



## Otrzymywanie i badanie właściwości 4,4',5,5'- -tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu (TNBI)

MATEUSZ SZALA, RAFAŁ LEWCZUK

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

**Streszczenie.** Wykonano przegląd metod nitrowania 2,2'-biimidazolu od jego odkrycia do roku 2012. Zaproponowano dwie nowe ścieżki nitrowania 2,2'-biimidazolu do 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu (TNBI). Strukturę produktu pośredniego i TNBI określono na podstawie wyników badań spektroskopowych ( $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$  NMR, IR). Stwierdzono, że TNBI tworzy stabilny hydrat, który ulega odwodnieniu w temperaturze ok. 80°C. Na podstawie wyników badania DTA/TG określono, że TNBI zachowuje stabilność do temperatury 277°C po czym bez topnienia ulega egzotermicznemu rozkładowi. Zmierzona prędkość detonacji TNBI wynosi 7950 m/s przy gęstości 1,72 g/cm<sup>3</sup>.

**Słowa kluczowe:** tetranitrobiimidazol, nitrowanie, mało-wrażliwe materiały wybuchowe

### 1. Wprowadzenie

4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazol (TNBI) po raz pierwszy został otrzymany najprawdopodobniej przez Lehmstedta w latach 1927-1943, lecz z powodu braku w tamtym czasie dostatecznie dokładnych metod analizy strukturalnej błędnie przypisał produktowi nitrowania 2,2'-biimidazolu (BI) strukturę 1,1',5,5'-tetranitrobiimidazolu [1-3]. Po raz pierwszy poprawną strukturę TNBI podali rosyjscy badacze z grupy Novikova w 1970 r. [4]. Został on otrzymany w wyniku ogrzewania BI najpierw w dymiącym kwasie azotowym(V), a następnie w mieszaninie nitrującej ( $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ ). Strukturę TNBI zaproponowaną przez Rosjan potwierdzili w oparciu o dane uzyskane techniką dyfraktometrii rentgenowskiej monokrystalicznej Cromer i Storm w 1990 r. [5]. Po raz pierwszy TNBI został wymieniony jako materiał wybuchowy o obniżonej właściwości w pracy Cho [6]

i od tego czasu notowany jest stały wzrost zainteresowania właściwościami tego materiału. Zespół kierowany przez wspomnianego wyżej Cho opublikował w 2005 r. wyniki badania wrażliwości TNBI otrzymywanego różnymi metodami, nie podając jednak dokładnych opisów procedur syntetycznych. Poinformowano jedynie, że do roztworu BI w kwasie siarkowym(VI) wprowadzano  $\text{NaNO}_3$  w temperaturze 80-90°C i następnie mieszano w temperaturze otoczenia przez noc. Wrażliwość na tarcie badanych próbek mieściła się w zakresie 265-351 N. Zmierzone wrażliwości na uderzenie wynosiły od 2,5 do 21 J. Technika skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC) ustalono, że surowy TNBI występuje w postaci hydratu, który odwadnia się w temperaturze 100°C, egzotermiczny rozkład następuje bez topnienia w temperaturze 275°C. Autorzy poinformowali dodatkowo, że otrzymują materiał w szarżach o masie kilkuset gramów [7]. Ten sam zespół opublikował też wyniki obliczeń parametrów detonacyjnych TNBI przeprowadzonych różnymi kodami termochemicznymi. Dla gęstości materiału wynoszącej 1,89 g/cm<sup>3</sup> prędkość i ciśnienie detonacji wynoszą odpowiednio 8,8 km/s i 36 GPa [8].

Celem niniejszej pracy było otrzymanie próbki TNBI z niedeficytowych surowców przemysłowych w ilości wystarczającej na zbadanie jego właściwości fizykochemicznych i wybuchowych. Ze względu na brak preparatywnych przepisów syntetycznych dot. otrzymywania TNBI opracowano i sprawdzono oryginalne metody nitrowania 2,2'-biimidazolu. BI otrzymywano zgodnie z procedurami syntetycznymi opisanymi w dostępnej literaturze [9].

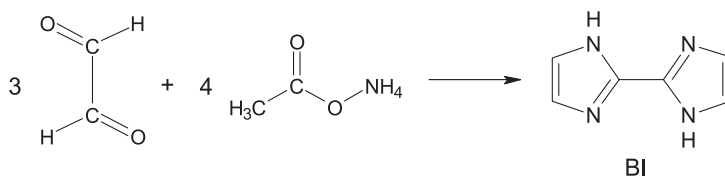
## 2. Część eksperymentalna

W badaniach korzystano z następujących odczynników: aldehyd glioksalowy, 40% roztwór wodny (Merck), amoniak gazowy (Multax), octan amonu (POCh), mrówczan amonu (POCh), chlorek amonu (POCh), kwas azotowy(V) 98% (Merck), bezwodnik octowy (POCh), kwas siarkowy(VI) (Chempur), bezwodnik trifluoroocetowy (Sigma), kwas trifluoroocetowy (Sigma), tlenek fosforu (V) (POCh), 80% kwas fosforowy(V) (Chempur). Widma NMR próbek rozpuszczonych w deuterowanym dimetylosulfotlenku ( $\text{D}_6$ -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. 5 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 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 dziesięć prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu.

