

## 3,6-Dihydrazynotetrazyna – wysokoazotowy materiał wybuchowy

### 3,6-Dihydrazonotetrazine – high-nitrogen explosive

Mateusz Szala<sup>1)</sup>, Leszek Szymańczyk<sup>1)</sup>, Robert Dziura<sup>2)</sup>

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

2) Instytut Chemii Przemysłowej, ul. Rydygiera 8, 01-793 Warszawa, PL

**Streszczenie.** W pracy opisano otrzymywanie 3,6-dihydrazynotetrazyny wg przepisów literaturowych, 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 materiały wybuchowe.

## 1. Wprowadzenie

Wysokoazotowe materiały wybuchowe są perspektywiczną klasą związków chemicznych, które łączą wysoką trwałość chemiczną i fizyczną z bardzo wysokimi parametrami detonacyjnymi. Niska zawartość tlenu (lub jego brak) w cząsteczkach materiałów wysokoazotowych powoduje, że cechują się one wrażliwością na bodźce mechaniczne na poziomie współcześnie stosowanych silnych materiałów wybuchowych kruszących (heksogen, oktogen). Najważniejsze grupy związków chemicznych do których należą wysokoazotowe MW to pochodne triazolu, tetrazolu, furazanu, furoksanu i tetrazyn [1].

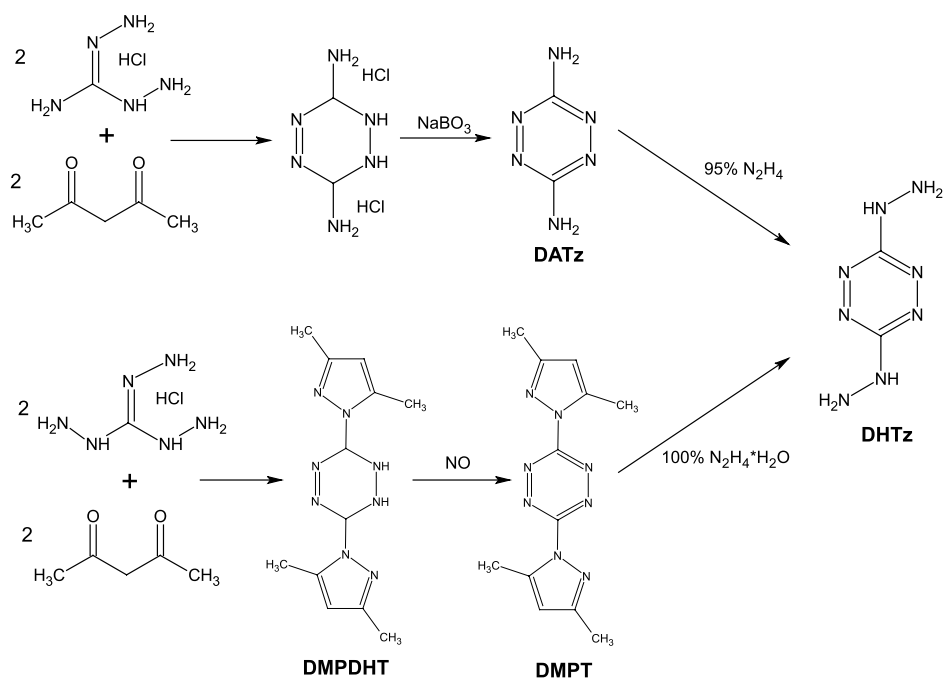
Materiały wysokoenergetyczne z grupy symetrycznych pochodnych 1,2,4,5-tetrazyny charakteryzują się wysoką dodatnią entalpią tworzenia, wysokim ciepłem spalania oraz detonacji i dużą ilością gazowych produktów rozkładu [2]. Intensywnie badanymi związkami z tej grupy są diaminotetrazyna (DAT), dihydrazynotetrazyna (DHTz), azobis(aminotetrazyna) (DAAT) i bis(tetrazolo)tetrazyna (BTT) [3÷5].

