

Otrzymywanie i badanie właściwości heksanitroheksaazatrycyklododekanidionu (HHTDD) *Synthesis and properties of hexanitrohexaazatrycyclododecanedione (HHTDD)*

Mateusz Szala, Leszek Szymańczyk

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

Streszczenie: Przedyskutowano literaturowe opisy metod otrzymywania heksanitroheksaazatrycyklododekanidionu. Do badań eksperymentalnych wytypowano metodę najkorzystniejszą z punktu widzenia otrzymywania związku w skali laboratoryjnej. Wykonano pełną analizę strukturalną i jakościową produktu finalnego. Kalorymetrycznie wyznaczono ciepło spalania i na tej podstawie obliczono standardową entalpię tworzenia HHTDD. Określono wrażliwość materiału na bodźce mechaniczne (uderzenie i tarcie).

Abstract: The known methods of hexanitrohexaazatrycyclododecanedione HHTDD synthesis are reviewed. The reaction path starting from easily available substrates and giving the highest yield of HHTDD was chosen to produce this compound at a laboratory scale. Main product was analyzed using elemental analysis and ^1H , ^{13}C NMR. Friction and impact sensitivity of product was examined. Heat of combustion was measured and standard enthalpy of formation was calculated.

Słowa kluczowe: heksanitroheksaazatrycyklododekanidion, materiały wysokoenergetyczne, wysokoazotowe materiały wybuchowe

Keywords: hexanitrohexaazatrycyclododecanedione, high-nitrogen explosives, high-energetic materials

1. Wprowadzenie

Materiały wybuchowe o wysokiej prędkości detonacji są w centrum zainteresowania wojskowych i cywilnych ośrodków badawczych od wielu lat [1]. Intensywne badania teoretyczne i eksperymentalne prowadzone są w obszarze heterocyklicznych związków klatkowych, w których grupy nitrowe związane są z atomem węgla lub azotu. Osobną ciekawą grupę stanowią związki nie posiadające grup nitrowych, w których tlen jest związany w postaci grup N-tlenkowych. Znane są również materiały wybuchowe, w których grupą eksplozoforową jest grupa difluoroaminowa [2]. Efektem intensywnych poszukiwań było zaprojektowanie szeregu związków o wysokich przewidywanych parametrach detonacyjnych w takich jak tetra-N-tlenek tetrazynotetrazyny (TTTO) [3], di-N-tlenek furoksanotetrazyny (FXTO), oktanitrokuban (ONC) [4], 1,3,4,6-tetranitroglikoluryl (TENGU) [5], heksanitroheksaazawurtzitan (HNIW) [6] itp. Wielu z zaprojektowanych materiałów do dziś nie udało się zsyntetyzować (np. TTTO), część z nich okazała się niestabilna chemicznie (TENGU), ONC okazał się zbyt kosztowny w produkcji aby mógł znaleźć zastosowanie praktyczne. Spośród nowoczesnych materiałów wybuchowych najbardziej perspektywiczny jest jak się wydaje HNIW. Łączy on wysokie parametry detonacyjne z dobrą stabilnością termiczną i odpornością chemiczną. Poważną wadą HNIW jest relatywnie skomplikowana procedura syntetyczna.

Niezależnie od intensywnych prac realizowanych nad uproszczeniem syntezy HNIW, prowadzone są badania nad potencjalnymi jego zamiennikami. Jednym z materiałów wybuchowych mogących w przyszłości w pewnych zastosowaniach zastąpić HNIW jest 2,6-dioksa-1,2,4,5,7,8-heksanitroheksaazatrycyklododekanidion (HHTDD). Związek ten został opisany po raz pierwszy w 1991 roku przez M. Vedachalama i współpracowników [7]. Wykazuje stabilność termiczną do 210 °C, obliczona prędkość detonacji wynosi 9800 m s⁻¹ przy gęstości 2,07 g cm⁻³ [8] a bilans tlenowy cząsteczki HHTDD wynosi 0. Mimo bardzo ciekawych własności HHTDD, jak dotąd nie opublikowano eksperymentalnie wyznaczonych danych dotyczących

właściwości wybuchowych związku oraz jego wrażliwości na bodźce mechaniczne.