## 2.1. Synteza 2,2'-biimidazolu

2,2'-biimidazol otrzymywano w wyniku reakcji w roztworze wodnym pomiędzy octanem amonu i aldehydem glioksalowym. Schemat reakcji przedstawiono na rysunku 1.

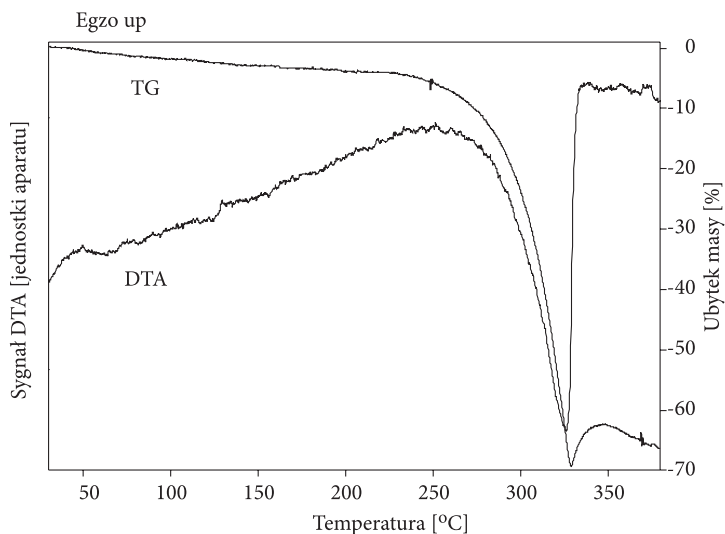


Rys. 1. Schemat reakcji otrzymywania 2,2'-biimidazolu

W reaktorze o objętości roboczej 2 dm<sup>3</sup> wyposażonym w mieszadło mechaniczne kotwicowe i termoparę umieszczono 250 g wody destylowanej i wprowadzono 800 g octanu amonu. Ogrzano układ do 40°C i w ciągu 3 godzin wkraplano 250 g 40% wodnego roztworu glioksalu. Po zakończeniu dozowania substratu kondycjonowano układ w temperaturze 40°C przez 2 godziny, po czym zawartość reaktora ochłodzono do 10°C. Wytrącony produkt odebrano pod obniżonym ciśnieniem i przemyto na sączku 500 g wody destylowanej, a następnie 500 cm<sup>3</sup> acetonu. Otrzymany brązowy drobnokrystaliczny osad suszono 24 godziny w temperaturze 60°C. Otrzymano 36 g produktu, co stanowiło 47% wydajności teoretycznej.

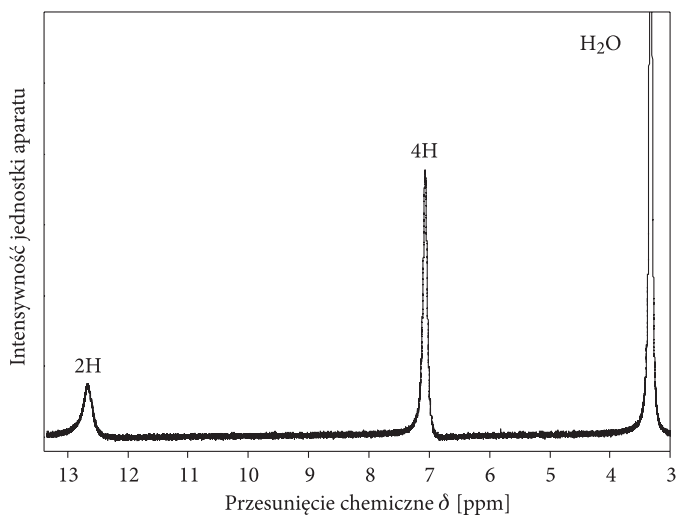
Charakterystyczną brązową barwę nadają 2,2'-biimidazolowi zanieczyszczenia o nieustalonej strukturze. Najprawdopodobniej są to liniowe polimery powstające ubocznie w reakcji glioksalu z amoniakiem. Zanieczyszczenia te mają bardzo intensywną barwę i nawet ich niewielka ilość wystarcza, aby nadać produktowi charakterystyczny kolor. Otrzymany wg podanego wyżej opisu 2,2'-biimidazol można używać do nitrowania bez oczyszczania.

Próbkę BI otrzymaną wg procedury podanej wyżej poddano badaniu techniką różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrem. Uzyskane krzywe DTA i TG przedstawiono na rysunku 2. Na krzywej DTA obserwuje się tylko jeden sygnał endotermiczny. Pik mający maksimum w temperaturze 325°C można przypisać sublimacji BI, która w tej temperaturze przebiega z największą szybkością. Temperatura ONSET piksu sublimacji wynosi 295°C. Temperatura maksimum endotermicznego piksu na krzywej DTA pokrywa się z szybkim ubytkiem masy, który jest widoczny na krzywej TG. Wyznaczona temperatura sublimacji jest zgodna z danymi literaturowymi [9].



