



Otrzymywanie i badanie właściwości 1,1,2,2-tetranitroaminoetanu

MATEUSZ SZALA, LESZEK SZYMAŃCZYK

Wojskowa Akademia Techniczna, Wydział Nowych Technologii i Chemii,
00-908 Warszawa, ul. S. Kaliskiego 2, mszala@o2.pl

Streszczenie. 1,1,2,2-tetranitroaminoetan (TNAE) o wysokiej czystości otrzymano w wyniku zasadowej hydrolizy tetranitroglikolurylu z wydajnością wynoszącą 61% wydajności teoretycznej. Strukturę produktu określono na podstawie wyników badań spektroskopowych (^1H , ^{13}C NMR, IR). Tetranitroaminoetan rozkłada się egzotermicznie w temperaturze 143°C . Wrażliwość na tarcie TNAE wynosi 160 N, a na uderzenie 1 J. Obliczone wartości prędkości i ciśnienia detonacji TNAE dla gęstości $1,84\text{ g/cm}^3$ wynoszą odpowiednio 9570 m/s i 41,2 GPa.

Słowa kluczowe: tetranitroaminoetan, materiały wysokoenergetyczne, nitroaminy

1. Wprowadzenie

Celem badań nad nowymi molekularnymi materiałami wybuchowymi jest zmagazynowanie jak największej ilości energii w cząsteczce o możliwie małych rozmiarach. Analizując doniesienia literatury światowej, można wyróżnić dwie główne ścieżki poszukiwań nowych materiałów wysokoenergetycznych:

1. Zwiększanie gęstości upakowania w strukturach dwu- lub quasi-dwuwymiarowych, osiągane zwykle w nienasyconych związkach o pierścieniach pięcio- i sześciocłonowych zawierających głównie azot oraz niewielką ilość węgla i tlenu, np. nitrotetrazole, N-tlenki tetrazyn i tetrazoli, furoksany [1].
2. Umiarkowane rozbudowanie struktury w trzech wymiarach realizowane jest zwykle w związkach poliheteropolicyklicznych. Chemizm azotu powoduje, że liniowy lub rozgałęziony układ maksymalnie czterech atomów azotu musi być rozdzielony przynajmniej jednym atomem węgla, aby układ był stabilny. Przykładami tej klasy związków są izowurtzityny, azanorborany,

azaadamantany i azakubany. Wyjątkiem są struktury klatkowe zbudowane wyłącznie z azotu (N_{60} — fuleren azotowy, heksaazakuban itp.), lecz jak dotychczas są one tylko tworamia teoretycznymi itp. [2].

Ilość możliwych do otrzymania związków o strukturze dwu- lub quasi-dwuwymiarowej mających właściwości wysokoenergetyczne jest ograniczona, zwiększanie powierzchni molekuly ponad pewną wartość prowadzi do spadku gęstości i owocuje występowaniem wielu odmian polimorficznych. Części tych wad pozbawione są związki policykliczne, lecz objętość związku klatkowego jest ograniczona z dołu poprzez kąty walencyjne atomów tworzących klatkę. Zwiększanie objętości klatki prowadzi również do spadku gęstości kryształu związku oraz do występowania politypii [3, 4].

Zsyntezowanie oktanitrokubanu (ONC) [5], heksanitroheksaazazowurtzitanu (HNIW) [6] i heksanitroadamantanu (HNAD) [7] było kamieniem milowym w otrzymywaniu nowoczesnych materiałów wybuchowych. Szybko się jednak okazało, że ich właściwości odbiegają od przewidywanych, a ONC okazał się dodatkowo niestabilny chemicznie. Wśród potencjalnych nowych materiałów wybuchowych o wysokich parametrach detonacyjnych wymieniane są obecnie związki dwu- lub quasi-dwuwymiarowe, np. tetratlenek tetrazynotetrazyny (TTTO) i jego izomer (iso-TTTO) [1], ditlenek furazanotetrazyny (FTDO) [8].

