

WOJSKOWA AKADEMIA TECHNICZNA

im. Jarosława Dąbrowskiego

WYDZIAŁ NOWYCH TECHNOLOGII I CHEMII



ROZPRAWA DOKTORSKA

mgr inż. Łukasz Gutowski

**Synteza i badanie właściwości nitrowych pochodnych
2,2'-bibenzimidazolu oraz N-tlenku benzo[c]cynnoliny
o zwiększonej odporności na bodźce cieplne**

**Promotor: prof. dr hab. inż. Stanisław Cudziło
Promotor pomocniczy: dr inż. Mateusz Szala**

WARSZAWA – 2020 r.

*Pragnę złożyć podziękowania Panu prof. dr. hab. inż.
Stanisławowi Cudziło za życzliwą pomoc, cierpliwość,
cenne rady oraz liczne uwagi merytoryczne udzielone
w czasie realizacji niniejszej pracy, a także
motywowanie do krytycznego spojrzenia na tematykę
badawczą, którą się zajmowałem*

*Chciałbym wyrazić głęboką wdzięczność Panu dr. inż.
Mateuszowi Szali za patronat nad pierwszymi krokami,
które stawiałem na „boisku chemii organicznej”
oraz za olbrzymią wiedzę praktyczną, której próżno
szukać w podręcznikach akademickich*

*Pragnę podziękować Panu dr. hab. inż.
Tomaszowi Gołofitowi za owocną współpracę
w zakresie analizy termicznej związków, które
otrzymałem w czasie realizacji projektu
badawczego*

*Serdeczne podziękowania kieruję w kierunku pracowników
Zakładu Materiałów Wybuchowych za życzliwe dzielenie
się swoim doświadczeniem, co niejednokrotnie pozwoliło
przezwyciężyć problemy powstałe w czasie realizacji
niniejszej pracy*

*Chciałbym podziękować również doktorantom
realizującym swoje prace badawcze
w Zakładzie Materiałów Wybuchowych, a szczególnie
Marcinowi Harze, za blisko dekadę dzielenia wspólnej
pasji i długie godziny owocnych dyskusji*

*Dziękuję Żonie i Synowi za to, że
dzięki nim mogłem gromadzić siły do
przezwyciężania problemów, a także
za okazaną wyrozumiałość*

*Dziękuję także Rodzicom za to, że
pokazali mi, że odkrywanie świata
może być wspaniałą przygodą*

Streszczenie

W niniejszej pracy opisano główne czynniki strukturalne, które powodują zmniejszenie wrażliwości związków nitrowych na ogrzewanie. Ponadto dokonano przeglądu osiągnięć na polu syntezy nowych termoodpornych związków wybuchowych w latach 2009-2019, które mogą poszczycić się parametrami detonacyjnymi, ale również odpornością na bodźce mechaniczne oraz cieplne zbliżoną do 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzenu (TATB). Nowe termoodporne materiały wybuchowe znaleziono pośród związków zawierających ugrupowanie trinitrofenylowe, ale również wśród amino-nitrowych pochodnych diazoli, a także polinitro kaliksarenów. Niektóre z nich dorównują TATB pod względem zarówno parametrów detonacyjnych, ale również odporności na bodźce mechaniczne oraz cieplne. Dodatkowo w części literaturowej pracy wskazano metody syntezy prekursorów użytych do reakcji nitrowania, tj. 2,2'-bibenzimidazolu oraz N-tlenku benzo[c]cynnoliny oraz dokonano przeglądu syntezy i właściwości ich nitropochodnych.

W części badawczej przeprowadzono syntezę 2,2'-bibenzimidazolu w wyniku reakcji 1,2-diaminobenzenu z kwasem szczawiowym, by następnie uzyskać jego tetranitropochodne w wyniku reakcji z mieszaniną kwasu azotowego(V) oraz siarkowego(VI) oraz selektywnie symetryczną tetranitropochodną w wyniku reakcji z samym kwasem azotowym(V). Ponadto otrzymano jej sól sodową i amonową, dowodząc jej właściwości kwasowych. N-tlenek benzo[c]cynnoliny, otrzymany w wyniku redukcyjnej cyklizacji, poddano reakcji z dymiącym kwasem azotowym(V) otrzymując trinitropochodne, z których 2,4,8-trinitropochodna została użyta do syntezy N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny.

Wszystkie otrzymane związki poddano analizie multijądrowego rezonansu magnetycznego (^1H , ^{13}C , ^{15}N) celem potwierdzenia ich struktury. Temperatury topnienia i rozkładu wyznaczono na podstawie termogramów wykonanych techniką różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią (DTA/TG). Do wyznaczenia parametrów równania Arrheniusa zastosowano skaningową kalorymetrię różnicową (DSC) oraz termograwimetrię. Zbadano wrażliwość otrzymanych nitropochodnych na tarcie i uderzenie za pomocą kafara Kasta i aparatu potarciowego Petersa. Na podstawie wyników z badań kalorymetrycznych wyznaczono ich parametry detonacyjne za pomocą kodu termochemicznego CHEETAH.

Summary

The main structural factors that reduce the sensitivity of nitro compounds for heating are described in this work. In addition, the achievements in the field of synthesis of new heat-resistant explosive compounds were reviewed in 2009-2019, which are similar to 1,3,5-triamine-2,4,6-trinitrobenzene in terms of detonation parameters and resistance to mechanical and thermal stimuli. New heat-resistant explosives have been found among compounds containing trinitrophenyl groups, but also among amino-nitro diazole derivatives and poly-nitrocalixarenes. Some of them match TATB in terms of both detonation parameters and resistance to mechanical and thermal stimuli. In addition, the literature part of the dissertation indicates methods for the synthesis of precursors used for the nitration reaction, i.e. 2,2'-bibenzimidazole and benzo[c]cinnoline-5-oxide, and a review of the synthesis and properties of their nitro derivatives was carried out.

In the research part, 2,2'-bibenzimidazole was synthesized as a result of the reaction of 1,2-diaminobenzene with oxalic acid to obtain its tetranitro derivative via reaction with a mixture of nitric and sulphuric acid and selectively symmetrical tetranitro derivative as a result of the reaction with fuming nitric acid. Moreover, its sodium and ammonium salts were obtained proving its acidity. Benzo[c]cinnoline-5-oxide, obtained by reductive cyclization, was reacted with fuming nitric acid to give trinitro derivatives, of which 2,4,8-trinitro derivative was used for the synthesis of 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cinnoline-5-oxide.

All obtained compounds were investigated by multinuclear magnetic resonance spectroscopy (^1H , ^{13}C , ^{15}N) to confirm their structures. Melting and decomposition points were determined by differential thermal analysis coupled with thermogravimetry (DTA/TG). Differential scanning calorimetry (DSC) and thermogravimetry were used to determine the parameters of the Arrhenius equation of decomposition reaction. The sensitivity of the nitro derivatives to friction and impact was investigated using the BAM Hammer fall apparatus and the Peters apparatus. Based on the results of calorimetric tests, their detonation parameters were determined using the CHEETAH thermochemical code.

Spis treści

1. Wprowadzenie.....	6
2. Synteza i właściwości nowych termoodpornych materiałów wybuchowych.....	7
2.1. Czynniki strukturotwórcze zwiększające odporność materiałów wybuchowych na bodźce cieplne.....	7
2.2. Nowe termoodporne MW z grupy nitroarenów.....	10
2.2.1. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrofenylo)-2,2'-bi(1,3,4-oksadiazol) (TKX-55).....	11
2.2.2. 4,8-Bis(2,4,6-trinitrofenylo)-difurazano[3,4-b:3'4'-e]pirazyna (BPDFP).	12
2.3. Termostabilne nitrowe pochodne diazoli.....	14
2.3.1. Dinitro 3,3'-bipirazole.....	14
2.3.2. 4,7-diamino-3,8-dinitropirazolo[5,1-c][1,2,4]triazyna (DADNPT).....	15
2.4. Nitrowe pochodne kaliksarenów.....	16
2.5. Podsumowanie.....	19
3. Otrzymywanie i właściwości 2,2'-bibenzimidazolu i jego nitrowych pochodnych.....	20
3.1. Metody syntezy 2,2'-bibenzimidazolu.....	20
3.2. Właściwości kwasowo-zasadowe oraz nukleofilowe sprzężonej zasady.....	24
3.3. Prognoza produktów reakcji nitrowania BBI i ich właściwości na podstawie reaktywności benzimidazolu.....	25
4. Metody syntezy i właściwości N-tlenku benzo[c]cynnoliny oraz jego nitrowych pochodnych.....	27
4.1. Metody syntezy i właściwości N-tlenku benzo[c]cynnoliny.....	27
4.2. Otrzymywanie i właściwości nitrowych pochodnych BCO.....	31
5. Cel, zakres i sformułowanie tezy pracy.....	35
6. Synteza i badanie właściwości 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu oraz jego soli.....	37
6.1. Otrzymywanie i identyfikacja 2,2'-bibenzimidazolu.....	37
6.2. Synteza i badanie właściwości 5,5',6,6'-tetranitrobibenzimidazolu.....	43
6.2.1. Nitrowanie mieszaniną HNO_3 i H_2SO_4	43
6.2.2. Nitrowanie BBI kwasem azotowym(V).....	49
6.2.3. Pomiar wrażliwości TNBBI na bodźce mechaniczne.....	52
6.2.4. Parametry równania Arrheniusa reakcji rozkładu TNBBI.....	53
6.2.5. Charakterystyki termodynamiczne i parametry detonacyjne TNBBI.....	56
6.3. Otrzymywanie i badanie właściwości soli 5,5',6,6'-tetranitrobibenzimidazolu.....	57
6.3.1. Synteza soli sodowej.....	57
6.3.2. Synteza soli diamonowej TNBBI.....	59
6.3.3. Wrażliwość ATNBBI na bodźce mechaniczne.....	61
6.3.4. Charakterystyki termodynamiczne i parametry detonacyjne ATNBBI.....	61
7. Synteza i badanie właściwości nitrowych pochodnych N-tlenku benzo[c]cynnoliny.....	63
7.1. Synteza i identyfikacja N-tlenku benzo[c]cynnoliny.....	63
7.2. Synteza trinitropochodnych N-tlenku benzo[c]cynnoliny.....	67
7.3. Synteza i badanie właściwości N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny.....	73
7.3.1. Otrzymanie i wydzielenie TNBCO.....	73
7.3.2. Optymalizacja syntezy TNBCO.....	76
7.4. Wyznaczanie parametrów Arrheniusa reakcji rozkładu TNBCO.....	78
7.5. Wrażliwość nitrowych pochodnych BCO na bodźce mechaniczne.....	79
7.6. Charakterystyki termodynamiczne i parametry detonacyjne TNBCO.....	79
8. Podsumowanie pracy i wnioski.....	81
Bibliografia.....	84

1. Wprowadzenie

Nowoczesnym materiałom wybuchowym stawiane są coraz wyższe wymagania. Wysokie parametry detonacyjne (prędkość detonacji, ciśnienie detonacji czy ciepło detonacji) są nadal pożądane, jednakże nowy materiał winien charakteryzować się możliwie najwyższą odpornością na przypadkowe pobudzenie bodźcami cieplnymi i mechanicznymi.

Szczególnie interesującą grupą spośród materiałów wybuchowych są termostabilne materiały wybuchowe (ang. *Thermostable Explosives*), zwane również termoodpornymi MW (ang. *Heat resistant explosives*). Poszukiwania nowych coraz odporniejszych termicznie i zasobniejszych w energię materiałów wybuchowych trwają nieustannie od lat 60. XX wieku [1-5]. W tym okresie otrzymano i scharakteryzowano kilkadziesiąt związków, których szybki rozkład rozpoczyna się powyżej 300°C, co powszechnie uznaje się za kryterium trwałości i stabilności termicznej cząsteczek związków wybuchowych [6]. Ze względu na swoje unikalne właściwości (dużą trwałość, niezawodność działania i bezpieczeństwo użytkowania), znalazły liczne zastosowania zarówno w technologii cywilnej oraz wojskowej. Są używane w pracach strzałowych na dużych głębokościach, gdzie panują temperatury rzędu 200-300°C. Szybkie statki powietrzne (rakiety, promy kosmiczne) często wyposażone są w systemy do odłączania zużytych członów, w których także niezbędne jest zastosowanie TMW, ponieważ ich kadłuby rozgrzewają się do wysokich temperatur podczas poruszania się w atmosferze ziemskiej. Termoodporne MW używane są w końcu w zapalnikach bomb jądrowych.

Powszechną strategią projektowania i syntezy nowego TMW jest synteza chemicznie i termicznie stabilnego prekursora (rdzenia), do którego grupy eksplozoforowe są wprowadzane bezpośrednio (nitrowanie) lub pośrednio (np. utlenianie grupy aminowej). Tę strategię zastosowano, m. in. do syntezy 2,6-bis(pikryloamino)-3,5-dinitropyridyny (PYX). W pierwszym etapie w wyniku reakcji 2,6-diaminopyridyny z 2-chloro-1,3,5-trinitrobenzenem otrzymuje się 2,6-bis(pikryloamino)pyridyny (Pre-PYX). Po reakcji Pre-PYX z dymiącym kwasem azotowym(V) powstaje PYX [3]. Łatwo zauważyć, że w 2,6-bis(pikryloamino)pyrydynie występują już grupy nitrowe. W niektórych przypadkach nie jest konieczne wprowadzenie dodatkowych grup eksplozoforowych, a stabilny termicznie materiał wybuchowy można uzyskać ze związku posiadającego już właściwości wybuchowe. Dodanie grup aminowych do 1,3,5-trinitrobenzenu wprowadza silne oddziaływanie międzycząsteczkowe (wiązania wodorowe), wpływające na zwiększenie temperatury rozkładu [2,4]. Utleniając 2,4,6-trinitrotoluen podchlorynem sodu uzyskuje się 2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilben, który jest jednym ze standardowych termostabilnych materiałów wybuchowych [1]. Aromatyczne azole i azyny także można wykorzystać przy projektowaniu nowego TMW. Ze względu na to, że są one związkami aromatycznymi, zwiększają zasięg sprzężeń elektronowych, a ich dodatnia entalpia tworzenia powoduje, że mogą pełnić rolę eksplozoforów. Jednym z pierwszych

przykładów zastosowania tej strategii są oczywiście tetranitro-2,3,5,6-dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalen (TACOT) i 3-pikryloamino-1,2,4-triazol (PATO). Po przestudiowaniu artykułów opublikowanych w ciągu ostatniej dekady należy stwierdzić, że wszystkie wyżej wymienione metody są dotychczas wykorzystywane do syntezy nowych termoodpornych związków energetycznych.

2. Synteza i właściwości nowych termoodpornych materiałów wybuchowych

2.1. Czynniki strukturotwórcze zwiększające odporność materiałów wybuchowych na bodźce cieplne

Najbardziej znanym termostabilnym materiałem wybuchowym jest bez wątpienia 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzen (TATB). Swą sławę i liczne aplikacje w ekstremalnych warunkach (szerokie zakresy zmian temperatury i ciśnienia, promieniowanie jonizujące, wyładowania elektryczne, intensywne obciążenia uderzeniowe) zawdzięcza przede wszystkim wysokiej temperaturze topnienia i rozkładu (ok. 350°C), wyjątkowo małej wrażliwości na oddziaływania mechaniczne, braku reaktywności w stosunku do innych substancji (obojętności chemicznej) i niewielkiej rozpuszczalności nawet w najbardziej agresywnych rozpuszczalnikach organicznych [2, 7-10].

Unikalne właściwości i zastosowania 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzenu są pochodną jego struktury molekularnej i krystalicznej [11]. Kompletnie podstawienie atomów wodoru w pierścieniu benzenowym naprzemiennie rozmieszczonymi grupami aminowymi i nitrowymi sprzyja tworzeniu bardzo silnych wewnątrzcząsteczkowych wiązań wodorowych $\text{NH}\cdots\text{O}$, a także zapewnia niemal idealną planarność cząsteczki. Natomiast umiarkowanie silne oddziaływania międzycząsteczkowe, również poprzez wiązania wodorowe, powodują układanie się cząsteczek w równoległe warstwy powiązane w strukturze kryształów słabymi siłami Van der Waalsa. Rozległa sieć wiązań wodorowych w warstwach istotnie zwiększa liczbę oscylacyjno-rotacyjnych stanów energetycznych cząsteczek, umożliwiając efektywne rozpraszanie energii dostarczanej podczas ogrzewania lub uderzeniowego obciążania próbki. Lokalizacji energii oddziaływań mechanicznych (tzn. generowaniu tzw. gorących punktów) zapobiega też grafitopodobna sieć krystaliczna TATB, ponieważ warstwy stosunkowo łatwo przemieszczają się względem siebie zmniejszając tarcie wewnętrzne w trakcie gwałtownego odkształcania próbki [2, 12].

Z punktu widzenia odporności termicznej jeszcze ważniejsza wydaje się być struktura molekularna i elektronowa związku organicznego [13]. Również na tym poziomie organizacji materii, TATB jest wyjątkową cząsteczką. Wiązania C-NO_2 i C-NH_2 są krótsze, natomiast wiązania C-C dłuższe niż w innych aromatycznych związkach aminowych i nitrowych. Wysokie

wartości energii dysocjacji wiązań o krytycznym znaczeniu dla trwałości cząsteczki (C-NH₂, C-NO₂) sprawiają, że podczas powolnego ogrzewania, reakcje rozkładu z uwolnieniem produktów gazowych rozpoczynają się dopiero powyżej 300°C. Jednocześnie TATB ulega sublimacji [14, 15].