Rys. 2. Krzywe DTA i TG próbki 2,2'-biimidazolu

Zarejestrowane widmo  $^1\text{H}$  NMR próbki BI rozpuszczonej w deuterowanym DMSO przedstawiono na rysunku 3.

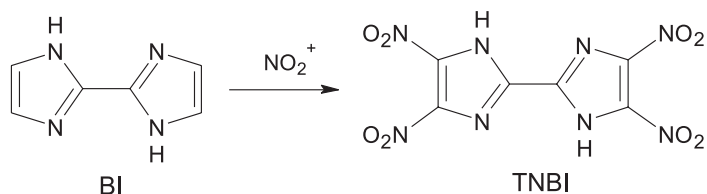
Rys. 3. Widmo  $^1\text{H}$  NMR próbki 2,2'-biimidazolu

W widmie  $^1\text{H}$  NMR 2,2'-biimidazolu obserwuje się trzy singlety o przesunięciach chemicznych równych 3,3; 12,6 i 7,1 ppm. Pierwszy sygnał pochodzi od protonów wody, która stanowi zanieczyszczenie używanego jako rozpuszczalnik DMSO. Stosunek powierzchni pod sygnałami o przesunięciach chemicznych 7,1

i 12,6 ppm wynosi 2,05:1,00. Na tej podstawie można sygnał 7,1 ppm przypisać czterem protonom związanym z olefinowymi atomami węgla w pierścieniach biimidazolu. Sygnał 12,6 ppm pochodzi od dwóch protonów związanych z atomami azotu w pierścieniach imidazolowych. Poszerzenie sygnału od protonów aminowych jest charakterystyczne dla protonów N-H w roztworach i na jego podstawie można wnioskować, że szybkość wymiany protonów BI-roztwór jest umiarkowana [10]. Silne przesunięcie sygnału protonów aminowych w kierunku wyższych częstości można powiązać z silnymi wiązaniami wodorowymi występującymi pomiędzy cząsteczkami BI. Silne międzycząsteczkowe wiązania wodorowe powodują, że energia sieci krystalicznej ma większą wartość niż energia solwatacji popularnych rozpuszczalników. Efekt ten znajduje odzwierciedlenie w niskiej rozpuszczalności biimidazolu w większości rozpuszczalników organicznych i nieorganicznych.

## 2.2. Synteza 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazolu

TNBI otrzymywano w wyniku nitrowania biimidazolu w układzie kwas azotowy(V)/bezwodnik octowy i kwas azotowy(V)/kwas fosforowy(V)/pięciotlenek fosforu. Ze względu na silne zanieczyszczenie produktu otrzymywanego z zastosowaniem klasycznej mieszaniny nitrującej składającej się z kwasu azotowego(V) i kwasu siarkowego(VI) [7], ścieżki tej nie badano. Schemat ogólny nitrowania BI do TNBI przedstawiono na rysunku 4.



Rys. 4. Schemat nitrowania BI do TNBI

### 2.2.1. Nitrowanie BI w układzie $\text{HNO}_3/(\text{CH}_3\text{CO})_2\text{O}$

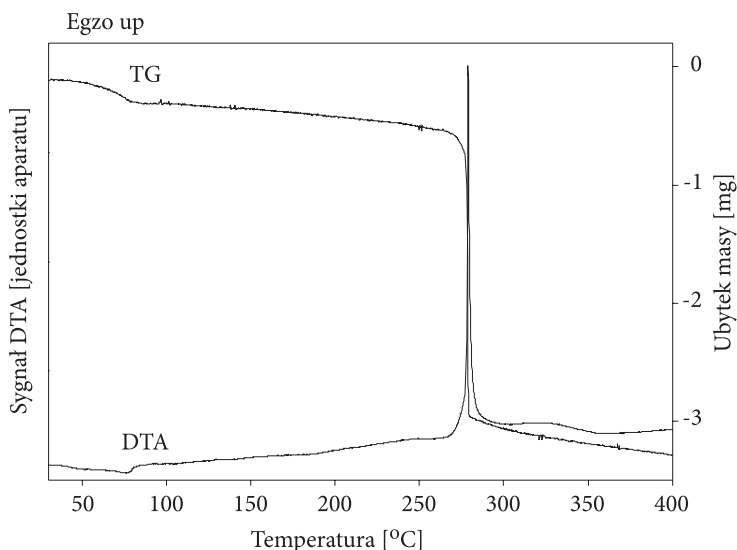
W reaktorze o objętości roboczej  $0,7 \text{ dm}^3$  zaopatrzonym w mieszałdo mechaniczne (kotwicowe) i termoparę umieszczono  $125 \text{ cm}^3$  dymiącego kwasu azotowego(V) i ochłodzono do temperatury  $5^\circ\text{C}$ . Następnie w temperaturze nieprzekraczającej  $15^\circ\text{C}$  wkraplano  $70 \text{ cm}^3$  bezwodnika octowego, po zakończeniu wkraplania ochłodzono układ do  $10^\circ\text{C}$  i rozpoczęto dodawanie  $20 \text{ g}$  BI w ciągu 20 min. Po zakończeniu dodawania substratu kondycjonowano układ przez 3 godziny w temperaturze  $10^\circ\text{C}$ . Po zakończeniu kondycjonowania zawartość reaktora ochłodzono do  $0^\circ\text{C}$  i wprowadzono szybko  $300 \text{ cm}^3$  zimnej wody destylowanej. Wytrącony produkt odsączono pod obniżonym ciśnieniem, przemywano  $100 \text{ cm}^3$  zimnej wody i  $50 \text{ cm}^3$  acetonu.