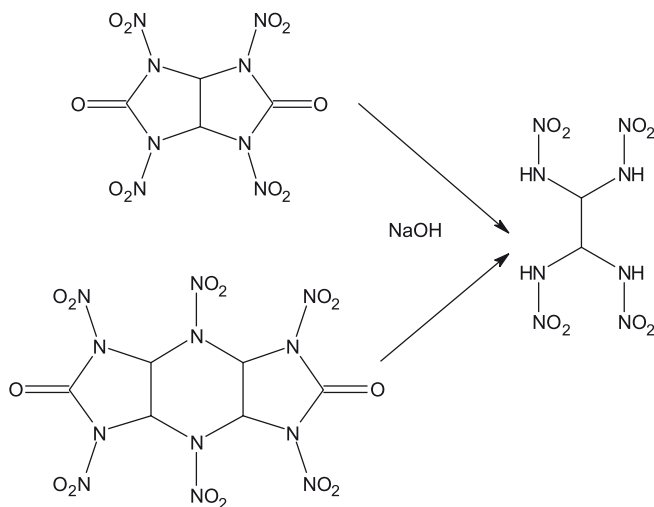
1,1,2-tetranitroaminoetan (TNAE) został po raz pierwszy opisany w latach 80. XX wieku [9] lecz literatura dotycząca jego otrzymywania i podstawowych właściwości fizykochemicznych i wybuchowych jest bardzo skąpa [10, 11]. Celem niniejszej pracy była weryfikacja eksperymentalna literaturowych metod syntezy TNAE, potwierdzenie struktury otrzymanego produktu oraz przeprowadzenie badań jego podstawowych właściwości fizykochemicznych (temperatura topnienia i rozkładu, trwałość, wrażliwość na bodźce mechaniczne). Obliczenia parametrów detonacyjnych przeprowadzone specjalistycznymi kodami termochemicznymi pokazały, że związek ten powinien mieć wysokie parametry detonacyjne. Ze względu na obecność wiązań N-H i C-H, TNAE może być również użytecznym substratem w syntezie innych materiałów wysokoenergetycznych [12].

2. Metody syntezy TNAE

1,1,2,2-tetranitroaminoetan powstaje podczas hydrolizy związków zawierających w swym szkielecie ugrupowanie tetranitroaminoetanowe np. 2,4,6,8-tetranitroglikoluryli (TNGU) i 2,6-diokso-1,2,4,5,7,8-heksanitroheksaazatrycyklododekanodion (HHTDD) [10]. TNGU otrzymuje się w wyniku nitrowania glikoluryli lub dinitroglikoluryli. HHTDD otrzymywany jest w wyniku wielostopniowego lub jednostopniowego nitrowania 2,6-diokso-1,2,4,5,7,8-heksaazatrycyklododekanodionu (HTDD) [13]. Hydroliza TNGU do TNAE biegnie nawet w czystej wodzie, lecz

proces ten jest powolny — biegnie znacznie szybciej, gdy do chłodzonego roztworu wodnego wodorotlenku sodu wprowadza się porcjami TNGU. Uzyskany roztwór soli tetrasodowej TNAE jest zakwaszany za pomocą stężonego H_2SO_4 . TNAE następnie ekstrahowany jest za pomocą eteru dietylowego, a produkt uzyskuje się przez odparowanie rozpuszczalnika. Sumaryczna wydajność otrzymywania TNAE liczona na ilość zastosowanego TNGU wynosi ok. 60% [9].

Otrzymywanie TNAE z HHTDD przebiega podobnie jak w przypadku hydrolizy zasadowej TNGU, lecz wymaga większej ilości zasady sodowej. Wydajność otrzymywania TNAE tą metodą nie przekracza 40% wydajności teoretycznej. Na niską wydajność otrzymywania TNAE tą metodą wpływają biegnące podczas hydrolizy reakcje uboczne oraz niska tzw. wydajność atomowa. Schemat ideowy otrzymywania TNAE przedstawiono na rysunku 1.



