



## Wysokoazotowe materiały wybuchowe do zastosowań specjalnych

MATEUSZ SZALA, LESZEK SZYMAŃCZYK, ROBERT DZIURA<sup>1</sup>

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,  
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2

<sup>1</sup>Institut Chemii Przemysłowej, 01-793 Warszawa, ul. Rydygiera 8

**Streszczenie.** W pracy przedstawiono krótką charakterystykę kilkunastu najbardziej perspektywicznych związków z grupy wysokoazotowych materiałów wybuchowych. Dla każdego związku podano parametry wybuchowe oraz najważniejsze właściwości fizyczne. Przegląd obejmuje materiały z grupy pirazoli, furazanów, furoksanów, triazoli, tetrazoli oraz tetrazyn. Dla większości prezentowanych materiałów podano opis metod syntezy.

**Słowa kluczowe:** materiały wysokoenergetyczne, wysokoazotowe materiały wybuchowe, synteza

**Symbolne UKD:** 662.1/.4

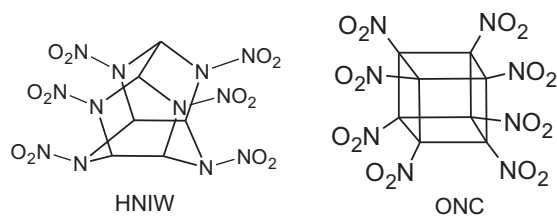
### 1. Wprowadzenie

Rozwój badań nad molekularnymi materiałami wybuchowymi (MW) po II wojnie światowej spowodował, że obecnie znanych i dokładnie scharakteryzowanych jest kilkaset związków chemicznych mających właściwości wysokoenergetyczne [1]. W praktyce do zastosowań wojskowych i cywilnych, wykorzystywanych jest kilkanaście związków, przy czym w skali wielkotonażowej produkowanych jest ich około 10.

Materiał wybuchowy stosowany w dużych ilościach do wypełniania pocisków samosterujących i bomb lotniczych o dużym wagomiarze musi spełniać szereg wymagań takich jak: trwałość fizyczna i chemiczna, niska wrażliwość na bodźce mechaniczne i termiczne. Podczas detonacji musi przereagować z utworzeniem możliwie dużej ilości produktów gazowych o małej masie cząsteczkowej, takich jak ditlenek węgla, azot, woda. Masowe zastosowanie MW powoduje, że równie ważnym czynnikiem jak wyżej wymienione jest jego cena.

W przypadku zastosowań określanych jako „specjalne” przy wyborze odpowiedniego materiału wybuchowego cena nie jest czynnikiem kluczowym. W ładunkach kumulacyjnych perforatorów górniczych, zapalnikach do broni jądrowej, prochach do pocisków snajperskich czy ładunkach odstrzelujących człony raket kosmicznych ilość stosowanego MW jest relatywnie mała. W przemyśle skierowanym na produkcję cywilną, taką jak pirotechnicznie napinane pasy bezpieczeństwa, poduszki powietrzne czy pirotechniczne systemy gaśnicze jednorazowo, stosowane masy MW są niewielkie. We wszystkich wymienionych zastosowaniach kluczowym czynnikiem decydującym o wyborze MW są jego parametry wybuchowe oraz trwałość fizyczna i chemiczna. Materiały wybuchowe do zastosowań specjalnych stanowią swoiste *fine chemicals* związków wysokoenergetycznych.

W drugiej połowie XX wieku wydawało się, że polinitrowe związki policykliczne i poliheterocykliczne będą głównym celem badań nad otrzymywaniem MW o wysokich parametrach detonacyjnych. W wyniku zaawansowanych obliczeń termochemicznych wytypowano wysokoenergetyczne molekuły, a następnie podjęto próby ich syntezy. Najdonioślejszym rezultatem badań było otrzymanie związków klatkowych takich jak heksanitroheksaazaizowurtzitan (HNIW, CL-20) [2] oraz oktanitrokuban (ONC) [3] (rys. 1). Otrzymywanie zarówno HNIW, jak i ONC wymaga skomplikowanych odczynników oraz odbywa się w wielu etapach, co dodatkowo podwyższa koszty produktu finalnego. Po 10 latach prac nad uproszczeniem syntezy CL-20 koszty syntezy obniżono do poziomu, przy którym możliwa jest synteza w skali technicznej. Koszty syntezy ONC są nadal tak wysokie, że mimo prędkości detonacji wynoszącej 9,9 km/s [4] jego produkcja w dużej skali oraz stosowanie nie znajdują uzasadnienia ekonomicznego.



Rys. 1. Struktury cząsteczek HNIW i ONC

Nowoczesną klasą materiałów wybuchowych do zastosowań specjalnych są heterocykliczne związki wysokoazotowe, w których energia zgromadzona jest nie tylko w postaci grup funkcyjnych (np. 2,4,6-trinitrotoluen, TNT; 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan, RDX), lecz także w naprężonych układach wiązań chemicznych oraz poprzez zastąpienie atomów węgla w cząsteczce azotem. Powoduje to zwiększenie ilości produktów gazowych generowanych podczas rozkładu oraz podwyższa ciśnienie detonacji. Dodatkową zaletą związków wysokoazotowych

jest dodatnia entalpia tworzenia, która podwyższa energię detonacji. Wymienione czynniki powodują, że związki wysokoazotowe, mimo umiarkowanej budowy, mają wysokie parametry detonacyjne. Związki organiczne bogate w azot są interesującymi materiałami wybuchowymi, ponieważ częstokroć nie zawierają one grup nitrowych, co powoduje, że cechują się one niską wrażliwością na bodźce mechaniczne i mają relatywnie niską temperaturę wybuchu [5].

W prezentowanej pracy przedstawiono krótką charakterystykę kilkunastu perspektywicznych wysokoazotowych związków wybuchowych, które ze względu na swoje unikalne właściwości mają szansę znaleźć liczne aplikacje. Wszystkie prezentowane materiały wybuchowe są związkami heterocyklicznymi mającymi przynajmniej jeden pierścień. Za podstawę klasyfikacji przyjęto liczbę atomów azotu w pierścieniu stanowiącym rdzeń związku. W pracy przedstawiono wybrane związki o najbardziej perspektywicznych właściwościach, materiały niestabilne o dyskusyjnych właściwościach pominięto.

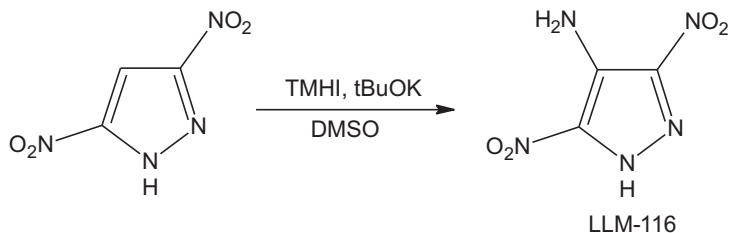
## 2. 1,2-diazole (pirazole)

Najmniej złożonymi organicznymi związkami wysokoazotowymi o właściwościach wybuchowych są pochodne pirazolu. Związki nitro-aminowe, zawierające pierścień 1,2-diazolu mają dodatnie wartości entalpii tworzenia oraz relatywnie wysokie gęstości, co powoduje, że mogą być one przydatne jako materiały wysokoenergetyczne. Pięciorzędowy pierścień pirazolu zawiera związane ze sobą bezpośrednio dwa atomy azotu oraz dwa wiązania podwójne, pomiędzy atomami węgla oraz między węglem i azotem.