Otrzymane bledożółte ciało stałe suszono w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Uzyskano 6,6 g produktu, co stanowiło 14,1% wydajności teoretycznej. Temperatura rozkładu oznaczona na aparacie Boetiusa wynosiła 275°C.

### 2.2.2. Nitrowanie BI w układzie $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$

W reaktorze o objętości roboczej 0,7 dm<sup>3</sup> zaopatrzonym w mieszadło mechaniczne (kotwicowe) i termoparę umieszczono 103,5 g 85%  $\text{H}_3\text{PO}_4$  i w temperaturze otoczenia wprowadzono 92 g  $\text{P}_2\text{O}_5$ . Następnie w temperaturze nieprzekraczającej 30°C wdroplono 188 g dymiącego kwasu azotowego. Do uzyskanej mieszaniny nitrującej dodano w ciągu 20 min 20 g BI. Po zakończeniu dodawania BI kondycjonowano mieszaninę reakcyjną przez cztery godziny w temperaturze 35-40°C. Po zakończeniu kondycjonowania zawartość reaktora ochłodzono do 10°C i wprowadzono szybko 200 cm<sup>3</sup> zimnej wody destylowanej. Wytrącony produkt odsączono pod obniżonym ciśnieniem, przemywano 100 cm<sup>3</sup> zimnej wody i 50 cm<sup>3</sup> acetonu. Otrzymane bledożółte kryształy suszono w temperaturze 80°C przez 24 godziny. Uzyskano 19,4 g produktu, co stanowiło 41,4% wydajności teoretycznej. Temperatura rozkładu oznaczona na aparacie Boetiusa wynosiła 280°C.

Ze względu na wyższą wydajność oraz temperaturę rozkładu produktu, do szczegółowych badań wybrano TNBI otrzymany w wyniku nitrowania BI za pomocą roztworu  $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$ . Krzywe termiczne uzyskane w wyniku badania próbki TNBI techniką DTA/TG przedstawiono na rysunku 5.



Rys. 5. Krzywe DTA i TG próbki TNBI uzyskanej w układzie  $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$

Na krzywej DTA widoczne są dwa piki znacznie różniące się intensywnością: sygnał endotermiczny o małej intensywności z maksimum w 76°C oraz ostry egzotermiczny pik mający temperaturę ONSET równą 277°C i temperaturę maksimum 279°C. Na krzywej termogravimetrycznej obserwuje się dwa ubytki masy, powolny w zakresie temperatur 25-76°C i gwałtowny ubytek masy w zakresie 275-285°C. Od początku pomiaru do ok. 76°C z próbki odparowuje woda, lokalne maksimum szerokiego piku endotermicznego DTA jest najprawdopodobniej związane z odwodnieniem hydratu TNBI. Ostry pik egzotermiczny połączony z gwałtownym ubytkiem ponad 80% masy można przypisać egzoenergetycznemu rozkładowi próbki.

Zarejestrowano widmo w podczerwieni stałej próbki TNBI. Uzyskane liczby falowe pasm absorpcji wraz z ich interpretacją przedstawiono w tabeli 1.

TABELA 1

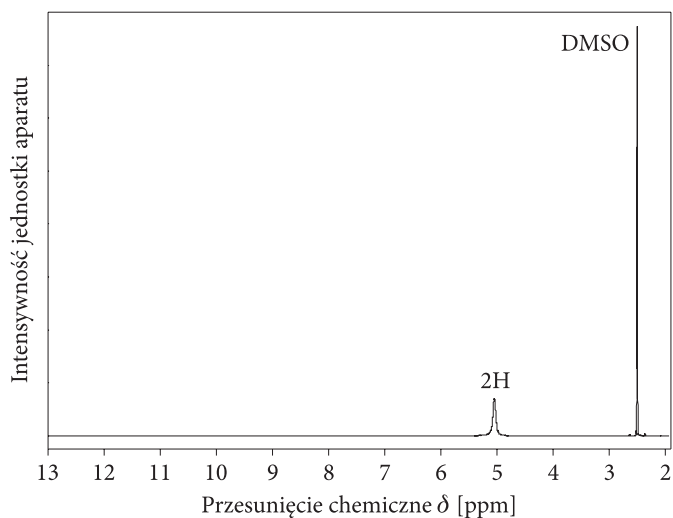
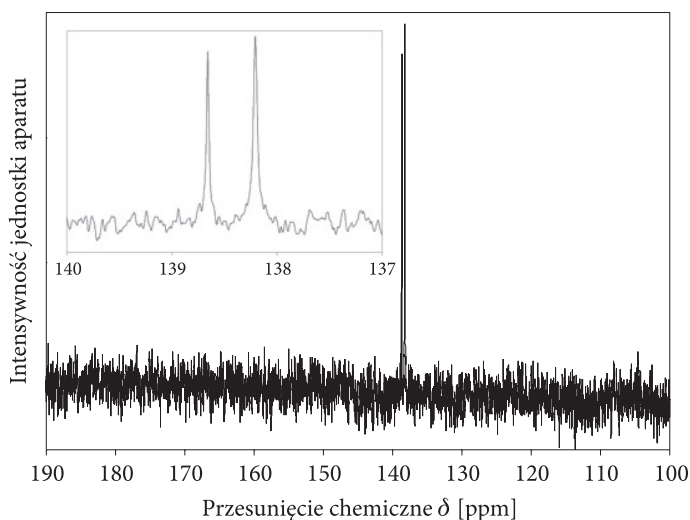
Pasma charakterystyczne w zakresie IR zarejestrowane dla TNBI

