



Otrzymywanie i badanie właściwości 3,6-dihydrazynotetrazyny (DHTz)

MATEUSZ SZALA, LESZEK SZYMAŃCZYK,
ROBERT DZIURA¹

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

¹Instytut Chemii Przemysłowej, 01-793 Warszawa, ul. Rydygiera 8

Streszczenie. W pracy opisano otrzymywanie 3,6-dihydrazynotetrazyny według przepisów literaturo-
wych, a następnie przeprowadzono ich modyfikację pod kątem zwiększenia wydajności i uproszczenia
procedury syntetycznej. Wykonano pełną analizę strukturalną i jakościową produktu finalnego.
Wyznaczono ciepło spalania i standardową entalpię tworzenia DHTz. Określono wrażliwość materiału
na bodźce mechaniczne (uderzenie i tarcie).

Słowa kluczowe: 3,6-dihydrazynotetrazyna, materiały wysokoenergetyczne, wysokoazotowe mate-
riały wybuchowe

Symbole UKD: 662.1/4

1. Wprowadzenie

Wysokoazotowe materiały wybuchowe są perspektywiczną klasą związków
chemicznych, które w przyszłości zastąpią stosowane masowo materiały wybu-
chowe kruszące (np. heksogen, trotyl) oraz niektóre składniki paliw raketowych
(nitrogliceryna, NH_4ClO_4). Materiały wysokoenergetyczne z grupy symetrycznych
pochodnych 1,2,4,5-tetrazyny cechują się zadowalającą trwałością fizyczną, wysoką
dodatnią entalpią tworzenia ($\Delta_{tw}H^\circ$), wysokim ciepłem spalania oraz detonacji
i dużą ilością gazowych produktów rozkładu [1].

Przedstawicielem wysokoenergetycznych tetrazyn jest 3,6-dihydrazy-
no-1,2,4,5-tetrazyna (DHTz), która ze względu na dużą zawartość azotu (78,84%), wysoką
dodatnią wartość $\Delta_{tw}H^\circ$ równą 530 kJ/mol oraz prostą metodę otrzymywania

jest atrakcyjnym następcą nitrogliceryny oraz chloranu (VII) amonu w paliwach raketowych.

3,6-dihydrazynotetrazyna została po raz pierwszy otrzymana przez Marcusa i wsp. w 1963 roku w wyniku reakcji 3,6-diaminitetrazyny (DATz) z 95% hydrazyną [2]. DATz otrzymuje się w wyniku utleniania produktu kondensacji diaminoguanidyny z 2,4-pentadionem. Chavez i wsp. otrzymali DHTz działając 100% wodzianem hydrazyny na 3,6-bis(dimetylopirazylo)tetrazynę (DMPT) [3]. DMPT otrzymuje się w wyniku reakcji triaminoguanidyny z wodzianem hydrazyny w środowisku wodnym.

Celem niniejszej pracy była optymalizacja syntezy DHTz, zbadanie jej właściwości fizykochemicznych oraz wrażliwości na bodźce mechaniczne. Ze względu na dostępność odczynników i nieskomplikowaną aparaturę do badań eksperymentalnych wybrano metodę zaproponowaną przez Chaveza i wsp. [3].

