Wysokoenergetyczne tetrazole – potencjalne zamienniki azydku ołowiu

Andrzej WOJEWÓDKA, Tomasz WITKOWSKI – Wydział Chemiczny, Politechnika Śląska

Prosimy cytować jako: CHEMIK 2013, **67,** 1, 19-24

Materiały wysokoenergetyczne, według Amerykańskiego Stowarzyszenia Badań i Materiałów (ang. ***A**merican **S**ociety for **T**esting and **M**aterials*, **ASTM**), to związki chemiczne lub mieszaniny zawierające w swoim składzie paliwo oraz utleniacz, które w wyniku gwałtownej reakcji zdolne są do wydzielenia ciepła oraz produktów gazowych. Jednak tylko materiały wysokoenergetyczne posiadające w określonych warunkach zdolność do detonacji nazywane są **m**ateriałami **w**ybuchowymi (**MW**). Spośród nich wyróżnia się: odporne na incydentalne bodźce **m**ateriały **w**ybuchowe **k**ruszące (**MWK**) oraz **i**nicjujące (**MWI**), o podwyższonej wrażliwości na czynniki zewnętrzne, używane w niewielkich ilościach dla zainicjowania reakcji w MWK. Materiały wybuchowe: inicjujące, kruszące, miotające, mieszaniny pirotechniczne, paliwa rakietowe 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. **D**eflagration to **D**etonation 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:

$$\mathbf{N{\equiv}N},\ \left(954\,\frac{\mathrm{kJ}}{\mathrm{mol}}\right),$$

dlatego też związki chemiczne zwierające 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 wewnątrzcząsteczkowego utleniania wiązań C-C, C-H.

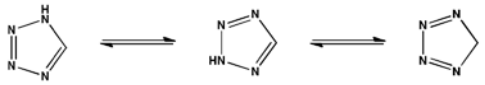
Nowoczesne MW powinny spełniać szereg innych wymagań:

- 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
- powinny być bezpieczne dla środowiska.

Zainteresowanie MW w ostatnich kilkunastu latach systematycznie rośnie, a jednym z powodów jest próba otrzymania związku chemicznego, który mógłby być z powodzeniem stosowany jako zamiennik azydku ołowiu $Pb(N_3)_2$ do budowy zapalnika, spłonki oraz laserowych spłonek: detonującej i zapalającej. Azydek ołowiu charakteryzuje się bardzo dobrą pobudzalnością MW kruszących i niską ceną; ma jednak szereg wad: jest silnie toksyczny dla ludzi, szkodliwy dla środowiska naturalnego (znajduje się na liście kandydackiej Europejskiej Agencji Chemikaliów substancji stanowiących bardzo duże zagrożenie – 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 bardzo ważne jest znalezienie takiego zamiennika, który sprostałby tym wszystkim, niezwykle wysokim wymaganiom.

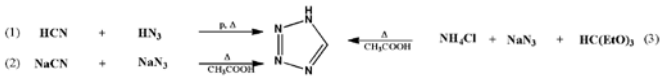
Wiele ośrodków naukowych upatruje rozwiązania wśród heterocyklicznych związków bogatych w azot – pochodnych azoli [2]. Entalpia tworzenia azoli, zależy od budowy pierścienia, natomiast poprzez substytucję atomów wodoru można modyfikować właściwości finalnych związków – ciepło tworzenia, gęstość, temperaturę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

Tetrazole, to aromatyczne związki zawierające jeden atom węgla oraz cztery atomy azotu. Niepodstawiony 1,2,3,4-1*H*-tetrazol posiada teoretycznie trzy odmiany tautomeryczne: 1*H*-tetrazol, 2*H*-tetrazol oraz 5*H*-tetrazole (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: 1*H* oraz 2*H*-tetrazol. W zależności od polarności użytego rozpuszczalnika, ich proporcje są różne, a wraz z jej wzrostem rośnie ilość, bardziej polarnego, izomeru 1*H* [6].