Liczba falowa pasma [ cm <sup>-1</sup> ]	Interpretacja
3600	O–H, walencyjne (H <sub>2</sub> O)
3530	N–H, rozciągające
1600	C=C, rozciągające
1550	C=N, rozciągające
1500	N–O, rozciągające asym.
1380	N–O, rozciągające sym.
1300	N–O, walencyjne
1210	C–N, rozciągające

W widmie IR otrzymanego TNBI występują pasma wiązań odpowiadające grupom funkcyjnym obecnym w przewidywanym wzorze strukturalnym tetranitro-biimidazolu. Brak charakterystycznego drgania alkenowego C–H (3000-3100 cm<sup>-1</sup>) [10] wskazuje, że wszystkie cztery atomy wodoru związane z węglami pierścieni imidazolowych zostały podstawione grupami nitrowymi. Drganie o liczbie falowej 3600 cm<sup>-1</sup> odpowiadające wiązaniu O–H potwierdza przypuszczenia, które pojawiły się na etapie interpretacji krzywych DTA/TG, że TNBI tworzy stabilny hydrat.

Aby ostatecznie potwierdzić strukturę otrzymanego produktu, zarejestrowano widma <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR próbki czystego TNBI, które przedstawiono na rysunkach 6 i 7. W celu odwodnienia hydratu próbkę przed badaniem wygrzewano w piecu komorowym przez dwie godziny w temperaturze 100°C. Wszystkie kolejne badania łącznie z badaniem parametrów detonacyjnych przeprowadzono dla TNBI odwodnionego.

W widmie protonowym obserwowano dwa sygnały o przesunięciach chemicznych równych 2,5 i 5,1 ppm. Pierwszy z nich pochodzi od protonów resztkowych rozpuszczalnika, w którym prowadzono badanie (DMSO). Drugi sygnał wykazujący

Rys. 6. Widmo  $^1\text{H}$  NMR próbki TNBIRys. 7. Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR próbki TNBI

poszerzenie przy podstawie wynoszące ok. 0,3 ppm można przypisać protonom zlokalizowanym na grupach aminowych w pierścieniach imidazolowych. Kształt sygnału oraz jego poszerzenie są typowe dla protonów aminowych wykazujących umiarkowaną wymianę oraz zaangażowanych w wiązania wodorowe. Przesunięcie analogicznych protonów w biimidazolu wynosiło 12,6 ppm. Różnica ta jest spowodowana zmianą otoczenia chemicznego atomów azotu, na których zlokalizowane są badane protony. Przesunięcie sygnału protonów w TNBI w stosunku do BI w kierunku niższych częstotliwości

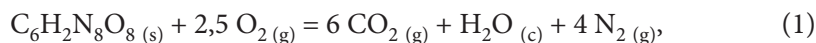


jest związane ze zmianami otoczenia elektronowego w pierścieniu imidazolowym. Bogate w elektrony grupy nitrowe przesłaniają diamagnetycznie szkielet cząsteczki biimidazolu, co powoduje zmniejszenie efektywnego pola magnetycznego działającego na protony. Przesuwanie się sygnału protonów aminowych w TNBI zaobserwowali również inni badacze, lecz nie analizowali oni tego zjawiska [7].