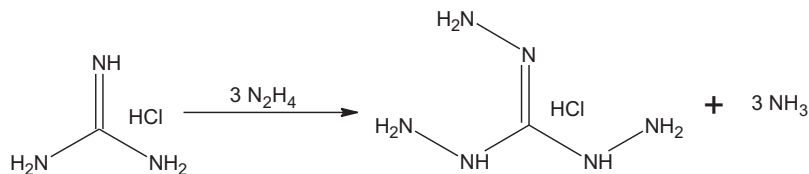
2. Część eksperymentalna

Do badań używano chlorowodoru guanidyny (Sigma-Aldrich), 80% wodzianu hydrazyny (POCh), 2,4-pentadionu (Sigma-Aldrich), acetonitrylu (Chempur), dimetylosulfotlenku (Reachim), 2-propanolu (Chempur) oraz tlenu (Multax). Badania chromatograficzne przeprowadzono za pomocą aparatu firmy Shimadzu LC 20A. Widma NMR próbki rozpuszczonej w deuterowanym dimetylosulfotlenku (D_6 -DMSO) zarejestrowano w temperaturze 30°C za pomocą aparatu DRX 500 firmy Bruker. Badania DTA wykonano za pomocą aparatu Labsys firmy SETARAM. Próbkę o masie ok. 10 mg umieszczano w otwartym tyglu platynowym i ogrzewano z szybkością 5°C/min. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml/min. Ciepło spalania mierzono za pomocą automatycznego kalorymetru z izotermicznym płaszczem wodnym (KL-10, Precyzja Bydgoszcz), w standardowej bombie kalorymetrycznej, wypełnionej tlenem pod ciśnieniem początkowym 2,0 MPa. Pojemność cieplna układu kalorymetrycznego, wyznaczona w warunkach identycznych do tych, jakie stosowano w późniejszych pomiarach, wynosiła 13188 ± 40 J/deg. Wrażliwość na tarcie wyznaczono za pomocą aparatu Petersa, opierając się na normie PN-EN-13631-3, wykonując 10 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu. W badaniach wrażliwości na uderzenie, przeprowadzonych na podstawie normy PN-EN 13631-4, stosowano kafar Kasta oraz młot udarowy o masie 5 kg, wykonano 10 prób dla każdej wysokości.

Syntezę DHTz prowadzono w trzech etapach. W wyniku reakcji chlorowodoru guanidyny z wodzianem hydrazyny otrzymywano chlorowodorek triaminoguanidyny, który następnie poddawano reakcji kondensacji z 2,4-pentadionem. Otrzymana bis(dimetylopirazylo)dihydrotetrazyna była utleniana gazowym tlenem do bis(dimetylopirazylo)tetrazyny, która, reagując z wodzianem hydrazyny, dawała 3,6-dihydrazyno-1,2,4,5-tetrazynę.

2.1. Synteza chlorowodoru triaminoguanidyny (TAG*HCl)

Chlorowodorek triaminoguanidyny otrzymywano w wyniku reakcji chlorowodoru guanidyny (Gu^*HCl) z 80% wodzianem hydrazyny w środowisku 2-propanolu. Schemat syntezy TAG*HCl przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat syntezy chlorowodoru triaminoguanidyny

Badano wpływ czasu reakcji na wydajność powstawania TAG*HCl. W kolbie kulistej o objętości 500 cm^3 przygotowano zawiesinę 30 g chlorowodoru guanidyny w 150 cm^3 2-propanolu. Przy ciągłym mieszaniu zawartości kolby wkraplano 20 g 80% wodzianu hydrazyny. Po zakończeniu wkraplania, ogrzewano mieszaninę reakcyjną pod chłodnicą zwrotną. Po określonym czasie zawartość kolby chłodzono, wytrącony biały krystaliczny produkt odsączano, przemywano zimnym 2-propanolem i suszono w temperaturze 50°C . Wyniki optymalizacji syntezy TAG*HCl przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

Zestawienie ilości reagentów, czasu reakcji oraz wydajności otrzymywania TAG*HCl

Lp.	Masa Gu^*HCl , g	Masa N_2H_4 , g	Objętość 2-propanolu, dm^3	Czas reakcji, h	Masa TAG*HCl, g	Wydajność TAG*HCl, %
1	30,0	20,0	0,15	2	6,6	15
2				4	11,0	25
3				6	21,1	48
4				12	43,0	98
5	1000,0	667,0	5,00	12	1434,6	98

Wykonano analizę elementarną produktu uzyskanego w reakcji nr 4 (tab. 1), wyniki przedstawiono w tabeli 2.