Rys. 1. Schemat ideowy otrzymywania 1,1,2,2-tetranitroaminoetanu

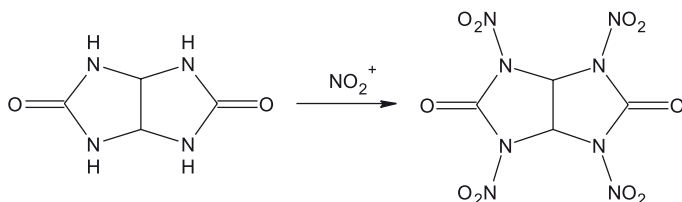
3. Część eksperymentalna

W badaniach korzystano z następujących odczynników: mocznik (POCh), gliksal (Merck), kwas solny (POCh), kwas azotowy(V) 98% (Merck), bezwodnik octowy (POCh), wodorotlenek sodu (Chempur), kwas siarkowy(VI) (Chempur), eter dietylowy (Chempur). Widma NMR próbki rozpuszczonej w deuterowanym dimetylosulfotlenku (D_6 -DMSO) zarejestrowano w temperaturze $30^\circ C$ za pomocą aparatu DRX 500 firmy Bruker. Widma IR rejestrowano w fazie stałej techniką ATR za pomocą aparatu Nicolet iS10 firmy Thermo Scientific. Pomiar składu pierwiastkowego produktów syntez wykonywano przy użyciu analizatora firmy Perkin-Elmer CHNS/O Model 2400. Gazy uzyskane ze spalania próbki były

rozdzielane i oznaczane chromatograficznie (błąd metody oznaczony poprzez obliczenie maksymalnego odchylenia wskazań aparatu od rzeczywistej zawartości pierwiastków w związku wzorcowym wynosił $\pm 0,06\%$). Ciepło spalania zmierzono 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 ± 35 J/K. Wrażliwość na tarcie wyznaczono za pomocą standardowego aparatu Petersa, opierając się na normie PN-EN-13631-3, wykonując 10 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu. W badaniach wrażliwości na uderzenie, przeprowadzonych w oparciu o normę PN-EN 13631-4, stosowano kafar Kasta oraz młot udarowy o masie 5 kg, wykonano 10 prób dla każdej wysokości.

3.1. Synteza 2,4,6,8-tetranitroglukoluryli

Tetranitroglukoluryli otrzymywano w reakcji nitrowania glukoluryli za pomocą 98% kwasu azotowego(V) w obecności bezwodnika octowego. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 2.



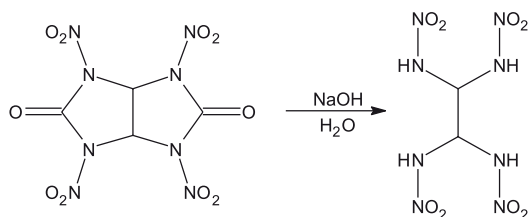
Rys. 2. Schemat syntezy 2,4,6,8-tetranitroglukoluryli

W kolbie kulistej o objętości 500 cm^3 zaopatrzonej w wydajne mieszadło mechaniczne, termometr i umieszczonej na łaźni chłodzącej umieszczono 180 cm^3 98% kwasu azotowego i ochłodzono do temperatury 10°C . Następnie szybko wprowadzono do reaktora $10,0 \text{ g}$ glukoluryli. Po rozpuszczeniu substratu, rozpoczęto wkraplanie 90 cm^3 bezwodnika octowego, utrzymując temperaturę w przedziale $10\text{-}20^\circ\text{C}$. Dodawaniu pierwszych 20 cm^3 bezwodnika towarzyszy silny efekt egzotermiczny. Po zakończeniu dodawania bezwodnika octowego, mieszaninę reakcyjną ochłodzono do $0\text{-}5^\circ\text{C}$ i kondycjonowano w tej temperaturze przez 8 godzin. Po zakończeniu reakcji, wytrącony produkt dokładnie odsączono na lejku ze spiekem ceramicznym (G3) i przemyto wodą o temperaturze 4°C (5 porcji po 100 cm^3). Po dokładnym odsączeniu, produkt zdyspergowano w 200 cm^3 roztworu chloroform/etanol (3:1) w celu odmycia resztek kwasu azotowego i octowego. Produkt suszono 12 godzin w temperaturze 50°C . Otrzymano $19,5 \text{ g}$ TNGU, co stanowiło

86% wydajności teoretycznej. Temperatura początku rozkładu produktu oznaczona za pomocą aparatu Boetiusa wynosiła 241°C.