Liczne badania kinetyki rozkładu TATB, wykonane różnymi metodami, wykazały, że w przedziale temperatur 297-382°C, pozorna energia aktywacji termicznego rozkładu wynosi 250-260 kJ/mol, a współczynnik częstości ma wartości z przedziału 10^{18,6}-10¹⁹ s⁻¹ [15]. Głównymi stałymi produktami początkowych etapów rozkładu TATB są aminonitrobenzofurazany [16]. To oznacza, że termiczny rozkład TATB rozpoczyna się nie od homolitycznego rozpadu wiązania C-NO₂, lecz od wewnątrzcząsteczkowej reakcji sąsiadujących grup nitrowych i aminowych z utworzeniem pierścienia furazanowego i uwolnieniem cząsteczki wody. Tak więc nawet w przypadku TATB możliwe jest przegrupowanie atomów skutkujące wydzielaniem energii utratą małowcząsteczkowego, trwałego termodynamicznie związku poniżej temperatury wymaganej do bezpośredniego rozerwania wiązania C-NO₂ w nitrowych pochodnych benzenu, 290-300 kJ/mol [17].

W termoodpornych MW obydwa te efekty, tzn. uwalnianie gazów oraz wydzielanie energii, powinny się pojawiać w jak najwyższej temperaturze, jednak zgodnie z prawem Boltzmanna rozkładu energii, w każdej temperaturze wyższej od zera bezwzględnego, część cząsteczek w makroskopowej próbce ma energię większą od energii ich rozpadu. Trwałość i odporność termiczna nie mają zatem absolutnego charakteru – jest to raczej kwestia innego niż przez obniżenie temperatury T sposobu zmniejszenia stałej szybkości k nieustannie przebiegających reakcji rozkładu:

$$k = Ae^{-\frac{E}{RT}} \quad 2.1.$$

gdzie:

A – czynnik częstości powiązany z częstotliwością drgań wiązań w cząsteczce [s⁻¹],

E – energia wymagana do rozerwania najsłabszego wiązania w cząsteczce [J/mol],

R – uniwersalna stała gazowa [J/mol·K],

T – temperatura absolutna [K].

Tak więc, aby związek był trwały i odporny termicznie, szybkość rozkładu musi być jak najmniejsza, a to można uzyskać minimalizując czynnik A i maksymalizując wartość E . Stabilizacja rezonansowa i rozległe sprzężenia π - π i n - π elektronowe zwiększają energię wiązań E (w układach sprzężonych krotność wiązań jest większa od jedności), natomiast powiązanie atomów z więcej niż jednym innym atomem obniża A . Wielokrotne wiązania usztywniają strukturę i utrudniają drgania, a ponadto energia dostarczana do cząsteczki może być skutecznie rozpraszana w wielu kierunkach. Podobne, choć słabsze działanie stabilizujące mają wewnątrz- i międzycząsteczkowe wiązania wodorowe, poprzeczne oddziaływania π - π stackingowe między rozległymi strukturami aromatycznymi oraz oddziaływania typu dipol-dipol

pojawiające się, gdy ułożone jedna nad drugą warstwy zbudowane są z heterocyklicznych związków aromatycznych. Wielokrotność i przestrzenny charakter tych oddziaływań czyni je jednak skutecznym sposobem zmniejszania szybkości rozkładu w każdej temperaturze.

Reasumując TATB jest aromatycznym związkiem nitrowo-aminowym, w którym grupy nitrowe są trwale połączone z atomami węgla pierścienia benzenowego i powiązane licznymi, silnymi wiązaniami wodorowymi z grupami aminowymi z tej samej cząsteczki oraz z sześciu innych otaczających ją cząsteczek w danej warstwie. Płaskie, ułożone na wprost siebie cząsteczki z kolejnych warstw w optymalny sposób wypełniają przestrzeń, zmniejszając do minimum wolną przestrzeń w komórce elementarnej.

Podczas powolnego ogrzewania, rozkład i sublimacja TATB rozpoczyna się po przekroczeniu 300°C, a powyżej 350°C piroliza zachodzi już z dużą szybkością. Jak zatem należałoby zmienić strukturę molekularną i krystaliczną związku nitrowego, aby wytrzymał on ogrzewanie, powiedzmy do 500°C? W odpowiedzi na to pytanie pomocny może być przytoczony wyżej wzór Arrheniusa na stałą szybkości reakcji rozkładu.

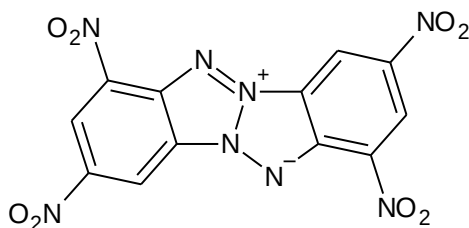
Jeżeli przyjmiemy, że czynnik częstości A dla poszukiwanego związku będzie taki sam jak dla TATB (założenie zasadne ze względu na silne wiązania wodorowe w TATB), energię dysocjacji wiązania o krytycznym znaczeniu dla trwałości związku (E), można obliczyć z poniższego równania:

$$Ae^{-\frac{255000}{8,314 \cdot 623}} = Ae^{-\frac{E}{8,314 \cdot 773}}$$

$$E = 316 \text{ kJ/mol}$$

Tak obliczona wartość E jest o ok. 7% większa od energii homolizy wiązania C-NO₂ w nitrobenzenie, a zatem aby uzyskać zasobniejszy w energię i trwalszy niż TATB nowy termoodporny związek nitrowy, konieczne jest wyeliminowanie innych niż oderwanie rodnika ·NO₂ ścieżek rozkładu (w przypadku TATB furazanowa ścieżka reakcyjna), a także jeszcze efektywniejsza niż w TATB stabilizacja struktury wskutek uwspólniania ruchliwych elektronów, możliwości tworzenia sieci silnych wiązań wodorowych oraz innych oddziaływań międzycząsteczkowych.

Takim związkiem wydaje się być tetranitro-2,3,5,6-dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalen (TACOT, rys. 2.1), który podczas ogrzewania z szybkościami większymi od 5°C/min., ulega rozkładowi w temperaturach przekraczających 400°C [18]. Energia aktywacji termicznego rozkładu TACOT, wyznaczona z zależności Kissingera z wykorzystaniem wyników badań metodą dynamicznej mikrokalorymetrii skaningowej, wynosi 292-330 kJ/mol, a współczynnik częstości $A = 5,2 \cdot 10^{19} \text{ s}^{-1}$. Badania TATB, wykonane w identycznych warunkach, wykazały, że jego rozkład zachodzi w temperaturach niższych o 24-28°C, natomiast energia aktywacji ma wartość 200-221 kJ/mol, a współczynnik częstości $1,9 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$.



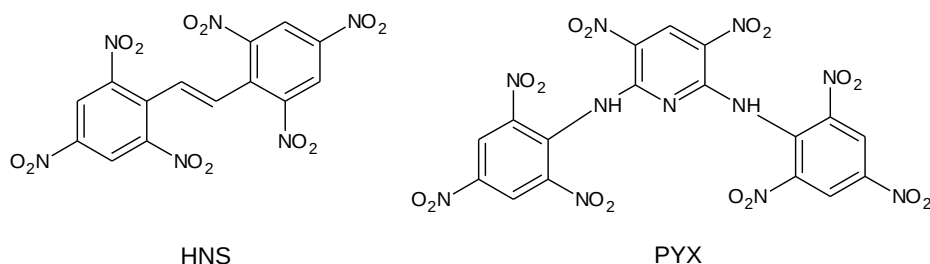
Rys. 2.1. Struktura tetranitro-2,3,5,6-dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalenu

Ewidentna przewaga TACOT nad TATB jest wynikiem braku innych niż grupa nitrowa podstawników w pierścieniach benzenowych oraz policyklicznej i jednocześnie skumulowanej struktury, co oznacza wielokrotne wiązania atomów tworzących cząsteczkę. Ważny jest także wysoki stopień aromatyczności wyjściowego dibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalenu, w którym aż osiemnaście elektronów ulega sprzężeniu (sześciu elektronów dostarczają atomy azotu z łącznika pentalenowego posiadającego izoelektronową strukturę z naftalenem).

W następnych podrozdziałach dokonano przeglądu osiągnięć na polu syntezy nowych termoodpornych związków wybuchowych w latach 2009-2019. Ich charakterystyki użytkowe (wrażliwość, parametry rozkładu termicznego oraz parametry detonacyjne) porównano z właściwościami 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzenu, który wciąż zdaje się być niedościgłym wzorem termoodpornego i ogólnie mało wrażliwego materiału wybuchowego (TACOT jest wrażliwy na uderzenie [18]). Niektóre z nich przewyższają TATB zarówno pod względem odporności termicznej, jak i parametrów detonacyjnych.

2.2. Nowe termoodporne materiały wybuchowe z grupy sprzężonych nitroarenów

Nie od dzisiaj wiadomo, że związki wybuchowe o dużej masie cząsteczkowej zbudowane z nitroarenów rozdzielonych mostkami zawierającymi ruchliwe elektrony umożliwiającymi tworzenie rozległych układów sprzężonych wiązań n- π i π - π elektronowych, charakteryzują się dużą odpornością termiczną [19]. Prominentnymi przedstawicielami tej grupy związków są zwłaszcza 2,2',4,4',6,6'-heksanitrostilben (HNS) i 2,6-bis(pikryloamino)-3,5-dinitropyrydyna (PYX), rys. 2.2. Od wielu lat obydwa są produkowane w skali przemysłowej i wykorzystywane w technice wojskowej, eksploracji kosmosu oraz podczas poszukiwań i wydobywania ropy i gazu ziemnego ze złóż zlokalizowanych na dużych głębokościach [4].

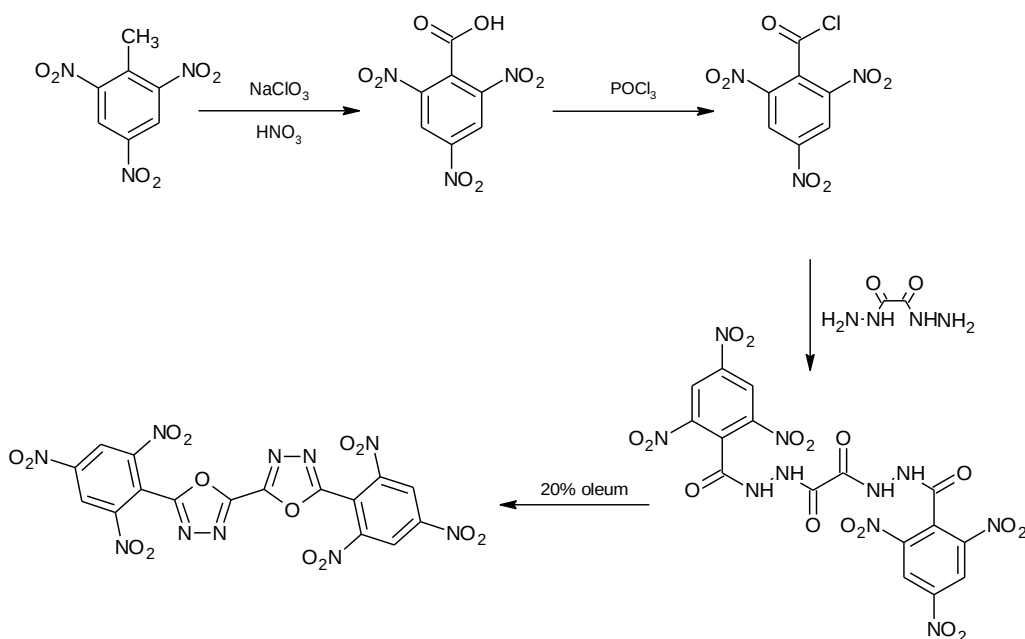


Rys. 2.2. Struktury HNS i PYX – komercyjnych termoodpornych materiałów wybuchowych

Podstawową wadą sprzężonych nitroarenów są ich zaledwie zadawalające wartości prędkości i ciśnienia detonacji. Jest to wynik wybitnie ujemnego bilansu tlenowego i niezbyt wysokich wartości standardowych entalpii tworzenia. Interesujący pomysł na zwiększenie parametrów detonacyjnych takich związków przedstawiono w pracach [20-21, 28-29]. Najogólniej mówiąc polega on na wprowadzeniu endotermicznych azoli, oksazoli lub azyn pomiędzy grupy di- lub trinitrofenylowe. Pozwala to zwiększyć gęstość i ciepło wybuchu oraz zawartość azotu w cząsteczce, a w konsekwencji także prędkość (D) i ciśnienie detonacji (p_{C-J}).

2.2.1. 5,5'-Bis(2,4,6-trinitrofenylo)-2,2'-bi(1,3,4-oksadiazol) (TKX-55)

W 2016 r., T. Klapotke i T. Witkowski po raz pierwszy donieśli o otrzymaniu nowego termostabilnego związku, który został nazwany TKX-55, gdzie skrajne grupy trinitrofenylowe (pikrylowe) są połączone poprzez dwa pierścienie 1,3,4-oksadiazolu [20]. Substratem w syntezie bis(2,4,6-trinitrofenylo)-2,2'-bi(1,3,4-oksadiazolu) jest tani i komercyjnie dostępny 2,4,6-trinitrotoluen (TNT). Proces syntezy obejmuje cztery etapy, ale każdy z nich zachodzi z wydajnością przekraczającą 80%, rys. 2.3.



Rys. 2.3. Schemat syntezy TKX-55

Pierwszy etap syntezy TKX-55 polega na utlenieniu TNT do kwasu 2,4,6-trinitrobenzoesowego za pomocą mieszaniny $\text{NaClO}_3/\text{HNO}_3$. Produkt tej reakcji jest następnie chlorowany (używając POCl_3) do odpowiedniego chlorku kwasowego, a ten poddawany kondensacji z dihydrazydooksailem (dihydrazydem kwasu szczawiowego). W ostatnim etapie bis(pikrylo)oksailohydrazyd jest odwadniany w 20% oleum, w temperaturze pokojowej. Produkt wytrąca się po wylaniu mieszaniny reakcyjnej na pokruszony lód [20].

Badania strukturalne wykazały, że długość wiązania pomiędzy pierścieniami oksadiazolu w TKX-55 jest krótsza od typowego, pojedynczego wiązania węgiel-węgiel, ponieważ jest ono zaangażowane w sprzężenia π -elektronowe obejmujące całą cząsteczkę. Obydwa pierścienie łącznika leżą w tej samej płaszczyźnie, natomiast grupy trinitrofenylowe są odchylone od tej płaszczyzny o kąt $70,347^\circ$ [20].

Metodą różnicowej mikrokalorymetrii skaningowej (DSC) wykazano, że TKX-55 ulega rozkładowi dopiero powyżej 335°C [20]. Późniejsze, szczegółowe badania właściwości termicznych, przeprowadzone przez J. Zhou i in. [21] wykazały, że podczas ogrzewania z szybkością $10^\circ\text{C}/\text{min}$, maksimum piku rozkładu odpowiada temperaturze 370°C . Energia aktywacji termicznego rozkładu wyznaczona metodą Kissingera z wykorzystaniem krzywych DSC, zarejestrowanych przy szybkościach 2,5; 5; 10 i $15^\circ\text{C}/\text{min}$., jest równa 233 kJ/mol . TKX-55 jest niewrażliwy na tarcie, a jego wrażliwość na uderzenie ma wartość typową dla kruszących materiałów wybuchowych (5 J) [20].

Eksperymentalnie wyznaczona gęstość TKX-55 wynosi $1,837 \text{ g/cm}^3$ i jest wyższa od gęstości HNS ($1,74 \text{ g/cm}^3$) i PYX ($1,757 \text{ g/cm}^3$). Duża gęstość w połączeniu z wysoką wartością standardowej entalpii tworzenia ($197,6 \text{ kJ/mol}$) sprawiają, że TKX-55 przewyższa HNS i PYX pod względem parametrów detonacyjnych ($D_{\text{max}} = 8030 \text{ m/s}$, $p_{\text{C-J}} = 27,3 \text{ GPa}$) [20].

Reasumując, TKX-55 ma wszystkie cechy dobrego termostabilnego materiału wybuchowego o dużym potencjale aplikacyjnym. Wytrzymuje ogrzewanie do 335°C , jest niewrażliwy na tarcie, a jego wrażliwość na uderzenie i iskrę elektryczną jest zbliżona do wrażliwości HNS. Gęstość, entalpia tworzenia, zawartość azotu, prędkość i ciśnienie detonacji TKX-55 są wyższe od parametrów obecnie wykorzystywanych HNS i PYX. Może być otrzymany w łatwy sposób, wykorzystując tanie i ogólnie dostępne reagenty. Nie rozpuszcza się w wodzie i jest trudno rozpuszczalny w typowych rozpuszczalnikach organicznych [20].