Celem niniejszej pracy było wytypowanie najkorzystniejszej ścieżki syntezy HHTDD oraz potwierdzenie struktury produktu. W dalszej kolejności zaplanowano zbadanie jego wrażliwości na bodźce mechaniczne oraz wyznaczenie prędkości detonacji.

2. Metody syntezy HHTDD

Heksanitroheksaazadodekanodion wg dostępnej literatury otrzymuje się w procesie trzyetapowym. W wyniku kondensacji formamidu z aldehydem glioksalowym otrzymuje się 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydrospiperazynę (DFTHP). W drugim etapie reakcji DFTHP z mocznikiem powstaje dichlorowodorek wodzianu 2,6-dioksodekahydro-1H,5H-diimidazo[4,5,4',5']pirazyny (HTDD). W ostatnim etapie HTDD jest nitrowany do HHTDD.

Kondensacja formamidu z glioksałem, której produktem jest DFTHP wymaga katalizatora zasadowego, wymieniane są zasady nieorganiczne takie jak wodorowęglan sodu, węglan sodu, wodorotlenek sodu oraz organiczne zasady takie jak trialkilopodstawione aminy np. trimetyloamina, trietyloamina [9] itp.

Reakcja DFTHP z mocznikiem przebiega w środowisku stężonego wodnego roztworu chlorowodoru, której produktem jest dichlorowodorek wodzianu 2,6-dioksodekahydro-1H,5H-diimidazo[4,5,4',5']pirazyny (HTDD). HTDD transformowany jest w monochlorowodorek lub azotan odpowiednio przez wytrącenie metanolem z roztworu wodnego lub poprzez dodatek azotanu (V) sodu [7].

Monochlorowodorek wodzianu 2,6-dioksodekahydro-1H,5H-diimidazo[4,5,4',5']pirazyny przeprowadza się w HHTDD na drodze stopniowego nitrowania z wyodrębnieniem tetra lub pentanitrowej pochodnej HTDD. Jednoetapowe otrzymanie HHTDD z HTDD wymaga zastosowania pięciotlenku diazotu. Zastosowanie jedynie dymiącego kwasu azotowego oraz jego mieszanin z bezwodnikiem octowym, kwasem siarkowym (VI) oraz oleum pozwala otrzymać jedynie pochodną pentanitrową.

Do badań eksperymentalnych wytypowano ścieżkę trzyetapową, z wyodrębnieniem produktów pośrednich. W pierwszym etapie otrzymywano DFTHP, w drugim chlorowodorek dodekanodionu, który w trzecim etapie nitrowano do HHTDD.

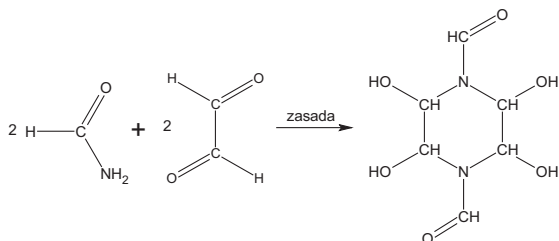
3. Część eksperymentalna

W badaniach korzystano z następujących odczynników: formamid (POCh), glioksal (Merck), trietyloamina (Lachner), kwas solny (POCh), mocznik (POCh), pięciotlenek fosforu (POCh), kwas azotowy (Merck) i aceton (POCh). Widma NMR próbki rozpuszczonej w deuterowanym dimetylosulfotlenku (D_6 -DMSO) zarejestrowano w temperaturze 30 °C za pomocą aparatu DRX 500 firmy Bruker. 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 ± 40) J deg⁻¹. 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 heksanitroheksaazadodekanodionu

3.1.1. Synteza 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroksypiperazyny (DFTHP)

Schemat syntezy DFTHP przedstawiono na rys. 1.

