

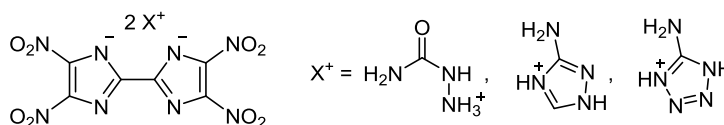
## Синтез и свойства солей 4,4',5,5'-тетранитро-1*H*,1'*H*-2,2'-биимидазола – производных семикарбазида, 3-амино-1,2,4-триазола и 5-аминотетразола

Рафал Левчук<sup>1\*</sup>, Матеуш Шала<sup>1</sup>, Юдита Речко<sup>1</sup>,  
Томас М. Клапотке<sup>2</sup>, Станислав Цудзиво<sup>1</sup>

<sup>1</sup> Факультет взрывчатых веществ, Военно-техническая академия,  
ул. Калскиего, 2, Варшава 00-908, Польша; e-mail: rafal.lewczuk@wat.edu.pl

<sup>2</sup> Химический факультет, Мюнхенский университет Людвига-Максимилиана,  
Бутенандттрассе, 5-13, Мюнхен 81377, Германия; e-mail: tmk@cup.uni-muenchen.de

Поступило 18.10.2016  
Принято 9.11.2016



В последнее время было установлено, что ионные производные 4,4',5,5'-тетранитро-1*H*,1'*H*-2,2'-биимидазола являются перспективными низкочувствительными взрывчатыми веществами, в которых сочетаются низкая восприимчивость к механическим воздействиям с высокой производительностью. В настоящей работе описан синтез бис(семикарбазидной), бис(3-амино-1*H*-1,2,4-триазол-4-иевой) и бис(5-амино-4*H*-тетразол-1-иевой) солей 4,4',5,5'-тетранитро-1*H*,1'*H*-2,2'-биимидазола, а также приведены их расчетные и экспериментальные взрывные характеристики. 4,4',5,5'-Тетранитро-1*H*,1'*H*-2,2'-биимидазол, синтезированный нитрованием 2,2'-биимидазола азотной кислотой в полифосфорной кислоте, образовывал соли высокой чистоты и с высокими выходами в реакциях с водным гидрохлоридом семикарбазида, 3-амино-1,2,4-триазолом в метаноле и 5-аминотетразолом в диэтиловом эфире. Полученные соли охарактеризованы ИК и ЯМР спектроскопией, данными элементного и термического анализов и испытаны на безопасность (чувствительность к удару и трению). Определены плотности и стандартные энтальпии образования, а также рассчитаны взрывчатые характеристики. Соединения термически устойчивы до 180–210 °С, не чувствительны к механическим воздействиям и более эффективны, чем тринитротолуол, по рассчитанным детонационным параметрам.

**Ключевые слова:** биимидазол, 4,4',5,5'-тетранитро-1*H*,1'*H*-2,2'-биимидазол, энергоемкие соли, взрывные свойства, синтез.