2.2.2. 4,8-Bis(2,4,6-trinitrofenylo)-difurazano[3,4-b:3'4'-e]pirazyna (BPDFP)

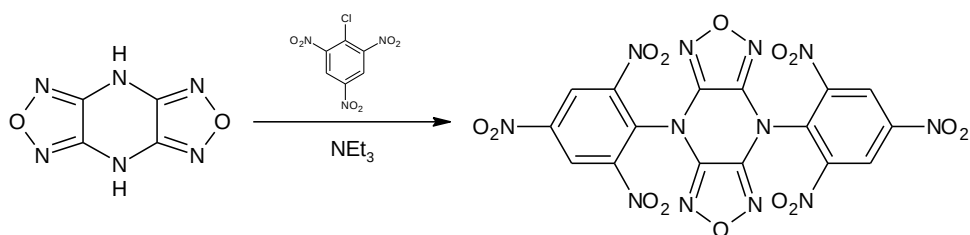
Izomerem oksadiazolu cieszącym się jeszcze większym zainteresowaniem wśród badaczy, zajmujących się syntezą nowoczesnych materiałów wybuchowych, jest furazan (1,2,5-oksadiazol). Wartość entalpii tworzenia tego związku jest ok. 3 razy większa niż

w przypadku 1,3,4-oksadiazolu [22], co może korzystnie wpłynąć na parametry detonacyjne, ale negatywnie na odporność na bodźce termiczne i mechaniczne. Niemniej jednak energetyczne pochodne 1,2,5-oksadiazolu cechuje duża zawartość azotu, a także korzystny bilans tlenowy i wysokie parametry detonacyjne, co czyni go strukturą wartą rozważenia [23-25].

Powszechnie stosowanym substratem w syntezie nowoczesnych MW zawierających pierścienie furazanowy jest 3,4-diaminofurazan (DAF). 3-godzinna reakcja kondensacji DAF z kwasem szczawiowym w środowisku wodnym w 100°C skutkuje otrzymaniem 3,4-dihydroksyfurazano[3,4-b]pirazyny. Następnie po substytucji grup OH przez chlor, przeprowadza się reakcję z gliksalem. Ostatnim etapem jest reakcja dehydratacji wodnym roztworem NaOH, podobna do tej z syntezy DAF [26-27]. W otrzymanym produkcie (DFP) sprzężonych jest z sobą 16 elektronów, czego jednym z dowodów są badania struktury krystalograficznej, wskazujące na to, że kąt torsyjny między C7-N3-C8-N5 wynosi $-179,22^\circ$, więc powstały pierścień pirazynowy jest to niemal płaską strukturą. Difurazanopirazyna (DFP), może ulegać reakcji substytucji nukleofilowej. Prowadząc pikrylowanie w acetonitrylu z dodatkiem trietyloaminy w temperaturze otoczenia przez 29 godzin, otrzymuje się BPDPF z wydajnością ok. 80%, rys. 2.4. Niestety pierścienie benzenowe nie są już współpłaszczyznowe względem DFP, a kąt między ich płaszczyznami równa się $134,92^\circ$.

BPDPF charakteryzuje się bardzo wysoką temperaturą rozkładu wynoszącą 415°C (maksimum piku DSC). Wrażliwość na bodźce mechaniczne wynosi odpowiednio 10 J (uderzenie) i 240 N (tarcie). Wysoka gęstość ładunku ($1,82\text{ g/cm}^3$) wyznaczona metodą piknomietru gazowego może być rezultatem obecności międzycząsteczkowych wiązań wodorowych. Parametry detonacyjne obliczone dla tej gęstości ładunku wynoszą odpowiednio 7874 m/s oraz 28,2 GPa, czyli są zbliżone do tych, obliczonych dla TATB.

Porównywalne parametry ciśnienia i prędkości detonacji przy niższej gęstości niż w TATB są wynikiem obecności endotermicznego pierścienia oksadiazolowego, co skutkuje wysoce dodatnią entalpią tworzenia związku ($+894,1\text{ kJ/mol}$), znacznie przewyższającą entalpię tworzenia TATB ($-139,8\text{ kJ/mol}$) [28]. Biorąc po uwagę znacząco wyższą temperaturę rozkładu DPDPF, powszechnie dostępną bazę surowcową do jego syntezy, a także akceptowalną wrażliwość, może on w przyszłości stać się zamiennikiem TATB czy TACOT.



Rys. 2.4. Schemat syntezy BPDPF

2.3. Termostabilne nitrowe pochodne diazoli

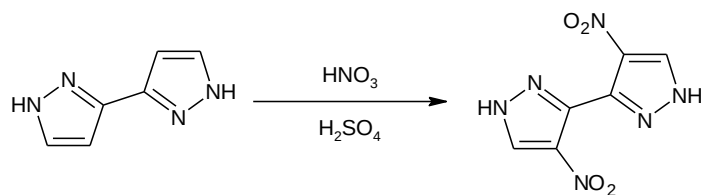
Wzrost liczby atomów azotu w roli strukturotwórczej powoduje zwiększenie gęstości oraz entalpii tworzenia, co wydatnie wpływa na parametry detonacyjne. Zauważono, że już dinitrowe pochodne pirazoli i imidazoli są materiałami wysokoenergetycznymi mogącymi konkurować parametrami z heksogenem czy oktogenem [29]. Niestety wzrost liczby atomów azotu pociąga za sobą zmniejszenie trwałości i zwiększenie wrażliwości materiału wybuchowego [30]. Remedium na to może być inkorporacja grup aminowych w pozycjach orto względem grup nitrowych, co powoduje powstanie wiązań wodorowych stabilizujących strukturę [31].

Zwiększenie liczby grup nitrowych przyłączonych do pierścienia diazolowego zwiększa labilność protonu w pozycji nr 1, czyniąc je związkami o charakterze kwasowym [32-33]. Z drugiej strony, dzięki tej właściwości, nitrodiazole są zdolne do tworzenia trwałych soli zawierających wysokoazotowy kation. Sole, w których strukturze znajdują się wysokoazotowe jony, stanowią klasę materiałów wysokoenergetycznych o wysokiej dodatniej wartości entalpii tworzenia, będącej skutkiem obecności pojedynczych i podwójnych wiązań C-N i N-N, dlatego nie należy przekreślać tej grupy związków [34].

2.3.1. Dinitro 3,3'-bipirazole

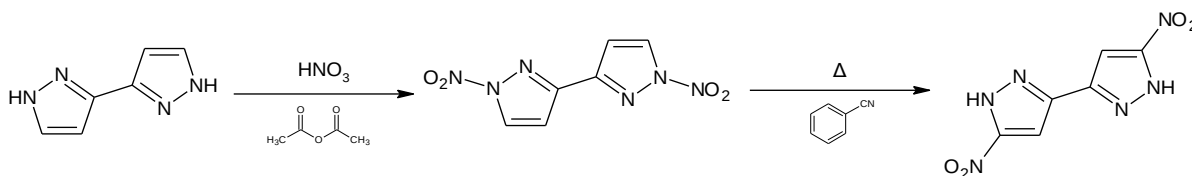
Kumar i współpracownicy [35] opublikowali wyniki badań nad syntezą nitrowych pochodnych 3,3'-bipirazolu. Skrócenie wiązania C-C pomiędzy pierścieniami aromatycznymi, w stosunku do izolowanego wiązania pojedynczego łączącego dwa atomy węgla, świadczy o tym, że elektrony π obu pierścieni są sprzężone. Dodatkowym argumentem jest porównywalna długość wiązań chemicznych pomiędzy atomami budującymi ich strukturę. Dzięki temu nitrowe analogi bipirazoli cechuje wyższa temperatura rozkładu niż nitropirazole.

Z punktu widzenia niniejszej pracy, dwa z opisanych dinitro 1,2-diazoli okazują się szczególnie interesujące. 4,4'-dinitro-3,3'-bipirazol topi się w 305°C, zaś rozkłada w temperaturze sięgającej 365°C. Otrzymuje się go działając na bipirazol mieszaniną dymiącego kwasu azotowego(V) oraz kwasu siarkowego w temperaturze 80°C przez 6 godzin, rys. 2.5. Jest to związek chemiczny praktycznie niewrażliwy na bodźce mechaniczne, bowiem nie daje pozytywnego wyniku próby przy uderzeniu o energię kinetycznej 40 J i tarcu z siłą nacisku 360 N. Przy gęstości 1,83 g/cm³ detonuje z prędkością 8120 m/s i ciśnieniem 26,9 GPa. Poza wysoką gęstością, czynnikiem wpływającym na tak wysokie parametry detonacyjne jest duża wartość dodatniej entalpii topnienia (221 kJ/mol), która jest znacznie wyższa niż wyznaczona dla heksogenu (92,6 kJ/mol), rekompensując wybitnie ujemny bilans tlenowy (-71,4%). Pomimo temperatury rozkładu zbliżonej do TATB, to temperatura topnienia jest czynnikiem określającym górną granicę temperatury jego stosowania.



Rys.2.5. Schemat otrzymywania 4,4'-dinitro-3,3'-bipirazolu

Innym ciekawym izomerem dinitro 3,3'-bipirazolu jest jego 5,5'-dinitrowa pochodna przejawiająca podobną wrażliwość na bodźce mechaniczne, ale jej temperatura rozkładu wynosi 376°C (374°C topnienie), co zostało zaobserwowane na termogramie DSC. Otrzymuje się go poprzez izomeryzację 1,1'-dinitro-3,3'-bipirazolu w 140 °C, powstałego po nitrowaniu 3,3'-bipirazolu azotanem(V) acetylu, czyli mieszaniną 100% HNO₃ i bezwodnika octowego, rys. 2.6. Parametry detonacyjne są porównywalne do tych obliczonych dla poprzedniego izomeru (8026 m/s i 26,2 GPa) z uwagi na niemal identyczną entalpię tworzenia (229,1 kJ/mol) oraz gęstość monokryształu (1,81 g/cm³).



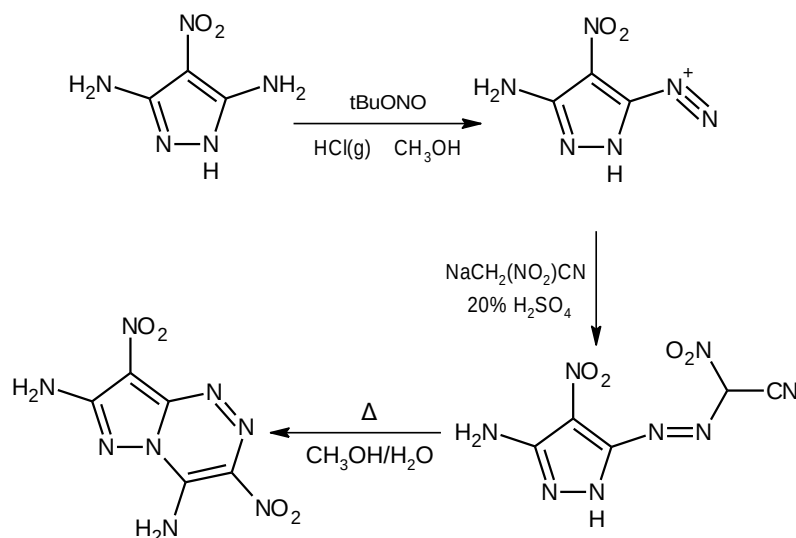
Rys. 2.6. Schemat otrzymywania 5,5'-dinitro-3,3'-bipirazolu

2.3.2. 4,7-diamino-3,8-dinitropirazolo[5,1-c][1,2,4]triazyny (DADNPT)

W 2019 roku [36] otrzymano kolejny energetyczny związek chemiczny z rodziny pirazoli. W wyniku reakcji 3,5-diamino-4-nitropirazolu z azotanem(III) tertbutylu można selektywnie przeprowadzić grupę aminową przy trzecim węglu w grupę nitrozową. Reakcja z solą sodową nitroacetonitylu i wewnątrzcząsteczkowa kondensacja prowadzą do otrzymania 4,7-diamino-3,8-dinitropirazolo[5,1-c][1,2,4]triazyny (DADNPT), rys. 2.7. Nawiązując do wyników badań DSC, związek rozpoczyna rozkładać się ogrzany do 355°C z szybkością 5°C/min w atmosferze azotu. Podobne, jak w przypadku poprzednich związków, jest to determinowane między innymi przez praktyczną współpłaszczyznowość atomów tworzących cząsteczkę ($\angle \text{N10-C9-C11-N12} = -2,1(6)^\circ$; $\angle \text{C(9)-C(11)-N(12)-O(13)} = 0,2(6)$; $\angle \text{N(3)-C(4)-C(5)-N(6)} = -1,9(6)^\circ$; $\angle \text{O(1)-N(3)-C(4)-C(17)} = -1,6(6)^\circ$) świadczącą o rozległym sprzężeniu elektronowym oraz tworzeniem się silnych wiązań wodorowych między atomami tlenu grupy nitrowej i atomami wodoru grupy aminowej, które skutkują warstwowym układem cząsteczek DADNPT w sieci krystalicznej, gdzie odległość między płaszczyznami wynosi 0,309 nm. Powyższe czynniki wpływają na wysoką wartość parametrów równania Arrheniusa reakcji rozkładu wnoszące 306,2 kJ/mol i $10^{24,14} \text{ s}^{-1}$ (wyznaczone metodą

Kissingera). Detonuje z prędkością 8727 m/s i ciśnieniem 32,6 GPa (1,90 g/cm³), a przy tym jest praktycznie niewrażliwy na tarcie i uderzenie (>360 N i >60 J).

Pomimo znakomitych parametrów detonacyjnych znacznie przewyższających te, które charakteryzują termostabilne materiały wybuchowe, a także znakomitej odporności na przypadkowe pobudzenie, synteza DADNPT wymaga użycia drogich i nietrwałych odczynników (azotan(III) tertbutylu), zaś całkowita wydajność syntezy wynosi ok. 38%.

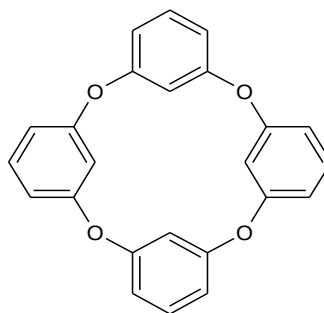


Rys.2.7. Schemat syntezy DADNPT

2.4. Nitrowe pochodne kaliksarenów

Kaliks[n]areny to pierścieniowe związki chemiczne, które po raz pierwszy otrzymali Zinke i Ziegler w 1941 [37]. Większość z nich cechuje się wysoką temperaturą topnienia nierzadko przekraczającą 250-300°C, wysoką temperaturą rozkładu i stabilnością chemiczną. Pomimo licznych aplikacji w innych dziedzinach, nie zostały one wcześniej zaproponowane jako rdzenie nowych termostabilnych materiałów wybuchowych. Główną wadą jest ich znikoma rozpuszczalność w typowych rozpuszczalnikach organicznych, która jednak diametralnie wzrasta dla nitrokaliksarenów.

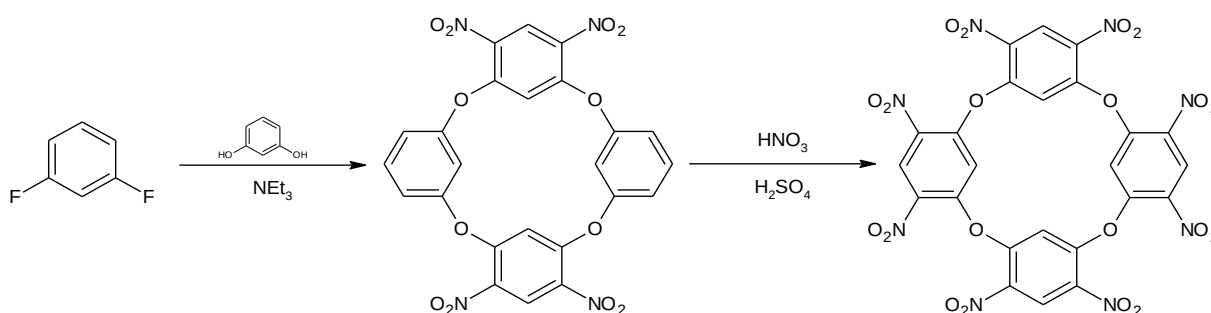
Badacze zajmujący się materiałami wysokoenergetycznymi zainteresowali się związkami, w których podstawowym budulcem (rdzeniem) jest 2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenooktafen, rys. 2.9.



Rys. 2.8. Wzór strukturalny 2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenooctafenu

Zastąpienie mostka metylenowego tlenem prowadzi do zwiększenia bilansu tlenowego związku, a także może powodować zwiększenie gęstości, co korzystnie wpływa na parametry detonacyjne. Takie nitrokaliksareny mogą być rozważane jako etery nitrorezorcynianów, niewykazujące właściwości kwasowych, w przeciwieństwie do nitrofenoli, zwiększając ich stabilność chemiczną i bezpieczeństwo użytkowania.

Najciekawszymi właściwościami cechuje się 1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-oktanitro-2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenooctafen (ONTOBO). Otrzymuje się go w wyniku reakcji 1,3-dihydroksybenzenu z 1,3-difluoro-4,6-dinitrobenzenem, a następnie nitrowaniu powstałego kaliksarenu mieszaniną nitrującą, która składa się ze stężonego (98%) kwasu siarkowego(VI) i dymiącego kwasu azotowego(V) w stosunku objętościowym 1:1. Wprowadzanie substratów do mieszaniny kwasów i pierwsze dwugodzinne kondycjonowanie prowadzi się w 0°C a następne 20 godz. w temperaturze otoczenia, rys. 2.9. Autorzy zaobserwowali, że substytucja chloru fluorem poprzedzona nitrowaniem prowadzi do otrzymania wielu produktów ubocznych, z których ciężko oczyścić produkt poprzez krystalizację tudzież chromatografię kolumnową. Sumaryczna wydajność trójetapowej syntezy wynosi 60%, co wskazuje na to, że średnia wydajność każdego z etapów równa się 84%. Odnotowano również, że powiększając skalę z ok. 17 g do 1000 g gotowego produktu, udało się zwiększyć całkowitą wydajność do 70%.