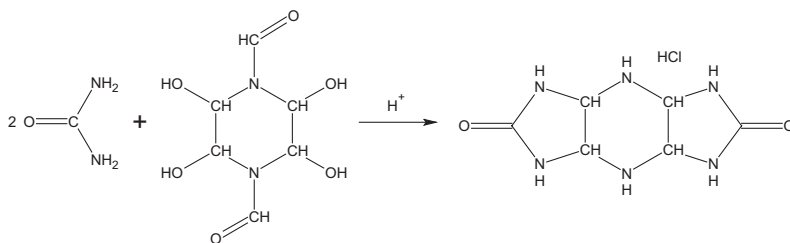


Rys. 1. Schemat syntezy 1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroksypiperazyny

W reaktorze kulistym o objętości 500 cm³ zaopatrzonym w wydajne mieszadło kotwicowe i termoparę umieszczono 299,0 g 40% wodnego roztworu gliksalu i 93,0 g formamidu. Do uzyskanego roztworu wkraplano w ciągu 10 minut 23,0 g trietyloaminy. Reakcję prowadzono w temperaturze otoczenia przez 2 h. Mieszaninę poreakcyjną, w postaci gęstej żółtej zawiesiny, przenoszono na lejek z dnem porowatym i odsączano pod obniżonym ciśnieniem. Uzyskany drobnokrystaliczny osad przemywano najpierw dużą ilością wody, a następnie metanolem aby usunąć nierozpuszczalne w wodzie zanieczyszczenia oraz przyśpieszyć suszenie. Otrzymany w ten sposób biały, drobnokrystaliczny osad THDFP suszono i ważono. Uzyskano 169,0 g DFTHP co stanowiło 66% wydajności teoretycznej.

3.1.2. Synteza chlorowodoru 2,6-dioksodekahydro-1H,5H-diimidazo[4,5,4',5']pirazyny (HTDD)

Schemat syntezy HTDD przedstawiono na rys. 2.



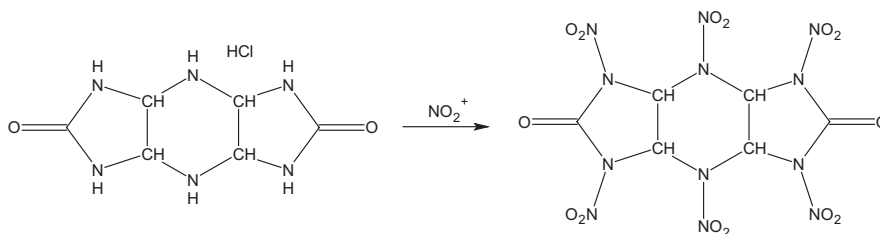
Rys. 2. Schemat syntezy 2,6-dioksodekahydro-1H,5H-diimidazo[4,5,4',5']pirazyny

W reaktorze o objętości 500 cm³ umieszcza się 200 cm³ 35% wodnego roztworu chlorowodoru i dodaje 42,0 g suchego mocznika. W temperaturze otoczenia, w ciągu ok 20 min dodaje się 48,0 g THDFP. Następnie kondycjonuje się układ przez 90 h w temperaturze 20 °C. Wytrącony produkt odsącza się pod obniżonym ciśnieniem i przemywa metanolem. Otrzymuje się 56,4 g wodoru dichlorowodoru (DCHTDD) co stanowi 80,2% wydajności teoretycznej.

DCHTDD rozpuszcza się w wodzie (22 cm³ g⁻¹) a następnie wytrąca zimnym metanolem (50 cm³ g⁻¹). Otrzymuje się 20,6 g chlorowodoru HTDD co stanowi 38% wydajności teoretycznej. Temperatura rozkładu (183 ÷ 185) °C.

3.1.3. Synteza HHTDD

Schemat syntezy heksanitroheksaazatrycyklododekanidionu przedstawiono poniżej:



Rys. 3. Schemat syntezy HHTDD

W zlewce o objętości 500 cm³ zaopatrzonej w wydajne mieszadło mechaniczne i termometr umieszcza się 150 cm³ 100% kwasu azotowego i dodaje w temperaturze nie przekraczającej 30 °C 78,0 g P₂O₅. Mieszaninę kondycjonuje się 40 min w 30 °C a następnie ochładza do -15 °C po czym w ciągu 30 minut dodaje 6,0 g HTDD utrzymując temperaturę (-10 ÷ -15) °C. Po zakończeniu dodawania substratu pozwala się ogrzać mieszaninę do 25 °C w ciągu 1,5 h. Utrzymuje się układ w tej temperaturze 30 min a potem 1 h w 35 °C i 2 h w 45 °C. Następnie mieszaninę ochładza się i wylewa przy ciągłym mieszanu na 1500 g wody z lodem. Wytrącony osad odsącza się, przemywa zimną wodą później dichlorometanem i suszy w temperaturze 50 °C. Otrzymuje się 6,0 g HHTDD co stanowi 50% wydajności teoretycznej. Produkt rozpuszcza się w acetonie o temperaturze 50 °C, wytrąca wodą i ochładza do 10 °C. Odsączony produkt suszy się 35 h w temperaturze 100 °C w celu usunięcia zaokludowanego rozpuszczalnika. Straty podczas oczyszczania wynoszą ok. 5%.