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

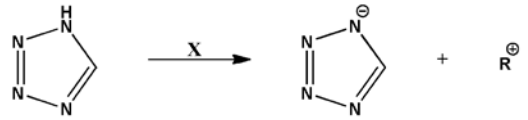
Tetrazol może być otrzymany w wyniku cykloaddycji bipolarnej [2, 3] pomiędzy kwasem cyjanowodorowym i kwasem azotowodorowym (Rys. 2, metoda 1) [2, 8] lub azydkiem sodu i cyjankiem sodu [2, 9] (Rys. 2, metoda 2). Najbardziej dogodną metodą otrzymywania tetrazolu jest reakcja pomiędzy azydkiem sodu, chlorkiem 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 1*H*-tetrazolu

Tetrazol charakteryzuje się dodatnią standardową entalpią tworzenia (237,224 kJ/mol [10]); wysokimi, obliczonymi za pomocą programu EXPLO 5, parametrami detonacyjnymi: ciśnienie wynosi

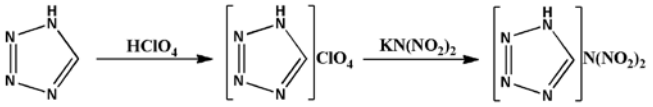
21,0 GPa, prędkość 7813 m/s [7]. Ponadto cechuje go niska wrażliwość na tarcie (> 360 N), duża zawartość azotu 79,98% oraz ujemny bilans tlenowy (-68,52%). Jego wadą jest wysoka wrażliwość na uderzenie (< 4 J) [7]. W środowisku zasadowym łatwo ulega deprotonowaniu tworząc, w zależności od użytego reagenta,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



Rys. 3. Otrzymywanie soli tetrazoliowych [7]

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

W wyniku reakcji 1*H*-tetrazolu z kwasem chlorowym(VII) powstaje chloran(VII) 1*H*-tetrazoliowy, który następnie w reakcji z dinitroamidem potasu tworzy silny materiał wybuchowy o wysokiej dodatniej standardowej entalpii tworzenia 367 kJ/mol – dinitroamid1*H*-tetrazoliowy(Rys. 4) [12].



Rys. 4. Reakcje syntezy dinitroamidu1*H*-tetrazoliowego [12]

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

ciśnienie detonacji – 36,5 GPa, $p_{C\text{-}J\,(RDX)}$= 35,2 GPa

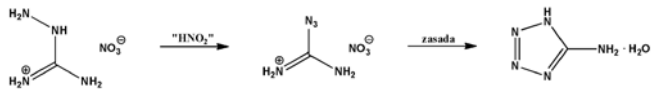
prędkość detonacji – 9215 m/s, $D_{(RDX)}$= 8977 m/s

Niestety niska wartość temperatury rozkładu (T_r= 130°C) oraz wysoka wrażliwość na uderzenie (2 J), utrudniają zastosowanie go jako bezpiecznego MW [12].

5-aminotetrazol i jego pochodne

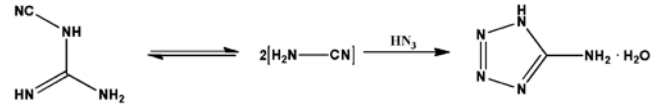
5-Aminotetrazol (5-AT) może być otrzymany m.in.:

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



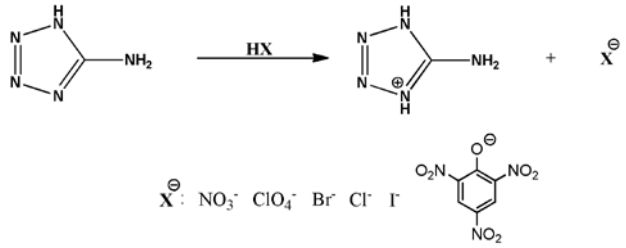
Rys. 5. Otrzymywanie 5-aminotetrazolu – metoda 1

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



Rys. 6. Otrzymywanie 5-aminotetrazolu – metoda 2

Standardowa entalpia tworzenia 5-AT, wynosi 207,958 kJ/mol [11]; jest on związkiem chemicznym o wysokiej zawartości azotu (82,3%), jest słabym kwasem, 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, jodekoraz pikrynian 5-aminotetrazoliowycharakteryzują się niską wrażliwością na tarcie (> 360 N) oraz na uderzenie (> 40 J), temperaturą rozkładu ≥175°C i zawartością azotu: 49,9%, 37,8%, 30,0% 35,7% odpowiednio [20, 21].

Chloran(VII) 5-aminotetrazoliowy jest wrażliwy na zewnętrzne bodźce mechaniczne: tarcie (8N), uderzenie (1,5 J), co wyklucza go z zastosowania na szerszą skalę [22, 23]. Sól azotanowa(V) 5-aminotetrazolu 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 tylko atomy azotu, węgla, wodoru, jak również wysokoenergetyczne związki metali przejściowych [2, 24÷26].