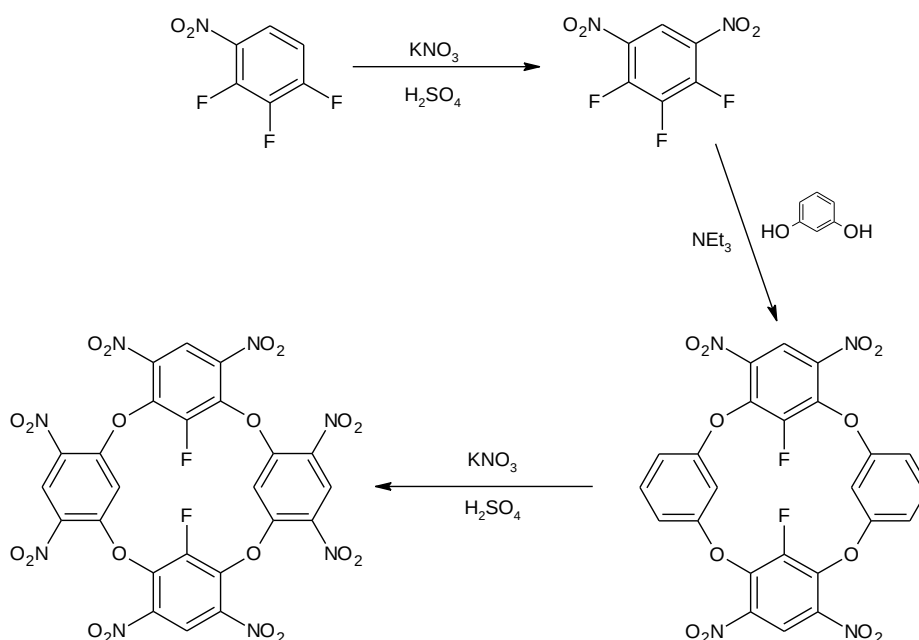
Rys.2.9. Schemat syntezy ONTOBO

Charakteryzuje się parametrami detonacyjnymi, a także trwałością termiczną zbliżonymi do TATB. Rozkłada się egzotermicznie z największą szybkością w 375,5°C ogrzewany

z przyrostem temperatury 5°C/min. Detonuje z maksymalną prędkością 7885 m/s i ciśnieniem 27,6 GPa przy gęstości 1,75 g/cm³ odnotowanej podczas badań krystalograficznych. Wrażliwość na uderzenie wynosi 43 J i jest niemal niewrażliwy na tarcie (>360 N). ONTOBO może ustępować TATB jedynie pod względem wrażliwości na uderzenie (pomiar zakończono przy 43 J). Należy wziąć pod uwagę fakt, że substytucja atomów wodoru grupami aminowymi w pozycjach 1⁵ i 5⁵ nie zwiększa stabilności termicznej tego związku (temperatura rozkładu wynosi w maksimum piku 255,5°C). Zamiana atomu wodoru w tych pozycjach na atom bromu, co prawda poprawia termostabilność (rozkład z największą szybkością w 388,4°C), ale niekorzystnie wpływa na parametry detonacyjne (7021 m/s i 26,6 GPa). Przeprowadzono również próby otrzymania dodekanitropochodnych poprzez nitrowanie różnymi mieszaninami nitrującymi, jednak żadna z metod nie zakończyła inkorporacją czwartej grupy –NO₂ [38].

Gdy zastosujemy 1,2,3-trifluoro-4-nitrobenzen, jako substrat w syntezie kaliksarenu, można otrzymać jego nitrowe pochodne, w których atomy fluoru są umieszczone w pozycjach 1² i 5². Po reakcji 1,2,3-trifluoro-4-nitrobenzenu z mieszaniną azotanu(V) potasu i stężonego (98%) kwasu siarkowego(VI) przez 24 godziny w temperaturze 80°C, otrzymano 1,2,3-trifluoro-4,6-dinitrobenzen. Produkt wytrącił się, gdy mieszaninę reakcyjną wylano do wody z pokruszonym lodem. Następnie w wyniku reakcji z rezorcyną, katalizowaną przez trietyloaminę prowadzonej przez 8 godzin pod chłodnicą zwrotną, otrzymano 1²,5²-difluoro-1⁴,1⁶,5⁴,5⁶-tetranitro-2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyklooktafen, który wytrącono metanolem z mieszaniny reakcyjnej (wydajność 77%). Ostatnia reakcja tetranitrokaliksarenu z mieszaniną azotanu(V) oraz kwasu siarkowego(VI) prowadzona przez 13 godzin w 65°C dała 1²,5²-difluoro-1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-oktanitro-2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyklooktafen z wydajnością około 84% po wylaniu mieszaniny na kruszony lód i odsączeniu produktu, rys. 2.10.

Zastąpienie atomów wodoru atomami fluoru w pozycjach 1² i 5² zwiększa gęstość oktanitrokaliksarenu (1,91 g/cm³), co pozytywnie wpływa na maksymalne obliczone parametry detonacyjne (odpowiednio 8070 m/s i 29,5 GPa). Jest to również spowodowane wyższą entalpią tworzenia (1000,8 kJ / mol), co powoduje zwiększenie zawady sterycznej wewnątrz korony, co jednocześnie zwiększa wrażliwość na ogrzewanie. Po podgrzaniu z szybkością 5°C/min związek rozpoczyna się rozkładać przy około 326°C i rozkłada się przy 334°C z najwyższą szybkością. 1²,5²-difluoro-1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-oktanitro-2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenacyklooktafen jest prawie niewrażliwy na bodźce mechaniczne, takie jak uderzenie lub tarcie (odpowiednio 61 J i 360 N). Co prawda jego parametry detonacyjne są lepsze niż w przypadku TATB, ale jego stabilność termiczna jest nieco niższa. Niemniej jednak jest on perspektywicznym fluorowanym termostabilnym związkiem energetycznym [39].



Rys.2.10. Schemat syntezy difluoro ONTOBO

2.5. Podsumowanie

Dotychczasową strategią otrzymywania TMW była synteza nitroarenów posiadających w swej strukturze rozległe sprzężenia π - π i n - π elektronowe. Obecnie próbuje się otrzymywać nowe TMW zwiększając rolę strukturotwórczą azotu poprzez wprowadzanie wysokoazotowych pierścieni wykazujących właściwości aromatyczne. Biorąc pod uwagę energię dysocjacji krytycznego wiązania niezbędną do otrzymania TMW rozkładającego się w 500°C, istnieje duże prawdopodobieństwo zbliżenia się do tej granicy, jeżeli konfiguracja grup funkcyjnych doprowadzi do tego, że powstawanie rodnika $\cdot\text{NO}_2$ będzie pierwszym etapem rozkładu.

W ostatniej dekadzie powstało kilka termoodpornych materiałów wysokoenergetycznych, które cechuje temperatura rozkładu zbliżona do TATB i TACOT. Po ich porównaniu pod kątem parametrów detonacyjnych, termoodporności oraz bezpieczeństwa stosowania, należy stwierdzić, że to nitrowe pochodne pirazolu mogą rzucić im wyzwanie, szczególnie DADNPT, który w oparciu o wstępne wyniki badań, może przewyższać go pod każdym względem, a przede wszystkim parametrami detonacyjnymi. Jego główną wadą jest używanie do jego syntezy drogich i nietrwałych odczynników, których ciężko używać w skali wielokolaboratoryjnej czy przemysłowej, a jej wydajność jest niewielka.

Na uwagę zasługują również nitrokaliksareny, szczególnie ONTOBO, bowiem niemal we wszystkich aspektach dorównuje on 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzenowi. Niestety nitrowe pochodne 2,4,6,8-tetraoksa-1,3,5,7(1,3)-tetrabenzenooktafenu mogą mieć niewielki potencjał do rozwoju, bowiem żadne zabiegi mające na celu zwiększenie odporności termicznej nie

przynoszą spodziewanego rezultatu. Ponadto, w oparciu o dotychczasowe badania, zdaje się, że ONTOBO jest związkiem, który nie ulega substytucji elektrofilowej prowadzącej do wprowadzenia większej liczby grup nitrowych, co niewątpliwie wpłynęłoby korzystnie na parametry detonacyjne. Powszechnie jednak wiadomo, że zwiększanie liczby grup eksplozoforowych uwrażliwia nowopowstały związek. Co prawda wprowadzanie atomów fluoru zwiększa entalpię tworzenia oraz gęstość materiału wysokoenergetycznego, ale wiąże się to również ze zmniejszeniem temperatury rozkładu.

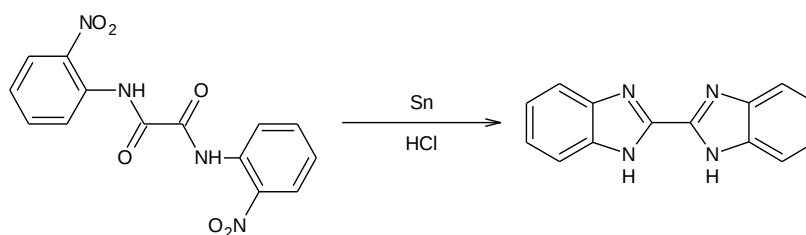
Duży potencjał aplikacyjny posiadają również TKX-55 i BPDPF, jednak znacznie odbiegają od w/w związków pod względem wrażliwości na bodźce mechaniczne, niemniej można się nimi bezpiecznie posługiwać zachowując procedury bezpieczeństwa dla kruszących materiałów wybuchowych takich jak RDX.

Nitro 3,3'-bipirazole mogą przejawiać właściwości kwasowe. Taki związek mógłby reagować z materiałem otoczki (stal, miedź) podczas długiego przechowywania, co skutkowałoby otrzymaniem soli metali ciężkich, które zwykle charakteryzuje ekstremalna wrażliwość na bodźce mechaniczne. Z drugiej strony 3-nitro-1,2,4-triazolon, którego wodne roztwory wykazują odczyn kwaśny, a jego stała dysocjacji ($K = 10^{-3,76}$) [40] porównywalna jest do stałej dysocjacji kwasu mrówkowego, jest proponowany jako materiał wybuchowy do wyrobów charakteryzujących się obniżoną wrażliwością na przypadkowe pobudzenie.

3. Otrzymywanie i właściwości 2,2'-bibenzimidazolu i jego nitrowych pochodnych

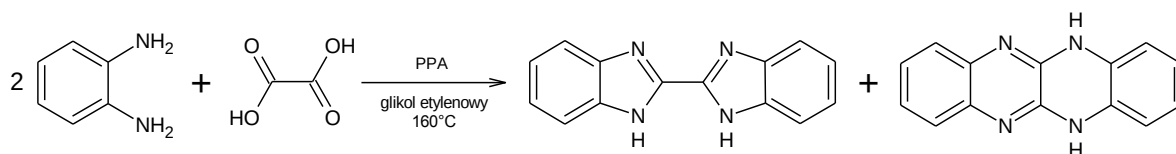
3.1. Metody syntezy 2,2'-bibenzimidazolu

2,2'-Bibenzimidazol (bibenzimidazol, BBI) jest związkiem aromatycznym otrzymanym po raz pierwszy przez Huebnera w 1881 roku w wyniku redukcyjnej cyklizacji 2,2'-dinitrooksalanilidu cyną w kwasie solnym [41], rys. 3.1. Jest to związek cieszący się uwagą wśród badaczy zajmujących się przestrajalną luminescencją, ponieważ może być wykorzystany jako ligand w związkach kompleksowych metali przejściowych mających takie właściwości optyczne [42-44]. W temperaturze pokojowej występuje w postaci żółtych kryształów. Nie ulega żadnym przemianom polimorficznym i fazowym do 350°C. Na jego widmie protonowym widoczne są dwa sygnały (12,22 (s) i 6,99 – 7,11 (m)). W przypadku widma węglowego (^{13}C) zarejestrowano 4 sygnały (116,0; 123,8; 126,4; 156,0) [45].



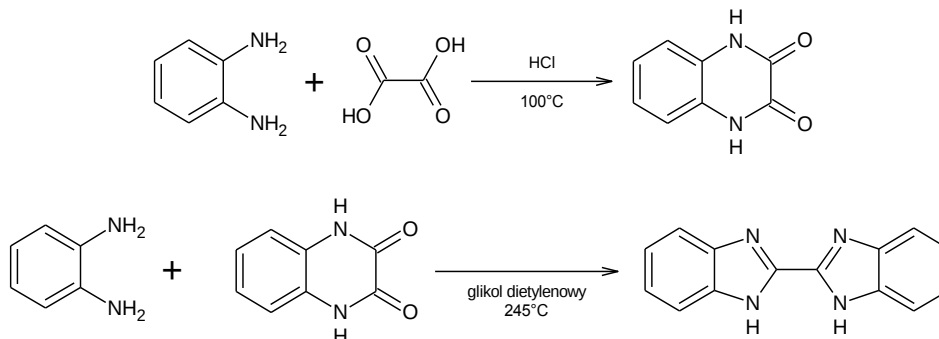
Rys. 3.1. Schemat pierwszej syntezy BBI

Bibenzimidazol jest obecnie otrzymywany w wyniku reakcji chlorowodoru 1,2-diaminobenzenu z kwasem etanodionowym (szczawiowym). Jako katalizatora używa się najczęściej kwasu polifosforowego (PPA) [46-49]. Synteza może być zrealizowana w jednym (rys. 3.2) lub w dwóch etapach (rys. 3.3). W obydwu przypadkach produktem ubocznym jest 5,11-dihydro-5,6,11,12-tetraazanaftacen (fluoflawina), która zależnie od metody powstaje z wydajnością 4-17%. Podczas jednoetapowego procesu stosuje się nadmiar kwasu etanodiowego, ponieważ ogranicza to reakcje uboczne, m.in. polikondensację, i tym samym zapewnia lepsze wykorzystanie aminy w syntezie BBI z wydajnością 61%.



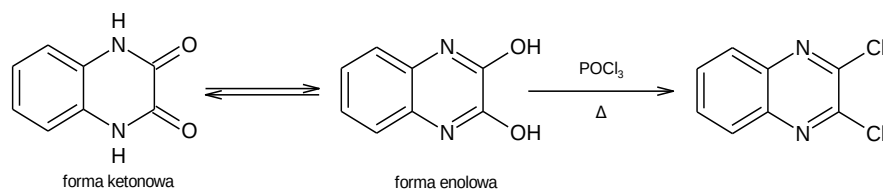
Rys.3.2. Schemat jednoetapowej syntezy BBI

W dwuetapowej ścieżce syntezy, w pierwszym etapie otrzymywany jest oksalamid (1,4-dihydrochinoksalino-2,3-dion), który reagując z drugą cząsteczką 1,2-diaminobenzenu przekształca się w 2,2'-bibenzimidazol, w wyniku reakcji transaminowania i addycji do grupy karbonylowej. Drugi etap syntezy BBI zachodzi w 245°C z wydajnością 89% [50].



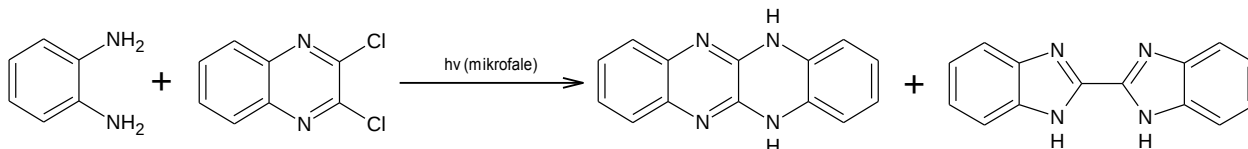
Rys. 3.3. Schemat dwuetapowej syntezy BBI

1,4-Dihydrochinoksalino-2,3-dion występuje w dwóch odmianach tautomerycznych, z których forma ketonowa jest bardziej faworyzowana. W jego reakcji z tlenochlorkiem fosforu(V) powstaje 2,3-dichlorochinoksalina, rys. 3.4 [51].



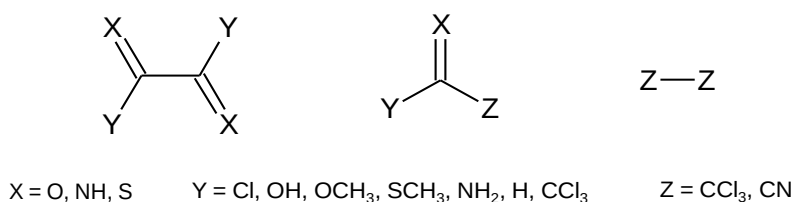
Rys. 3.4. Schemat syntezy 2,3-dichlorochinoksaliny

Substytucja atomów chloru w 2,3-dichlorochinoksalinie przez 1,2-diaminobenzen jest możliwa, jednak dominującym produktem jest wówczas fluoflawina. Reakcja zachodzi w fazie stałej i musi być wspomagana 30 minutowym naświetlaniem promieniowaniem z zakresu mikrofalowego [52], rys. 3.5.