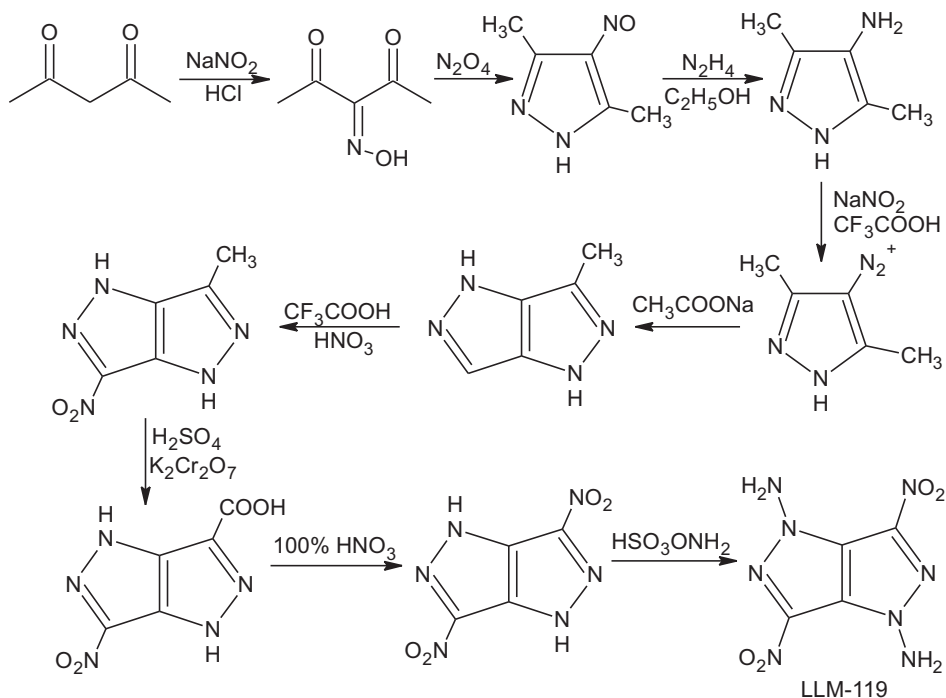
Obecność w cząsteczce związku cyklicznego grup nitrowych i aminowych na skutek powstania wiązań wodorowych powoduje wzrost stabilności termicznej i zwykle wiąże się z obniżeniem wrażliwości na bodźce mechaniczne [6]. Wśród pirazoli efekt ten obserwuje się między innymi w 4-amino-3,5-dinitro-1H-pirazolu (LLM-116). Związek ten przy gęstości  $1,90 \text{ g/cm}^3$  i temperaturze topnienia wynoszącej  $178^\circ\text{C}$  wykazuje bardzo małą wrażliwość na uderzenie (młot o masie 2 kg,  $H_{50} = 165 \text{ cm}$ ). LLM-116 otrzymywany jest na drodze aminowania dinitropirazolu, np. jodkiem trimetylohydrazoniowym (TMHI) [7, 8] (rys. 2). Ze względu na niską wrażliwość materiał ten może być stosowany w bezpiecznej amunicji o obniżonej wrażliwości (ang. *low vulnerability ammunition*, LOVA).

Innym wysokoenergetycznym przedstawicielem pirazoli jest 1,4-diamino-3,6-dinitropirazolo[4,3-c]pirazol (LLM-119). Jest on przykładem związku wybuchowego, którego struktura najpierw została opracowana teoretycznie jako potencjalnie wysokoenergetyczna, a dopiero później został on zsyntetyzowany [9]. LLM-119 otrzymywany jest w 9 etapach, a wyjściowym substratem jest 2,4-pentadion (acetyloaceton) (rys. 3). Diaminodinitropirazolopirazol rozkłada się bez topnienia

w temperaturze 253°C i wykazuje ekstremalnie małą wrażliwość na tarcie i wyładowanie iskrowe [10].



Rys. 2. Schemat syntezy 4-amino-3,5-dinitro-1H-pirazolu (LLM-116)

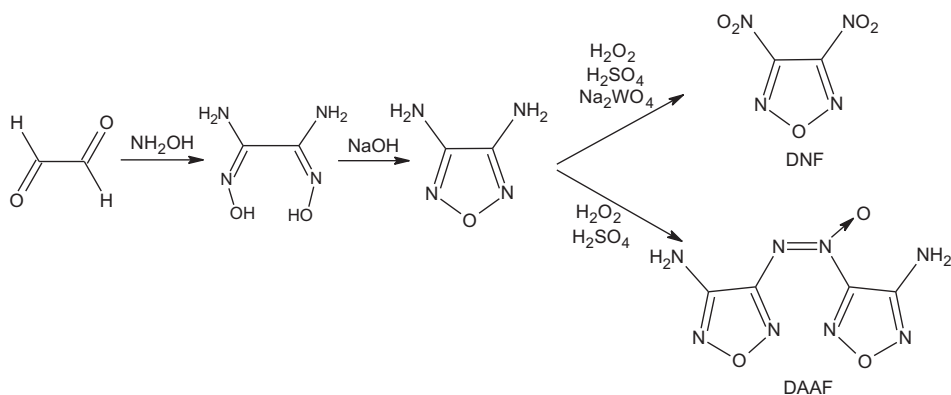


Rys. 3. Schemat otrzymywania 1,4-diamino-3,6-dinitropirazolo[4,3-c]pirazolu (LLM-119)

### 3. 1,2,5-oksadiazole (furazany)

Otrzymywany w wyniku cyklizacji 1,2-diaminoglioksymu, 3,4-diaminofurazan (DAF) [11] jest podstawowym substratem w syntezie dużej grupy wysokoazotowych materiałów wysokoenergetycznych. Poprzez utlenianie DAF w obecności wolframanu sodu i nadtlenu wodoru otrzymuje się 1,2-dinitrofurazan (DNF),

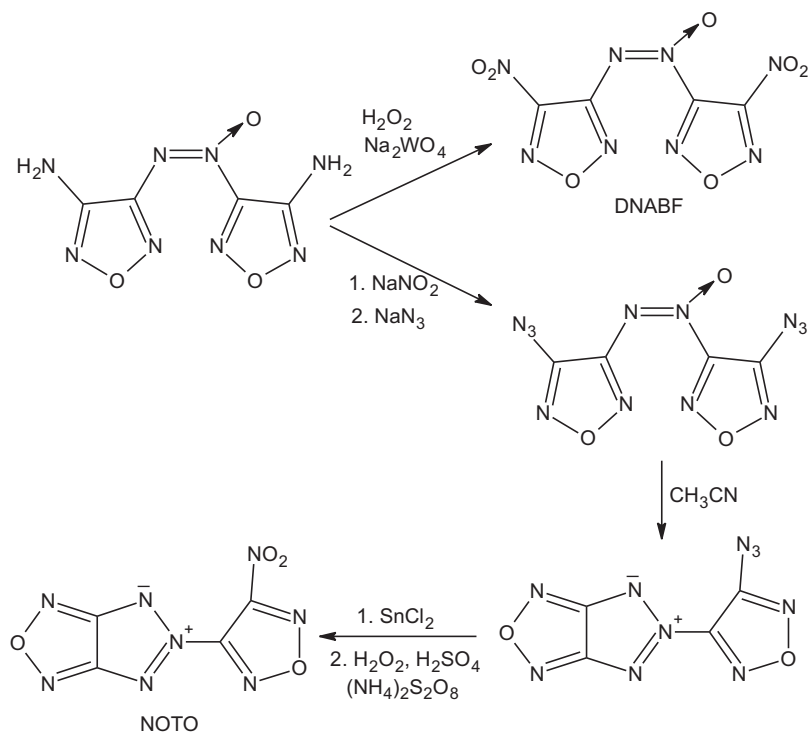
lecz mimo wysokich parametrów detonacyjnych materiał ten nie jest stosowany (i najprawdopodobniej nie będzie) z powodu zbyt dużej wrażliwości na bodźce mechaniczne [12]. Reakcja DAF z nadtlenkiem wodoru w obecności kwasu siarkowego prowadzi do powstania 3,3'-diamino-4,4'-azoksyfurazanu (DAAF) [13, 14] (rys. 4). Przy prędkości detonacji wynoszącej ok. 8,1 km/s DAAF zachowuje trwałość termiczną do 250°C [15] i cechuje się bardzo małą wrażliwością na uderzenie, tarcie i promieniowanie laserowe (laser CO<sub>2</sub>, 250 W) [16, 17].