3.2. Analiza produktów

3.2.1. Analiza półproduktów

1,4-diformylo-2,3,5,6-tetrahydroxypiperazyne jest związkiem znanym od 1967 roku i wszechstronnie scharakteryzowanym [9]. W syntezie materiałów wybuchowych jest stosowana jako bezpośredni substrat do otrzymywania 4,10-dinitro-2,6,8,12-tetraoxa-4,10-diazatetrazyklo-[5.5.0.0^{5,9}.0^{3,11}]-dodekanu (TEX). W celu potwierdzenia otrzymania DFTHP wykonano badanie techniką skaningowej kalorymetrii różnicowej (DSC). W temperaturze 170 °C obserwowano początek pik endotermicznego rozkładu, który osiągnął maksimum w 200 °C. Około 220 °C obserwowany był szeroki pik egzotermiczny, który można przypisać przemianom produktów rozkładu. Przebieg krzywej DSC i temperatury charakterystyczne są zgodne z danymi literaturowymi [9]. Otrzymany chlorowodorek 2,6-dioksodekahydro-1H,5H-diimidazo[4,5,4',5']piperazyne poddano badaniu DSC. Obserwowano endotermiczny pik rozpoczynający się w 180 °C, który można przypisać endotermicznemu rozkładowi próbki. Temperatura topnienia związku podana przez Vedachalama [7] wynosiła 182 °C. Dysponując wzorem strukturalnym cząsteczki HTDD obliczono teoretyczną zawartość procentową poszczególnych pierwiastków. Wyniki eksperymentów oraz obliczeń przedstawiono w tabeli 1.

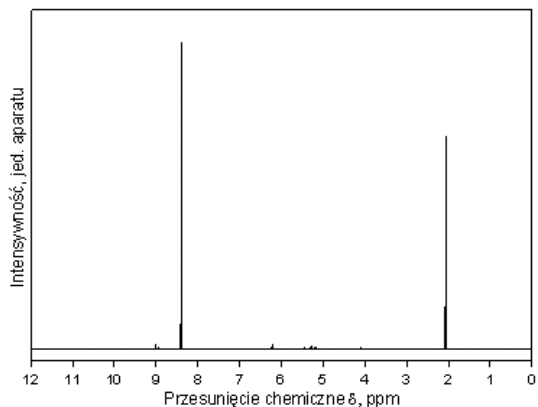
Tab. 1. Teoretyczny, eksperymentalny i literaturowy skład HTDD

Wynik	Zawartość masowa [%]		
	C	H	N
Teoretyczny:	30,71	4,73	35,82
- Badanie nr 1	30,63	4,75	35,78
- Badanie nr 2	30,70	4,71	35,80
- Średnia z badania 1 i 2	30,67	4,73	35,79
Literatura [7]	30,54	4,81	35,80

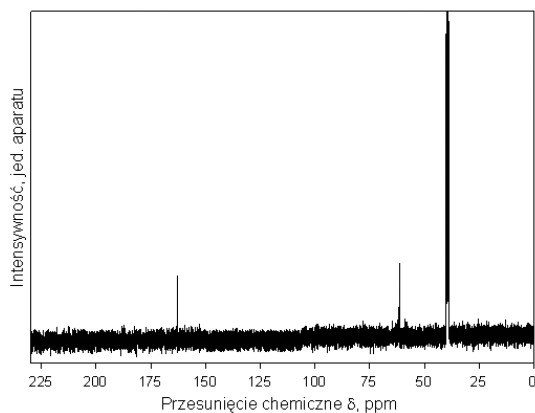
Wyniki analizy elementarnej potwierdzają, że otrzymywany związek ma skład ilościowy i jakościowy (w granicach błędu metody ± 0,2) tożsamy ze składem cząsteczki HTDD.

