Tetrazole is characterised by a positive standard enthalpy of formation (237 kJ/mol [10]) and high detonation parameters calculated

with the use of EXPLO 5 software: pressure –21.0 GPa, velocity –7813 m/s [7]. Moreover, it is characterised by low sensitivity to friction (>360 N), high nitrogen content –79.98% and negative oxygen balance (-68.52%). High impact sensitivity (<4 J) belongs to its disadvantages [7]. 1H-tetrazole can be easily deprotonated under alkaline conditions, which causes the formation of, depending on the used reagent, adequate salts (Fig. 3).

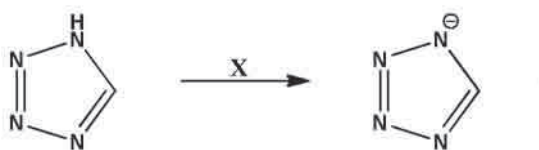


Fig. 3. Obtaining 1H-tetrazole salts [7]

The obtained chemical compounds, where: R⁺ (X) = NH₄⁺ (NH₃), N₂H₅⁺ (N₂H₄·xH₂O), Li⁺ (LiOH), Na⁺ (NaOH), K⁺ (KOH), Rb⁺ (RbOH), Cs⁺ (Cs₂CO₃), Sr²⁺ (Sr(OH)₂), are characterised by: low sensitivity to friction – above 360 N and to impact – above 100 J, and their decomposition temperature exceeds the value corresponding to 1H-tetrazole (188°C) [7, 8, 11].

1H-tetrazolium perchlorate is obtained from the reaction of 1H-tetrazole and perchloric acid. Then, it reacts with potassium dinitramide forming a strong explosive – 1H-tetrazolium dinitramide, having high positive standard enthalpy of formation – 367 kJ/mol (Fig. 4) [12].

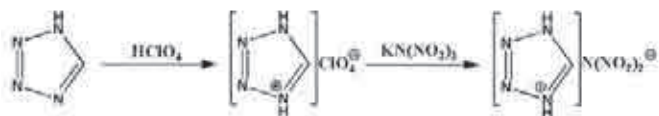


Fig. 4. Synthesis reactions of 1H-tetrazolium dinitramide [12]

The comparison of this compound to the strong and widely applied high explosive – hexogen, indicates that, at the same density ($\rho = 1.82 \text{ g/cm}^3$), the discussed compound is characterised by stronger detonation parameters:

detonation pressure – 36.5 GPa, $p_{C-J(RDX)} = 35.2 \text{ GPa}$;
detonation velocity – 9215 m/s, $D_{(RDX)} = 8977 \text{ m/s}$.

Unfortunately, the low temperature of decomposition ($T_d = 130^\circ\text{C}$) and high sensitivity to impact (2 J) make it difficult to use this compound as a safe explosive [12].

5-aminotetrazole and its derivatives

5-aminotetrazole (5-AT) can be obtained, among other things, from:

- the reaction of aminoguanidine nitrate and nitrous acid – at first, azidoformamidinium nitrate is formed, and then it is subjected to deprotonation and then ring formation takes place (Fig. 5) [13];

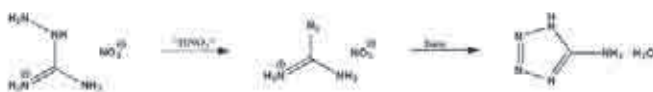


Fig. 5. Obtaining 5-aminotetrazole – method 1

- the reaction of dicyandiamide and hydrazoic acid – in this reaction dicyandiamide is subjected to polymer degradation and cyanamide is obtained which reacts with hydrazoic acid producing 5-aminotetrazole (Fig. 6) [14].

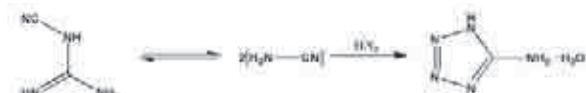


Fig. 6. Obtaining 5-aminotetrazole – method 2

The standard enthalpy of 5-AT formation is 207 kJ/mol [10]. 5-AT is a chemical compound with high nitrogen content (82.3%). It is a weak acid ($pK_a \approx 6$). Thus, as the result of reacting with strong inorganic acids, it forms the salts, among other things, of: nitrate [15, 16], perchlorate [17], halides (bromide, chloride, iodide) [18], picrate [19]. In these salts, 5-AT is cation (Fig. 5). Halides can be used in synthesis, through a salt metathesis reaction, of other high energy salts (Fig. 7).