Rys. 4. Schemat otrzymywania DNF i DAAF

Utlenianie DAAF za pomocą stężonego roztworu nadtlenku wodoru w obecności nadsiarczanu amonu ((NH<sub>4</sub>)<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>8</sub>) prowadzi do powstania 3,3'-dinitro-4,4'-azoksyfurazanu (DNABF) [18, 19] (rys. 5). Związek ten łączy wysokie parametry wybuchowe (prędkość detonacji 9,8 km/s) z niską temperaturą topnienia (110°C) i dużą stabilnością w fazie ciekłej (temperatura wrzenia 270°C bez rozkładu). Dzięki tym właściwościom ładunki z DNABF mogą być formowane metodą odlewania. Gęstość związku wynosząca 1,91 g/cm<sup>3</sup> [20] pozwala uzyskać dużą ilość energii z minimalnej masy (objętości) ładunku.

W wyniku izomeryzacji diazydoazoksyfurazanu i zastąpienia grupy azydkowej przez nitrową powstaje 5-(4-nitro-1,2,5-oksadiazolo)-5H-[1,2,3]triazolo[4,5-c][1,2,5]oksadiazol (NOTO) [21] (rys. 5). Związek ten zawiera 50% masowych azotu w cząsteczce i w warunkach normalnych jest cieczą. Wysoka dodatnia wartość entalpii tworzenia (+842,7 kJ/mol) w połączeniu z niską temperaturą topnienia (15°C) i stabilnością w fazie ciekłej (rozkład w 160°C) [22] powodują, że NOTO może w przyszłości zastąpić w większości form użytkowych stosowaną od ponad 100 lat nitroglicerynę.

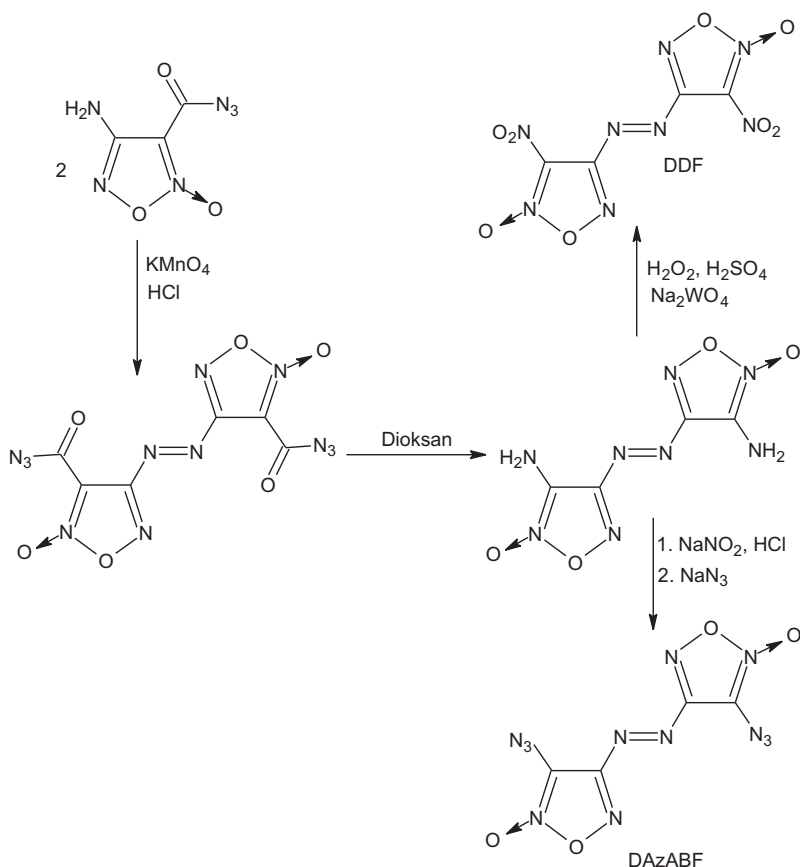


Rys. 5. Schemat syntezy DNABF i NOTO

#### 4. Furoksany

W grupie furoksanów mających duży potencjał aplikacyjny najintensywniej badane są związki, w których dwa pierścienie furoksanowe są połączone mostkiem azowym (azofuroksany). Substratem w ich syntezie jest 4-amino-3-(azydokarbonylo)furoksan otrzymywany w wyniku reakcji diazoketonów z tetratlenkiem diazotu [23].

Najbardziej perspektywiczne są jak się wydaje, dwa związki: 4,4'-dinitro-3,3'-azo-bis(furoksan) (DDF) oraz 4,4'-diazido-3,3'-azo-bis(furoksan) (DAzABF). DDF jest pierwszym cząsteczkowym materiałem wybuchowym, którego zmierzona prędkość detonacji wynosi 10,0 km/s (przy gęstości kryształu równej 2,02 g/cm<sup>3</sup>). Wysoką gęstość związków zawdzięcza bardzo efektywnemu ułożeniu cząsteczek w kryształ [24, 25]. Produkt utleniającego sprzęgania dwóch cząsteczek 4-amino-3-(azydokarbonylo)furoksanu, poddaje się przegrupowaniu Curtiusa. Powstały 4,4'-diamino-3,3'-azo-bis(furoksan) jest utleniany za pomocą stężonego nadtlenku wodoru w obecności wolframianu (VI) sodu w wyniku czego powstaje DDF (rys. 6). Relatywnie niska temperatura topnienia związku (128°C) zawęża obszar



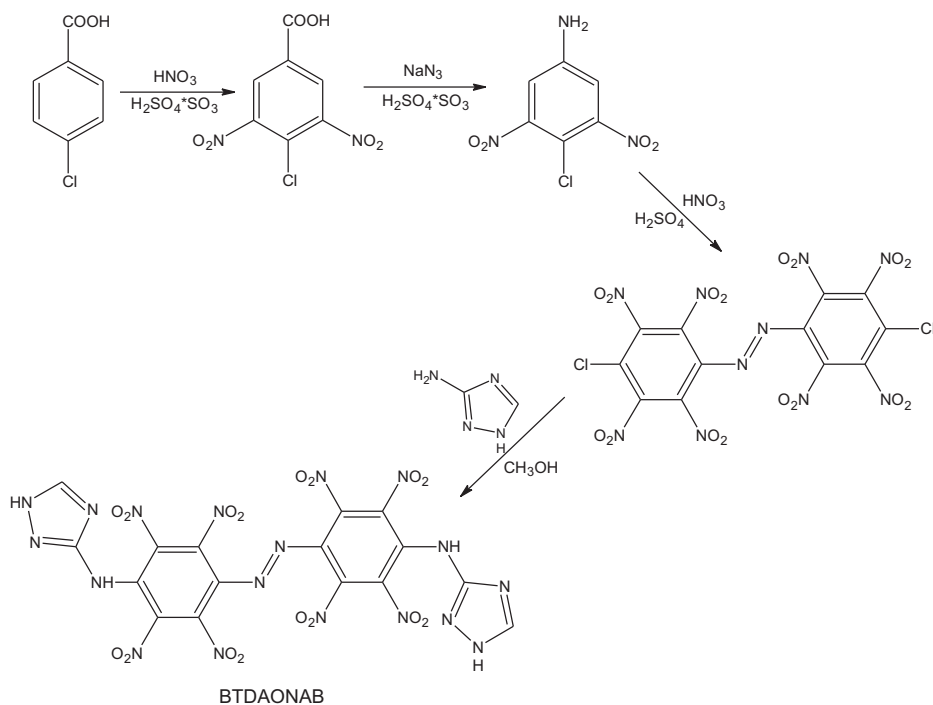
Rys. 6. Schemat otrzymywania DDF i DAzABF

jego zastosowań, lecz dzięki temu, że jest to związek wybuchowy o największej zmierzonej dotychczas prędkości detonacji to może być z powodzeniem stosowany do elaboracji ładunków kumulacyjnych.