TABELA 2

Teoretyczny, eksperymentalny i literaturowy skład TAG*HCl

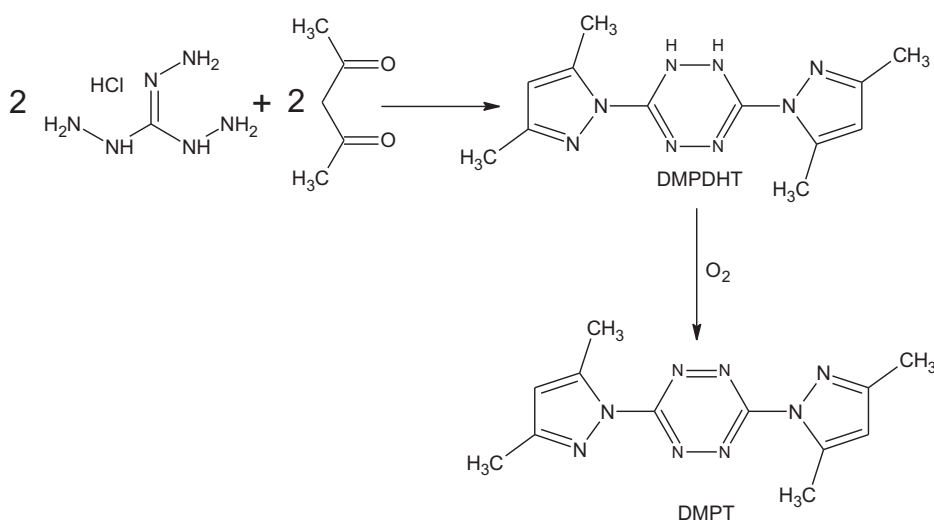
Wynik	Zawartość masowa [%]			
	C	H	N	Cl
Teoretyczny	8,54	6,46	59,78	25,21
Badanie nr 1	8,61	6,58	59,72	25,18
Badanie nr 2	8,57	6,61	59,68	25,12
Średnia z badania 1 i 2	8,59	6,60	59,70	25,15
Literatura [4]	8,59	6,69	59,55	–

Temperatura topnienia otrzymanego TAG*HCl wynosiła 230°C.

2.2. Otrzymywanie 3,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,2,4,5-tetrazyny (DMPT)

Dimetylopirazylotetrazynę otrzymywano w wyniku kondensacji chlorowodoru triaminoguanidyny z 2,4-pentadionem w środowisku wodnym lub stosując 2-propanol jako rozpuszczalnik. Schemat syntezy DMPT przedstawiono na rysunku 2.

Przeprowadzono badania wpływu czasu reakcji i temperatury na wydajność reakcji kondensacji prowadzącej do powstania 3,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,2-



Rys. 2. Schemat syntezy 3,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,2,4,5-tetrazyny

dihydro-1,2,4,5-tetrazyny (DMPDHT). Następnie zbadano możliwość odwodornienia pierścienia tetrazynowego za pomocą gazowego tlenu. W kolbie kulistej o objętości 0,5 dm³ umieszczano 35,1 g TAG*HCl i 0,25 dm³ wody. Przy energicznym mieszaniu wkraplano 25,1 g 2,4-pentadionu. 30 min po zakończeniu wkraplania ogrzewano układ do temperatury 80°C i kondycjonowano przez 2 godziny. Następnie układ chłodzono do temperatury otoczenia i mieszano przez 4-24 godziny. Nie wydzielano DMPDHT z mieszaniny poreakcyjnej, za pomocą bełkotki wprowadzano do reaktora gazowy tlen pod ciśnieniem 1 atm przez 0,5-2 godzin. Wytrącony produkt koloru jasnorożowego odsączano, przemywano zimną wodą i suszono w temperaturze 70°C. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 3.