3.2. Synteza 1,1,2,2-tetranitroaminoetanu

Tetranitroaminoetan otrzymywano w wyniku hydrolizy TNGU w wodnym roztworze wodorotlenku sodu. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 3.



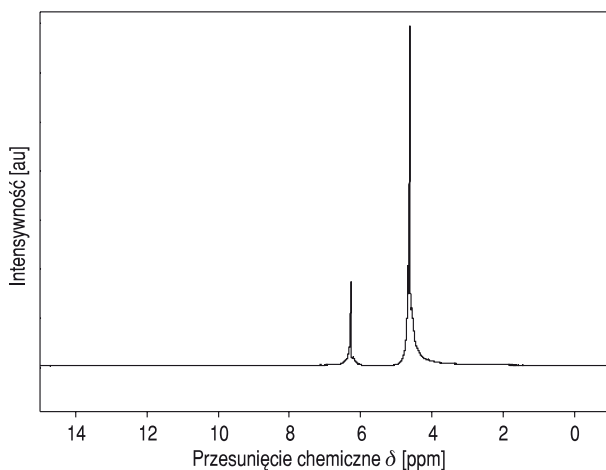
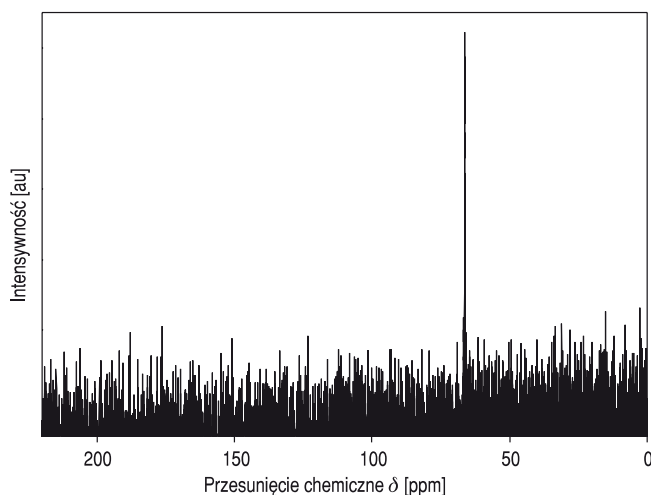
Rys. 3. Schemat otrzymywania 1,1,2,2-tetranitroaminoetanu

Do roztworu 12,5 g NaOH w 100 cm³ wody, ochłodzonego do 0-5°C, dodawano małymi porcjami 19,5 g TNGU. Podczas dodawania TNGU utrzymywano temperaturę poniżej 10°C. Po dodaniu całej masy substratu, kondycjonowano układ w temperaturze 10°C przez 30 minut. Następnie zakwaszono uzyskany roztwór za pomocą 95% H₂SO₄ do pH ok. 1, utrzymując temperaturę poniżej 5°C. Powstający ubocznie siarczan(VI) sodu odsączono i przemyto 2 razy po 50 cm³ eteru dietylowego. Przesącz ekstrahowano 3 razy po 50 cm³ eteru dietylowego. Połączone ekstrakty suszono nad bezwodnym siarczanem magnezu przez 24 godziny. Rozpuszczalnik odparowywano pod obniżonym ciśnieniem aż do rozpoczęcia krystalizacji TNAE. Do uzyskanej zawiesiny produktu w eterze dietylowym, dodano trzykrotnie większą objętość dichlorometanu niż pozostała ilość rozpuszczalnika wraz z produktem. Wytrącony produkt odsączono. Otrzymuje się ok. 10,0 g TNAE, co stanowi 61% wydajności teoretycznej. Surowy produkt krystalizowano z mieszaniny nitrometan-chloroform i suszono 12 h w temperaturze 60°C. Temperatura rozkładu produktu oznaczona za pomocą aparatu Boetiusa wynosiła 143°C.

3.3. Analiza produktu

3.3.1. Analiza strukturalna i jakościowa

Widma magnetycznego rezonansu jąder wodoru (¹H) i węgla (¹³C) zarejestrowane dla próbki TNAE otrzymanej wg procedury podanej w punkcie 3.2. przedstawiono na rysunkach 4 i 5.