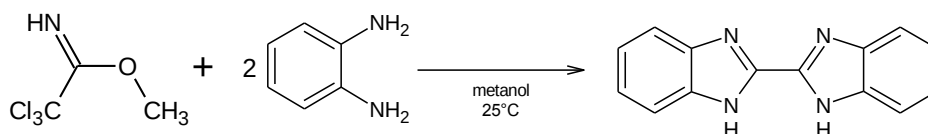
Rys. 3.5. Schemat reakcji 2,3-dichlorochinoksaliny z 1,2-diaminobenzenem

Nowe metody otrzymywania BBI są wciąż poszukiwane, bowiem obecna wymaga długotrwałego ogrzewania reagentów w wysokiej temperaturze. Ciekawym rozwiązaniem jest prowadzenie syntezy w autoklawie z ograniczeniem do niezbędnego minimum czasu prowadzenia reakcji w najwyższych temperaturach. Wszystkie analogi strukturalne kwasu etanodiowego, przedstawione na rys. 3.6, są zdolne do reakcji z 1,2-diaminobenzenem, a zatem wykorzystując jeden z nich, stabilny w warunkach syntezy, także można otrzymać 2,2'-bibenzimidazol. Z uwagi na to, że stopień utleniania węgla w kwasach karboksylowych jest tożsamy z tym w grupie trihalogenometylowej oraz ksantogonianowej, to tego typu związki powinny także zostać wzięte pod uwagę jako substraty w syntezie BBI [45, 53-57].



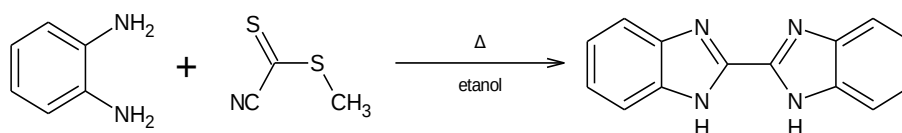
Rys. 3.6. Analogi kwasu szczawowego możliwe do zastosowania w syntezie BBI

Na szczególną uwagę zasługuje trichloroacetamidynian metylu, który może być uzyskany w wyniku częściowej hydrolizy trichloroacetonitrylu (Z-Z). Używając go można przeprowadzić syntezę 2,2'-bibenzimidazolu w temperaturze otoczenia z wydajnością dochodzącą do 90%, rys. 3.7 [56]. Wysoka cena acetamidynianu oraz porównywalna wydajność syntezy w stosunku do powszechnie stosowanej metody dwuetapowej sprawiają, że nie stanie się ona konkurencyjna.



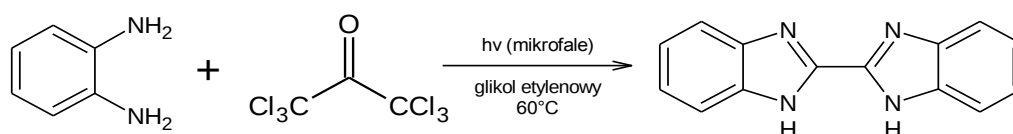
Rys. 3.7. Schemat otrzymywania bibenzimidazolu z trichloroacetamidynianu metylu

To samo dotyczy reakcji z cyjanoditiomrówczanem metylu, w której BBI powstaje ze znikomą wydajnością, rys. 3.8 [57].



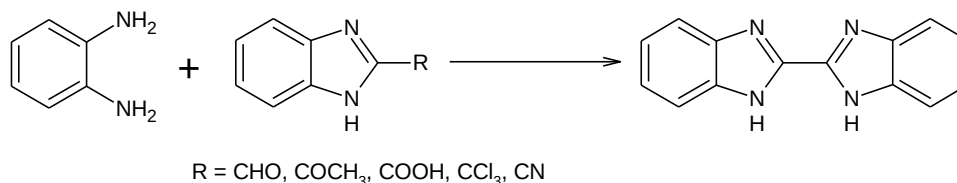
Rys. 3.8. Schemat otrzymywania bibenzimidazolu z cyjanoditiomrówczanu metylu

Zapewne uwagę czytelnika przykuło wymienienie grupy $-\text{CCl}_3$ wśród zamienników grupy karboksylowej i jednocześnie zakwalifikowanie jej jako grupy odchodzącej. Uczyniono tak, ponieważ jej hydroliza prowadzi do powstania kwasów karboksylowych, a ostatnim etapem reakcji haloformowej jest substytucja przy karbonylowym atomie węgla z odłączeniem jonu $-\text{CX}_3$ ($\text{X} = \text{Cl}, \text{Br}$ lub I). Opisany przypadek zachodzi podczas syntezy 2,2'-bibenzimidazolu w reakcji 1,2-diaminobenzenu z heksachloroacetonem, rys. 3.9 [58, 59].



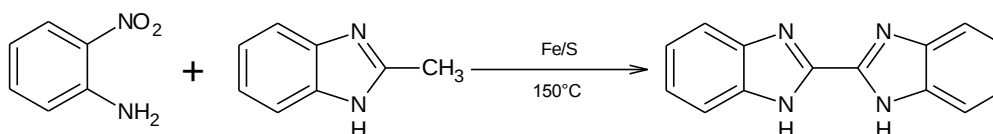
Rys. 3.9. Schemat otrzymywania bibenzimidazolu heksachloroacetonu

Skoro możliwe jest wykorzystanie kwasu i aldehydu szczawiowego do syntezy BBI, to nic nie stoi na przeszkodzie, aby do syntezy używać odpowiednich pochodnych benzimidazolu podstawionych w pozycji 2, rys. 3.10 [60-62].



Rys. 3.10. Wykorzystanie 2-podstawionych benzimidazoli do syntezy BBI

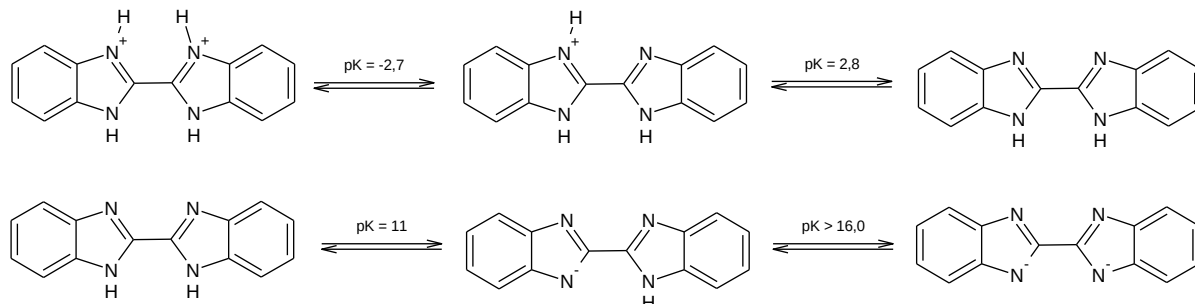
Nguyen i współpracownicy zaproponowali syntezę benzazoli z 2-amino- lub 2-hydroksynitrobenzenu i metylowych pochodnych związków heterocyklicznych. Wykorzystując powyższą metodę, można otrzymać BBI z o-nitroaniliny i 2-metylobenzimidazolu, rys. 3.11 [63].



Rys.3.11. Schemat otrzymywania bibenzimidazolu z 2-metylobenzimidazolu

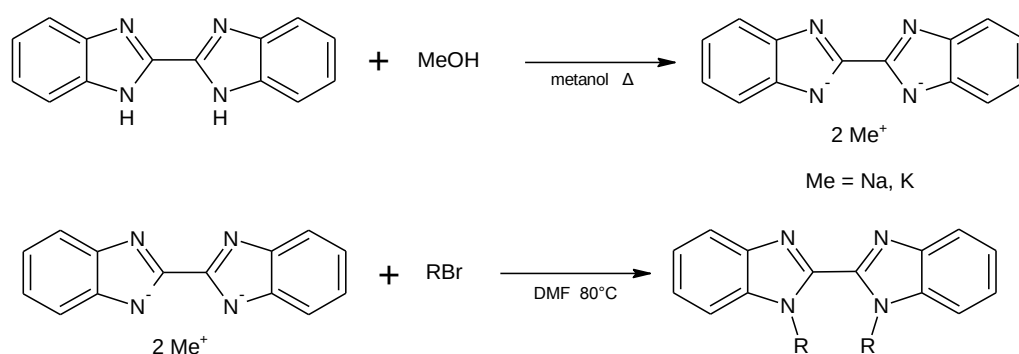
3.2. Właściwości kwasowo-zasadowe oraz nukleofilowe sprzężonej zasady

Bibenzimidazol jest związkiem amfoterycznym mogącym tworzyć kationy poprzez przyłączenie atomu wodoru do atomu azotu w pozycji 3 i 3' oraz aniony przez odłączenie atomu wodoru od atomu azotu w pozycji 1 i 1', rys. 3.12 [64].



Rys. 3.12. Reakcje BBI z kwasami i zasadami

BBI w reakcji z alkaliami tworzy sole, które mogą być następnie poddane alkilowaniu [65]. Syntezę soli prowadzi się w metanolu w temperaturze wrzenia, a następnie mieszaninę reakcyjną przetrzymuje się w temperaturze pokojowej przez 16 godzin.

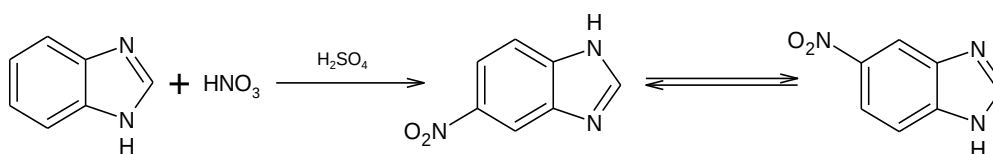


Rys. 3.13. Schemat syntezy alkilopochodnych bibenzimidazolu

Aby otrzymać 1,1'-dialkilobibenzimidazol, do roztworu soli BBI w dimetyloformamidzie (DMF) ogrzanym do 80°C, dodaje się bromku alkilu. Mieszaninę kondycjonuje się przez 30 godzin w tej temperaturze, rys. 3.13. Alkilowanie można przeprowadzić również za pomocą nienasyconych nitryli [47].

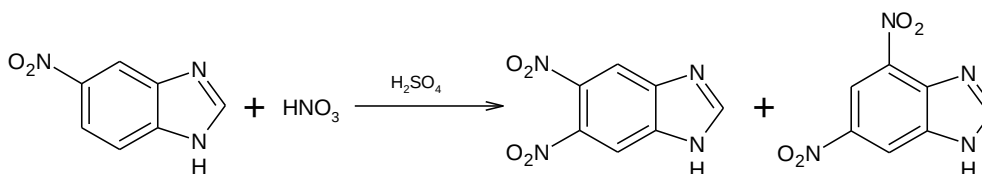
3.3. Prognoza produktów reakcji nitrowania BBI na podstawie właściwości benzimidazolu

Z uwagi na aromatyczny charakter 2,2'-bibenzimidazolu, może on ulegać reakcjom zachodzącym według mechanizmu substytucji elektrofilowej, np.: reakcji nitrowania. Dotychczas otrzymano tylko dwie nitrowe pochodne BBI: 5,5'-dinitro-2,2'-bibenzimidazol [66] oraz 5,5',6,6'-tetrametylo-4,4'-dinitro-2,2'-bibenzimidazol [67]. Bibenzimidazol jest tak naprawdę 2-(benzimidazolo)-benzimidazolem, więc powinien charakteryzować się reaktywnością zbliżoną do benzimidazoli w reakcji nitrowania. Atak pierwszej grupy nitrowej następuje w pozycjach 5 lub 6. Ze względu na tautomerię zachodzącą w benzimidazolach, obie pozycje są równocenne, więc powstaje wyłącznie 5-nitrobenzimidazol, rys. 3.14.



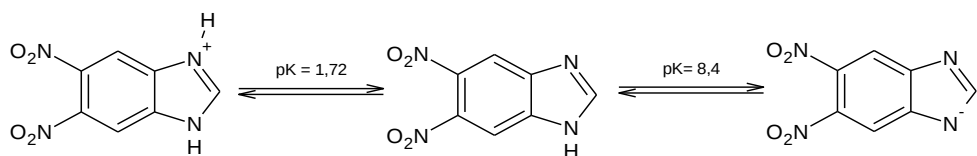
Rys. 3.14. Pierwszy etap nitrowania benzimidazolu

Alternatywnie mononitro pochodną otrzymuje się w wyniku reakcji kwasu mrówkowego z 1,2-diamino-4-nitrobenzenem [66-68]. Atak drugiego kationu nitroniowego może zachodzić w pozycjach 6 lub 7, przy czym substytucja wodoru w pozycji *orto* do grupy nitrowej jest uprzywilejowana, rys. 3.15 [69-71].



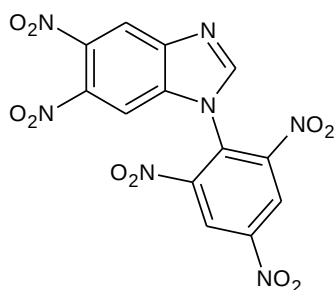
Rys. 3.15. Drugi etap nitrowania benzimidazolu

Z uwagi na to, że ujemny logarytm ze stałej dysocjacji (pK) 5,6-dinitrobenzimidazolu wynosi 8,4, omawiane związki wykazują właściwości kwasowe w reakcji z silnymi zasadami [72]. Natomiast w obecności mocnych kwasów może dojść do protonowania cząsteczki na iminowym atomie azotu, rys. 3.16 [73].



Rys. 3.16. Właściwości amfoteryczne 5,6-dinitrobenzimidazolu

Ciekawa z punktu widzenia syntezy materiałów wybuchowych wydaje się praca australijskich badaczy, w której opisano *N*-pikrylową pochodną 5,6-dinitrobenzimidazolu, rys. 3.17 [74]. Tego typu zabieg usuwa bowiem labilny proton z cząsteczki, a zatem uniemożliwia tworzenie soli metali ciężkich, charakteryzujących się zazwyczaj dużą wrażliwością na bodźce mechaniczne. Mogłyby one powstawać w wyniku reakcji materiału wybuchowego z metalami, z których wykonuje się korpusy ładunków. Dodatkowo poprawia się bilans tlenowy, co korzystnie wpływa na parametry detonacyjne.



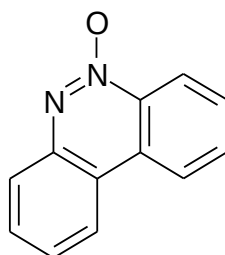
Rys. 3.17. 1-Pikrylo-5,6-dinitrobenzimidazol

Reasumując, na podstawie powyższego przeglądu danych literaturowych o chemicznych właściwościach benzimidazolu i 2,2'-bibenzimidazolu oraz ich nitrowych pochodnych można oczekiwać, że wyczerpujące nitrowanie 2,2'-bibenzimidazolu pozwoli otrzymać jego tetranitrowe pochodne, a mianowicie 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazol oraz 4,4',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazol, z których pierwszy winien być dominującym produktem syntezy. Oba związki będą reagować z zasadami, a ich sole będą mieć właściwości nuklofilowe.

4. Metody syntezy i właściwości N-tlenku benzo[c]cynnoliny oraz jego nitrowych pochodnych

4.1. Metody syntezy i właściwości N-tlenku benzo[c]cynnoliny

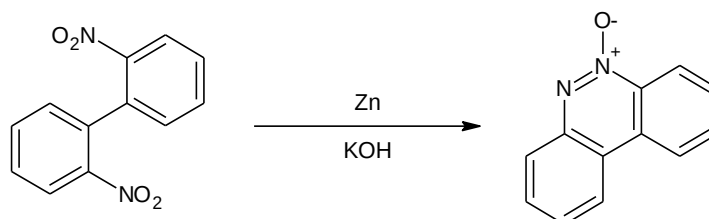
N-Tlenek benzo[c]cynnoliny (BCO) to związek aromatyczny, będący analogiem strukturalnym fenantrenu z grupą azokсовą zamiast atomów węgla w pozycjach 9 i 10, rys. 4.1.



Rys. 4.1. Struktura N-tlenku benzo[c]cynnoliny

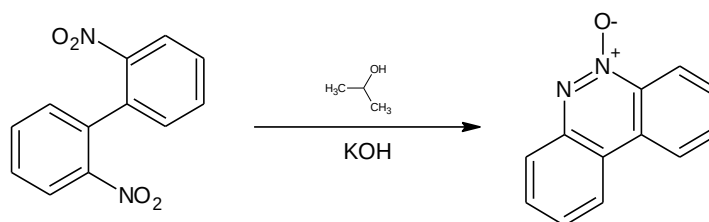
BCO to bezbarwne ciało stałe, które topi się w 139°C. Rozpuszcza się w popularnych, polarnych rozpuszczalnikach organicznych, takich jak aceton, etanol czy octan etylu. W widmie $^1\text{H-NMR}$ próbki BCO rozpuszczonej w deuterowanym chloroformie, występują cztery sygnały o przesunięciach chemicznych 8,70 ppm; 8,22 ppm; 7,85 ppm oraz 7,77 ppm, co oznacza, że każdy z nich reprezentuje po dwa atomy wodoru. Z kolei na widmie węglowym ($^{13}\text{C-NMR}$) odnotowano 6 sygnałów (145,4 ppm; 134,9 ppm; 131,3 ppm; 130,4 ppm; 130,1 ppm; 119,1 ppm), co również odpowiada sytuacji, że każdy z nich pochodzi od dwóch atomów [75].