TABELA 3

Zestawienie ilości substratów, czasu oraz wydajności reakcji otrzymywania DMPT (w wodzie)

Lp.	Masa TAG*HCl [g]	Masa pentadionu [g]	Objętość wody [dm ³]	Czas reakcji [h]	Czas wprowadzenia tlenu [h]	Masa DMPT [g]	Wydajność reakcji [%]
1	35,1	25,1	0,25	4	0,5	6,2	18,5
2					1,0	7,9	23,0
3					2,0	7,9	23,0
4				1,0	6	9,7	28,8
5					8	9,9	29,3
6					12	10,2	30,4
7					16	10,7	31,7
8					18	8,3	24,7
9					24	8,2	24,3
10					140,4	100,4	0,90

Wykonano analizę elementarną produktu uzyskanego w reakcji nr 7 (tab. 3), wyniki przedstawiono w tabeli 4. Dostępna literatura nie podaje składu elementarnego DMPT.

Przeprowadzono badania optymalizacyjne dla reakcji syntezy DMPT prowadzonej w 2-propanolu, wyniki przedstawiono w tabeli 5.

Skład elementarny produktu uzyskanego w reakcji nr 10 (tab. 5) był tożsamy ze składem próbki z badania nr 7 (tab. 3).

TABELA 4

Teoretyczny i eksperymentalny skład DMPT

Wynik	Zawartość masowa [%]		
	C	H	N
Teoretyczny	53,32	5,22	41,46
Badanie nr 1	53,12	5,21	41,49
Badanie nr 2	53,25	5,29	41,53
Średnia z badania 1 i 2	53,19	5,25	41,51

TABELA 5

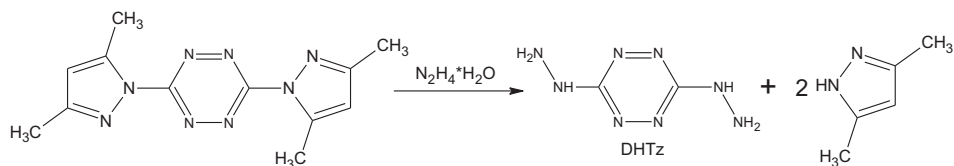
Zestawienie ilości substratów, czasu oraz wydajności reakcji otrzymywania DMPT (w 2-propanolu)

Lp.	Masa TAG*HCl [g]	Masa pentadionu [g]	Objętość 2-propanolu [dm ³]	Czas reakcji [h]	Czas wprowadzenia tlenu [h]	Masa DMPT [g]	Wydajność reakcji [%]		
1	35,1	25,1	0,25	4	0,5	9,1	27,0		
2					1,0	9,7	28,8		
3					2,0	9,7	28,8		
4				1,0	10,3	6	6	10,3	30,5
5							8	11,1	32,9
6							12	18,7	55,4
7							16	20,8	61,7
8							18	22,9	68,2
9							24	25,3	75,1
10	140,4	100,4	1,0				16	101,8	75,5

2.3. Otrzymywanie 3,6-dihydrazyno-1,2,4,5-tetrazyny (DHTz)

Dihydrazynotetrazynę otrzymywano w wyniku reakcji DMPT z wodzianem hydrazyny w środowisku acetonitrylu. Schemat syntezy DHTz przedstawiono na rysunku 3.

Przeprowadzono badanie wpływu czasu kontaktu reagentów na wydajność otrzymywania DHTz. W kolbie kulistej o objętości 0,5 dm³ umieszczano zawiesinę



Rys. 3. Schemat syntezy 3,6-dihydrazyno-1,2,4,5-tetrazyny

7,1 g DMPT w 100 cm³ acetonitrylu. Przy energicznym mieszaniu wkraplało do reaktora 80% wodzian hydrazyny, a następnie mieszano w temperaturze 25°C przez 30-200 h. Wytrącony ciemnoczerwony osad odsączało, przemywało zimnym acetonitrylem i suszono na powietrzu w temperaturze otoczenia. Wyniki badań przedstawiono w tabeli 6.