DAzABF jest analogiem DNABF, lecz do pierścieni furoksanowych przyłączone są grupy azydkowe. Produkt przegrupowania Curtiusa poddaje się diazowaniu, a następnie grupę diazoniową wymienia się na anion azydkowy (rys. 6). Wprowadzenie grup  $\text{N}_3$  do szkieletu azobis(furoksanu) powoduje, że związek ma bardzo dużą wartość entalpii tworzenia, która wynosi  $+1300 \text{ kJ/mol}$ . Prędkość detonacji DAzABF przy gęstości  $1,67 \text{ g/cm}^3$  ma wartość  $9,1 \text{ km/s}$  [24]. Niska temperatura topnienia związku ( $123^\circ\text{C}$ ), powoduje, że jest on proponowany raczej do zastosowań cywilnych niż militarnych, np. jako materiał roboczy w gazogeneratorach itp.

## 5. Triazole

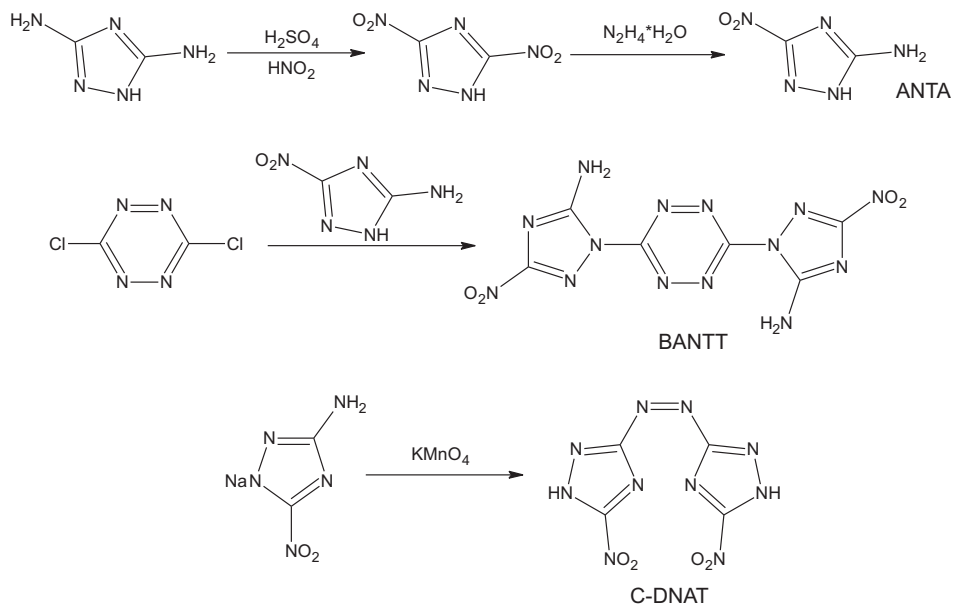
Agrawal i współpracownicy przeprowadzili czteroetapową syntezę N-N'-bis(1,2,4-triazolo)-4,4'-diamino-2,2',3,3',5,5',6,6'-oktanitroazobenzenu (BTDAONAB), wychodząc z kwasu para chloro benzoesowego (rys. 7). Związek ten detonuje z prędkością 8,3 km/s przy gęstości 1,97 g/cm<sup>3</sup> i wykazuje stabilność termiczną do temperatury 550°C [26]. Ekstremalnie wysoka odporność termiczna w połączeniu z niską wrażliwością na bodźce mechaniczne powodują, że BTDAONAB może w przyszłości zastąpić 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB) w zapalnikach do broni jądrowej.



Rys. 7. Schemat syntezy BTDAONAB

Ekstremalnie mało wrażliwym na bodźce mechaniczne związkiem, który zawiera pierścień triazolowy i ma jednocześnie nieskomplikowaną budowę, jest 3-amino-5-nitro-1,2,4-triazol (ANTA). Otrzymuje się go z komercyjnie dostępnego 3,5-diamino-1,2,4-triazolu poprzez podstawienie grup aminowych nitrowymi, a następnie selektywną redukcją grupy nitrowej w położeniu 5 [27] (rys. 8). ANTA topi się w temperaturze 238°C i wykazuje stabilność w fazie ciekłej, prędkość detonacji związku wynosi 8,5 km/s [28]. Sól amonowa ANTA tworzy mieszaniny eutektyczne z azotanem (V) amonu, co poszerza potencjalny zakres zastosowań związku [29].





Rys. 8. Schemat reakcji otrzymywania ANTA, BANTT i C-DNAT

ANTTA w środowisku zasadowym tworzy stabilny anion, który może być wykorzystany w reakcjach podstawienia nukleofilowego. Większość pochodnych aminonitrotriazolu wykazuje trwałość termiczną przekraczającą  $200^\circ\text{C}$ . Przykładem wysokoenergetycznej pochodnej ANTA jest 3,6-bis(5-amino-3-nitrotriazolo)-1,2,4,5-tetrazyna (BANTT) otrzymywana w reakcji z 3,6-dichloro-1,2,4,5-tetrazyną (rys. 8). Związek ten rozkłada się egzotermicznie w  $240^\circ\text{C}$ , cechuje się niską wrażliwością (na poziomie TATB) i ma bardzo wysoką wartość energii aktywacji rozkładu [29].

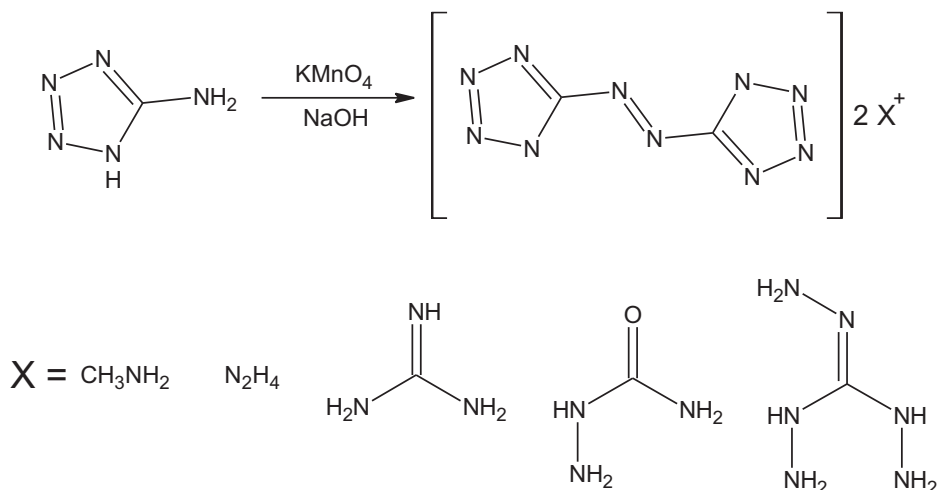
W wyniku utleniającego sprzęgania soli potasowej ANTA powstaje N,N'-bis(5-nitro-1,2,4-triazol) (C-DNAT) (rys. 8). Materiał ma zbliżoną do ANTA termostabilność lecz większą gęstość, prędkość i ciśnienie detonacji (odpowiednio  $1,83 \text{ g/cm}^3$ ;  $8,7 \text{ km/s}$ ;  $35,1 \text{ GPa}$ ) [30, 31]. Gazowe produkty spalania C-DNAT są bezbarwne i jednocześnie nie pozostawia on stałych produktów spalania dzięki czemu może być stosowany jako składnik zaawansowanych paliw raketowych.

## 6. Tetrazole

Duża zawartość azotu w cząsteczce oraz dodatnia entalpia tworzenia powoduje, że tetrazol oraz jego pochodne mają właściwości wybuchowe. Substratem do otrzymywania większości pochodnych jest komercyjnie dostępny 5-aminotetra-

zol, który ma dwa centra reaktywne: na aminowym atomie azotu oraz na azocie w pozycji 1 w pierścieniu.

Już w 1898 roku Thiele zauważył, że podczas działania manganianu (VII) potasu w obecności NaOH na 5-aminotetrazol powstaje sól disodowa azotetrazolu (NaAT) [32]. Kationy sodu można zastąpić np. guanidyną, metyloaminą, semikarbazidem itp., w wyniku czego powstają wysokoenergetyczne sole azotetrazolu, które można z powodzeniem stosować jako gazogeneratory lub składniki mas pirotechnicznych specjalnych [33, 34] (rys. 9).