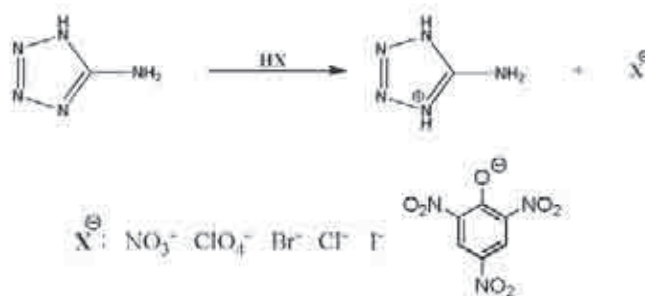


Fig. 7. Reaction of obtaining high energy salts from 5-aminotetrazole

Chloride, bromide, iodide and 5-aminotetrazole picrate are characterised by low sensitivity to friction (>360 N) and to impact (>40 J), the temperature of decomposition $\geq 175^\circ\text{C}$ and the following content of nitrogen: 49.8%, 37.8%, 30.0% 35.7%, respectively [20, 21].

5-aminotetrazolium perchlorate is sensitive to the following external mechanical stimuli: friction (8 N), impact (1.5 J) which exclude its application on a larger scale [22, 23]. 5-aminotetrazole nitrate is characterised by sensitivity to friction higher than 30 N and to impact higher than 360 J [22, 23].

There are also salts in which 5-AT is an anion containing in its structure only nitrogen, carbon and hydrogen atoms as well as high energy compounds of transition metals [2, 24 ÷ 26].

Acknowledgement

This article is co-financed by the European Union within the European Social Fund within SWIFT project POKL.08.02.01-24-005/10.

References

- Meyer R., Köhler J., Homburg A.: Explosives. Wiley-VCH Verlag GmbH 2002, 196-197.
- Gao, Haixiang and Shreeve, Jean'ne M.: Azole-Based Energetic Salts. Chemical Reviews. 2011, 11, 111, 7377–7436.
- McCrone, Walter C, Grabar, Donald and Lieber, Eugene. Crystallographic data. 42. tetrazole. Analytical Chemistry. 1951, 23, 3, 543–543.
- Van Der Putten N., Heijdenrijk D., Schenk H.: Crystal Structure Communications. 1974, 3, 321.
- Goddard R., Heinemann O., Krüger C.: Crystal Structure Communications. Acta Crystallographica Section C. 1997, 53, 590-592.
- Trifonov R., Ostrovskii V.: Protolytic equilibria in tetrazoles. Russian Journal of Organic Chemistry. 2006, 46, 11, 1585-1605.
- Klapötke T., Stein M., Stierstorfer J.: Salts of 1H-Tetrazole – Synthesis, Characterization and Properties. Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2008, 634, 10, 1711–1723.
- Mihina J., Herbst R.: The reaction of nitriles with hydrazoic acid: synthesis of monosubstituted tetrazoles. The Journal of Organic Chemistry 1950, 5, 15, 1082–1092.
- Catino A.: Tetrazole synthesis. Annali di Chimica 1966, 11, 56, 1332-1340.
- McEwan W., Rigg M.: The Heats of Combustion of Compounds Containing the Tetrazole Ring. Journal of the American Chemical Society 1951, 73, 10, 4725–4727.
- Sabaté M., Erwann J., Stierstorfer J.: Synthesis and comprehensive characterization of hydrated alkaline earth metal salts of 5-amino-1H-tetrazole. Zeitschrift für Anorganische und Allgemeine Chemie 2011, 637, 11, 1490-1501.

12. Klapötke T., Stierstorfer J.: *Azidoformamidinium and 5-aminotetrazolium dinitramide – Two highly energetic isomers with a balanced oxygen content.* Dalton Transactions 2009, 4, 643-653.
13. Thiele J.: Ueber Nitro- und Amidoguanidin. Justus Liebigs Annalen der Chemie 1892, 270, 1-2, 1-63.
14. Stollé R.: Berichte der deutschen chemischen Gesellschaft (A and B Series). Zur Kenntnis des Amino-5-tetrazols. (Nach Versuchen von E. Schick, F. Henke-Stark und L. Krauss.) 1929, 62, 5, 1118-1126.
15. Herbst R., Garrison J.: The nitration of 5-aminotetrazole. The Journal of Organic Chemistry 1953, 18, 8, 941-945.
16. VonDenffer M., et al.: *Improved Synthesis and X-Ray Structure of 5-Aminotetrazolium Nitrate.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2005, 30, 3, 191-195.
17. Rittenhouse Ch.: Di-silver aminotetrazole perchlorate. US3663553 (A) 02 12, 1969.
18. Brilla T., Ramanathana H.: *Thermal decomposition of energetic materials 76: chemical pathways that control the burning rates of 5-aminotetrazole and its hydrohalide salts.* Combustion and Flame 2000, 122, 1-2, 165-171.
19. Jin, Ch., et al.: *Mono and Bridged Azolium Picrates as Energetic Salts.* European Journal of Inorganic Chemistry 2005, 2005, 18, 3760-3767.
20. Klapötke T., Sabaté M.: *1,2,4-Triazolium and Tetrazolium Picrate Salts: "On the Way" from Nitroaromatic to Azole-Based Energetic Materials.* European Journal of Inorganic Chemistry 2008, 2008, 34, 5350-5366.
21. Von Denffer M., Klapoetke T., Sabaté M.: *Zeitschrift fuer Anorganische und Allgemeine Chemie* 2008, 634, 14, 2575-2582.
22. Klapötke T., Sabaté M., Stierstorfer J.: *Hydrogen-bonding Stabilization in Energetic Perchlorate Salts: 5-Amino-1H-tetrazolium Perchlorate and its Adduct with 5-Amino-1H-tetrazole.* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2008, 634, 11, 1867-1874.
23. Karaghiosoff K., Klapötke T. Sabaté M.: *Energetic Silver Salts with 5-Aminotetrazole Ligands.* Chemistry – A European Journal 2009, 15, 5, 1164-1176.
24. Neutz J. et al.: *Synthesis, Characterization and Thermal Behaviour of Guanidinium-5-aminotetrazolate (GA) – A New Nitrogen-Rich Compound.* Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2003, 28, 4, 181-188.
25. Klapötke T., Sabaté M.: *5-Aminotetrazolium 5-Aminotetrazolates – New Insensitive Nitrogen-rich Materials.* Zeitschrift für anorganische und allgemeine Chemie 2009, 635, 12, 1812-1822.
26. Wojewódka A., et al.: *Energetic characteristics of transition metal complexes.* Journal of Hazardous Materials 2009, 171, 1-3, 1175-1177.