Interesującym przedstawicielem wysokoenergetycznych tetrazyn jest 3,6-dihydrazyno-1,2,4,5-tetrazyna, która ze względu na dużą zawartość azotu (78,84% N), wysoką dodatnią wartość  $\Delta_w H^\circ$  wynoszącą około 550 kJ mol<sup>-1</sup> oraz nieskomplikowaną metodę otrzymywania jest silnym kandydatem do masowego stosowania w ekologicznych paliwach raketowych nowej generacji [6]. DHTz cechuje się wysokim ciśnieniem i prędkością detonacji: 39 GPa, 10,15 km s<sup>-1</sup>.

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 [7]. DATz otrzymuje się w wyniku utleniania za pomocą NaBO<sub>3</sub> produktu kondensacji diaminoguanidyny z 2,4-pentadionem (rys. 1). Wadą tej metody jest stosowanie stężonej hydrazyny, która jest związkiem niebezpiecznym przy operacjach w dużej skali.

Chavez i wsp. otrzymali DHTz działając 100% wodzianem hydrazyny na 3,6-bis(dimetylopirazylo)tetrazynę (DMPT) [8]. DMPT otrzymuje się w wyniku utleniania bis(dimetylopirazylo)dihydrotetrazyny (DMPDHT) za pomocą ditlenku azotu. DMPDHT otrzymuje się w wyniku reakcji triaminoguanidyny z wodzianem hydrazyny w środowisku wodnym lub 1,4-dioksanu (rys. 1). Słabą stroną metody otrzymywania DHTz zaproponowanej przez Chaveza jest stosowanie korozyjnego ditlenku azotu jako utleniacza.

Celem niniejszej pracy było opracowanie wydajnej metody syntezy DHTz z nieskomplikowanych substancji wyjściowych oraz zbadanie właściwości fizykochemicznych produktu. Badania przeprowadzono wprowadzając oryginalne modyfikacje do przepisu podanego przez Chaveza i wsp. [8].



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

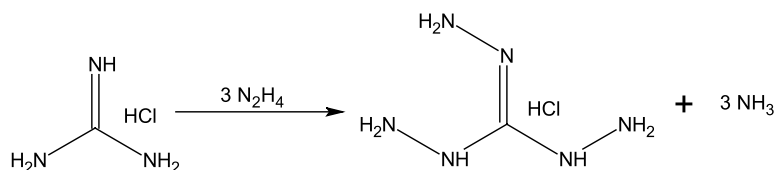
## 2. Część eksperymentalna

W badaniach korzystano z następujących odczynników: chlorowodorek guanidyny (Sigma-Aldrich), 80% wodzian hydrazyny (POCh), 2,4-pentadion (Sigma-Aldrich), acetonitryl (Chempur), dimetylosulfotlenek (Reachim), 2-propanol (Chempur) oraz tlen (Multax). Badania chromatograficzne przeprowadzono za pomocą aparatu firmy Shimadzu model LC 20A. Widma NMR próbki rozpuszczonej w deuterowanym dimetylosulfotlenku (D<sub>6</sub>-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 K min<sup>-1</sup>. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml min<sup>-1</sup>. 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<sup>-1</sup>. 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, przeprowadzono w oparciu o normę 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-dihydraxyno-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 rys. 2.



**Rys. 2.** Schemat syntezy chlorowodoru triaminoguanidyny.

Badano wpływ czasu reakcji na wydajność powstawania TAG\*HCl. W kolbie kulistej o objętości 500 cm<sup>3</sup> przygotowano zawiesinę 30 g chlorowodoru guanidyny w 150 cm<sup>3</sup> 2-propanolu. Przy ciągłym mieszaniu zawartości kolby wkraplało 20 g 80% wodzianu hydrazyny. Po zakończeniu wkrapiania, utrzymywano mieszaninę reakcyjną pod chłodnicą zwrotną w stanie wrzenia. 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 tab. 1.