Rys. 9. Schemat reakcji otrzymywania soli azotetrazolu

Działając siarczanem hydrazyny na sól barową azotetrazolu, otrzymuje się azotetrazolan dihydrazyny (HAT), związek jonowy zawierający 85,2% masowe azotu. HAT rozkłada się egzotermicznie w temperaturze 163°C i wykazuje niską wrażliwość na bodźce mechaniczne, nie detonuje przy upadku 5 kg ciężarka z wysokości 50 cm [35]. Jest również odporny na wyładowanie iskrowe o napięciu 20 kV. Podobnie jak sole organiczne azotetrazolu HAT spala się bez płomienia i stałych pozostałości. Ze względu na wymienione cechy, azotetrazolan dihydrazyny proponowany jest jako składnik roboczy do poduszek powietrznych i szybkich systemów gaśniczych (stosowanych np. w bibliotekach).

Hiskey i współpracownicy otrzymali szereg azotetrazolanów organicznych, z których najciekawszy jest — jak się wydaje — azotetrazolan triaminoguanidyny (TAGAZ) ze względu na dużą zawartość azotu (82,3%) [33]. Otrzymano go w wyniku reakcji w środowisku wodnym pomiędzy azotetrazolanem diamonu (lub azotetrazolanem disodu [36]) a chlorowodorkiem triaminoguanidyny. TAGAZ jest stabilny do 181°C, po czym rozkłada się egzotermicznie. Wykazuje zbliżoną wrażliwość na

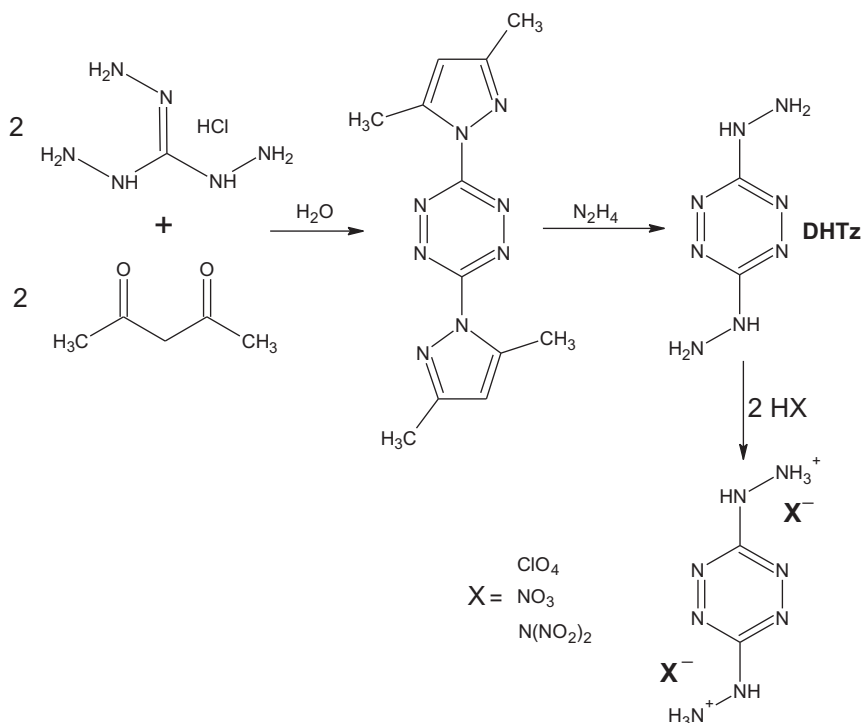
bodźce mechaniczne do HAT i jest proponowany jako składnik homogenicznych paliw raketowych formowanych metodą odlewania [37].

Sole metali ciężkich i azototetrazolu są inicjującymi materiałami wybuchowymi, tzn. cechują się krótkim czasem przejścia ze spalania w detonację [38, 39].

## 7. Tetrazyny

### 7.1. Pochodne 1,2,4,5-tetrazyny

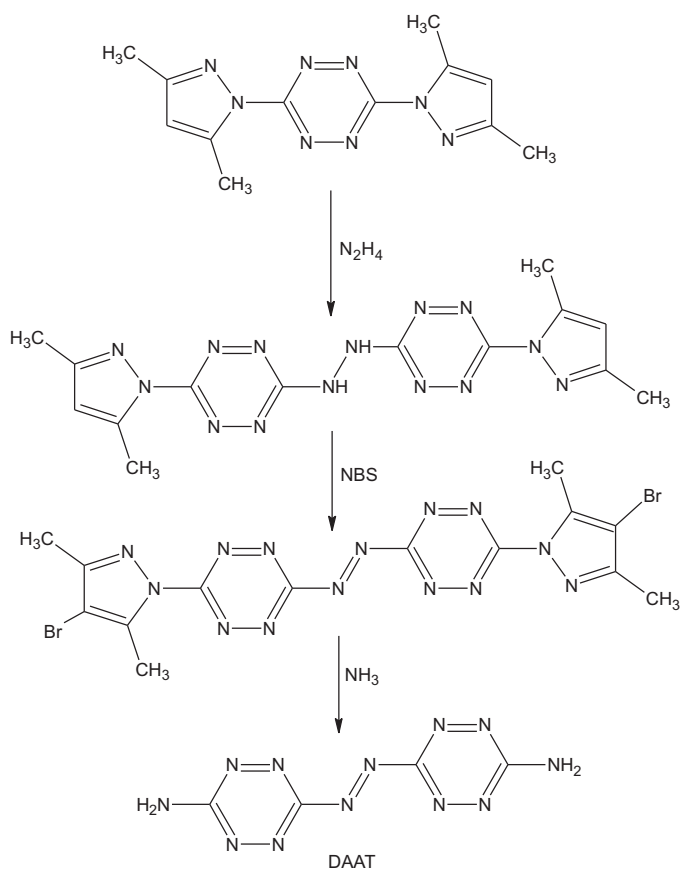
Pierwszą wysokoenergetyczną pochodną symetrycznej tetrazyny była otrzymana w wyniku działania hydrazyną na bis(dimetylopirazylo)-1,2,4,5-tetrazynę 3,6-dihydrazyno-1,2,4,5-tetrazyna (DHTz) [40] (rys. 10). Związek ten rozkłada się egzoenergetycznie w 160°C i ma dodatnią entalpię tworzenia wynoszącą 128 kJ/mol. DHTz jest zbyt wrażliwy na bodźce mechaniczne, aby mógł być stosowany jako samodzielny MW. Obecność dwóch grup hydrazynowych w cząsteczce związku powoduje, że z łatwością tworzy on sole z anionami bogatymi w tlen jak: chloranowymi (VII), azotanowym (V) i dinitrometylowym [41]. Wymienione sole DHTz



Rys. 10. Schemat otrzymywania DHTz oraz jej soli

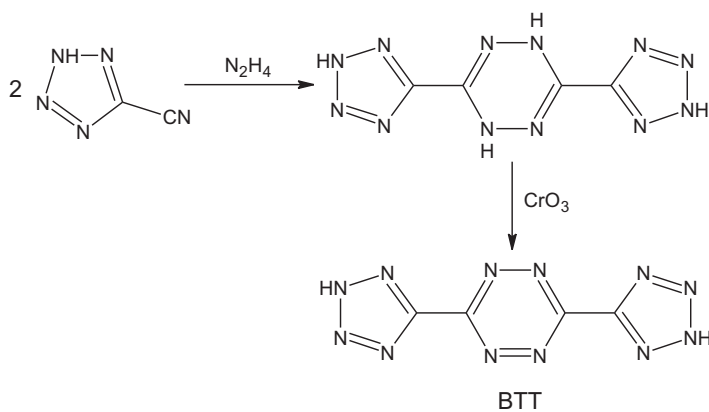
mają korzystniejszy bilans tlenowy i mogą być stosowane jako składniki paliw raketowych. Dzięki wysokiej wartości ciepła spalania (2500 kJ/mol) symetryczna dihydrazynotetrazyna jest bardzo atrakcyjnym kandydatem do zastosowania w prochach strzelniczych specjalnego przeznaczenia (np. do ładunków miotających pociski w karabinach snajperskich).