Rys. 4. Widmo ^1H NMR próbki TNAE rozpuszczonej w d_6 -DMSORys. 5. Widmo ^{13}C NMR próbki TNAE rozpuszczonej w d_6 -DMSO

W widmie protonowym obserwowano dwa sygnały rezonansowe o przesunięciach chemicznych wynoszących 4,7 i 6,3 ppm. Wzajemny stosunek powierzchni sygnałów wynosi 2:1. Sygnał o przesunięciu 4,7 można przypisać czterem protonom związanym z atomami azotu w cząsteczce TNAE, zaś sygnał 6,3 ppm pochodzi od dwóch protonów związanych z atomami węgla. Stosunek powierzchni pod pikami jest zgodny ze stosunkiem ilości protonów, od których pochodzą obecne w widmie sygnały rezonansowe. Obecność tylko dwóch pików w widmie TNAE potwierdza symetryczną budowę jego cząsteczki. Sygnał rezonansowy pochodzący od protonów związanych z atomami azotu ($\delta = 4,7$ ppm) wykazuje lekkie poszerzenie,

co jest charakterystyczne dla układów N–H ze względu na oddziaływania spinu protonów z elektrycznym momentem kwadrupulowym azotu [14]. Dodatkowo poszerzenie sygnału wywoływane jest przez małą szybkość wymiany protonów N–H związku z protonami rozpuszczalnika oraz oddziaływania wodorowe występujące w cząsteczce TNAE. W widmie ^{13}C NMR obserwuje się jeden sygnał rezonansowy o przesunięciu 66,5 ppm. Mimo wysokiego poziomu szumów, stosunek sygnału do szumu jest wystarczający do poprawnej interpretacji. Na efekt ten złożyło się kilka czynników, przede wszystkim ze względów bezpieczeństwa widmo ^{13}C rejestrowano dla bardzo małej próbki. Naturalna zawartość izotopu ^{13}C w związkach organicznych nie przekracza 1%, co powoduje spadek czułości typowych detektorów stosowanych w spektrometrii NMR. W szczególnych przypadkach stosuje się wzbogacanie izotopowe w celu poprawienia stosunku sygnału do szumu. Sygnały od węgla wyżej rzędowych z reguły mają niskie intensywności ze względu na wydłużony czas relaksacji [14]. Obecność jednego sygnału rezonansowego w widmie ^{13}C potwierdza symetryczną strukturę cząsteczki TNAE oraz świadczy o równocześnieści magnetycznej obu atomów węgla.

W widmie FTIR próbki TNAE obserwowano następujące pasma absorpcji o dużej intensywności (częstości pasm w cm^{-1}): 3260 (N–H), 2950 (C–H), 1580 (N–N), 1400 (N–O), 1310 (N–N), 1220 i 1110 (C–N), 970 (C–C). Wyniki analizy widma TNAE zarejestrowanego w podczerwieni potwierdziły występowanie w cząsteczce wiązań chemicznych, które odpowiadają konfiguracji atomów w przewidywanym na podstawie ścieżki syntezy wzorze strukturalnym. Jednocześnie w widmie nie obserwowano pasm mogących świadczyć np. o niecałkowitym przereagowaniu substratu (grupa karbonylowa 1717 cm^{-1}).

Dysponując wzorem strukturalnym cząsteczki TNAE, obliczono teoretyczną zawartość procentową poszczególnych pierwiastków. Wyniki eksperymentów oraz obliczeń przedstawiono w tabeli 1.

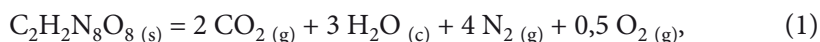
TABELA 1
Teoretyczny, eksperymentalny i literaturowy skład TNAE

Wynik	Zawartość masowa [%]		
	C	H	N
Teoretyczny	8,89	2,24	41,48
Badanie nr 1	8,80	2,21	41,37
Badanie nr 2	8,85	2,29	41,42
Średnia z badania 1 i 2	8,83	2,25	41,36

Wyniki analizy elementarnej potwierdzają, że otrzymywany związek ma skład ilościowy i jakościowy (w granicach błędu metody) tożsamy ze składem atomowym cząsteczki TNAE.