3.2.2. Analiza HHTDD

W celu ustalenia struktury produktu nitrowania HTDD zarejestrowano widmo ^1H i ^{13}C NMR produktu oczyszczonego przez wytrącenie wodą z acetonu. Uzyskane widma przedstawiono na rys. 4 i 5.



Rys. 4. Widmo ^1H NMR próbki HHTDD



Rys. 5. Widmo ^{13}C NMR próbki HHTDD

Zarejestrowano widmo HHTDD techniką spektroskopii w podczerwieni z transformacją Fouriera (FTIR). Wyniki analizy przedstawiono w tabeli 2.

Tab. 2. Wyniki analizy FTIR próbki krystalizowanego HHTDD

Liczba falowa drgania [cm^{-1}]	Intensywność	Interpretacja sygnału
3380	słaba	ν_{rozc} C=O, nadton
3018	słaba	ν_{rozc} III ^{rz} C-H
1804	duża	ν_{rozc} C=O
1595	duża	ν_{asym} N-O (NO ₂)
1411	słaba	ν_{rozc} C-N (NO ₂)
1302	średnia	ν_{sym} N-O (NO ₂)
1194	średnia	ν_{rozc} C-NH ₂
1098	duża	ν_{rozc} N-N
835	duża	ν_{zgin} C-H
708	duża	ν_{zgin} C-C

Ciepło spalania HHTDD wyznaczone w atmosferze tlenu wynosiło 4390 kJ mol⁻¹. Przyjmując, że spalanie HHTDD 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⁻¹ [10], obliczono standardową entalpię tworzenia HHTDD, $\Delta_{\text{w}}H^\circ = +1455$ kJ mol⁻¹.

Wrażliwość na bodźce mechaniczne badano za pomocą aparatu tarcowego Petersa oraz kafaru Kasta. Wrażliwość na tarcie wyznaczono w oparciu o normę PN-EN-13631-3, wykonując 10 prób przy każdym obciążeniu stempla aparatu Petersa. Wrażliwość HHTDD na tarcie wynosi 120 N. W badaniach wrażliwości na uderzenie, przeprowadzonych w oparciu o normę PN-EN 13631-4, stosowano młot udarowy o masie 5 kg i wykonywano maksymalnie 10 prób przy każdej wysokości. Wyznaczono dolną granicę wrażliwości (DGW), czyli największą wysokość spadku młota, poniżej której prawdopodobieństwo zainicjowania rozkładu próbki jest równe zero. Stwierdzono, że dla badanej próbki HHTDD parametr ten ma wartość < 2,5 J. Do badań prędkości detonacji zastosowano materiał flegmatyzowany 5% Vitonu A. Wykonano 8 ładunków o średnicy 16,1 mm oraz 1 ładunek z heksogenu flegmatyzowanego z otworem na zapalnik. Podczas prasowania ładunków (po wyjęciu z matrycy) zauważono lokalne ściemnienia materiału. Podczas przygotowywania układu do pomiaru prędkości, ilość i powierzchnia punktów ze zmienioną barwą zwiększyła się. Może to świadczyć o rozkładzie HHTDD. Uzyskana średnia gęstość ładunków to 1,75 g cm⁻³. Zastosowano 2 bazy pomiarowe o długości (35,05 i 34,94) mm. Nie uzyskano wyniku pomiaru, gdyż proces wybuchu został przerwany po pierwszym czujniku zwarciovym. Dalszych prób nie prowadzono.