TABELA 6

Wyniki badań wpływu czasu reakcji na wydajność powstawania DHTz

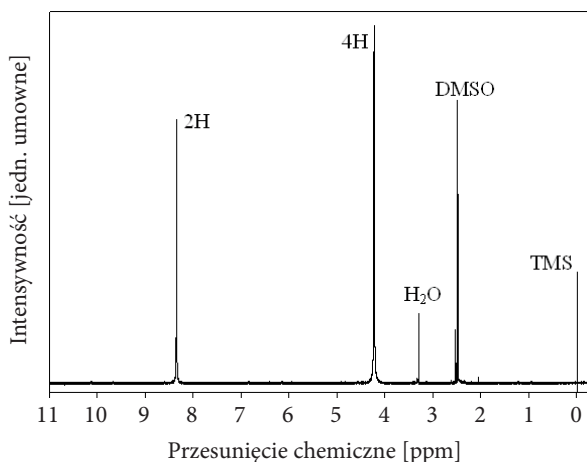
Lp.	Masa DMPT [g]	Masa N ₂ H ₄ ·H ₂ O [g]	Objętość CH ₃ CN [dm ³]	Czas reakcji [h]	Masa DHTz [g]	Wydajność DHTz [%]
1	7,1	2,8	0,1	30	2,0	54,3
2				50	2,4	65,2
3				70	2,7	73,5
4				90	2,9	79,1
5				110	3,0	81,8
6				130	3,0	81,8
7				150	3,0	81,8
8				170	3,1	84,5
9				200	3,1	84,5

Próbkę surowej DHTz o masie 2,4 g otrzymanej w reakcji nr 8 rozpuszczono w 75 cm³ dimetylosulfotlenku, ogrzano do 40°C, kondycjonowano w tej temperaturze przez 15 min. Następnie do roztworu dodano 200 cm³ etanolu. Wytrącony ciemnoczerwony osad odsączało, przemyto zimnym etanolem i suszono na powietrzu w temperaturze otoczenia. Uzyskano próbkę 2,2 g DHTz, którą poddano badaniom strukturalnym.

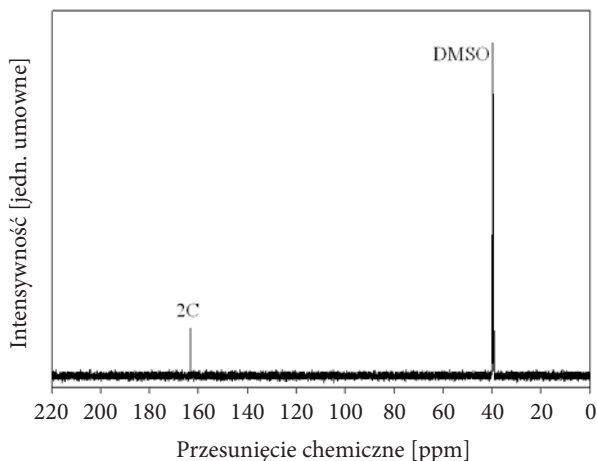
Wykonano analizę produktu krystalizowanego z DMSO techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (ang. *high performance liquid chromatography*,

HPLC) z zastosowaniem kolumny wypełnionej żel krzemionkowym z chemicznie związanymi na powierzchni grupami oktadecylowymi. Jako eluent stosowano mieszaninę acetonitryl–woda (50:50 v/v). Zastosowano detektor UV pracujący przy długości fali wynoszącej 254 nm. Czas retencji DHTz wynosił w tych warunkach 1,02 minuty. Czystość produktu wynosiła 97,7%.

Dla DHTz krystalizowanego z DMSO zarejestrowano widma ^1H i ^{13}C NMR, które przedstawiono na rysunkach 4 i 5.



Rys. 4. Widmo ^1H NMR próbki DHTz



Rys. 5. Widmo ^{13}C NMR DHTz

Stosunek powierzchni pod sygnałami (w widmie protonowym) o przesunięciach chemicznych 4,3 i 8,4 wynosił 4:2.