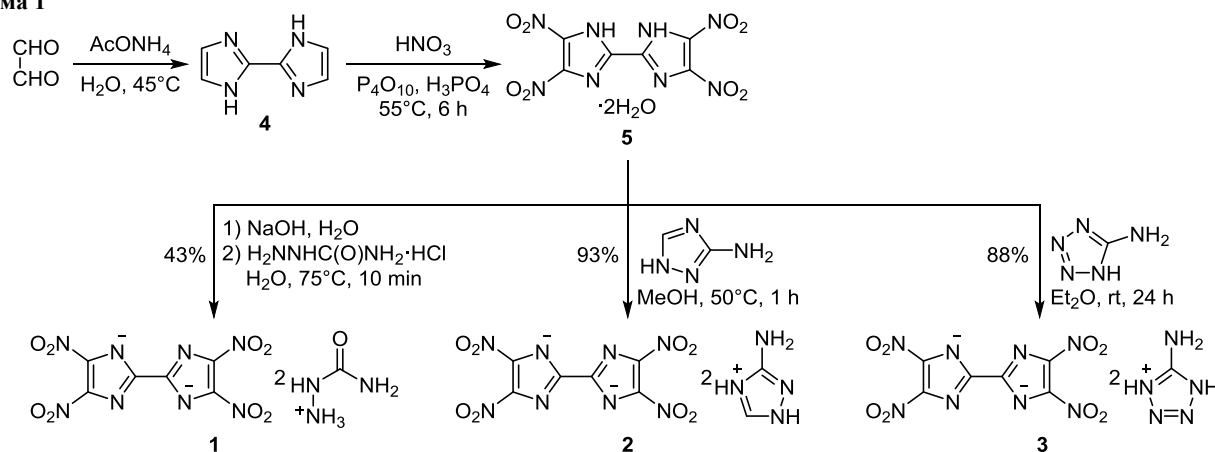
Многие нитро- и аминонитропроизводные диазолов (имидазолы и пиразолы) известны своей хорошей термической устойчивостью, низкой чувствительностью и превосходными взрывчатыми характеристиками.<sup>1,2</sup> Один из них, 4,4',5,5'-тетранитро-1*H*,1'*H*-2,2'-биимидазол (TNBI), обладает низкой чувствительностью к различным воздействиям (особенно в форме дигидрата TNBI·2H<sub>2</sub>O) и привлекательными детонационными параметрами.<sup>3,4</sup> TNBI может быть синтезирован из недорогих легкодоступных исходных материалов, однако высокая гигроскопичность и кислотность, а также активность положений 1 и 1' по отношению к нуклеофилам препятствуют его практическому применению.<sup>3</sup>

Одним из способов решения этой проблемы является получение солей TNBI с полиазотистыми катионами. Высокое содержание азота в таких соединениях повышает плотность, улучшает кислородный баланс и

способствует генерации большего количества газообразных продуктов при разложении. Наиболее предпочтительны протонированные амины на основе гуанидинов, азолов и азинов, поскольку большое число связей N–N и C–N обеспечивает им высокие положительные энтальпии образования. Кроме того, водородные связи увеличивают энергию кристаллической решетки, что делает эти соединения менее чувствительными к тепловым и механическим воздействиям.<sup>5–8</sup>

Примером таких соединений является 3,6-дигидразинил-1,2,4,5-тетразиновая соль TNBI, свойства и методика получения которой описаны Чавесом<sup>9</sup> и Оксли.<sup>10</sup> Чавес также описал синтез и энергетические свойства аминогуанидиновых солей TNBI.<sup>11,12</sup> Гидразиновые и гуанилмочевинная соли TNBI были синтезированы и охарактеризованы Кимом и Кимом.<sup>13</sup> Гидразиновые и аммониевые соли TNBI также были описаны Параскосом в 2015 г.<sup>14</sup> Большинство этих соединений не гигроскопичны, имеют высокие детона-

## Схема 1



ционные характеристики, низкую чувствительность и высокую термическую стабильность. В настоящей статье представлен синтез и взрывчатые свойства бис(семикарбазидной) (1), бис(3-амино-1H-1,2,4-триазол-4-иевой) (2) и бис(5-амино-4H-тетразол-1-иевой) (3) солей 4,4',5,5'-тетранитро-1H,1'H-2,2'-биимидазола.

На схеме 1 представлены использованные в настоящей работе пути синтеза. Синтез 2,2'-биимидазола (4) из ацетата аммония и водного глиоксаля был проведен в соответствии с литературным методом.<sup>14</sup> Нитрование соединения 4 азотной кислотой в смеси фосфорной кислоты и оксида фосфора(V) с последующей перекристаллизацией из воды дало дигидрат TNBI (5) без примесей сульфатов с выходом 30%.<sup>16</sup> 4,4',5,5'-Тетранитро-2,2'-биимидазол-1-ид бис(семикарбазидия) (1) был синтезирован реакцией ионного обмена между динатриевой солью TNBI и гидрохлоридом семикарбазиды в воде. 3-Амино-1,2,4-триазолиевую соль 2 осаждали из метанольного раствора TNBI при добавлении раствора 3-амино-1,2,4-триазола в метаноле. 5-Амино-тетразолиевую соль 3 получали, смешивая эфирный раствор TNBI и порошкообразный 5-аминотетразол.