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

1. Meyer R., Köhler J., Homburg A.:Explosives. Wiley-VCH Verlag GmbH 2002, 196-197.
2. Gao, Haixiang and Shreeve, Jean'ne M. Azole-Based Energetic Salts. Chemical Reviews. 2011, **11**, (111), 7377–7436.
3. McCrone, Walter C, Grabar, Donald and Lieber, Eugene. Crystallographic data. 42. tetrazole. Analytical Chemistry. 1951, **23**, (3), 543–543.
4. Van Der Putten N., Heijdenrijk D., Schenk H.:Crystal Structure Communications1974, **3**, 321.
5. Goddard R., Heinemann O., Krüger C.: Crystal Structure Communications. Acta Crystallographica Section C1997, **53**, 590-592.
6. Trifonov R., Ostrovskii V.: Protolytic equilibria in tetrazoles. Russian Journal of Organic Chemistry2006, **46**, (11), 1585-1605.
7. 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.
8. 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.
9. Catino A.: Tetrazole synthesis. Annali di Chimica1966, **11**, (56), 1332-1340.
10. 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.
11. Sabaté M., Erwann J., Stierstorfer J.: Synthesis and comprehensive characterization of hydrated alkaline earth metal salts of 5-amino-1H-tetrazole. Zeitschrift fur 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 Chemie1892, 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, **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 Chemistry2008, **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 Chemie2008, **634**, (11), 1867–1874.
23. Karaghiosoff K., Klapötke T. Sabaté M.: Energetic Silver Salts with 5-Aminotetrazole Ligands. Chemistry – A European Journal2009, 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.

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.

Azoty Tarnów wprowadzają nową markę – Grupa Azoty

Od 5 grudnia 2012 r. wszystkie spółki, tworzące Grupę Kapitałową Azoty Tarnów będą działać pod nową, wspólną marką – Grupa Azoty.

Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA (Azoty Tarnów), będąc jednostką dominującą

w Grupie Kapitałowej Azoty Tarnów wprowadzają na rynek nową, wspólną markę „Grupa Azoty". Marką tą będą się posługiwały wszystkie spółki należące do Grupy. Nowoczesna marka ma za zadanie jasno i klarownie określać Grupę Azoty, jej pozycję na rynku, a także wskazywać oferowane rynkowi produkty. Decyzja o wprowadzeniu nowej marki, to dla Grupy nowe otwarcie. Konsolidacja polskiej branży chemicznej, przeprowadzona dotychczas przez Zakłady Azotowe w Tarnowie-Mościcach SA, umożliwiła skupienie wielu spółek w ramach Grupy Kapitałowej Azoty Tarnów. Obecnie Grupa jest nie tylko największym polskim koncernem chemicznym, ale również jednym z najważniejszych graczy na europejskim rynku. Posiada bardzo bogatą paletę produktów w różnych dziedzinach branży chemicznej. Wprowadzenie nowej, jednolitej marki dla wszystkich produktów Grupy Kapitałowej Zakładów Azotowych w Tarnowie-Mościcach SA ma na celu zwiększenie rozpoznawalności nowej marki, pod którą zostanie zaprezentowana kompleksowa oferta dla klientów w całym kraju i za granicą.

Nazwa „Grupa Azoty" w zwięzłej formule zawiera z jednej strony pamięć o własnej tradycji, z drugiej natomiast wyraża siłę potrzebną do działania na współczesnych rynkach kapitałowych.

Nowa nazwa to tylko jeden element zmiany. Towarzyszy jej oczywiście nowe logo. Syntetyczny wizerunek wzbijającej się do lotu jaskółki (nawiązanie do historycznego znaku firmowego tarnowskich Azotów) łączy się w nim z przemyślanym liternictwem nawiązującym, do najlepszych tradycji nowoczesnego designu. Równomiernie rozłożone światło specjalnie zaprojektowanej typografii buduje wrażenie spokoju, otwartości i zaufania.

Wprowadzony zostaje jednolity system identyfikacji wizualnej, czyli koncepcja wizualnej tożsamości Grupy szczegółowo skodyfikowana w Księdze Marki (Brand book). Wskazuje również najważniejsze pojęcia oraz skojarzenia, za pomocą których Grupa Azoty chce opowiadać o swojej misji i swoich wartościach. Generalnemu hasłu identyfikującemu Grupę – Siła tworzenia – podporządkowane są słowa, takie jak: Wiedza, Odpowiedzialność, Innowacyjność, Harmonia i Bezpieczeństwo. Od 5 grudnia 2012 r. rozpoczęła się ogólnopolska kampania, wprowadzająca nową markę na rynek pod hasłem „Nowe oblicze polskie chemii".

abc