**Tab. 1.** Zestawienie ilości reagentów, czasu reakcji oraz wydajności otrzymywania TAG\*HCl.

Lp	Masa Gu*HCl, [g]	Masa N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , [g]	Objętość 2-propanolu, [dm <sup>3</sup> ]	Czas reakcji, [h]	Masa TAG*HCl, [g]	Wydajność TAG*HCl, [%]
1	30,0	59,0	0,15	2	6,6	15
2				4	11,0	25
3				6	21,1	48
4				12	43,0	98

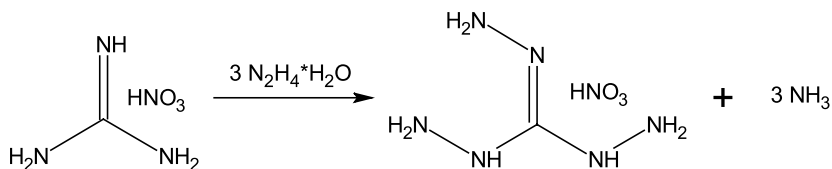
Wykonano analizę elementarną produktu uzyskanego w reakcji nr 4 (tab. 1), wyniki przedstawiono w tab. 2.

**Tab. 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 [9]	8,59	6,69	59,55	-

Temperatura topnienia otrzymanego TAG\*HCl wynosiła 230 °C.

## 2.2. Synteza azotanu triaminoguanidyny (TAG\*HNO<sub>3</sub>)



**Rys. 3.** Schemat syntezy azotanu triaminoguanidyny.

Azotan triaminoguanidyny otrzymywano w wyniku reakcji azotanu guanidyny (Gu\*HNO<sub>3</sub>) z 80% wodzianem hydrazyny w środowisku 2-propanolu. Schemat syntezy TAG\*HNO<sub>3</sub> przedstawiono na rys. 3. Badania wpływu czasu kontaktu reagentów na wydajność otrzymywania TAG\*HNO<sub>3</sub> prowadzono analogicznie jak w przypadku syntezy TAG\*HCl. Wyniki przedstawiono w tab. 3.

**Tab. 3.** Zestawienie ilości reagentów, czasu reakcji oraz wydajności otrzymywania TAG\* HNO<sub>3</sub>.

Lp	Masa Gu*HNO <sub>3</sub> , [g]	Masa N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> , [g]	Objętość 2-propanolu, [dm <sup>3</sup> ]	Czas reakcji, [h]	Masa TAG*HNO <sub>3</sub> , [g]	Wydajność TAG*HNO <sub>3</sub> , [%]
1	30,5	48,0	0,20	2	4,1	9,8
2				4	5,1	12,3
3				6	6,9	16,5
4				12	13,4	32,0

Wykonano analizę elementarną produktu uzyskanego w reakcji nr 4 (tab. 3), wyniki przedstawiono w tab. 4.

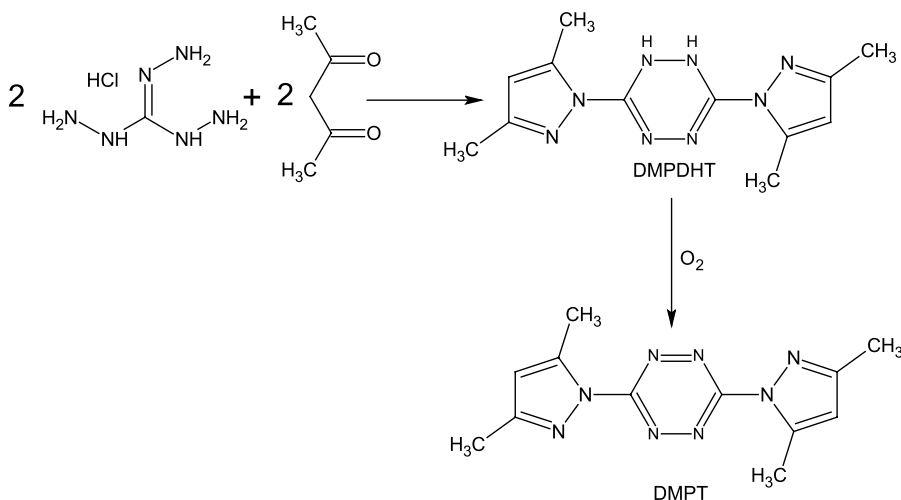
**Tab. 4.** Teoretyczny, eksperymentalny skład TAG\* HNO<sub>3</sub>.

Wynik	Zawartość masowa [%]			
	C	H	N	O
Teoretyczny	7,18	5,44	58,68	28,70
Badanie nr 1	7,11	5,40	58,65	-
Badanie nr 2	7,05	5,38	58,64	-
Średnia z badania 1 i 2	7,08	5,39	58,65	-

Temperatura topnienia otrzymanego azotanu triaminoguanidyny wynosiła 211 °C.