Совмещенные термогравиметрические и дифференциальные термические анализы (TG/DTA) проводились с использованием аппарата LabSys-TG/DTA (Setaram). Образцы ~8 мг нагревали от 20 до 400 °C со скоростью 5 °C/мин в открытых тиглях. Термограммы TG/DTA солей TNBI 1–3 представлены на рис. 1–3. В условиях этого эксперимента все соединения начинают разлагаться при температурах выше 180 °C. Термическое разложение происходит быстро (узкие пики разложения) и протекает в одну стадию, что можно объяснить разрушением связей C–NO<sub>2</sub> в анионах TNBI, после чего сразу же происходит разрушение углерод-азотного каркаса молекулы. При более низких температурах образцы не подвергаются каким-либо изменениям, сопровождающимся изменением массы или энергии (нет потерь массы или фазовых переходов). Это означает, что соли 1–3 не гигроскопичны.

Термическое разложение соли семикарбазиды 1 начинается при ~187 °C, а максимум разложения наблюдается при ~190 °C. 3-Амино-1,2,4-триазолиевая соль 2 является наиболее термически стабильной, разлагаясь при ~211 °C. В тех же условиях 5-амино-

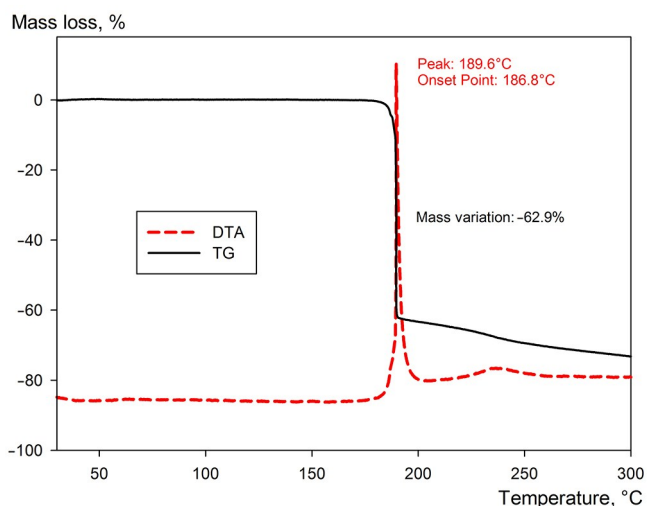


Рисунок 1. Кривые исследований TG/DTA бис(семикарбазидной) соли 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-биимидазола (1).

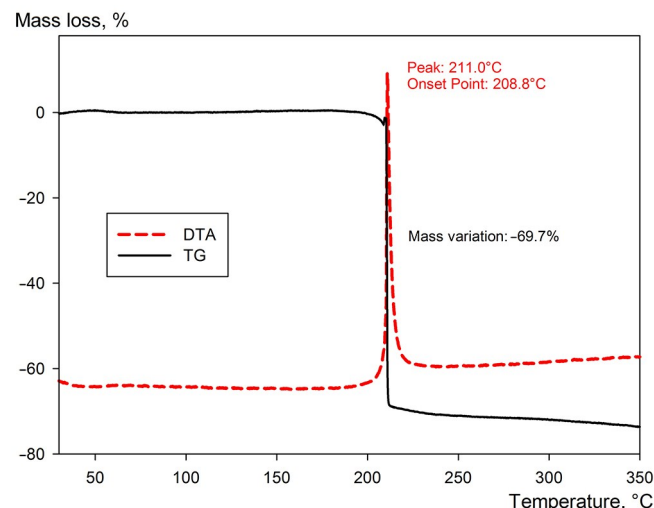
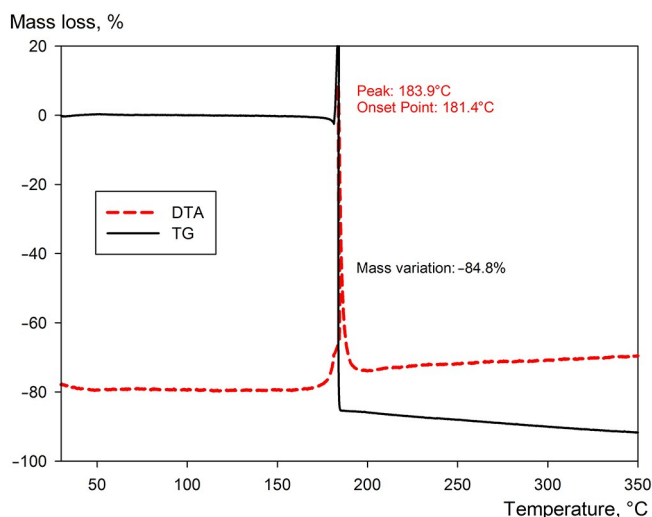