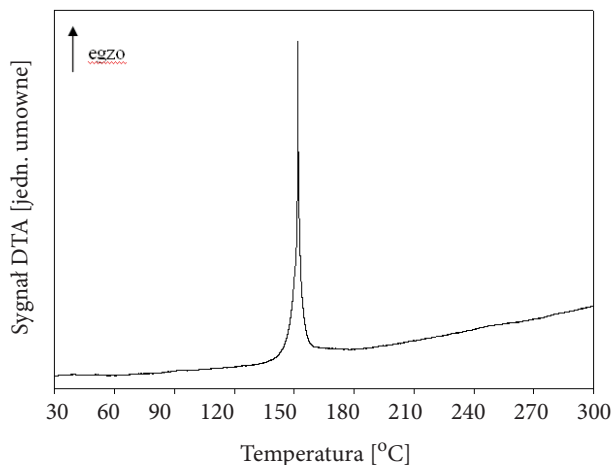
Wyniki analizy elementarnej DHTz przedstawiono w tabeli 7.

TABELA 7

Teoretyczny, eksperymentalny i literaturowy skład DHTz

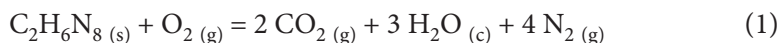
Wynik	Zawartość masowa [%]		
	C	H	N
Teoretyczny	16,90	4,26	78,84
Badanie nr 1	16,89	4,25	78,99
Badanie nr 2	16,92	4,24	78,91
Średnia z badania 1 i 2	16,91	4,25	78,95
Literatura [5]	16,79	4,23	79,05

Na rysunku 6 przedstawiono krzywą DTA zarejestrowaną dla próbki DHTz. Temperatura ONSET rozkładu wynosiła 150°C. Materiał rozłożył się w 100%, po badaniu w tyglu pomiarowym nie obserwowano stałej pozostałości.



Rys. 6. Krzywa DTA próbki DHTz

Ciepło spalania dihydrazynotetrazyny wyznaczone w atmosferze tlenu wynosiło 3050 kJ/mol. Przyjmując, że spalanie DHTz w tlenie zachodzi zgodnie z równaniem (1):



oraz że entalpie tworzenia ditlenku węgla i wody są równe odpowiednio — 393,51 i -285,83 kJ/mol [6], obliczono standardową entalpię tworzenia DHTz, $\Delta H_f^0 = 1405$ kJ/mol. Wyznaczona eksperymentalnie wrażliwość na tarcie DHTz wynosiła 300 N, a na uderzenie 2,5 J.

3. Dyskusja wyników i wnioski

Wygodnymi substratami do syntezy pierścienia tetrazynowego są aminowe pochodne guanidyny. W reakcji soli diaminoguanidyny i triaminoguanidyny powstaje odpowiednio diaminotetrazyna oraz bis(dimetylopirazylo)tetrazyna. Najefektywniejszym związkami wyjściowymi w procesie otrzymywania DHTz jest jak się wydaje syntezowany i wykorzystywany w niniejszej pracy chlorowodorek triaminoguanidyny. Zastosowanie 2-propanolu jako środowiska reakcji chlorowodoru guanidyny z wodzianem hydrazyny pozwoliło otrzymać TAG*HCl z wydajnością niemal teoretyczną. 2-propanol jest rozpuszczalnikiem bardziej ekologicznym i mniej toksycznym w porównaniu z stosowanym w pracy Coburna i wsp. dioksanem [4]. Wykazano, że chlorowodorek triaminoguanidyny można otrzymać, stosując 80% roztwór wodny hydratu hydrazyny, który jest bardziej dostępny i bezpieczniejszy w użyciu niż 100% hydrat hydrazyny [4] oraz używana przez Marcusa [2] 95% hydrazyna.