### 2.3. 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. Ze stosowania 1,4-dioksanu zrezygnowano ze względu na jego wysoką wartość prężności par. Schemat syntezy DMPT przedstawiono na rys. 4.

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

Przeprowadzono badania wpływu czasu reakcji i temperatury na wydajność reakcji kondensacji prowadzącej do powstania 3,6-bis(3,5-dimetylopirazylo)-1,2-dihydro-1,2,4,5-tetrazyny (DMPDHT). Następnie zbadano możliwość odwodornienia pierścienia tetrazynowego za pomocą gazowego tlenu w podwyższonej temperaturze. W kolbie kulistej o objętości 0,5 dm<sup>3</sup> umieszczano 35,1 g TAG\*HCl i 0,25 dm<sup>3</sup> wody. Przy energicznym mieszaniu wkraplało 25,1 g 2,4-pentadionu. 30 min po zakończeniu wkrapiania ogrzewano układ

do temperatury 80 °C i kondycjonowano przez 2 h. Następnie układ chłodzono do temperatury otoczenia i mieszano przez (4 ÷ 24) h. Nie wydzielano DMPDHT z mieszaniny poreakcyjnej lecz ogrzewano powtórnie do 80 °C i za pomocą bełkotki wprowadzano do reaktora gazowy tlen pod ciśnieniem 1 atm przez (0,5 ÷ 2) h. Wytrącony produkt koloru jasnorożowego odsączano, przemywano zimną wodą i suszono w temperaturze 70 °C. Wyniki badań przedstawiono w tab. 5.

**Tab. 5.** Zestawienie ilości substratów, czasu oraz wydajności reakcji otrzymywania DMPT (w wodzie).

Lp	Masa TAG*HCl, [g]	Masa pentadionu, [g]	Objętość wody, [dm <sup>3</sup> ]	Czas reakcji, [h]	Czas wprowadzania 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

Wykonano analizę elementarną produktu uzyskanego w reakcji nr 7 (tab. 5), wyniki przedstawiono w tab. 6. Dostępna literatura nie podaje składu elementarnego DMPT.

**Tab. 6.** 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

Przeprowadzono badania optymalizacyjne dla reakcji syntezy DMPT prowadzonej w 2-propanolu, wyniki przedstawiono w tab. 7.

**Tab. 7.** Zestawienie ilości substratów, czasu oraz wydajności reakcji otrzymywania DMPT (w 2-propanolu).

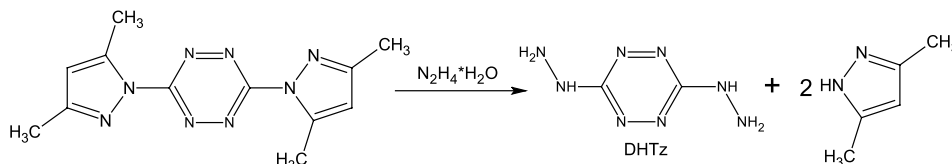
Lp	Masa TAG*HCl, [g]	Masa pentadionu, [g]	Objętość 2-propanolu, [dm <sup>3</sup> ]	Czas reakcji, [h]	Czas wprowadzania tlenu, [h]	Masa DMPT, [g]	Wydajność reakcji, [%]
1	35,1	25,1		4	0,5	9,1	27,0
2					1,0	9,7	28,8
3					2,0	9,7	28,8
4				1,0	6	10,3	30,5
5					8	11,1	32,9
6					12	18,7	55,4
7					16	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

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

Ze względu na niskie wydajności otrzymywania azotanu triaminoguanidyny, zrezygnowano z badania reakcji kondensacji TAG\*HNO<sub>3</sub> z 2,4-pentadionem.

## 2.4. 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 rys. 5.



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

Przeprowadzono badanie wpływu czasu kontaktu reagentów na wydajność otrzymywania DHTz. W kolbie kulistej o objętości 0,5 dm<sup>3</sup> umieszczano zawiesinę 7,1 g DMPT w 300 cm<sup>3</sup> acetonitrylu. Przy energicznym mieszaniu wkraplało do reaktora 80% wodzianu hydrazyny, a następnie mieszano w temperaturze 25 °C przez (4 ÷ 200) h. Wytrącony ciemnoczerwony osad odsączało, przemywało zimnym acetonitrylem i suszono na powietrzu w temperaturze otoczenia. Wyniki badań przedstawiono w tab. 8.