Рисунок 2. Кривые исследований TG/DTA бис(3-амино-1H-1,2,4-триазол-4-иевой) соли 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-биимидазола (2).



**Рисунок 3.** Кривые исследований TG/DTA бис(5-амино-4*H*-тетразол-1-иевой) соли 4,4',5,5'-тетранитро-2,2'-биимидазола (**3**).

тетразолиевая соль **3** начинает разлагаться при температуре ниже на 30 °С. Более того, разложение происходит намного быстрее и сопровождается более энергичным выделением газа (потеря массы составляет около 85%). Увеличение массы, наблюдаемое на кривой TG в начале разложения соли **3** (рис. 3), вызвано сильной газификацией образца. Признаки сильного разложения также видны на рис. 2, но оно менее интенсивно. Наблюдаемая в процессе термодеструкции солей **2** и **3** тенденция очевидна и ожидаема, так как присутствие двух катионов тетразолия в соли **3** обеспечивает как большую энергетику, так и более высокое содержание азота в молекуле.

Определения чувствительности к трению были проведены с использованием прибора ВАМ. Чувствительность к удару определялась с использованием метода Fall Hammer при падении груза массой 5 кг. Калориметрические измерения проводились на водяном калориметре (статическая оболочка), снабженном кислородной бомбой. Прессованные образцы около 2.0 г загружали в открытые кварцевые тигли и инициировали проводом с электрическим нагревом. Непосредственно перед испытанием калориметр калибровали путем сжигания стандарта бензойной кислоты в атмосфере кислорода под давлением 3.0 МПа. Представленные значения являются средними трех отдельных опытов. Энтальпию образования рассчитывали при 25 °С с использованием термодинамического цикла Hess, предполагая, что продукты сгорания содержат исключительно углекислый газ, воду и азот.

Теоретическая оценка параметров горения и детонации исследуемых взрывчатых веществ проводилась с применением программы Cheetah.<sup>17</sup> Предполагалось, что уравнение состояния Беккера–Кистьяковского–Вильсона (ВКВ EOS) характеризует физические свойства газообразных продуктов. В расчетах по ВКВ EOS использовался следующий набор параметров:  $\alpha$  0.5,  $\beta$  0.298,  $\kappa$  10.50 и  $\Theta$  6620,<sup>18</sup> а также экспериментальные значения плотностей и энтальпий образования.

**Таблица 1.** Взрывчатые свойства и чувствительность к удару и трению соединений **1–3**\*

Параметр	1	2	3
Брутто-формула	C <sub>8</sub> H <sub>12</sub> N <sub>14</sub> O <sub>10</sub>	C <sub>10</sub> H <sub>10</sub> N <sub>16</sub> O <sub>8</sub>	C <sub>8</sub> H <sub>8</sub> N <sub>18</sub> O <sub>8</sub>
<i>M</i> , г·моль <sup>-1</sup>	464.27	482.29	484.26
<i>N</i> , %	42.24	46.47	52.06
ОВ, %	-41.36	-56.40	-39.65
<i>d</i> , г·см <sup>-3</sup>	1.65	1.64	1.54
<i>T</i> <sub>decomp</sub> , °С	190	215	184
IS, Дж	>20	>20	>20
FS, Н	>360	>360	>360
$\Delta H_c^\circ$ , Дж·г <sup>-1</sup>	9583	11353	9848
$\Delta H_f^\circ$ , кДж·моль <sup>-1</sup>	-13.9	+113.2	+478.1
Значения Cheetah			
<i>D</i> , м·с <sup>-1</sup>	7345	7163	7341
<i>P</i> , ГПа	20.23	19.30	19.58
<i>U</i> , Дж·г <sup>-1</sup>	3793	3798	4245
<i>T</i> , К	3048	3104	3626

\* *N* – содержание азота; ОВ – кислородный баланс; *d* – плотность запрессованного образца; *T*<sub>decomp</sub> – температура разложения (начало DSC); IS – чувствительность к удару; FS – чувствительность к трению;  $\Delta H_c^\circ$  – теплота горения;  $\Delta H_f^\circ$  – стандартная энтальпия образования; *D* – скорость детонации; *P* – давление детонации; *U* – полная энергия детонации; *T* – температура детонации.