Pierwsza synteza N-tlenku benzo[c]cynnoliny została opisana przez Täubera w 1891 roku, który przeprowadził redukcyjną cyklizację 2,2'-dinitrobifenyłu (DNBF) za pomocą cynku i wodorotlenku potasu w etanolu, rys. 4.2 [76]. Niemal 100 lat później Huisgen i Gamba wykorzystali D-glukozę zamiast proszku metalu [77], co dowodzi, że aż po dzień dzisiejszy redukcyjna cyklizacja dinitrobifenyłu w alkalicznym środowisku jest główną metodą syntezy tego związku. Modyfikacje są prowadzone w kierunku poszukiwania innych czynników redukcyjnych.



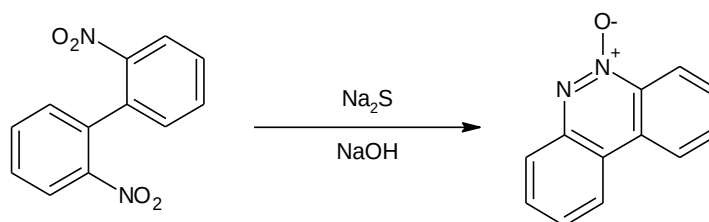
Rys. 4.2. Schemat cyklizacji redukcyjnej cynkiem w środowisku alkalicznym

Wykorzystanie alkoholu izopropylowego zamiast etanolu nie wymaga już użycia dodatkowego reduktora i powoduje otrzymanie BCO z wydajnością 77% po siedmiogodzinnym ogrzewaniu mieszaniny reakcyjnej w temperaturze wrzenia, rys. 4.3 [78].



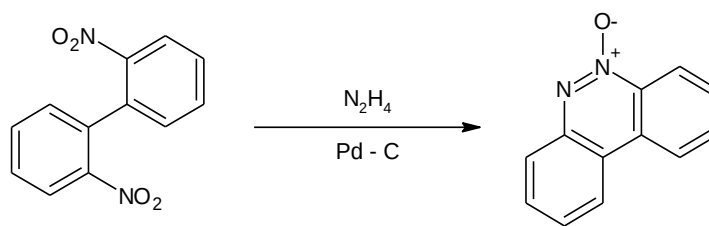
Rys. 4.3. Schemat redukcji DNBF alkoholem izopropylowym

Jednym z najczęściej używanych odczynników do redukcji dinitrobifenylu jest zasadowy, roztwór dziewięciowodnego siarczku sodu w etanolu, rys. 4.4. Reakcję prowadzi się w „gorącym alkoholu” przez 3 godz., co skutkuje otrzymaniem produktu z wydajnością sięgającą 95%, po krystalizacji z mieszaniny etanol-woda [79].



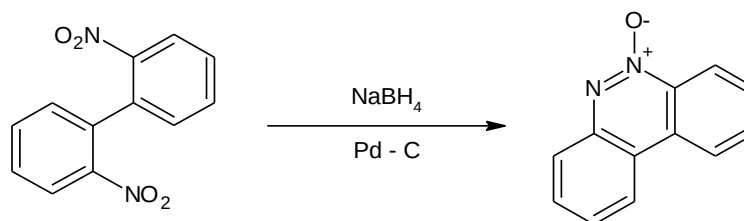
Rys. 4.4. Schemat cyklizacji redukcyjnej siarczkiem sodu

Innym substratem wykorzystywanym do przeprowadzenia cyklizacji jest wodzian hydrazyny. Klic i Tuzun [80] zaproponowali, aby zastosować pallad osadzony na węglu aktywnym w celu przyspieszenia redukcji, rys. 4.5. Ogrzewając mieszaninę reakcyjną (substraty rozpuszczone w etanolu) przez 2 godziny otrzymuje się BCO z wydajnością 94%. Warto nadmienić, że dodatek wodorotlenku sodu do mieszaniny reakcyjnej skutkuje zwiększaniem jej potencjału redukcyjnego, co ostatecznie powoduje otrzymanie benzo[c]cynnoliny (BC) [80].



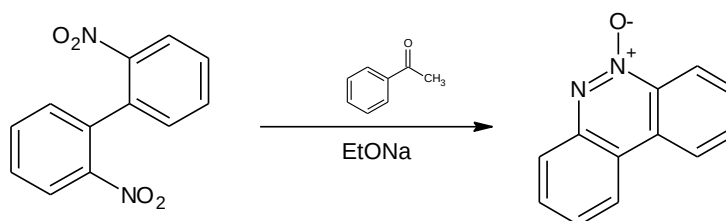
Rys. 4.5. Schemat redukcji 2,2'-dinitrobifenylu hydrazyną

Smith i in. wykorzystali borowodorek sodu zamiast hydrazyny i prowadząc reakcję w temperaturze otoczenia, otrzymali BCO z wydajnością 85%, rys. 4.6 [81].



Rys. 4.6. Schemat redukcji DNBF borowodorkiem sodu

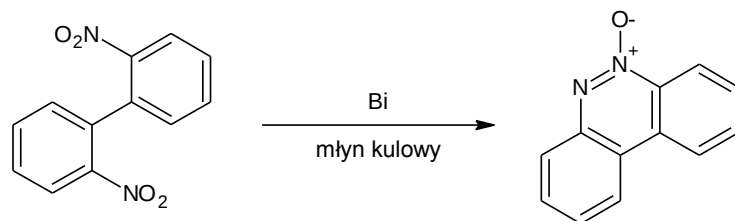
Do redukcji 2,2'-dinitrobiphenylu można również zastosować acetofenon, rys. 4.7. Reakcja zachodzi w obecności mocnej zasady, jaką jest etanolan sodu, a cały proces prowadzi się w etanolu. Synteza przebiega w temperaturze 155°C, a zatem konieczne jest użycie autoklawu. Po czterogodzinnym ogrzewaniu uzyskuje się związek z wydajnością 95% [82-83]. Użycie autoklawu wypełnionego azotem skutkuje redukcją BCO do związku azowego (benzo[c]cynnoliny).



Rys. 4.7. Schemat cyklizacji redukcyjnej DNBF z wykorzystaniem acetofenonu

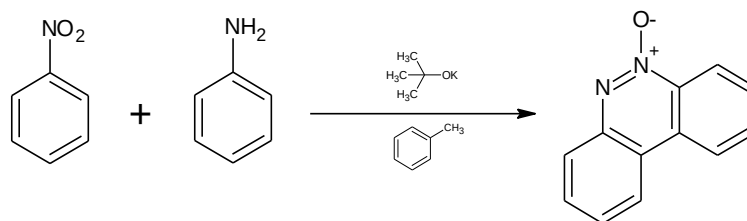
Autorzy pracy [84] wykorzystali różnice w potencjale redukcyjnym metali do redukcji DNBF, rys. 4.8. W młynie kulowym umieszczono nitrozwiązek i w zależności od pożądanego stopnia jego zredukowania użyto albo bizmutu, albo ołowiu i mielono z niewielkim dodatkiem heksanu przez 90 min. Z tak powstałej pasty wyekstrahowano produkt za pomocą octanu etylu. Wykorzystując metal o wyższym potencjale standardowym (Bi) uzyskano BCO (wydajność 90%), natomiast używając Pb otrzymano azozwiązek (BC) odnotowując wydajność reakcji na poziomie 95%. Oczywiście bizmut można wykorzystać w klasycznej cyklizacji redukcyjnej w środowisku zasadowym, co skutkuje uzyskaniem N-tlenku benzo[c]cynnoliny z wydajnością

sięgającą 75%. Wspomaganie reakcji promieniowaniem z zakresu mikrofalowego pozwala na skrócenie reakcji z 8 godzin do 8 min i prowadzenie syntezy w temperaturze otoczenia [85].



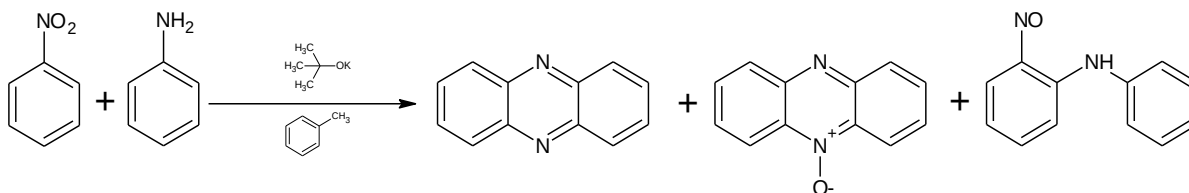
Rys. 4.8. Schemat syntezy BCO powstałej w wyniku redukcji DNBF bizmutem

Z uwagi na niską cenę oraz powszechną dostępność aniliny i nitrobenzenu, to ich reakcja byłaby bardzo ciekawym rozwiązaniem w syntezie BCO. Grupa hinduskich badaczy [77] zaproponowała, aby tego dokonać wykorzystując tert-butanolan potasu, rys. 4.9. Co prawda substraty są komercyjnie dostępne, jednakże konieczność użycia 1,25 ekwiwalentu molowego zasady znacznie podnosi koszty otrzymania tlenku. Najlepszym rozpuszczalnikiem reakcji, prowadzonej w 80-85°C przez 3 godz., okazał się toluen. Mieszaninę poreakcyjną wylewano na lodowaty kwas octowy, uzyskany produkt oczyszczono metodą chromatografii kolumnowej, stosując mieszaninę octanu etylu i heksanu o stosunku objętościowym 1:9 jako eluent.



Rys. 4.9. Schemat syntezy BCO z aniliny i nitrobenzenu

Wyżej opisana reakcja została powtórzona przez polskich badaczy [86], którzy zakwestionowali możliwość otrzymania BCO tą metodą. Przeprowadziwszy syntezę zgodnie ze wskazówkami grupy Synthany, otrzymali oni 3,8-diazaantracen, jego N-tlenek, a także N-fenylo-2-nitrozoanilinę, rys. 4.10.

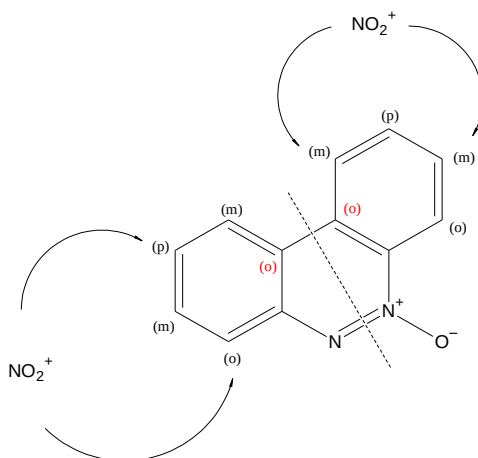


Rys. 4.10. Schemat syntezy przeprowadzonej przez zespół Wróbla [86]

4.2. Metody syntezy i właściwości nitrowych pochodnych BCO

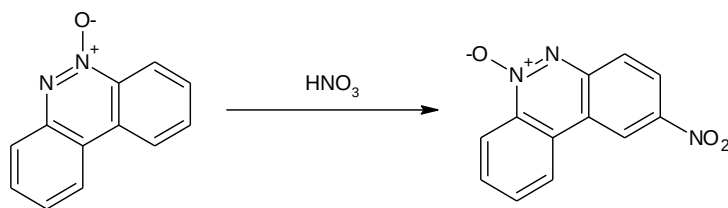
Na podstawie prac [79, 87-90], poświęconych syntezie nitrowych pochodnych BCO według mechanizmu substytucji elektrofilowej, można uznać, że jej reaktywność jest wypadkową reaktywności aromatycznej aminy i związku nitrozowego. Dzieląc strukturę N-tlenku benzo[c]cynnoliny prostopadłe do wiązania pomiędzy atomami azotu w pozycji 9 i 10 układu fenantrenowego, zauważamy, że po jednej ze stron mamy aromatyczną aminę, w której jedynie dwa atomy wodoru mogą być podstawione grupami nitrowymi, w pozycjach orto i para względem azotu aminowego, rys. 4.11.

To samo dotyczy drugiej strony cząsteczki będącej z kolei związkiem nitrozowym. Również tutaj możliwa jest substytucja dwóch atomów wodoru, obydwu w pozycjach meta względem podstawnika nitrozowego. To oznacza, że głównym produktem wyczerpującego nitrowania BCO powinien być N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny. Wszystkich możliwych produktów nitrowania BCO jest aż 13, w tym 4 izomery mononitro-BCO, 6 dinitro-BCO, 2 trinitro-BCO i jedna pochodna tetranitrowa. Spośród nich tylko 4 związki udało się wydzielić z mieszaniny reakcyjnej i scharakteryzować.



Rys. 4.11. Możliwe kierunki ataku kationu nitroniowego na cząsteczkę BCO

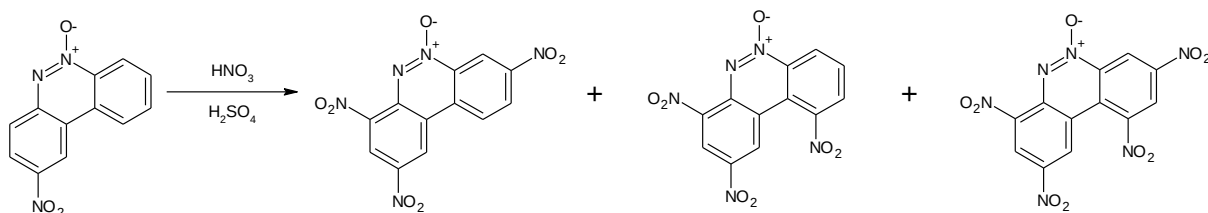
Dwugodzinna reakcja N-tlenku benzo[c]cynnoliny z dymiącym kwasem azotowym(V) w temperaturze otoczenia prowadzi do powstania N-tlenku 2-nitrobenzo[c]cynnoliny, rys. 4.12. Po wylaniu mieszaniny poreakcyjnej na wodę i oczyszczeniu surowego produktu poprzez rekrytalizację z dimetyloformamidu, związek ten otrzymuje się z wydajnością 69%



Rys. 4.12. Schemat syntezy N-tlenku 2-nitrobenzo[c]cynnoliny

W pracy [79] zaproponowano, aby syntezę 2-nitro-BCO przeprowadzać ogrzewając mieszaninę reakcyjną na łaźni wodnej o temperaturze 80-90°C. Propozycja była swego czasu przedmiotem sporu pośród badaczy zajmujących się nitrowaniem tlenku bezno[c]cynnoliny [87-88]. Jednym z dowodów świadczącym o tym, że w wyniku obu procesów otrzymuje się dwa różne związki chemiczne, są temperatury rozkładu uzyskanych produktów. Działając kwasem azotowym(V) w temperaturze pokojowej otrzymano związek topiący się w 282-285°C, zaś po nitrowaniu w podwyższonej temperaturze, próbka rozkłada się w znacznie niższej temperaturze (268-269°C). Bell i Read [89] opublikowali wyniki analiz strukturalnych (¹H-NMR) próbki otrzymanej w temperaturze pokojowej, które jednoznacznie potwierdziły, że w tych warunkach powstaje związek mononitrowy.

Ci sami autorzy [89] przeprowadzili także nitrowanie N-tlenku 2-nitrobenzo[c]cynnoliny mieszaniną kwasu azotowego(V) i siarkowego(VI) w temperaturze 100-110°C, rys. 4.13. Reakcję prowadzono przez 6 godzin. Po wylaniu mieszaniny poreakcyjnej na wodę, strącony produkt oczyszczono przez rekrytalizację z roztworu wodno-acetonowego. Otrzymano N-tlenek 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny (2,4,8-TrNBCO) o temperaturze topnienia wynoszącej 270-272°C.



Rys. 4.13. Nitrowanie N-tlenku 2-nitrobenzo[c]cynnoliny

Po odparowaniu przesącza do sucha i chromatograficznym rozdziale stałej pozostałości, z wykorzystaniem roztworu octanu etylu i heksanu w stosunku objętościowym 2:3 jako eluentu, uzyskali ponadto N-tlenek 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny (2,4,10-TrNBCO) i N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny (TNBCO). Pierwszy związek topi się w 218-225°C, zaś drugi w 275-282°C. Wszystkie związki wyizolowano z niewielkimi wydajnościami, wynoszącymi odpowiednio 17%, 6% i 2,7%.

M. Ohta w swoim patencie z 1975 r. [90] zaproponował, aby otrzymywać tetranitrową pochodną BCO z N-tlenku 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny poprzez jej sześciogodzinne nitrowanie mieszaniną 100% HNO₃ oraz stężonego kwasu siarkowego(VI) w stosunku masowym 1:1. Australijczycy zanegowali możliwość otrzymania TNBCO tą metodą [89].