Correction

The magazine CHEMIK, science-technology-market 2013, 67, 1, 19-24 has published an article by: Andrzej WOJEWÓDKA, Tomasz WITKOWSKI – "**High energy tetrazole-based compounds as lead replacement explosives**" In the published article some elements were edited incorrectly, namely:

- On page 19, left column, paragraph 2, only one model for "the average energy of bonds between nitrogen atoms" was presented instead of three
- The systematic names of some compounds have been changed
- The Figure 3 had a wrong caption.

These errors had occurred during electronic data transmission between the authors and editors, due to software incompatibility.

Unfortunately, we did not notice this when preparing the material for publication, so we are republishing the full text along with the correction in this issue.

We would like to apologise to the authors and our readers.

Editors

5th International Symposium on Advances in Synthetic and Medicinal Chemistry (ASMC13) 5 – 8 May 2013 Moscow, Russia, Europe

ASMC'13 Moscow is being organized by the European Federation for Medicinal Chemistry (EFMC) and ChemBridge Corporation, as part of the series of events which started with ASMC'04 Moscow, followed by two editions in St. Petersburg (ASMC'07, ASMC'11) and one in Kiev (ASMC'09). This new edition will be chaired by Prof. Peter Seeberger (Max Planck Institute, DE) and Dr Alan Palkowitz (Eli Lilly & Co., USA).

This series of events have, since their start, been high points of the world's chemistry events, each one with distinguished academic and industrial speakers, about 200 poster communications and 400 to 600 participants, representing more than 40 countries around the world.

The topics to be covered during this symposium include:

- New Synthetic Methodologies, Total Synthesis of Natural Products and Heterocyclic Chemistry
- Medicinal Chemistry and Drug Discovery & Development.

Beyond key lectures in synthetic and catalytic chemistry, the symposium aims at extending the range from "small molecules" to "large molecules" including carbohydrates, natural products, novel protein scaffolds, dendrimers, and genes and is expected to attract experts in synthetic chemistry, flow chemistry, total synthesis, catalysis, drug discovery, medicinal chemistry, molecular imaging, and chemical development.

The Scientific Program will be composed of:

- 26 invited plenary lectures, presented by leading scientists from academia and from the pharmaceutical and biotech industry from Europe, USA and former USSR countries
- 10 short oral communications, to be selected from submitted abstracts
- a poster session

and will be completed by a commercial exhibition as well as by an attractive cultural and sightseeing program around Moscow.

The official Symposium language is English.

http://www.ldorganisation.com/produits.php?langue=english&cle_menus=1238915578

Andrzej WOJEWÓDKA – Sc.D (Eng), the Professor at the Silesian University of Technology, graduated from the Faculty of Chemistry of the Silesian University of Technology in 1974 where he received the academic degree of doctor in 1988. He earned habilitation at the National Science and Research Institute of Work Protection in Kiev in 2004. Research interests: chemistry and technology of explosives, processing safety. He is the author of 49 scientific papers, 52 papers and posters, 13 patents and patent applications, 205 academic studies and scientific expertise opinions.

e-mail: Andrzej.Wojewodka@polsl.pl, phone: +48 32 237 18 35

Tomasz WITKOWSKI – M.Sc., graduated from the Faculty of Chemistry of the Silesian University of Technology in 2010. He is a Ph.D student, Faculty of Chemistry at the Silesian University of Technology.

Research interests: chemistry and technology of explosives. He is the author and co-author of 2 scientific publications and 3 posters.

e-mail: Tomasz.Witkowski@polsl.pl, phone: +48 880 253 017