Физические и взрывные свойства солей TNBI **1**, **2** и **3** приведены в табл. 1. Все соли TNBI совершенно нечувствительны к механическим воздействиям. Даже наименее термодинамически стабильная 5-аминотетразолиевая соль **3** оказалась столь же нечувствительной к трению и удару, как тринитротолуол (TNT; 15.0 Дж, <353 Н)<sup>19</sup> или 3-нитро-1,2,4-триазол-5-он (НТО; 22.0 Дж, >353 Н).<sup>20</sup>

Из трех исследуемых соединений 3-амино-1,2,4-триазолиевая соль **2** имеет самый отрицательный кислородный баланс и, следовательно, самую высокую теплоту сгорания (11353 Дж·г<sup>-1</sup>). Только соль семикарбазида **1** имеет отрицательную стандартную энтальпию образования (-413.9 кДж·моль<sup>-1</sup>). 5-Аминотетразолиевая соль **3**, содержащая самое большое количество одинарных и двойных связей N–N, характеризуется наиболее положительной энтальпией образования (+478 кДж·моль<sup>-1</sup>). Как результат, соединение **3** имеет самые высокие энергию детонации (4245 Дж·г<sup>-1</sup>) и температуру детонации в соответствии с расчетами.

Таким образом, при взаимодействии 4,4',5,5'-тетранитро-1*H*,1'*H*-2,2'-биимидазола с семикарбазидом, 3-амино-1,2,4-триазолом и 5-аминотетразолом, были легко получены новые энергоемкие соли с хорошей чистотой и выходами. По расчетным детонационным параметрам исследуемые соединения только немного превосходят тринитротолуол, однако, благодаря высокому содержанию азота, низкой температуре детонации,

стабильности и нечувствительности к механическим воздействиям, они могут быть использованы в безопасных взрывчатых составах.

#### Экспериментальная часть

ИК спектры твердых порошкообразных образцов зарегистрированы на спектрометре PerkinElmer Spectrum BX-FTIR, оснащенном устройством Smiths DuraSampIR II ATR. Спектры ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $^{13}\text{C}$ , и  $^{15}\text{N}$  зарегистрированы на спектрометре Bruker Avance III (500, 125 и 51 МГц соответственно). Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^1\text{H}$  и  $^{13}\text{C}$  представлены относительно ТМС в качестве внешнего стандарта. Химические сдвиги в спектрах ЯМР  $^{15}\text{N}$  представлены относительно жидкого аммиака. Спектры ЯМР  $^{15}\text{N}$  соединений **1** и **2** записаны методом импульсов с обратным выходом разьединенных последовательностей (IG) при комнатной температуре в стандартной ампуле диаметром 5 мм. В качестве растворителя и внутреннего фиксирующего агента использован ДМСО- $d_6$ . Элементный анализ солей TNBI выполнен на анализаторе Vario El Cube CHNS-O-Cl в режиме CHNS. Температуры плавления определены на аппарате Stuart Scientific SMP3. Анализы TG/DTA проведены с использованием аппарата Setaram LabSys-TG/DTA. Измерения дифференциальной сканирующей калориметрии (DSC) для определения температуры плавления и разложения (около 2.0 мг каждого энергоемкого материала) проведены в закрытых алюминиевых контейнерах, содержащих отверстие (0.1 мм) в крышке для выпуска газа и потока азота с расходом 20 мл/мин на устройстве Linseis DSC PT10, калиброванном стандартным чистым индием и цинком при скорости нагрева 5°C/мин. Ацетат аммония (Chempur), 40% водный глиоксаль (Carl Roth), метанол (POCh), оксид фосфора(V) (Carl Roth), фосфорная кислота (Chempur), азотная кислота (Merck-Millipore), гидроксид натрия (Chempur), гидрохлорид семикарбазида (Sigma-Aldrich), 3-амино-1,2,4-триазол (Merck-Millipore), 5-аминотетразол (ABCR) – коммерческие.