Widmo  $^{13}\text{C}$  NMR próbki TNBI zaprezentowano w zawężonym zakresie 100-190 ppm, aby uwidocznili, że obserwowane są dwa sygnały. Dodatkowo na powiększeniu umieszczonym na rysunku 7 widać, że sygnały charakteryzują się zbliżoną intensywnością. W cząsteczce TNBI obecne są dwa rodzaje węgla, olefinowe, z którymi związane są grupy nitrowe, oraz węgle pomiędzy atomami azotu. III- i IV-rzędowe atomy węgla w odsprężonych widmach  $^{13}\text{C}$  z reguły charakteryzują się niską intensywnością, a czasem wręcz zlewają się z linią podstawową i tak też jest w przypadku TNBI. Detekcja węgla pomiędzy azotami wymagałaby długotrwałej rejestracji widma bez szerokopasmowego odsprężania spinów. Pozornie równocenne węgle, z którymi związane są grupy nitrowe, wykazują nierównocenną magnetyczną spowodowaną istotnie różnym otoczeniem chemicznym. Jeden z węgli olefinowych sąsiaduje z atomem azotu, który jest związany z kolejnym węglem wiązaniami typu  $\sigma$  i  $\pi$ . Tymczasem drugi węgiel olefinowy sąsiaduje z azotem, który uczestniczy tylko w wiązaniu typu  $\sigma$ . Dodatkowo, pierścienie imidazolowe w cząsteczce TNBI nie leżą w jednej płaszczyźnie, lecz są obrócone o niewielki kąt względem osi przebiegającej przez wiązanie pomiędzy węglami zlokalizowanymi pomiędzy atomami azotu. Wniosek ten znajduje potwierdzenie w wynikach badań rentgenograficznych monokryształu dihydratu TNBI [5]. Opisane czynniki powodują, że cztery atomy węgla, z którymi związane są grupy nitrowe, występują w dwóch otoczeniach chemicznych i każde z nich daje jeden sygnał w widmie węglowym. Przesunięcia chemiczne węgli 4; 4' i 5; 5' wynoszą odpowiednio 138,2 i 138,7 ppm.

### 2.3. Ciepło spalania i standardowa entalpia tworzenia

Przed przystąpieniem do badania ciepła spalania określono wrażliwość otrzymanego materiału wybuchowego na tarcie. Oznak rozkładu nie obserwowano nawet przy sile nacisku stempla aparatu Petersa wynoszącym 360 N. Do badania ciepła spalania wykorzystywano prasowane pastylki TNBI o średnicy 10 mm i masie 1,00 g. Uśrednione ciepło spalania TNBI wyznaczone w atmosferze czystego tlenu pod ciśnieniem 2,0 MPa wynosiło 2810 kJ/mol. Przyjmując, że spalanie TNBI 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 [11], obliczono standardową entalpię tworzenia TNBI,

$\Delta_{\text{tw}}H^\circ = + 160$  kJ/mol. Ciepło spalania TNBI ma zbliżoną wartość do powszechnie stosowanego w technice wojskowej oktogenu (1,3,5,8-tetranitro-1,3,5,8-tetraazacykloktanu) (2762 kJ/mol) [12]. Entalpia tworzenia TNBI jest dodatnia, co jest pożądaną cechą kruszących materiałów wybuchowych i jest ona o ok. 60 kJ/mol większa od analogicznego parametru wyznaczonego dla oktogenu [13].

#### 2.4. Prędkość detonacji

Prędkość detonacji TNBI badano techniką czujników zwarciovych, która należy do szerszej grupy metod pomiaru prędkości detonacji nazywanych elektrycznymi. Pomędzy cylindrycznymi ładunkami TNBI o średnicy 16,0 mm i wysokości 18,0 mm umieszczono czujniki elektrokontaktowe podłączone do elektronicznego miernika czasu o dokładności 0,01  $\mu\text{s}$ . Detonację inicjowano za pomocą detonatora o masie 6,0 g wykonanego z flegmatyzowanego oktogenu. Aby zminimalizować wpływ impulsu detonatora na wartość zmierzonej prędkości detonacji TNBI, wykorzystano tzw. ładunki rozpędowe, tzn. pomiędzy detonatorem a pierwszym czujnikiem zwarciovym znajdowały się ładunki TNBI o sumarycznej długości 70 mm. Prędkość detonacji mierzono na trzech bazach, uśredniona wartość dla gęstości 1,72 g/cm<sup>3</sup> wynosiła 7950  $\pm$  80 m/s. Uzyskana wartość prędkości detonacji nieznacznie przewyższa ten parametr wyznaczony dla 3-nitro-1,2,4-triazol-5-onu, który dla średnicy 30 mm wynosi 7860 m/s [14].

### 3. Dyskusja wyników

4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazol otrzymano dwiema nieopisanymi dotychczas w literaturze ścieżkami, wykorzystując do nitrowania 2,2'-biimidazol. Zastosowanie mieszaniny nitrującej składającej się z dymiącego kwasu azotowego i bezwodnika octowego, w której prekursorem czynnika nitrującego jest azotan(V) acetylu, pozwoliło otrzymać TNBI z relatywnie niewielką wydajnością, lecz o zadowalającej czystości. Wykorzystanie do nitrowania układu trójskładnikowego, tzn. roztworu kwasu azotowego(V) w kwasie fosforowym i pięciotlenku fosforu, pozwoliło otrzymać TNBI o wysokiej czystości (99,5% z HPLC) z wydajnością ok. 50%. Mimo uzyskania czystego TNBI ciągle 50% masy substratu (BI) nie jest przeprowadzane w produkt. Ma to związek prawdopodobnie z mechanizmem reakcji nitrowania imidazoli, w myśl którego w pierwszej kolejności grupa nitrowa jest wprowadzana na azot, po czym ulega ona przegrupowaniu na węgiel [15]. Prawdopodobnie po całkowitym znitrowaniu węgla w cząsteczce BI substrat może nadal ulegać nitrowaniu na atomach azotu w pierścieniach imidazolowych. N-nitrowe pochodne imidazoli i triazoli są podatne na hydrolizę, której towarzyszy rozpad cząsteczki [16]. Zadanie wodą mieszaniny poreakcyjnej w celu wytrącenia produktu powoduje więc rozkład

części wyżej znitrowanego biimidazolu. Konieczne jest poszukiwanie innych układów nitrujących o mniejszej aktywności, które nie spowodują nitrowania TNBI do pochodnych N-nitrowych.