Kondensacja chlorowodoru triaminoguanidyny z pentadionem w środowisku wodnym prowadzona przez 2 godziny w temperaturze 80°C oraz następnie kondycjonowanie mieszaniny reakcyjnej przez 16 godzin w temperaturze 25°C daje bis(dimetylopirazylo)dihydotetrazynę. Wprowadzanie do mieszaniny reakcyjnej gazowego tlenu przez 1 godzinę pozwoliło otrzymać DMPT z sumaryczną wydajnością 31,8%. Wydajność reakcji otrzymywania bis(dimetylopirazylo)tetrazyny jest mniejsza od literaturowej (82,5%), lecz zastosowanie tlenu pozwala wyeliminować z ciągu reakcyjnego toksyczny i korozyjny gaz, jakim jest tlenek azotu (II), stosowany przez Coburna [4].

Prowadzenie kondensacji TAG*HCl z 2,4-pentadionem w środowisku 2-propanolu pozwoliło uzyskać DMPT z wydajnością ponad 75%. Ponaddwukrotny wzrost wydajności w porównaniu z analogiczną reakcją prowadzoną w środowisku wodnym pozwala przypuszczać, że środowisko mniej polarnego rozpuszczalnika, jakim jest 2-propanol sprzyja powstawaniu DMPT. Momenty dipolowe utożsamiane z polarnością związków wynoszą dla wody i 2-propanolu odpowiednio 1,84 i 1,66 D [7]. Wydajność otrzymywania DMPT w środowisku wodnym podawana przez Coburna wynosi 85,0% [4].

Reakcję otrzymywania DHTz z DMPT i 80% hydratu hydrazyny prowadzono w temperaturze otoczenia ze względu na potencjalną wrażliwość DHTz na bodźce cieplne. Po 110 godzinach prowadzenia reakcji osiągnięto wydajność produktu równą 84,5%, a dalsze wydłużanie czasu reakcji nie powodowało wzrostu wydajności otrzymywania 3,6-dihydrazynotetrazyny. Otrzymanie DHTz w sposób ilościowy wymaga najprawdopodobniej zastosowania 100% hydratu hydrazyny lub hydrazyny bezwodnej [2]. Oczyszczanie produktu surowego poprzez rozpuszczenie w DMSO i wytrącenie etanolem prowadzi do otrzymania DHTz o czystości wynoszącej 98% (HPLC).

Badanie techniką magnetycznego rezonansu jądrowego ^1H i ^{13}C w pełni potwierdziło przewidywaną strukturę symetrycznej dihydrazynotetrazyny. Widmo protonowe zawiera dwa sygnały o przesunięciu chemicznym równym 4,3 (-NH₂) i 8,4 (-NH-) ppm i wzajemnym stosunku powierzchni sygnałów wynoszącym 4:2. Obserwowane są również sygnały od rozpuszczalnika (DMSO), wody i wzorca przesunięcia chemicznego (TMS). W widmie węglowym DHTz, zgodnie z przewidywaniami, występuje tylko jeden sygnał pochodzący od produktu o przesunięciu chemicznym równym 163,1 ppm. Skład jakościowy DHTz potwierdzono, wykonując analizę elementarną produktu oczyszczonego, a jej wyniki były zgodne z danymi literaturowymi.

Temperatura ONSET egzotermicznego rozkładu DHTz wyznaczona podczas badania techniką różnicowej analizy termicznej wynosiła 150°C, a jej wartość jest zgodna z danymi literaturowymi [8]. Na termogramie poza ostrym pikem rozkładu charakterystycznym dla materiałów wysokoenergetycznych, nie obserwowano żadnych innych efektów cieplnych, a po badaniu w tyglu pomiarowym nie obserwowano żadnych stałych pozostałości, co dodatkowo potwierdza wysoką czystość otrzymanego związku.