3.3.2. Ciepło spalania i entalpia tworzenia

Ciepło spalania TNAE wyznaczone w atmosferze tlenu wynosiło 1690 kJ/mol. Przyjmując, że spalanie TNAE 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 [15], obliczono standardową entalpię tworzenia TNAE, $\Delta_{\text{tw}}H^\circ = +43$ kJ/mol. Ciepło spalania TNAE jest o ok. 20% niższe niż powszechnie stosowanego w technice wojskowej heksogenu (1,3,5-trinitro-1,3,5-triazacykloheksan) [16]. Entalpia tworzenia TNAE jest dodatnia, co jest pożądaną cechą materiałów wybuchowych, lecz również jej wartość jest niższa niż analogicznego parametru wyznaczonego dla heksogenu.

3.3.3. Wrażliwość na bodźce mechaniczne

Wrażliwość na bodźce mechaniczne badano za pomocą aparatu tarcowego Petersa oraz kafaru Kasta. Wrażliwość TNAE na tarcie wynosi 160 N. Wyznaczono dolną granicę wrażliwości (DGW), czyli największą wysokość spadku młota, poniżej której prawdopodobieństwo zainicjowania rozkładu próbki jest równe zero. Stwierdzono, że dla badanej próbki TNAE parametr ten ma wartość 6 cm, co odpowiada energii uderzenia równej ok. 1 J. TNAE jest mniej wrażliwy na tarcie od heksogenu, lecz jest bardziej od niego wrażliwy na uderzenie. Wyniki badań wrażliwości wskazują, że otrzymywanie form użytkowych TNAE musi być poprzedzone flegmatyzacją materiału w celu poprawy bezpieczeństwa operowania nim.

3.3.4. Obliczenia termochemiczne

Obliczenia parametrów detonacji TNAE wykonano za pomocą programu do obliczeń termochemicznych CHEETAH [17]. Do opisu właściwości fizycznych gazowych produktów detonacji zastosowano równanie Beckera-Kistiakowskiego-Wilsona (BKW) z zestawem współczynników BKWS. Jako całkowitą energię detonacji przyjęto sumę pracy ekspansji produktów detonacji z punktu Chapmana-Jougueta (CJ) oraz energii cieplnej zgromadzonej w produktach detonacji po ich rozprężeniu do ciśnienia 1 bar. Skład produktów detonacji w trakcie ich izoentropowego rozprężania z punktu CJ zamrażano w temperaturze 1800 K. W obliczeniach przyjęto gęstość materiału $1,84 \text{ g/cm}^3$. Obliczone prędkość i ciśnienie detonacji wynoszą odpowiednio 9570 m/s i 41 GPa. Temperatura i energia detonacji wynoszą 5100 K i 7532 J/g. Obliczone wartości prędkości i ciśnienia detonacji TNAE są zbliżone do parametrów detonacyjnych najsilniejszego współcześnie znanego materiału

wybuchowego, tj. heksanitroheksazaizowurtzitanu (HNIW) [18]. Pod względem temperatury i energii detonacji, TNAE przewyższa HNIW.

4. Wnioski

Tetranitroaminoetan otrzymuje się w wyniku zasadowej hydrolizy TNGU z wydajnością 61%. Przeprowadzone badania ilościowe, jakościowe i strukturalne potwierdziły przypisywaną TNAE symetryczną budowę tetrapodstawionego etanu.

Ze względu na niewystarczającą trwałość chemiczną TNGU nie jest otrzymywany w skali technicznej. Wystarczającą do zastosowań militarnych trwałością cechuje się jednak 2,6-dinitroglukoluryl (DiNGU), który można przeprowadzić w TNGU np. poprzez nitrowanie za pomocą N_2O_5 . Oznacza to, że TNAE mógłby być syntezowany jako opcjonalny produkt na instalacji do otrzymywania DiNGU. TNAE podobnie jak DiNGU i TNGU otrzymuje się z tanich i dostępnych surowców, dlatego też może on być wytwarzany w dużej skali w oparciu o szeroką bazę surowcową.