W 2000 roku Chavez i wsp. otrzymali 3,3'-azo-bis(6-amino-1,2,4,5-tetrazynę) (DAAT), związek zawierający ponad 76% masowych azotu w cząsteczce [42]. Duża prędkość i ciśnienie detonacji wynoszące odpowiednio 9,1 km/s i 36 GPa w połączeniu z wysoką wartością entalpii tworzenia (+1035 kJ/mol) odpornością termiczną (rozkład bez topnienia w 289°C) i małą wrażliwością ( $h_{50} = 37$  cm) powodują, że DAAT jest związkiem niezwykle perspektywnym [43, 44]. Eksperymentalnie wyznaczona gęstość DAAT wynosi 1,76 g/cm<sup>3</sup>. Azobisaminotetrazynę otrzymuje się w trzech etapach z dimetylopirazylo-tetrazyny (substratu do syntezy DHTz) (rys. 11).



Rys. 11. Schemat syntezy DAAT

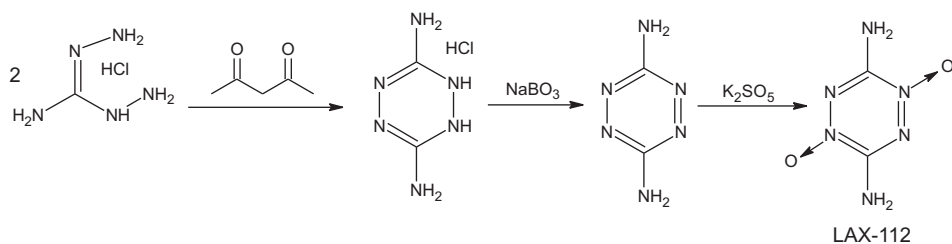
Innym przedstawicielem związków wysokoazotowych z grupy pochodnych symetrycznej tetrazyny jest 3,6-bis(tetrazolo)-1,2,4,5-tetrazyna (BTT). W pierwszym etapie 5-cyjanotetrazol reaguje z hydrazyną, w wyniku czego powstaje 3,6-bis(tetrazolo)-1,2,4,5-dihydropentazyna. Produkt uzyskany w pierwszym etapie jest następnie utleniany za pomocą tlenku chromu (VI) [45] (rys. 12). Bistetrazolo-tetrazyna zawiera 77% masowych N w cząsteczce i rozkłada się egzotermicznie w temperaturze 225°C. Entalpia rozkładu BTT wynosi — 578 kJ/mol. Obliczona prędkość detonacji związku jest równa 8,1 km/s, a ciśnienie detonacji w punkcie C-J wynosi 32 GPa [44].



Rys. 12. Schemat otrzymywania BTT

Poprzez utlenianie 2,6-diamino-1,2,4,5-tetrazyny otrzymano 1,4-ditlenek-2,6-diamino-1,2,4,5-tetrazyny (LAX-112), materiał wybuchowy, w którym tlen nie jest związany w postaci grup nitrowych, ale występuje jako N-tlenki. LAX-112 otrzymuje się poprzez utlenianie diaminotetrazyny, będącej produktem kondensacji diaminoguanidyny z pentadionem (rys. 13). Mimo wysokich parametrów detonacyjnych, jego potencjalne obszary zastosowań ogranicza niska temperatura rozkładu wynosząca 110°C [46].

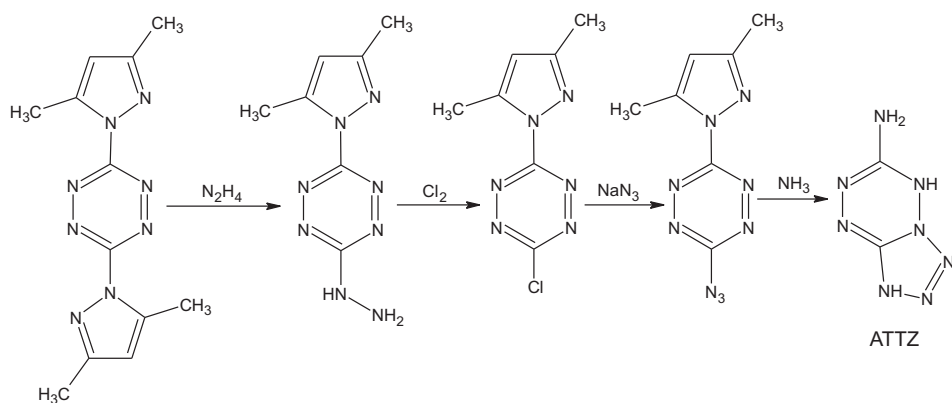
Licht i wsp. jako pierwsi otrzymali związek łączący elementy strukturalne tetrazyny i tetrazolu w jednej cząsteczce 6-amino-tetrazolo[1,5-b]-1,2,4,5-tetrazyny (ATTz) [47]. Związek ten zawiera 81,1% azotu i wykazuje trwałość termiczną na poziomie innego szeroko stosowanego materiału wybuchowego jakim jest 1,3,5-triaza-1,3,5-trinitrocykloheksan (heksogen). ATTz topi się z rozkładem w 200°C [48]. W literaturze nie znaleziono ani obliczonych ani eksperymentalnych wartości parametrów wybuchowych związku, lecz jego skumulowana struktura i duża zawartość azotu pozwalają sądzić, że ATTz może być perspektywnym materiałem wysokoenergetycznym. Wyjściowym substratem do syntezy ATTz



Rys. 13. Schemat syntezy LAX-112

jest dimetylopirazylo-tetrazyna, która reagując z hydrazyną, daje 2-hydrazyno-6-dimetylopirazylo-tetrazynę. Grupę hydrazynową podstawia się następnie anionem chlorkowym, po czym wymienia na grupę azydkową. W reakcji 2-azydo-6-dimetylopirazylo-tetrazyny z amoniakiem grupa dimetylopirazolowa ulega wymianie na aminową, a podstawnik azydkowy kondensuje z pierścieniem tetrazynowym dając ATTz (rys. 14).

Obszerną pracę przeglądową poświęconą chemii pochodnych 1,2,4,5-tetrazyny opublikował N. Saracoglu [49].