**4,4',5,5'-Тетранитро-2,2'-биимидазол-1-ид бис(семикарбазидия) (1).** При комнатной температуре растворяют 3.50 г (10 ммоль) дигидрата TNBI (**5**) в растворе 0.20 г (5 ммоль) гидроксида натрия в 100 мл дистиллированной воды. Полученную оранжевую смесь медленно нагревают, затем при температуре 75 °C в течение 10 мин при постоянном перемешивании по каплям добавляют раствор 2.23 г (20 ммоль) гидрохлорида семикарбазида в 25 мл воды. С каждой каплей немедленно формируется желтый осадок. После охлаждения до 5 °C полученный желтый твердый осадок собирают фильтрованием при пониженном давлении, промывают холодной водой и сушат на воздухе при 60 °C в течение 24 ч. Выход 1.99 г (43%), желтые пластины, т. пл. 195–197 °C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3447, 3310, 3191, 2921, 2760, 2360, 1991, 1697, 1594, 1481, 1371, 1307, 1230, 1206, 1118, 1094, 956, 935, 852, 807, 701, 614. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 6.58 (4H, с, 2NH<sub>2</sub>); 8.89 (2H, с, 2NH); 9.74 (6H, с, 2NH<sub>3</sub><sup>+</sup>). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,

$\delta$ , м. д.: 140.5; 143.8; 158.4. Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: 56.7; 78.7; 97.4; 255.8; 363.9. Найдено, %: C 20.59; H 2.55; N 42.09. C<sub>8</sub>H<sub>12</sub>N<sub>14</sub>O<sub>10</sub>. Вычислено, %: C 20.70; H 2.61; N 42.24.

**4,4',5,5'-Тетранитро-2,2'-биимидазол-1-ид бис(3-амино-1,2,4-триазолия) (2).** При комнатной температуре растворяют 4.20 г (12 ммоль) дигидрата TNBI (**5**) в 200 мл метанола, 2.02 г (24 ммоль) порошкообразного 3-амино-1,2,4-триазола также растворяют в 100 мл метанола и при перемешивании добавляют в колбу с раствором TNBI одной порцией. Полученную суспензию перемешивают при температуре 50 °C в течение 1 ч. После охлаждения до комнатной температуры, желтый твердый продукт отделяют фильтрованием при пониженном давлении, промывают 50 мл метанола и сушат на воздухе в течение 24 ч при температуре 50 °C. Выход 5.40 г (93%), желтый порошок, т. пл. 225–227°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3261, 3116, 1696, 1540, 1473, 1392, 1304, 1218, 1113, 1031, 945, 857, 811, 631. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.17 (4H, с, NH<sub>2</sub>); 8.34 (2H, с, CH). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 139.9; 142.1; 143.6; 151.4. Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: 58.7; 149.2; 247.8; 362.2. Найдено, %: C 24.75; H 1.99; N 45.33. C<sub>10</sub>H<sub>10</sub>N<sub>16</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 24.90; H 2.09; N 46.47.

**4,4',5,5'-Тетранитро-2,2'-биимидазол-1-ид бис(5-амино-4H-тетразол-1-ия) (3).** При комнатной температуре растворяют 3.50 г (10 ммоль) дигидрата TNBI (**5**) в 60 мл диэтилового эфира, при перемешивании добавляют 1.70 г (20 ммоль) порошкообразного 5-аминотетразола одной порцией. Полученную суспензию перемешивают при температуре 20 °C в течение 24 ч. Твердый оранжевый продукт отделяют фильтрованием при пониженном давлении, промывают 50 мл диэтилового эфира и сушат на воздухе в течение 24 ч при температуре 50 °C. Выход 4.26 г (88%), желтый порошок, т. пл. 184–186°C (с разл.). ИК спектр,  $\nu$ ,  $\text{cm}^{-1}$ : 3010, 2694, 2360, 1706, 1484, 1373, 1301, 1208, 1114, 1026, 857, 812, 754, 704, 678, 619. Спектр ЯМР  $^1\text{H}$ ,  $\delta$ , м. д.: 8.25 (4H, уш. с, N аминотетразол). Спектр ЯМР  $^{13}\text{C}$ ,  $\delta$ , м. д.: 138.7; 139.2; 156.4. Спектр ЯМР  $^{15}\text{N}$ ,  $\delta$ , м. д.: 44.2; 110.6; 152.1; 236.3; 359.3. Найдено %: C 19.88; H 1.70; N 51.85. C<sub>8</sub>H<sub>8</sub>N<sub>18</sub>O<sub>8</sub>. Вычислено, %: C 19.84; H 1.67; N 52.06.