Zastosowanie nadmiaru kwasu azotowego względem bezwodnika octowego do nitrowania BI pozwoliło na otrzymanie TNBI z niewielkimi wydajnościami. Jest to również wynik nowy, ponieważ dotychczas ukazała się tylko jedna praca, w której stosowano azotan(V) acetylu i produktem nitrowania był 4,4'-dinitrobiimidazol (DNBI) [17]. DNBI ze względu na wysoką temperaturę rozkładu jest rozważany jako termostabilny i mało wrażliwy materiał wybuchowy.

Analiza widm zarejestrowanych w podczerwieni oraz krzywych termicznych potwierdziła informacje literaturowe, że TNBI tworzy stabilny hydrat. Z łatwością ulega on całkowitemu odwodnieniu już w temperaturze 76°C. Hydrat TNBI jest koloru żółtego, tymczasem po odwodnieniu przybiera on barwę bladożółtą, dlatego też łatwo jest obie formy produktu odróżnić wizualnie. Po termicznym odwodnieniu produkt przechowywany w warunkach laboratoryjnych przez wiele tygodni nie ulega hydratacji wilgocią z powietrza. Przeprowadzenie precyzyjnych badań higroskopijności TNBI jest konieczne w celu ustalenia jego parametrów użytkowych.

Tetranitrobiimidazol nie wykazuje przemian polimorficznych i do 277°C jest stabilny po czym bez topnienia ulega egzotermicznemu rozkładowi w sposób typowy dla kruszących materiałów wybuchowych. Jeszcze wyższą stabilnością termiczną cechuje się substrat stosowany do otrzymywania TNBI, czyli biimidazol, nie ulega on rozkładowi do 295°C, po czym zaczyna intensywnie sublimować. Maksimum szybkości sublimacji BI przypada w temperaturze 325°C. Tak wysoka stabilność termiczna substratu jest korzystna, ponieważ można go bezpiecznie produkować i przechowywać nawet w pomieszczeniach, gdzie występują podwyższone temperatury.

Wyniki badań techniką NMR pozwoliły potwierdzić strukturę produktu oraz dostarczyły cennych informacji dotyczących właściwości chemicznych i magnetycznych atomów tworzących szkielet cząsteczki. Brak równocенności magnetycznej węgla olefinowych w pierścieniach imidazolowych TNBI przekłada się na podatność protonów olefinowych na atak kationu nitroniowego. Co prawda w widmie protonowym BI obserwowany jest jeden sygnał od wszystkich związanych z atomami węgla protonów, ale można przypuszczać, że w niskich temperaturach poszerzony sygnał protonowy ulegnie rozdzieleniu na dwa. Ta właściwość pozwala otrzymać np. symetryczną pochodną dinitrową [17], ponieważ w pierwszej kolejności poddawane są protony bardziej aktywne. Umiarkowana szybkość wymiany protonów BI oraz TNBI — rozpuszczalnik wskazuje, że pomiędzy cząsteczkami badanych związków występują oddziaływania wodorowe o średniej energii. Obecność wiązań wodorowych szczególnie pomiędzy cząsteczkami BI znajduje manifestację w postaci wysokiej trwałości termicznej biimidazolu, który nawet w temperaturze 330°C nie ulega rozkładowi, lecz sublimuje.

Prędkość detonacji TNBI przy gęstości  $1,72 \text{ g/cm}^3$  wynosi  $7950 \text{ m/s}$ , co w połączeniu z niską wrażliwością na tarcie pozwala ulokować badany związek wśród silnych materiałów wybuchowych o obniżonej wrażliwości. Uzyskana gęstość jest o ok.  $0,15 \text{ g/cm}^3$  mniejsza od teoretycznej. Zastosowanie lepszycza fluoropolimerowego powinno pozwolić otrzymać TNBI o wyższej gęstości, co może przełożyć się na wzrost prędkości detonacji. Aby uzyskać więcej informacji o parametrach energetycznych TNBI, konieczne jest wyznaczenie średnicy krytycznej i granicznej detonacji. Wysoka wartość ciepła spalania (na poziomie oktogenu) jest cechą pozytywną i pozwala na rozważanie badanego materiału jako składnika kompozycji miotających.