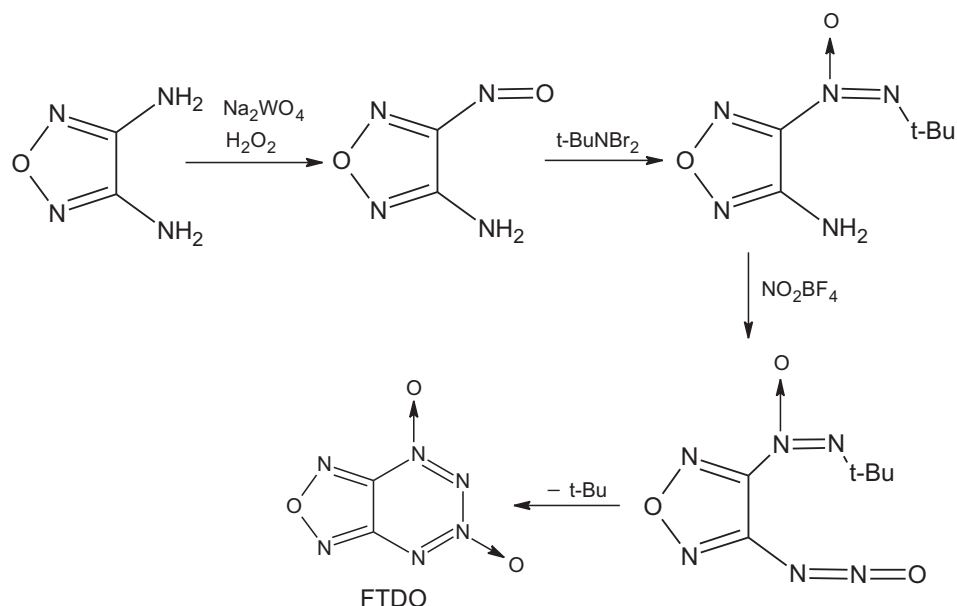
Rys. 14. Schemat syntezy ATTz

## 7.2. Pochodne 1,2,3,4-tetrazyny

Pierwszym związkiem z grupy 1,2,3,4-tetrazyn o wyraźnie zaznaczonych właściwościach wybuchowych był otrzymany w 1984 roku 4,6-di-*N*-tlenek-[1,2,5]-oksydiazolo-[3,4-*e*][1,2,3,4]tetrazyny (FTDO). Jego odkrycie opublikowano jednak dopiero w 1990 roku [50]. Tworzy jasnożółte kryształy o temperaturze topnienia 112°C [51], entalpia tworzenia związku jest dodatnia i wynosi ok. 715 kJ/mol [52]. Prędkość i ciśnienie detonacji FTDO wynoszą odpowiednio 10 km/s i 62 GPa przy gęstości 2,15 g/cm<sup>3</sup>. Stosunkowo duża wrażliwość tego związku na bodźce

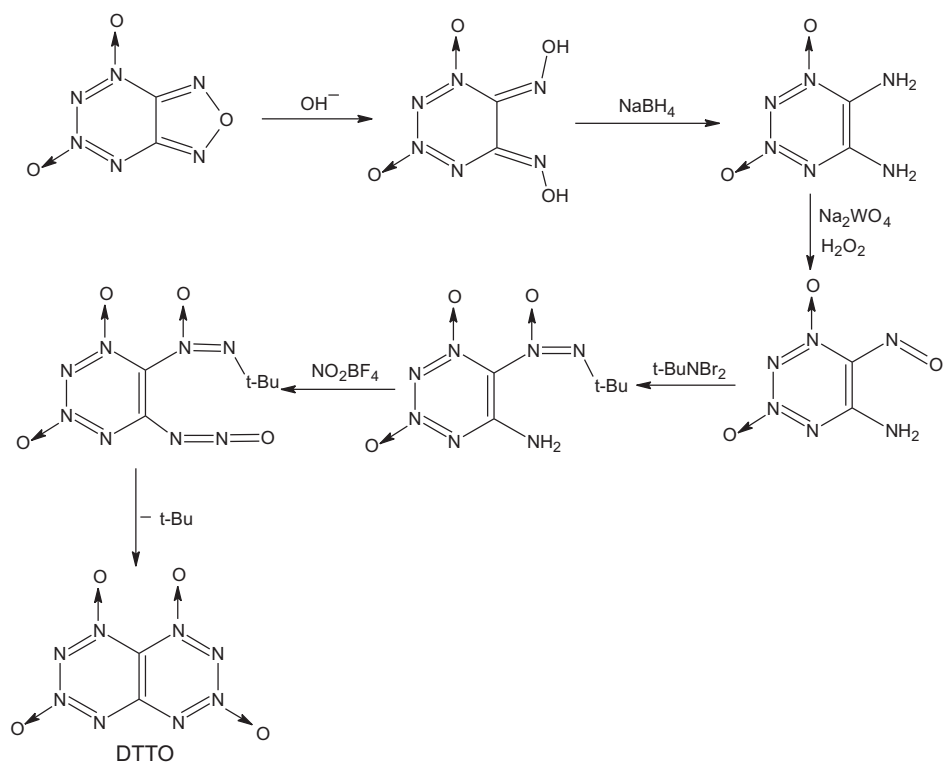
mechaniczne uniemożliwia jego samodzielne stosowanie, lecz jest on proponowany jako wysokoenergetyczny składnik paliw raketowych cechujących się dużym impulsem właściwym.

Substratem do otrzymywania FTDO jest diaminofurazan, w którym selektywnie utlenia się jedną grupę aminową, a później do niej przyłącza grupę N tert-butyłową. Następnie do drugiej grupy aminowej przyłącza się grupę NO i eliminuje podstawnik tert-butyłowy, w wyniku czego powstaje FTDO (rys. 15).



Rys. 15. Schemat syntezy FTDO

Od około dziesięciu lat w literaturze międzynarodowej pojawiają się informacje o 1,3,1'3'-tetraoksa[1,2,3,4]-tetrazyno[5,6-e][1,2,3,4]tetrazynie (DTTO) [53], związku o obliczonym ciśnieniu detonacji równym 131 GPa i prędkości detonacji wynoszącej ponad 11 km/s przy gęstości teoretycznej 2,4 g/cm<sup>3</sup> [54]. Jak większości pochodnych tetrazyny, obliczona entalpia tworzenia DTTO jest dodatnia i wynosi 751 kJ/mol. Mimo że do dziś brak w literaturze preparatywnego opisu syntezy związku, to w kilku pracach podano przynajmniej trzy niezależne ścieżki prowadzące do otrzymania tego związku [54]. Jedną z nich, w której substratem jest FTDO przedstawiono na rysunku 16. Pozwala to przypuszczać, że DTTO został otrzymany, lecz ze strategicznego punktu widzenia, wyniki badań eksperymentalnych oraz dokładny opis syntezy materiału nie są ujawniane.



Rys. 16. Schemat otrzymywania DTTO

## 9. Podsumowanie

Materiały wybuchowe będące związkami wysokoazotowymi mają parametry fizykochemiczne i detonacyjne przewyższające w wielu przypadkach stosowane dotychczas związki wybuchowe. Każdy z opisanych materiałów ma unikalne właściwości, takie jak wysoka prędkość i ciśnienie detonacji, termostabilność czy spalanie bez płomienia i stałych produktów.

Stosowanie w różnych gałęziach gospodarki narodowej coraz bardziej zaawansowanych środków strzałowych, powoduje, że przed materiałami wybuchowymi stawia się coraz ostrzejsze wymagania dotyczące ich trwałości fizycznej oraz właściwości chemicznych i wybuchowych. Nowoczesna amunicja małowrażliwa (LOVA), paliwa raketowe, karabinowe ładunki prochowe, perforatory górnicze i gazogeneratory to zastosowania, do których najodpowiedniejsze wydają się właśnie wysokoazotowe materiały wysokoenergetyczne. Szerokie spektrum cennych właściwości, jakie mają opisywane materiały powoduje, że są one przedmiotem zainteresowania nie tylko przemysłu zbrojeniowego, lecz także wielu obszarów produkcji cywilnej.



Na szczególną uwagę zasługuje 4,4'-dinitro-3,3'-azo-bis(furoksan) (DDF), który ma największą zmierzoną dotychczas prędkość detonacji. Powoduje to, że zastosowanie go w głowicach pocisków kumulacyjnych wydatnie zwiększy ich skuteczność w porównaniu z obecnie stosowanym oktogenem (1,3,5,7-tetraaza-1,3,5,7-tetrazynocyklooktan, HMX).

Ze względu na relatywnie wysokie jednostkowe koszty wytwarzania, stosowanie większości wymienionych związków będzie ograniczone do urządzeń wybuchowych specjalnego przeznaczenia. Pociągające jest jednak to, że prace nad uproszczeniem syntezy prezentowanych związków są w toku i jest szansa, że obszar ich stosowania będzie się systematycznie poszerzał.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr O N204-000834.

Artykuł wpłynął do redakcji 4.03.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w kwietniu 2009 r.