Kalorymetrycznie wyznaczone ciepło spalania DHTz w atmosferze tlenu wynosi 3050 kJ/mol i jest to jedno z najwyższych znanych ciepł spalania materiałów wysokoenergetycznych (HMX 2764 kJ/mol [9], HNIW 3649 kJ/mol [10]). Obliczona standardowa entalpia tworzenia DHTz wynosi 1405 kJ/mol. W literaturze znaleziono tylko jedną wartość entalpii tworzenia związku i wynosi ona 530 kJ/mol [8]. Obliczona entalpia tworzenia DHTz zgodnie z empiryczną zasadą, według której należy przyjąć 43,1 kJ/atom wynosi dla dihydrazynotetrazyny 520 kJ/mol. Niewielka różnica pomiędzy wartością oszacowaną teoretycznie a tą podaną przez Talawara pozwala przypuszczać, że ta druga jest również wynikiem rozważań teoretycznych.

DHTz wykazuje wrażliwość na tarcie (300 N) na poziomie flegmatyzowanych silnych materiałów wybuchowych takich jak heksogen (RDX) stosowany masowo w technice wojskowej [11]. Wrażliwość na uderzenie dihydrazynotetrazyny (2,5 J) plasuje się na poziomie krystalicznego tetraazotanu pentaerytrytu (PETN) więc należy go uznać za materiał wrażliwy i podczas pracy z nim zachowywać szczególną ostrożność.

Zmodyfikowana metoda syntezy dihydrazynotetrazyny przedstawiona w prezentowanej pracy pozwala na otrzymywanie DHTz o dużej czystości (98%) z wysoką sumaryczną wydajnością (62%). Proponowana ścieżka syntezy pozwala uniknąć stosowanych dotychczas drogich i niebezpiecznych związków chemicznych jak tlenek azotu (II) i bezwodna hydrazyna. Wszystkie kluczowe dla procesu operacje prowadzone są pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze otoczenia. Prezentowana metoda może być z powodzeniem stosowana do syntezy DHTz w skali wielkolaboratoryjnej.

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

Artykuł wpłynął do redakcji 21.04.2009 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w czerwcu 2009 r.

LITERATURA

- [1] D. CHAVEZ, M. HISKEY, D. NAUD, *Prop. Explos. Pyrotech.*, 29, 2004, 209.
- [2] H. MARCUS, A. REMANICK, *J. Org. Chem.*, 28, 9, 1963, 2372.
- [3] D. CHAVEZ, M. HISKEY, *J. Heterocycl. Chem.*, 1998, 35, 1329.
- [4] M. COBURN, G. BUNTAİN, B. HARRIS, M. HISKEY, K. LEE, D. OU, *J. Heterocycl. Chem.*, 1991, 28, 2049.
- [5] Patent USA nr 3,244,702.
- [6] P. W. ATKINS, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 2007.
- [7] D. R. LIDE, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press Inc., London, 2004.
- [8] M. TALAWAR, R. SIVABALAN, N. SENTHILKUMAR, G. PRABHU. S. ASTHANA, J. HAZARD, *Mater. A113*, 2004, 11.
- [9] R. MEYER, *Explosives*, 3rd edition, Viley-VCH, Weinheim, 2007.
- [10] R. SIMPSON, P. URTIEW, D. ORNELLAS, G. MOODY, K. SCRIBNER, D. HOFFMAN, *Prop. Explos. Pyrotech.*, 22, 1997, 249.
- [11] A. MARANDA, S. CUDZIŁO, J. NOWACZEWSKI, A. PAPLIŃSKI, *Podstawy chemii materiałów wybuchowych*, WAT, Warszawa, 1997.

M. SZALA, L. SZYMAŃCZYK, R. DZIURA

Synthesis and characterization of 3,6-dihydrazinotetrazine

Abstract. In this paper we reported the synthesis of 3,6-dihydrazinotetrazine (DHTz) by a method described in literature. In next step, original modifications of synthesis methods leading to maximization of product yield are presented. Intermediate products are characterized by elemental analysis. Final product was characterized by ¹H and ¹³C NMR spectroscopy and elemental analysis was conducted. Heat of combustion was measured and standard enthalpy of formation was calculated. Impact and friction sensitivity of DHTz was examined.

Keywords: 3,6-dihydrazinotetrazine, high-nitrogen explosives, high-energetic materials

Universal Decimal Classification: 662.1/4