*Работа поддержана Министерством науки и высшего образования Польши через Институт химии, Военно-технической академии в Варшаве (грант RMN 08-895 и 08-729/2015). С благодарностью принята финансовая помощь от Мюнхенского университета Людвига-Максимилиана (ЛМУ), Исследовательской лаборатории армии США, Исследовательского проектно-конструкторского центра по вооружению Управления военно-морских исследований (грант ONR.N00014-12-1-0538), Технического центра оружия и боеприпасов Бундесвера (грант E/E91S/FC015/CF049).*

*Авторы благодарят Томаша Витковского (химический факультет ЛМУ) за его помощь и поддержку.*

### Список литературы

1. Gao, H.; Shreeve J. M. *Chem. Rev.* **2011**, 111, 7377.
2. Li, C.; Liang, L.; Wang, K.; Bian, C.; Zhang, J.; Zhou, Z. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 18097.
3. Cho, S. G.; Cho, J. R.; Goh, E. M.; Kim, J.-K.; Damavarapu, R.; Surapaneni, R. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2005**, 30, 445.
4. Cho, S. G.; Goh, E. M.; Cho, J. R.; Kim, J.-K. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2006**, 31, 33.
5. Sebastiao, E.; Cook, C.; Hu, A.; Murugesu, M. *J. Mater. Chem. A* **2014**, 2, 8153.
6. Singh, R. P.; Verma, R. D.; Meshri, D. T.; Shreeve, J. M. *Angew. Chem., Int. Ed.* **2006**, 45, 3584.
7. Xue, H.; Arritt, S. W.; Twamley, B.; Shreeve, J. M. *Inorg. Chem.* **2004**, 43, 7972.
8. Vereschagin, L. I.; Pokatilov, F. A.; Kizhnyaev, V. N. *Chem. Heterocycl. Compd.* **2008**, 44, 1. [*Khim. Geterotsykl. Soedin.* **2008**, 3.]
9. Chavez, D. E.; Hiskey, M. A. *J. Energ. Mater.* **1999**, 17, 357.
10. Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Chen, H. *Termochim. Acta* **2002**, 384, 91.
11. Chavez, D. E.; Parrish, D.; Preston, D. N.; Mares, I. W. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2012**, 37, 647.
12. Tappan, B. C.; Chavez, D. E. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2015**, 40, 13.
13. Kim, S. H.; Kim, J. S. *Bull. Korean Chem. Soc.* **2013**, 34, 2503.
14. Paraskos, A. J.; Cooke, E. D.; Cafilin, K. C. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **2015**, 40, 46.
15. Steffens, R.; Schunack, W. *Arch. Pharm.* **1986**, 319, 183.
16. Szala, M.; Lewczuk, R. *Cent. Eur. J. Energ. Mater.* **2015**, 12, 261.
17. Fried, L. E. *Cheetah 1.39 – User's Manual*; Lawrence Livermore National Laboratory Report No. UCRL-MA-117541, 1996.
18. Hobbs, M. L.; Baer, M. R. In *The 10th Symposium (International) on Detonation, Boston, 12–16 July 1993. Proceedings*; U. S. Office of Naval Research: Arlington, 1994, p. 409.
19. Meyer, R.; Kohler, J.; Homburg, A. *Explosives*; Wiley-VCH: Weinheim, 2002, 5th ed., p. 337.
20. Becuwe, A.; Delclos, A. *Propellants, Explos., Pyrotech.* **1993**, 18, 1.