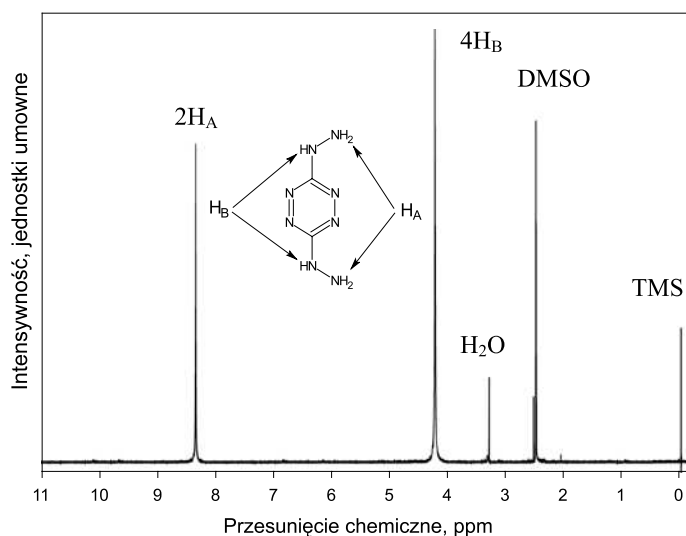
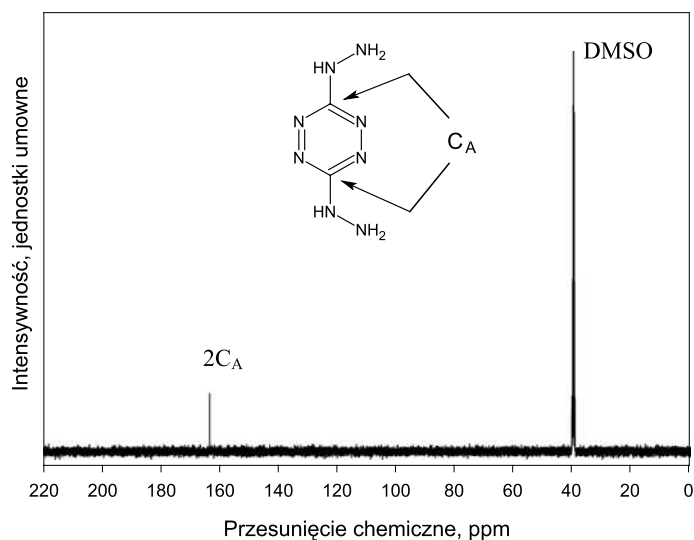
Tab. 8. Wyniki badań wpływu czasu reakcji na wydajność powstawania DHTz.

Lp	Masa DMPT, [g]	Masa N <sub>2</sub> H <sub>4</sub> *H <sub>2</sub> O, [g]	Objętość CH <sub>3</sub> CN, [dm <sup>3</sup> ]	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 2,0 g otrzymanej w reakcji nr 8 rozpuszczono w 75 cm<sup>3</sup> dimetylosulfotlenku, ogrzano do 40 °C, kondycjonowano w tej temperaturze przez 15 min. Następnie do roztworu dodano 200 cm<sup>3</sup> etanolu. Wytrącony ciemnoczerwony osad odsączało, przemytało zimnym etanolem i suszono na powietrzu w temperaturze otoczenia. Uzyskało próbkę 1,9 g DHTz, którą poddało badaniom strukturalnym.

Wykonano analizę produktu krystalizowanego z DMSO techniką wysokosprawnej chromatografii cieczowej (ang. *high performance liquid chromatography*, HPLC) z zastosowaniem kolumny wypełnionej żelami krzemionkowymi z chemicznie związanymi na powierzchni grupami oktadecylowymi. Jako eluent stosowano mieszaninę acetonitrylu - 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 <sup>1</sup>H i <sup>13</sup>C NMR, które przedstawiono na rys. 6 i 7.