4. Dyskusja wyników i wnioski

Heksanitroheksaazadodekanodion można otrzymać na drodze jednoetapowego nitrowania chlorowodoru 2,6-dioksodekahydro-1H,5H-diimidazo[4,5,4',5']piperazyny z zastosowaniem roztworu P₂O₅ w 100% HNO₃. Bezpośrednim prekursorem kationu nitroniowego w tym układzie jest powstający w wyniku odwodnienia kwasu azotowego pentatlenek diazotu. HHTDD otrzymano z wydajnością 50% tymczasem Vedachalam podaje wydajność na poziomie 74% [7]. Vedachalam podał jedynie wydajność produktu surowego nie informując o stratach podczas oczyszczania. Zastosowanie oryginalnej metody oczyszczania polegającej na wytrąceniu HHTDD z roztworu w acetonie pozwoliło otrzymać produkt o wysokiej czystości, z niewielkimi stratami przy mniejszym zużyciu odczynników. Strukturę produktu potwierdzono techniką magnetycznego rezonansu jądrowego. Zgodnie z przewidywaniami, w widmie protonowym obserwowano 1 sygnał o przesunięciu chemicznym równym 8,4 ppm, który pochodzi od protonów związanych z atomami węgla w pierścieniu piperazynowym. W widmie węglowym obserwowano 2 sygnały rezonansowe o przesunięciach (63 i 141) ppm, które można przypisać odpowiednio czterem węglom z pierścienia piperazynowego i dwóm węglom karbonylowym. Zarejestrowane widmo FTIR potwierdziło obecność wszystkich grup funkcyjnych przypisywanych cząsteczce HHTDD. Wysoka wartość ciepła spalania oraz entalpii tworzenia plasują HHTDD wśród silnych materiałów wybuchowych takich jak HNIW i HMX.

Podczas prasowania HHTDD zauważono lokalne pociemnienia uzyskanej pastylki co może wskazywać na ograniczoną trwałość związku. HHTDD ma w cząsteczce ugrupowanie nitromocznikowe, które jest podatne na hydrolizę. Najbardziej znanym przypadkiem podatności hydrolitycznej wspomnianego ugrupowania jest tetranitroglikoluryl, gdzie ta właśnie właściwość całkowicie uniemożliwia stosowanie związku.

Podziękowanie

Praca naukowa finansowana ze środków na naukę w latach 2008 ÷ 2012 jako projekt badawczy Nr O N204-000834 oraz grant wewnętrzny WTC WAT nr 08-984.

Literatura

- [1] Pagoria F., Lee G., Mitchell A., Schmidt R., *A review of energetic materials synthesis*. *Thermochim. Acta* 384, 2002, 187-204.
- [2] Ye Ch., Gao H., Shreeve J., *Synthesis and thermochemical properties of NF₂-containing energetic salts*. *J. Fluorine Chem.* 128, 2007, 1410-1415.
- [3] Shechter H., Venugopal M., Srinivasulu D., *Synthesis of 1,2,3,4-Tetrazines, 1,2,3,4-Tetrazine Di-N-oxides, Pentazole Derivatives, Pentazine Poly-N-oxides and Nitroacetylenes*. DARPA/AFOSR Report nr A233034, 2006.
- [4] Eaton P., Gilardi R., Zhang M., *Octanitrocubane: A New Nitrocarbon*. *Angew. Chem. Int. Ed.* 39, 2000, 401.
- [5] Zhongij P., Daozheng W., *The synthetic study of tetranitroglycoluril and its hydrolyzed product*. *Acta Armamentarii*, 3, 1980, 23.
- [6] Wardle R., Hinshaw J., Braithwaite P., Johnstowe G., Jones R., Poush K., Kyon V., *Development of cage nitramines HNIW, Proceedings of the International Symposium On Energetic Materials Technology*. American Defence Preparedness Association, 1994.
- [7] Vedachalam M., Ramakrishnan V., Boyer J., *Facile synthesis and nitration of cis-syn-cis-2,6-dioxodecahydro-1H,5H-diimidazo[4,5-b:4',5'-e]pyrazine*. *J. Org. Chem.* 1991, 56, 3413-3419.
- [8] Zhilin V., Rudakov G., Ladonin A., Sinditskii V., Egorshv V., Berezin M., *Synthesis and burn rate study of nitro derivatives of 2,6-dioxodecahydro-1H,5H-diimidazo[4,5-b,4',5'-e]pyrazine*. 34th Annual Conference of ICT, 2003, 141.
- [9] Curie A., Dinwoodie A., Fort G., Thompson M., *Base-catalysed reactions of glyoxal. Part I. 1,4-diformyl- and 1,4-bismethylsulphonyl-derivatives of 2,3,5,6-tetrahydroxypiperazine*. *J. Chem. Soc. (C)* 1967, 491-497.
- [10] Atkins P., *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 2007.