TNAE wykazuje początek rozkładu bez topnienia w temperaturze 143°C, czyli pod względem stabilności termicznej przypomina on tetraazotan pentaerytrytolu (PETN), który topi się w temperaturze 142°C. Są to temperatury względnie niskie w kontekście wymagań stawianych przed materiałami wybuchowymi kruszącymi. Relatywnie niska temperatura topnienia PETN nie przeszkadza w praktycznie nieprzerwanym stosowaniu go od czasu II wojny światowej do wytwarzania detonatorów, lontów detonujących i środków inicjowania.

Wrażliwość na bodźce mechaniczne TNAE plasuje go wśród typowych materiałów wybuchowych kruszących. Bezpieczne formowanie z niego ładunków techniką prasowania wymaga jednak uprzedniej jego flegmatyzacji. Obliczone za pomocą kodu termochemicznego parametry detonacyjne TNAE są porównywalne z HNIW, dzięki czemu może on być stosowany jako silny, samodzielny materiał wybuchowy kruszący. Niewielki dodatni bilans tlenowy (+0,4%) TNAE powoduje, że może on być z powodzeniem stosowany jako utleniacz w paliwach raketowych i kompozycjach pirotechnicznych specjalnych.

Cząsteczka tetranitroaminoetanu ma atomy wodoru o różnej reaktywności: związane z atomami węgla oraz azotu. Protony związane z węglami szkieletu etanu wykazują niższą reaktywność głównie z powodu osłonięcia sterycznego przez cztery grupy nitroaminowe. Protony zlokalizowane na atomach azotu wykazują większą ruchliwość, dzięki czemu TNAE może tworzyć sole zarówno z zasadami organicznymi i nieorganicznymi [10] oraz pochodne kowalencyjne [19]. Reaktywność typowo kowalencyjna powoduje, że TNAE może być również substratem w syntezie innych związków wysokoenergetycznych. Np. cząsteczka tetranitroaminoetanu jest elementem strukturalnym występującym w molekuale HNIW. Doświadczalne

opracowanie warunków otrzymywania HNIW z TNAE znacznie uprościłoby oraz obniżyło koszty otrzymywania heksanitroheksaazaizowurtzitanu.

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008-2011 jako projekt badawczy Nr O N204-000834 oraz jako grant wewnętrzny WTC WAT nr 08-984.

Artykuł wpłynął do redakcji 20.09.2011 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano w listopadzie 2011 r.