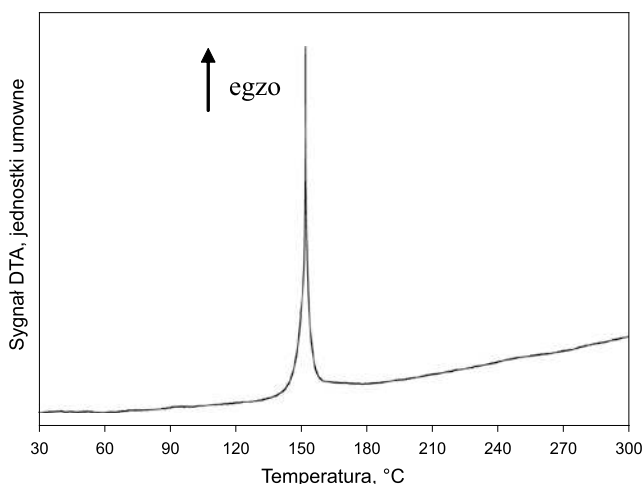
Rys. 6. Widmo <sup>1</sup>H NMR próbki DHTz.Rys. 7. Widmo <sup>13</sup>C NMR DHTz.

Stosunek powierzchni pod sygnałami (w widmie protonowym) o przesunięciach chemicznych 4,3 i 8,4 wyniósł 4:2. Wyniki analizy elementarnej DHTz przedstawiono w tab. 9.

Tab. 9. Teoretyczny, eksperymentalny i literaturowy skład DHTz.

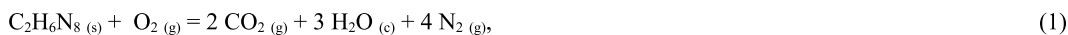
Wynik	Zawartość masowa [%]		
	C	H	N
Teoretyczny	16,90	4,26	78,84
Badanie nr 1	16,89	4,25	78,99
Badanie nr 2	16,92	4,24	78,91
Średnia z badania 1 i 2	16,91	4,25	78,95
Literatura [10]	16,79	4,23	79,05

Na rys. 8 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. 8. Krzywa DTA próbki DHTz.

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



oraz że entalpie tworzenia ditlenku węgla i wody są równe odpowiednio - 393,51 kJ mol<sup>-1</sup> i - 285,83 kJ mol<sup>-1</sup> [11], obliczono standardową entalpię tworzenia DHTz,  $D_{\text{tw}}H^\circ = 1405 \text{ kJ mol}^{-1}$ . Wyznaczona eksperymentalnie wrażliwość na tarcie DHTz wynosiła 300 N. Energia pobudzenia wyznaczona z pomiarów na kafarce Kasta wynosiła 2,5 J.

### 3. Dyskusja wyników i wnioski

Chlorowodorek triaminoguanidyny powstaje z wydajnością prawie teoretyczną gdy jego syntezę z soli guanidyny i pentadionu prowadzi się w 2-propanolu, który 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. Wydajności otrzymywania azotanu triaminoguanidyny z  $\text{Gu} \cdot \text{HNO}_3$  nie przekroczyły 40% dlatego też nie rozwijano tej ścieżki syntezy pierścienia tetrazynowego.

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

Kondensacja TAG·HCl z 2,4-pentadionem w środowisku 2-propanolu pozwoliła na uzyskanie DMPT z wydajnością przekraczającą 75%. Ponad dwukrotny 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 [12].



Reakcję otrzymywania DHTz z DMPT i 80% hydratu hydrazyny prowadzono w temperaturze otoczenia ze względu na potencjalną wrażliwość DHTz na bodźce cieplne. Po 110 h prowadzenia reakcji osiągnięto wydajność produktu równą 84,5% a dalsze wydłużanie czasu reakcji nie spowodowało 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  $^1\text{H}$  i  $^{13}\text{C}$  w pełni potwierdziło przewidywaną strukturę symetrycznej dihydrazynotetrazyny. Widmo protonowe zawiera dwa sygnały o przesunięciu chemicznym równym 4,3 (-NH<sub>2</sub>) i 8,4 (-NH-) ppm i wzajemnym stosunku powierzchni sygnałów wynoszącym 4:2. Stosunek powierzchni sygnałów w widmie protonowym odpowiada w pełni ilości atomów wodoru w badanym związku. 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. Położenie sygnałów w widmach NMR badanego związku pokrywa się z danymi literaturowymi [13]. Skład jakościowy DHTz potwierdzono wykonując analizę elementarną produktu oczyszczonego, a jej wyniki były zgodne z danymi literaturowymi [13].