#### LITERATURA

- [1] B. FEDOROFF, O. SHEFFIELD, S. KAYE, *Encyclopedia of explosives and related items*, Springfield, USA, 1975.
- [2] A. NIELSEN, A. CHAFIN, S. CHRISTIAN, J. FLIPPEN-ANDERSON, C. GEORGE, R. GILARDI, D. MOORE, M. NADLER, R. NISSAN, D. VANDERAH, *Tetrahedron*, 54, 1998, 11793.
- [3] P. EATON, R. GILARDI, M. ZHANG, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 39, 2000, 401.
- [4] R. GILARDI, J. KARLE, *Chemistry of Energetic Materials*, ed. D. R. Squire, G. A. Olah, Academic Press, San Diego, 2, 1991.
- [5] J. AGRAWAL, *Prog. Energy Combust. Sci.*, 24, 1998, 1.
- [6] T. ZIELENKIEWICZ, rozprawa doktorska, Politechnika Warszawska, Warszawa, 2006.
- [7] A. MITCHELL, P. PAGORIA, R. SCHMIDT, 211<sup>th</sup> American Chemical Society National Meeting, New Orleans, LA, 1996.
- [8] P. F. PAGORIA, G. S. LEE, A. R. MITCHELL, R. D. SCHMIDT, *Thermochim. Acta*, 384, 2002, 187.
- [9] J. CUTTING, J. FORBES, F. GARCIA, R. LEE, D. HOFFMAN, A. MITCHEL, P. PAGORIA, R. SCHMIDT, R. SIMPSON, R. SWANSIGER, *Insensitive Munitions and Energetic Materials Technology Symposium*, San Diego, CA, 1998.
- [10] I. DALINGER, S. SHEVELEV, V. VINOGRADOV, *Mendeleev Commun.*, 1993, 111.
- [11] M. COBURN, *J. Heterocycl. Chem.*, 5, 1968, 83.
- [12] N. ALEKSANDROVA, O. KHARITONOVA, L. KHAMELNITSKII, V. KULAGINA, T. MELNIKOVA, S. NOVIKOV, T. NOVIKOVA, T. PIVINA, A. SHEREMETEV, *Mendeleev Commun.*, 1994, 230.
- [13] M. BOLDYREW, B. GIDASPOV, V. NIKOLAEV, G. SOLUDYUK, *J. Org. Chem., USSR*, 17, 1981, 756.
- [14] G. SOLODYUK, *V.D.Zh. Org. Khim.*, 17, 1981, 861.
- [15] M. TALAWAR, R. SIVABALAN, N. SENTHILKUMAR, G. PRABHU, S. ASTHANA, *J. Hazard. Mater.*, A113, 2004, 11.
- [16] R. BEAL, T. BRILL, *Prop. Explos. Pyrotech.*, 25, 2000, 241.

- [17] A. ALI, M. SANDSTROM, D. OSCHWALD, K. MOORE, S. SON, Prop. Explos. Pyrotech., 30, 5, 2005, 351.
- [18] J. BOYER, A. GUNASEKARAN, M. TRUDELL, Heteroatom. Chem., 5, 1999, 441.
- [19] A. ZELENIN, E. STEVENS, M. TRUDELL, J. Struct. Chem., 8, 5, 1997, 373.
- [20] A. SHEREMETEV, Prop. Explos. Pyrotech., 23, 1998, 142.
- [21] J. BOYER, A. GUNASEKAREN, Heteroatom Chem., 4, 1991, 521.
- [22] A. GUNASEKARAN, J. BOYER, Heteroatom Chem., 4, 5, 1993.
- [23] A. FRIDMAN, G. ISMAGILOVA, D. NIKOLAEVA, Chem. Heterocycl. Compd., 7, 1971, 804.
- [24] N. MAKHOVA, A. KULIKOV, A. BLINNIKOV, I. OVCHINNIKOV, T. PIVINA, Proc. 28th Int. Annu. Conf. ICT, Karlsruhe, 1997, 58.
- [25] V. PEPEKIN, B. KORSUNSKII, Y. MATYUSHIN, Combust. Explos. Shock Waves, 44, 1, 2008, 110.
- [26] J. AGRAWAL, A. SIKDER, N. SIKDER, Indian. J. Energ. Mater. Sci., 11, 2004, 516.
- [27] M. STINECIPHER, Proc. 7<sup>th</sup> International Symposium on Detonation, US Naval Academy, Annapolis, Maryland, tom 1, 1981, 733.
- [28] M. COBURN, M. HISKEY, K. LEE, B. STORM, J. Energ. Mater., 9, 1991, 415.
- [29] M. STINECIPHER, *Eutectic Explosives Contains Ammonium Nitrate*, Final Report, Los Alamos National Laboratory, New Mexico, 1981.
- [30] K. LEE, Los Alamos National Laboratory, Report LA-10346-MS 1985.
- [31] K. LEE, M. CHAN, Proc. Int. Symp. on Energetic Materials Technology, Sept. 24-27, 1995, Phoenix, Arizona.
- [32] J. THIELE, Liebigs Ann. Chem., 303, 1898, 57.
- [33] M. HISKEY, N. GOLDMAN, J. STINE, J. Energ. Mater., 16, 1998, 119.
- [34] T. KLAPOTKE, G. STEINHOUSER, Angew. Chem. Int. Ed., 47, 2008, 3330.
- [35] A. HAMMERL, T. KLAPOTKE, H. NOTH, Inorg. Chem., 40, 2001, 3570.
- [36] CH. RADACK, J. SALAN, S. LENAHAN, AIChE EMG Annual Meeting, Salt Lake City, November 2007, 604g.
- [37] R. SIVABALAN, M. TALAWAR, N. SENTHILKUMAR, B. KAVITHA, S. ASTHANA, J. Therm. Anal. Calorim., 78, 2004, 781.
- [38] J. SPEAR, P. ELISHER, Aust. J. Chem., 35, 1982, 1.
- [39] G. REDDY, A. CHATTERJEE, Thermoch. Acta, 66, 1983, 231.
- [40] H. MARCUS, A. REMANICK, J. Org. Chem., 28, 9, 1963, 2372.
- [41] J. OXLEY, J. SMITH, H. CHEN, Thermoch. Acta, 384 2002, 91.
- [42] D. CHAVEZ, M. HISKEY, D. GILARDI, Angew. Chem. Int. Ed., 39, 2000, 1791.
- [43] J. KERTH, S. LOBBECKE, Prop. Explos. Pyrotech., 27, 2002, 111.
- [44] S. LOBBECKE, H. SCHUPPLER, W. SCHWEIKERT, J. Therm. Anal. Calorim., 72, 2003, 453.
- [45] J. SAUER, G. PABST, U. HOLLAND, H. KIM, S. LOEBBECKE, Eur. J. Org. Chem., 2001, 697.
- [46] M. COBURN, M. HISKEY, K. LEE, D. OTT, M. STINECIPHER, J. Heterocycl. Chem., 30, 1993, 1593.
- [47] D. CHAVEZ, M. HISKEY, J. Heterocycl. Chem., 1998, 35, 1329.
- [48] H. LICHT, H. RITTER, J. Energetic Mater., 12, 1994, 223.
- [49] N. SARACOGLU, Tetrahedron, 63, 2007, 4199.
- [50] A. CHURAKOV, S. IOFFE, V. TATARKOVSKY, Bull. Acad. Sci. USSR, Div. Chem. Sci., 39, 1990, 639.
- [51] A. CHURAKOV, S. IOFFE, V. TATARKOVSKY, Meldelev. Commun., 1995, 227.

- [52] V. KISELEV, N. GRITSAN, V. ZARKO, P. KALMYKOV, V. SHANDAKOV, *Combust. Explos. Shock Waves*, 43, 5, 2007, 562.
- [53] A. CHURAKOV, V. TARTAKOVSKY, *Mendeleev. Commun.*, 104, 5, 2004, 2601.
- [54] H. SHECHTER, M. VENUGOPAL, D. SRINIVASULU, *Helv. Chim. Acta*, 88, 2005, 354.

M. SZALA, L. SZYMAŃCZYK, R. DZIURA

### High-nitrogen energetic materials for special applications

**Abstract.** This paper briefly reviews the literature on promising high-nitrogen explosive compounds. The synthesis and properties of various high-nitrogen energetic materials are described. For each compounds, detonation and main physical parameters are collected. Review includes compounds from the following class: pyrazoles, furazans, furoxans, triazoles, tetrazoles, and tatrazines.

**Keywords:** high-energetic materials, high-nitrogen explosives, synthesis

**Universal Decimal Classification:** 662.1/4