W widmie ¹H-NMR próbki N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny rozpuszczonej w deuterowanym DMSO pojawia się 5 sygnałów: 8,83 ppm (dd) H9 (H9 oznacza, że sygnał reprezentuje proton w pozycji nr 9); 9,20 ppm (d) H7; 9,25 ppm (d) H3; 9,44 ppm (d) H10 i 9,80 ppm (d) H1. Identyczna liczba sygnałów pojawia się w widmie drugiej z trinitropochodnych: 8,25 ppm (t) H8; 8,70 ppm (dd) H7; 8,77 ppm (d) H1; 8,98 ppm (dd) H9 oraz 9,26 ppm (d) H3. Na widmie TNBCO znajdują się cztery sygnały: 8,80 ppm (d) H10; 9,36 ppm (d) H8; 9,42 ppm (d) H4 oraz 9,59 ppm (d) H2. Jak łatwo zauważyć, w TNBCO cztery niepodstawione wodory są odseparowane od siebie grupami nitrowymi, zaś Autorzy podali, że na widmie widnieją dublety. Dzieje się tak za sprawą sprzężeń dalekiego zasięgu (przez więcej niż 3 wiązania). Dowodem na to mogą być niskie wartości stałych sprzężenia spinowo-spinowego między tymi sygnałami, które wynoszą w przybliżeniu 2 Hz. Zatem w miejscach, gdzie Autorzy odnotowali dublety, te sygnały pochodzą od odizolowanych protonów. Natomiast dublety dubletów (dd) powstały w wyniku dodatkowego rozszczepienia sygnału spowodowanego przez sąsiadujący proton. Na podstawie powyższej listy sygnałów można wskazać po jednym sygnale dla każdego związku, który będzie charakterystyczny tylko dla niego. Umożliwia to identyfikowanie izomerów obecnych w produktach nitrowania. W przypadku 2,4,10-TrNBCO jest to triplet występujący przy przesunięciu chemicznym 8,25 ppm. W przypadku drugiego trinitrozwiązku charakterystyczny jest sygnał o przesunięciu 9,80 ppm. Obecność TNBCO może potwierdzać sygnał 9,59 ppm. Wszystkie sygnały są w miarę dobrze odseparowane od innych, a tym samym mogą być wykorzystane w analizie jakościowej produktów nitrowania BCO.

Bell i Read [89] nie poprzestali na syntezie i potwierdzeniu struktur otrzymanych związków. Przeprowadzili ich badania metodą różnicowej kalorymetrii skaningowej DSC, zmierzono ich gęstość oraz wyznaczono wrażliwość na uderzenie, tabela 4.1. Podczas analiz termicznych, próbki ogrzewano z szybkością 20°C/min. Uzyskane wyniki badań tlenków nitrobenzo[c]cynnolin porównano z wynikami uzyskanymi dla pochodnych 2-amino-2'-dinitrobifenyli (ANBF) zawierających trzy lub cztery dodatkowe grupy nitrowe. Okazało się, iż nitrobenzo[c]cynnoliny charakteryzują wyższymi temperaturami topnienia i rozkładu niż odpowiednie nitrowe analogi ANBF. Zmierzono także wrażliwość nitrowych pochodnych BCO na bodźce mechaniczne metodą Rottera. Nitrowe pochodne BCO są oczywiście mniej wrażliwe niż heksogen (RDX), który był materiałem odniesienia podczas referowanych badań, chociaż TNBCO nie różni się istotnie od RDX pod tym względem.

Tabela 4.1. Zestawienie podstawowych właściwości nitrowych pochodnych BCO

Parametr	2,4,8-TrNBCO	2,4,10-TrNBCO	TNBCO
Gęstość [g/cm ³]	1,70	1,77	1,75
Temperatura topnienia [°C]	270-272	218-225	275-282
Temperatura rozkładu (onset/pik DSC) [°C]	342/365	335/354	333/367
Bilans tlenowy [%]	-94,3	-94,3	-72,3
Zawartość azotu [%]	21,15	21,15	22,34
Wartość niewrażliwości	110	130	90

Spośród wszystkich nitrowych pochodnych BCO, tetranitrowa pochodna (TNBCO) wydaje się być najbardziej obiecującym związkiem energetycznym. Jego wysoka temperatura rozkładu, relatywnie duża gęstość, nieco lepszy bilans tlenowy niż trotylu (-72,3%), a także obecność ugrupowania azoksy mogą sprawić, iż ten związek będzie przewyższał trotyl (TNT) pod względem parametrów detonacyjnych i jednocześnie będzie termostabilnym materiałem wybuchowym o akceptowalnej wrażliwości na bodźce mechaniczne.

5. Cel, zakres i sformułowanie tezy pracy

Dokonując kwerendy literatury stwierdzono, że dotychczas nie zsyntetyzowano tetranitrowych pochodnych 2,2'-bibenzimidazolu (TNBBI). Biorąc pod uwagę reaktywność benzimidazolu, należy spodziewać się otrzymania dwóch izomerów TNBBI. W cząsteczce TNBBI występują sprzężenia elektronowe dalekiego zasięgu. Ponadto jest to struktura symetryczna, a jej rdzeń, czyli BBI, jest związkiem stabilnym w temperaturze 350°C [45]. Wszystkie wymienione czynniki pozwalają przypuszczać, że tetranitrobibenzimidazole będą dobrymi kandydatami na termoodporne i jednocześnie wysokoenergetyczne związki wybuchowe. Należy też oczekiwać wyraźnie zaznaczonych właściwości kwasowych TNBBI, a zatem będzie on zdolny do tworzenia prostych i złożonych soli z metalami oraz organicznymi zasadami, które także powinny mieć interesujące właściwości wybuchowe.

W wyniku nitrowania BCO dymiącym kwasem azotowym(V) w podwyższonej temperaturze prawdopodobnie będzie można otrzymać od razu mieszaninę pochodnych trinitrowych. To skróciłoby dotychczas wykorzystywane metody syntezy o jeden etap oraz mogłoby zwiększyć jej wydajność. Taki wniosek można wysnuć analizując temperaturę rozkładu związku otrzymanego przez autorów [79], która jest niemal tożsama z temperaturą topnienia 2,4,8-TrNBCO odnotowaną w [89]. Ponadto, dotychczas nie wykorzystywano mieszanin kwasu azotowego(V) z oleum do syntezy TNBCO. Analizując strukturę TrNBCO wydaje się, że wprowadzenie czwartej grupy nitrowej po „nitrozowej stronie cząsteczki” może wymagać nieco ostrzejszych warunków temperaturowych niż podczas trzeciego etapu syntezy trotylu. Wiadomo, że TNBCO ogrzewany z szybkością 20°C/min rozkłada się w 365°C. Jednak dotychczas nie wyznaczono jego parametrów detonacyjnych ani nie zaproponowano wydajnej metody syntezy.

W związku z powyższym można sformułować następującą tezę:

Możliwe jest otrzymanie tetranitrowych pochodnych 2,2'-bibenzimidazolu oraz N-tlenku benzo[c]cynnoliny charakteryzujących się temperaturą rozkładu typową dla termostabilnych materiałów wybuchowych i zadowalającymi parametrami wybuchowymi.

Podstawowym celem pracy było otrzymanie i scharakteryzowanie otrzymanych związków z punktu widzenia ich właściwości wybuchowych. Wyróżniono następujące cele cząstkowe:

1. Synteza prekursorów (BBI i BCO) oraz badanie ich reaktywności w stosunku do różnych czynników nitrujących.
2. Wybór metody i optymalizacja warunków syntezy tetranitrowych pochodnych BBI.

3. Wybór metody i optymalizacja warunków syntezy tri- i tetranitrowych pochodnych BCO.
4. Wybór metody i optymalizacja warunków syntezy soli TNBBI.
5. Potwierdzenie struktury i czystości produktów syntez metodami analizy elementarnej, spektroskopii w podczerwieni oraz spektroskopii jądrowego rezonansu magnetycznego.
6. Pomiar wrażliwości na bodźce mechaniczne i termiczne otrzymanych związków wybuchowych.
7. Przeprowadzenie analiz termicznych metodą różnicowej analizy termicznej sprzężonej z termograwimetrią oraz wyznaczenie parametrów kinetycznych termicznego rozkładu wybranych związków.
8. Przeprowadzenie pomiarów kalorymetrycznych, obliczenie standardowej entalpii tworzenia oraz wykonanie obliczeń termochemicznych dla wybranych związków.

6. Synteza i badanie właściwości 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu oraz jego soli

6.1. Otrzymywanie i identyfikacja 2,2'-bibenzimidazolu

W celu otrzymania BBI postanowiono wykorzystać jednoetapową metodę syntezy w autoklawie, bowiem jest ona bezpieczniejsza od klasycznej reakcji przeprowadzanej w szklanych naczyniach, które bardzo łatwo mogą ulec zniszczeniu, szczególnie gdy są ogrzewane do temperatur wymaganych do zajścia reakcji i podczas późniejszego ich chłodzenia. Autoklaw wydaje się tym bezpieczniejszy, że w jego teflonowym wkładzie mieszane są substraty w temperaturze otoczenia a materiały, z których jest wykonany (politetrafluoroetylen i stal), są dużo bardziej trwale niż szklana aparatura. Postanowiono również użyć katalizatora reakcji w postaci kwasu polifosforowego(V) otrzymanego przez wprowadzenie tlenku fosforu(V) do 85% roztworu kwasu ortofosforowego(V) w stosunku masowym 3:7. Użycie katalizatora pozwala prowadzić reakcję w 160°C, czyli dużo niższej niż temperatura wrzenia (198°C przy ciśnieniu normalnym) i rozkładu (200-250°C) glikolu etylenowego [91]. Pozwala to uniknąć wyrzucenia zawartości gorącego autoklawu w czasie jego rozszczelnienia lub otwarcia.

Dysponowano teflonowym wkładem autoklawu o objętości 250 cm³, zatem pierwszym zadaniem był dobór ilości reagentów, aby w jednej szarży otrzymać jak największą ilość produktu. Odpowiednie naważki kwasu szczawiowego (COOH)₂ i 1,2-diaminobenzenu (DAB), tabela 6.1, wprowadzano do teflonowego wkładu autoklawu, a następnie wiano 150 g glikolu etylenowego. W dwóch oddzielnych zlewkach odważono tlenek fosforu(V) oraz kwas ortofosforowy(V), po czym wprowadzono ostrożnie tlenek do kwasu i całość dodano do mieszaniny reakcyjnej. Zamknięty autoklaw umieszczano w piecu.

Zastosowano poniższy program temperaturowy:

Krok 1: Ogrzewanie wnętrza pieca od temperatury otoczenia do 165°C przez 40 minut.

Krok 2: Utrzymywanie zadanej temperatury (165°C) przez 150 minut (2,5 godz.).

Krok 3: Chłodzenie wnętrza pieca z największą możliwą szybkością do temperatury otoczenia.

Według nastawy piec winien się schłodzić w ciągu 36 s, co jest praktycznie niewykonalne, więc aby przyspieszyć chłodzenie mieszaniny reakcyjnej otwierano go bezpośrednio po zakończeniu reakcji.

Po ochłodzeniu do temperatury pokojowej otwarto autoklaw i przesączono mieszaninę reakcyjną pod obniżonym ciśnieniem. Osad przemyto na sączku wodą destylowaną, aby usunąć pozostałości glikolu etylenowego, a następnie etanolem w celu szybszego wysuszenia produktu. Suszono go w temperaturze 60°C przez 24 godz.

W tabeli 6.1 przedstawiono warunki prowadzenie syntez (masy reagentów) oraz ich wydajność.

Tabela 6.1. Masy reagentów i wydajność syntezy BBI, stosunek molowy DAB/(COOH)₂ w każdym przypadku wynosił 1:1

Masa (COOH) ₂ [g]	Masa DAB [g]	Masa P ₂ O ₅ [g]	Masa 85% H ₃ PO ₄ [g]	Masa produktu [g]	Wydajność [%]
6,70	16,08	3,0	7,0	7,84	43,3
6,70	16,08	1,5	3,5	8,05	44,5
10,00	24,00	1,5	3,5	12,88	47,7
20,00	48,00	1,5	3,5	25,63	47,5
25,00	60,00	1,5	3,5	32,62	48,3

Zmniejszenie o połowę ilości katalizatora (H₃PO₄/P₂O₅) nie wpłynęło negatywnie na wydajności syntezy BBI. Niewielki jej wzrost w kolejnych eksperymentach jest prawdopodobnie spowodowany zwiększeniem skali syntezy, przez co tracono mniej produktu podczas izolowania go z mieszaniny poreakcyjnej. Maksymalna masa substratów mieszczących się w autoklawie wynosi ok. 90 g. W tych warunkach można uzyskać ok. 32,5 g BBI. Największa wydajność syntezy jest bliska 50%.

Sprawdzono także wpływ 20% i 50% (procent masowy) nadmiaru kwasu szczawiowego na wydajność reakcji. Kwas polifosforowy(V) otrzymano w identyczny sposób jak w pierwszej serii testów – przez zmieszanie 85% kwasu ortofosforowego(V) i tlenku fosforu(V) w stosunku masowym 7:3. Nie zmniejszono dalej jego ilości w mieszaninie reakcyjnej z powodu trudności w operowaniu mniejszymi naważkami kwasu (z uwagi na jego dużą lepkość) oraz tlenku fosforu (z powodu jego higroskopijności).

Tabela 6.2. Masy reagentów i wydajność syntezy BBI z wykorzystaniem nadmiaru (COOH)₂

Masa (COOH) ₂ [g]	Masa DAB [g]	Stosunek molowy (COOH) ₂ /DAB	Masa produktu [g]	Wydajność [%]
24,00	48,00	1,2	30,86	59,4
30,00*	48,00	1,5	31,41	60,4

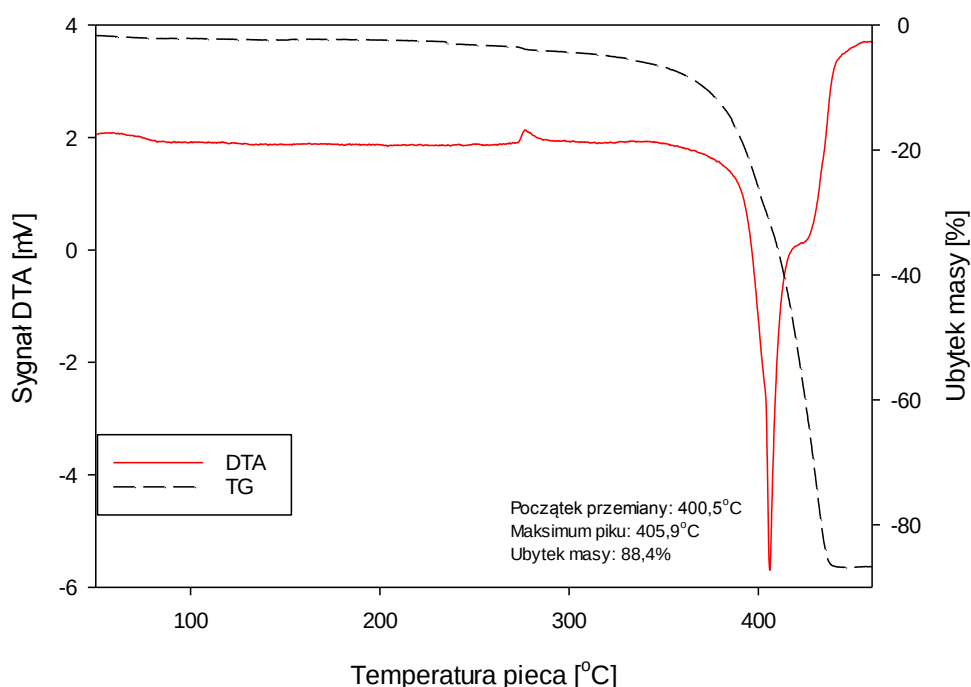
*- użyto dihydratu kwasu szczawiowego

Okazało się, że 20% dodatek kwasu szczawiowego zwiększa wydajność reakcji o ok. 25%, natomiast 50% nadmiar nie przynosi aż tak dobrych efektów, bowiem wydajność reakcji zwiększyła się o ok. 27% względem pierwotnej syntezy (i zaledwie o 1,8% względem poprzedniej). Dlatego postanowiono poprzestać na 20% nadmiarze kwasu szczawiowego. Ponadto użycie dwuwodnego kwasu szczawiowego nie wpływa na wydajność reakcji.

Najpierw zbadano zachowanie się próbki BBI w trakcie jej ogrzewania w kapilarze wykorzystując aparat do pomiaru temperatury topnienia SMP3 firmy STUART®. Nie zaobserwowano topnienia związku do temperatury 350°C, a jest to górna granica możliwości pomiarowych tego aparatu. Dlatego wykonano analizę termiczną połączonymi technikami różnicowej analizy termicznej oraz termogravimetrii (DTA/TG) za pomocą aparatu Labsys firmy SETARAM®. Sproszkowaną próbkę o masie ok. 8 mg umieszczono w otwartym korundowym tyglu o objętości 100 µl i ogrzewano od 25°C do 500°C z szybkością 10°C/min. Atmosferę pieca stanowiło powietrze syntetyczne podawane z natężeniem 50 ml/min. W identycznych warunkach wykonywano pozostałe analizy termiczne DTA/TG.

Podczas ogrzewania w atmosferze powietrza, BBI ulega gazyfikacji (sublimacji i/lub termicznej destrukcji) po przekroczeniu 400°C, rys. 6.1. Na krzywej DTA można dostrzec jeden endotermiczny pik z ekstremum położonym w temperaturze ok. 406°C. Przemiana ta związana jest z niemal 90% zmniejszeniem masy próbki, a to wskazuje, że gazyfikacja BBI jest skutkiem przede wszystkim jego sublimacji. Gdyby dominującym sposobem gazyfikacji była termiczna destrukcja, stała pozostałość (materiał węglowy) musiała by mieć większą masę (BBI zawiera ok. 71,8% węgla). Ponadto podczas dalszego ogrzewania pozostałość ta powinna zapalić się w powietrzu, a efekt cieplny byłby widoczny na krzywej DTA w postaci egzotermicznego piku. Przegięcie na zboczu wznoszącym na krzywej DTA i zwiększenie szybkości ubytku masy (w temperaturze ok. 425°C) są prawdopodobnie wynikiem powierzchniowego utleniania BBI i/lub produktów jego częściowego rozkładu termicznego.