Temperatura ONSET egzotermicznego rozkładu DHTz wyznaczona podczas badania techniką różnicowej analizy termicznej wynosiła 150 °C, a jej wartość jest zgodna z wynikami innych badaczy [13]. Na termogramie poza ostrym pikiem 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<sup>-1</sup> i należy ono do najwyższych znanych ciepłotał spalania materiałów wybuchowych (HMX 2764 kJ mol<sup>-1</sup> [14], HNIW 3649 kJ mol<sup>-1</sup> [15]). Obliczona standardowa entalpia tworzenia DHTz jest dodatnia i wynosi 1405 kJ mol<sup>-1</sup>. W literaturze znaleziono tylko jedną wartość entalpii tworzenia związku i wg autorów wynosi ona 530 kJ mol<sup>-1</sup> [8]. Obliczona entalpia tworzenia DHTz zgodnie z empiryczną zasadą wg której należy przyjąć 43,1 kJ/atom [4] wynosi dla dihydrazynotetrazyny 520 kJ mol<sup>-1</sup>. 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 (np. heksogen) stosowanych masowo w technice wojskowej [16]. 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 produktu o dużej czystości (98%) z wysoką wydajnością. Zaproponowana ścieżka syntezy pozwala uniknąć stosowanych dotychczas drogich i niebezpiecznych związków chemicznych jak tlenek azotu(II) i bezwodna hydrazyna. Wszystkie operacje prowadzone są pod ciśnieniem atmosferycznym w temperaturze otoczenia. Prezentowana metoda może być z powodzeniem stosowana do syntezy DHTz w skali wielkolaboratoryjnej w laboratoriach posiadających zestaw podstawowej aparatury chemicznej.

## Podziękowanie

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

## Literatura

- [1] M. Talawar, R. Sibavalan, S. Asthana, *Combust. Explos. Shock Waves* 41, 3, 2005, s. 264.
- [2] D. Chavez, M. Hiskey, D. Naud, *Prop. Expos. Pyrotech.* 29, 2004, s. 209.
- [3] M. Coburn, D. Ott, *J. Heterocyclic Chem.*, 27, 1941, 1990, s. 1941.
- [4] D. Chavez, M. Hiskey, R. Gilardi, *Angew. Chem. Int. Ed.*, 10, 39, 2000, s.1791.

- [5] S. Loebbecke, H. Schuppler, W. Schweikert, J. Therm. Anal. Calorym. 72, 2003, s. 453.
- [6] M. Talawar, R. Sivabalan, T. Mukundan, H. Muthurajan, A. Sikder, B. Gandhe, A. Rao, Journal of Hazardous Materials, 161, 2-3, 2009, s.589.
- [7] H. Marcus, A. Remanick, J. Org. Chem. 28, 9, 1963, s. 2372.
- [8] D. Chavez, M. Hiskey, J. Heterocycl. Chem. 1998, 35, s. 1329.
- [9] M. Coburn, G. Buntain, B. Harris, M. Hiskey, K. Lee, D. Ou, J. Heterocycl. Chem. 1991, 28, s. 2049.
- [10] Patent USA nr 3,244,702.
- [11] P. W. Atkins, *Chemia Fizyczna*, PWN, Warszawa, 2007.
- [12] D. R. Lide, *Handbook of chemistry and physics*, CRC Press Inc., London, 2004.
- [13] M. Talawar, R. Sivabalan, N. Senthilkumar, G. Prabhu. S. Asthana, Journal of Hazardous Materials A113, 2004, s.11.
- [14] R. Meyer, *Explosives*, 3<sup>rd</sup> edition, Wiley-VCH, Weinheim, 2007.
- [15] R. Simpson, P. Urtiew, D. Ornellas, G. Moody, K. Scribner, D. Hoffman, Prop. Expos. Pyrotech. 22, 1997, s.249.
- [16] A. Maranda, S. Cudziło, J. Nowaczewski, A. Papliński, *Podstawy chemii materiałów wybuchowych*, WAT, Warszawa, 1997.