#### 4. Wnioski

Otrzymano 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazol w wyniku nitrowania 2,2-biimidazolu za pomocą układów nitrujących zawierających bezwodnik octowy lub kwas fosforowy i pięciotlenek fosforu. Zastosowanie mieszaniny nitrującej  $\text{HNO}_3/\text{H}_3\text{PO}_4/\text{P}_2\text{O}_5$  pozwoliło otrzymać TNBI o wysokiej czystości z zadowalającą wydajnością. Potwierdzono użyteczność biimidazolu jako substratu do syntezy TNBI. Badany w niniejszej pracy związek otrzymano z podstawowych surowców przemysłowych, takich jak glioksal, octan amonu, kwas azotowy, fosforowy i pięciotlenek fosforu. Tetranitrowa pochodna BI tworzy stabilny hydrat, który relatywnie łatwo ulega odwodnieniu, a czysty TNBI jest stabilny w warunkach laboratoryjnych i nie ulega ponownemu uwodnieniu. Stabilność termiczna TNBI przewyższa znacznie heksogen przy zbliżonych parametrach detonacyjnych. 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazol jest niewrażliwy na tarcie w zakresie do 360 N włącznie.

Praca naukowa finansowana ze środków MNiSW w latach 20011-2012 jako projekt badawczy WTC WAT nr RMN 08-984. Autorzy pragną podziękować prof. S. Cudziło za wykonanie badań DTA/TG.

Artykuł wpłynął do redakcji 25.06.2012 r. Zweryfikowaną wersję po recenzji otrzymano we wrześniu 2012 r.

#### LITERATURA

- [1] K. LEHMSTEDT, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 456, 1927, 253.
- [2] K. LEHMSTEDT, *Justus Liebigs Annalen der Chemie*, 507, 1933, 213.
- [3] K. LEHMSTEDT, B. ROLKER, *Berichte*, 76, 1943, 879.
- [4] S. NOVIKOV, L. KHMELNITSKII, O. LEBEDEV, V. SEVASTYANOVA, L. EPISHINA, *Nitration of imidazoles with various nitrating agents*, *Khimia Geterotsiklicheskikh Soedinenii*, 6, 4, 1970, 503.
- [5] D. CROMER, C. STORM, *Structure of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazole dihydrate*, *Acta Crystallographica*, C46, 1990, 1957-1958.
- [6] S. CHO, *A predictive investigation on the performance of nitroimidazole explosives*, Report GWSD-519-970942, Agency for defence development, Daejeon, Korea, 1997.

- [7] S.G. CHO, J. CHO, E. GOH, J. KIM, *Synthesis and characterization of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1-H-imidazole (TNBI)*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30, 6, 2005, 445-449.
- [8] S.G. CHO, E. GOH, J. CHO, J. KIM, *Theoretical studies on molecular and explosive properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI)*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 31, 1, 2006, 33.
- [9] J.R. CHO, S.G. CHO, E.M. GOH, J.K. KIM, *Preparation method of 2,2'-bi-1H-imidazole using glyoxal and an ammonium salt*, US 2003/0199700 A1, 2003.
- [10] R. SILVERSTEIN, F. WEBSTER, D. KIEMLE, *Spectroscopic Identification of Organic Compounds*, 7<sup>th</sup> edition, New York, 2005.
- [11] P.W. ATKINS, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 2007, 896.
- [12] R. WEINHEIMER, *Properties of selected high explosives*, Proceedings of the 18<sup>th</sup> International Pyrotechnics Seminar, 13-17 July 1992, 939-972.
- [13] S. CUDZIŁO, A. MARANDA, J. NOWACZEWSKI, R. TRĘBIŃSKI, W.A. TRZCIŃSKI, *Wojskowe materiały wybuchowe*, Wydawnictwo Wydziału Metalurgii i Inżynierii Materiałowej Politechniki Częstochowskiej, 2000.
- [14] S. CUDZIŁO, W.A. TRZCIŃSKI, *Otrzymywanie i badanie parametrów detonacyjnych 3-nitro-1,2,4-triazol-5-on (NTO)*, Biul. WAT, 49, 12, 2000, 19-43.
- [15] H. CHANG, *Research on the interaction between CL-20 and NC-NG system via DSC/TG-MS*, Chemical, Abstract: Applied Chemistry and Chemical Engg Section 50, Abstract No. 59100b, 17/01/2009, 150(4), Huogongpin, 5, 2007, 29-34 (Chinese).
- [16] V. ZBARSKY, N. YUDIN, *Kinetics of the synthesis of NTO in Nitric Acid*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics, 30, 4, 2005, 298-302.
- [17] P. MELLONI, E. DRADI, W. LOGEMANN, *Synthesis and antiprotozoal activity of methylnitro derivatives of 2,2'-biimidazole*, Journal of Medicinal Chemistry, 15, 9, 1972, 926-930.

M. SZALA, R. LEWCZUK

### Synthesis and properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole

**Abstract.** The known synthesis methods of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI) are reviewed. Two novel nitration methods of 2,2'-biimidazole to TNBI were presented. Solid products of reactions were analyzed using <sup>1</sup>H, <sup>13</sup>C NMR and IR spectroscopy. Thermal stability has been studied by DTA. Friction sensitivity of main product was examined. Heat of combustion was measured and standard enthalpy of formation was calculated. Detonation velocity of TNBI for the density of 1.72 g/cm<sup>3</sup> was measured.

**Keywords:** 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole, nitration, low sensitivity explosives