LITERATURA

- [1] H. SHECHTER, M. VENUGOPAL, D. SRINIVASULU, *Syntheses of 1,2,3,4-Tetrazine Di-N-oxides, Pentazole Derivatives, Pentazine Poly-N-oxides, and Nitroacetylenes*, DARPA/AFOSR Report nr A233034, 2006.
- [2] G. JACOB, S. BENAZET, R. TRYMAN, P. GOEDE, H. ÖSTMARK, *Calculations of densities and heats of formations of energetic molecules for the use in thermochemical codes*, 8th International Seminar, New Trends in Research of Energetic Materials, Pardubice Czech Republic, 19-21 April, 2005, 226.
- [3] Y. LAPINA, A. SAVITSKII, E. MOTINA, V. BYCHIN, A. LOBANOVA, N. GOLOVINA, *Polymorphic Transformations of hexanitrohexaazaisowurtzitane*, Russ. J. Org. Chem., 82, 10, 2009, 1821.
- [4] S. ZEMAN, *On the Physical Thermal Stability of Some Cyclic Nitramines*, 21th International Pyrotechnic Seminar, Moscow, Russia, September 11-15, 1995, 940.
- [5] P. EATON, R. GILARDI, M. ZHANG, *Hepta- and Octanitrocubane*, Angew. Chem. Int. Ed., 39, 2000, 401.
- [6] A. NIELSEN, A. CHAFIN, S. CHRISTIAN, J. FLIPPEN-ANDERSON, C. GEORGE, R. GILARDI, D. MOORE, M. NADLER, R. NISSAN, D. VANDERAH, *Synthesis of polyazapolycyclic caged polynitramines*, Tetrahedron, 54, 1998, 11793.
- [7] P. DAVE, A. BRACUTI, T. AXENROD, B. LIANG, *The synthesis and complete ¹H and ¹³C NMR spectral assignment of 2,2,4,4,6,6-hexanitroadamantane and its precursor nitroketones by 2D NMR spectroscopy*, Tetrahedron, 48, 28, 1992, 5839.
- [8] A. CHURAKOV, O. SMIRNOV, S. IOFFE, Y. STRELENKO, V. TARTAKOVSKY, *Benzo-1,2,3,4-tetrazine 1,3-dioxides: synthesis and NMR study*, Eur. J. Org. Chem., 14, 2002, 2342.
- [9] Y. LEE, P. ZHONGJI, W. DAOZHENG, *The synthetic study of tetranitroglycoluril and its hydrolysis products*, Acta Armamentarii, Sept. 1980, 3, 23.
- [10] L. WANG, P. GOEDE, N. LATYPOV, H. ÖSTMARK, *Synthesis and analysis of N, N', N'', N'''-tetranitro-1,1,2,2-ethanetetraamine and energetic salts of thereof*, 36th International Annual Conference of ICT, Karlsruhe, Germany, June 28-July 1, 2005, 124.
- [11] W. DAOZHENG, *Reactions of 1,1,2,2-tetranitroeminoethane and properties of its tetrasodium salt*, Proc. 17th, Int. Pyrotech. Seminar (combined with 2nd Beijing Int. Symp. on Pyrotechnics and Explosives), Beijing Inst. Tech. Press, Beijing, 1991, 231.
- [12] E. SIZOVA, V. SIZOV, M. ZELENOV, I. TSELINSKII, *Derivatives of 1,1,2,2-Tetraaminoethane: I. Condensation of 1,2-Diacetoxy-1,2-bis(acylamino)ethanes with Nitrogen-Containing Nucleophiles*, Russ. J. Org. Chem., 43, 2, 2007, 170.
- [13] M. VEDACHALAM, V. RAMAKRISHNAN, J. BOYER, *Facile synthesis and nitration of cis-syn-cis-2,6-dioxodecahydro-1H,5H-diimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyrazine*, J. Org. Chem., 56, 1991, 3413.
- [14] R. SILVERSTEIN, F. WEBSTER, D. KIEMLE, *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, 7th edition, New York, 2005, 166, 221.

- [15] P.W. ATKINS, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 2007, 896.
- [16] R. WEINHEIMER, *Properties of Selected High Explosives*, Proceedings of the 18th International Pyrotechnics Seminar, 13-17 July, 1992, Breckenridge, Colorado, USA, 939.
- [17] L.E. FRIED, *CHEETAH 1.39 — User's manual*. Report UCRL-MA-117541, Lawrence Livermore National Laboratory, Los Alamos, USA, 1996.
- [18] A. ELBEIH, J. PACHMAN, S. ZEMAN i in., *Thermal Stability and Detonation Characteristics of Pressed and Elastic Explosives on the Basis of Selected Cyclic Nitramines*, Central European Journal of Energetic Materials, 7, 3, 2010, 217.
- [19] E. SIZOVA, V. SIZOV, I. TSELINSKII, *1,1,2,2-Tetraaminoethane Derivatives: III. Condensation of 2-(Dinitromethylene)imidazolidine-4,5-diol with Nitrogen-Containing Nucleophiles*, Russ. J. Org. Chem., 43, 8, 2007, 1232.

M. SZALA, L. SZYMAŃCZYK

Synthesis and properties of 1,1,2,2-tetranitroaminoethane

Abstract. The known methods of tetranitroaminoethane (TNAE) synthesis are reviewed. The reaction path starting from easily available substrates and giving the highest yield of TNAE was chosen to produce this compound at a laboratory scale. Solid product of base promoted hydrolysis of tetranitroglycoluril was analyzed using elemental analysis and ¹H, ¹³C NMR. Friction and impact sensitivity of product was examined. Heat of combustion was measured and standard enthalpy of formation was calculated. Detonation parameters were calculated using special thermochemical code.

Keywords: tetranitroaminoethane, high-energetic materials, nitroamines