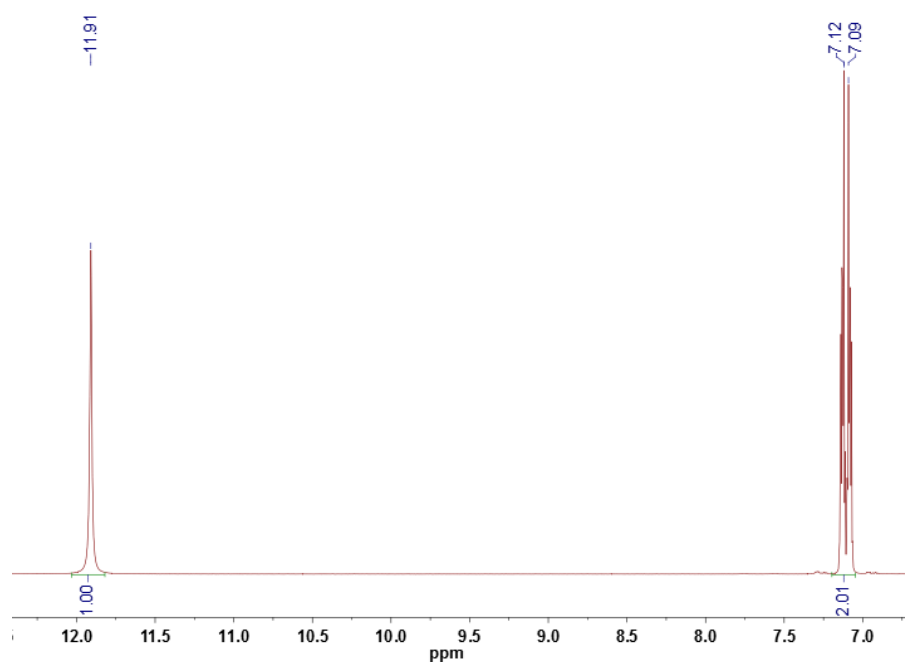
W temperaturze ok. 300°C na krzywej TG widoczny jest niewielki ubytek masy, któremu towarzyszy wydzielanie energii. Świadczy o tym egzotermiczny pik na krzywej DTA o małej intensywności. Mogą one oznaczać, że próbka jest zanieczyszczona substancją, której odporność termiczna jest mniejsza niż odporność BBI.



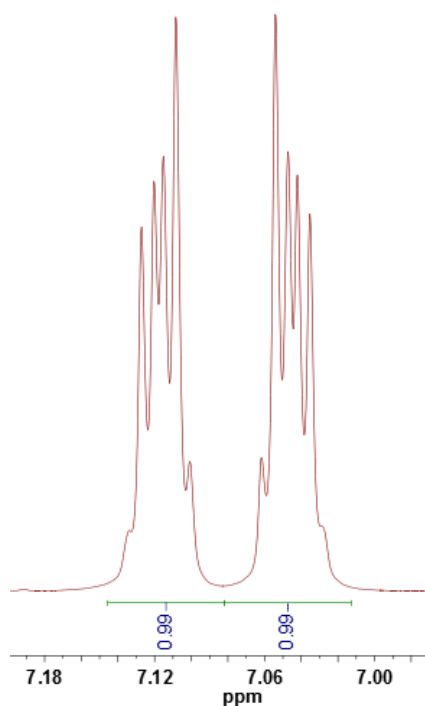
Rys. 6.1. Termogram DTA/TG próbki BBI

Widma magnetycznego rezonansu jądrowego wszystkich próbek badanych w niniejszej pracy zarejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance III przy częstotliwości 500 MHz (^1H), 125 MHz (^{13}C) i 73 MHz (^{15}N). Pochodne 2,2'-bibenzimidazolu rozpuszczano w $\text{DMSO-}d_6$. Przesunięcia chemiczne na widmach $^1\text{H-NMR}$ oraz $^{13}\text{C-NMR}$ wyznaczono względem zewnętrznego wzorca, którym był tetrametylosilan (TMS), a widma $^{15}\text{N-NMR}$ względem ciekłego amoniaku. Pomiary wykonywano w temperaturze pokojowej. Próbki umieszczano w standardowych probówkach o średnicy 5 mm.

Na rys. 6.2 przedstawiono widmo $^1\text{H-NMR}$ 2,2'-bibenzimidazolu w pełnym zakresie, a na rys. 6.3 w zawężonym zakresie przesunięć chemicznych. Sygnał o przesunięciu 7,12 ppm pochodzi od protonów przy węglach C4, C4' oraz C7 i C7', zaś sygnał o przesunięciu 7,08 ppm reprezentuje cztery protony przy węglach C5,5' oraz C6,6'. Dwa wodory przy atomach azotu N1,1' dają singlet o przesunięciu 11,91 ppm. Stosunek pola powierzchni pod sygnałami (1:1:1) nie odpowiada stosunkowi ilości poszczególnych protonów w cząsteczce BBI (1:2:2). Dzieje się tak, ponieważ w związkach organicznych zawierających pierścienie imidazolowy proton może migrować pomiędzy atomami azotu (występuje stan równowagi tautomerycznej), co spektrometr NMR odczytuje jako jednoczesną obecność wodoru przy obu atomach azotu.

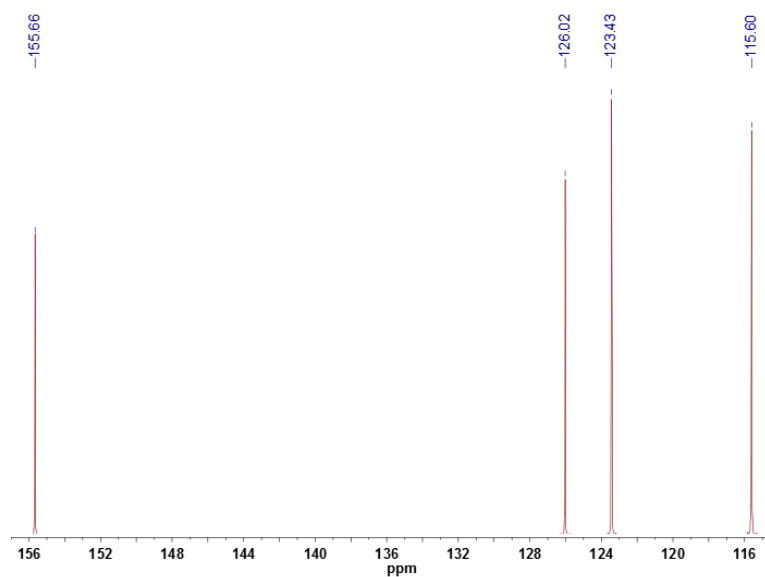


Rys. 6.2. Widmo ^1H -NMR 2,2'-bibenzimidazolu



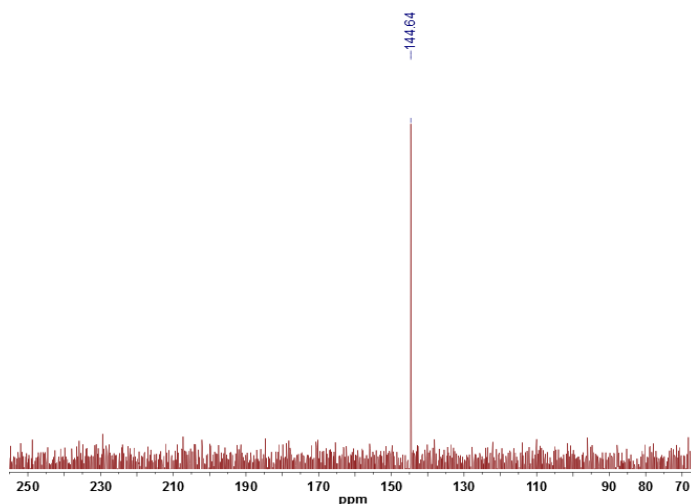
Rys 6.3. Widmo ^1H -NMR 2,2'-bibenzimidazolu w zawężonym zakresie

Widmo węglowe przedstawiono na rysunku 6.4. Sygnały o przesunięciach: 115,59 ppm pochodzą od atomów węgla C4,4' oraz C7,7', 123,45 ppm – od atomów węgla sąsiadujących z atomami azotu N1,1', 126,06 ppm – od atomów węgla sąsiadujących z atomami azotu N3,3', 155,64 ppm – od atomów węgla C5,5' oraz C6,6'. Atomy węgla C2,2' nie dają sygnału na widmie ^{13}C -NMR ze względu na długie czasu relaksacji jąder w tym otoczeniu chemicznym.



Rys. 6.4. Widmo ^{13}C -NMR 2,2'-bibenzimidazolu

W widmie ^{15}N -NMR, rys. 6.5, widoczny jest jeden sygnał o przesunięciu 144,64 ppm pochodzący od atomów azotu w pozycji 1. Na widmie nie występuje sygnał iminowego atomu azotu.



Rys. 6.5. Widmo ^{15}N -NMR 2,2'-bibenzimidazolu

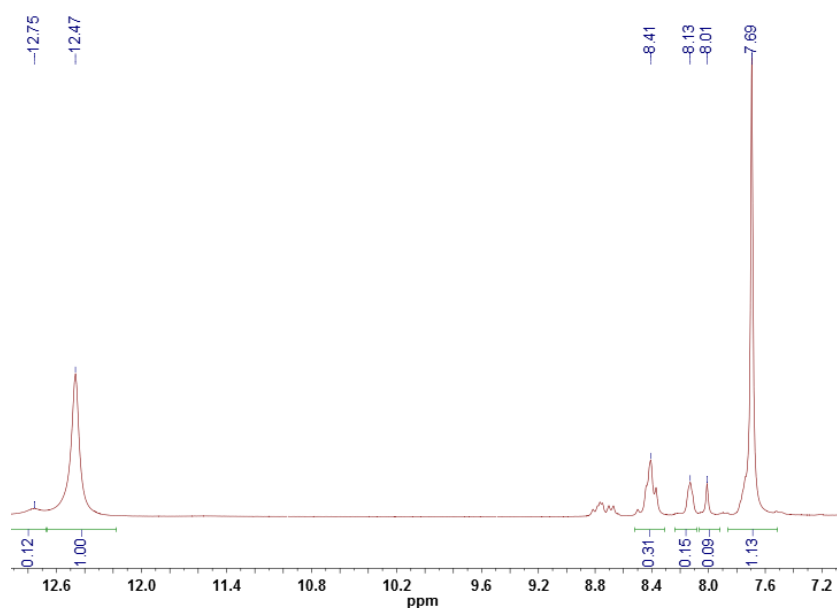
Wyjaśnieniem tego zjawiska jest długi czas relaksacji jądra azotu. Z uwagi na to, że ów atom nie jest połączony z atomem wodoru, skutkuje to tym, że sygnał nie jest wzmacniany między innymi przez efekt Overhausera (NOE) i ginie w szumach.

6.2. Synteza i badanie właściwości 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu

6.2.1. Nitrowanie mieszaniną HNO_3 i H_2SO_4 .

W reaktorze o pojemności 150 ml umieszczono 20 ml 100% kwasu azotowego(V) oraz 20 ml 98% kwasu siarkowego(VI). Mieszaninę nitrującą schłodzono do 5°C i przy ciągłym mieszaniu dodawano do niej porcjami 2 g BBI utrzymując temperaturę z przedziału 5-7°C. Po wprowadzeniu całej naważki BBI podniesiono temperaturę w reaktorze do 60°C i utrzymywano ją przez 15 min. Następnie mieszaninę reakcyjną schłodzono do 10°C, po czym wylano ją z reaktora na 200 g drobno pokruszonego lodu. Spowodowało to wytrącenie zabarwionej na żółto krystalicznej substancji, którą odsączono pod obniżonym ciśnieniem na lejku Buchnera. Osad przemyto na sączku kolejno wodą i etanolem, a następnie suszono w temperaturze 60°C przez 24 godz. Otrzymano 0,43 g produktu. Wydłużanie czasu trwania reakcji (utrzymywania temperatury 60°C) do 30 i 60 minut nie wpłynęło pozytywnie na wydajność syntezy. Produkt poddano analizie strukturalnej (NMR) oraz termicznej (TG/DTA).

Na rys. 6.6 przedstawiono widmo ^1H -NMR produktu nitrowania BBI mieszaniną nitrującą ($\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$). Jego analiza pozwala stwierdzić, że w tych warunkach powstały dwa związki chemiczne w stosunku molowym ok. 10:1. Biorąc pod uwagę stosunki pól powierzchni pod sygnałami, można owe piki podzielić na dwie grupy. Do pierwszej należą sygnały o przesunięciach chemicznych 12,47 ppm oraz 7,69 ppm. Aby w widmie występował sygnał singletowy, grupy nitrowe musiałyby być wprowadzone w pozycje 5,5',6,6', czyli w te które są faworyzowane w reakcji substytucji elektrofilowej pochodnych benzimidazoli.

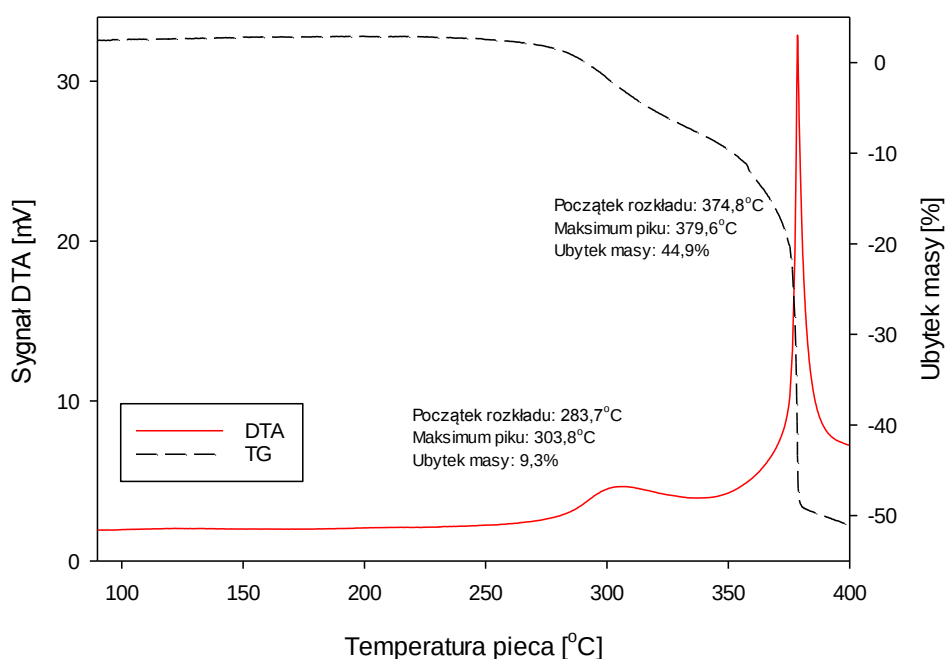


Rys. 6.6. Widmo ^1H -NMR produktu powstałego po nitrowaniu BBI mieszaniną kwasów

Drugi z produktów stanowi ok. 9,1% molowych próbki. Reprezentują go sygnały o przesunięciach chemicznych 12,75 ppm; 8,13 ppm i 8,01 ppm. Mononitrowa pochodna benzimidazolu byłaby reprezentowana przez 3 sygnały. Pamiętając o tautomerii imidazolowej i symetrii BBI, można stwierdzić, że w otrzymanym związku znajdują się 2 atomy wodoru związane z azotem i 4 atomy wodoru w pierścieniu benzenowym, co wskazuje, że otrzymano asymetryczny TNBBI, czyli 4,4',6,6'-tetrinitro-2,2'-bibenzimidazol.

Sygnał przy $\delta = 8,34$ ppm może pochodzić od produktów utleniania BBI. Z uwagi na duże wartości przesunięć chemicznych, które zarejestrowano dla atomów wodorów związanych z azotem, można przypuszczać, że obydwa związki mają charakter kwasowy i są zdolne do tworzenia soli. Stałe dysocjacji tych związków będą z pewnością większe niż w przypadku BBI, ponieważ obecność grupy nitrowej powoduje, że ładunek ujemny anionu może być nie tylko rozproszony na azoty imidazolowe, ale również na grupy nitrowe. Ponadto efekt indukcyjny wywołany przez silnie elektroaceptorowy charakter grup $-\text{NO}_2$ powoduje przesunięcie chmury elektronowej osłabiając wiązania N-H.

Termogram produktów nitrowania BBI umieszczono na rys. 6.7. Również on potwierdza, że próbka zawiera przynajmniej dwa związki. Rozkład pierwszego z nich rozpoczyna się w temperaturze ok. 284°C . Dekompozycja zachodzi z największą szybkością w ok. 304°C . Ubytek masy próbki na poziomie 9,3% jest niemal dokładnie zgodny z zawartością asymetrycznego izomeru odczytaną z widma NMR. Głównym produktem syntezy jest 5,5',6,6'-tetrinitro-2,2'-bibenzimidazol (TNBBI). Maksimum pików rozkładu tego związku położone jest w temperaturze ok. 380°C , a zatem spełnia podstawowe kryterium stawiane termostabilnym materiałom wybuchowym, tzn. jego szybki rozkład termiczny rozpoczyna się w temperaturze przekraczającej 300°C .



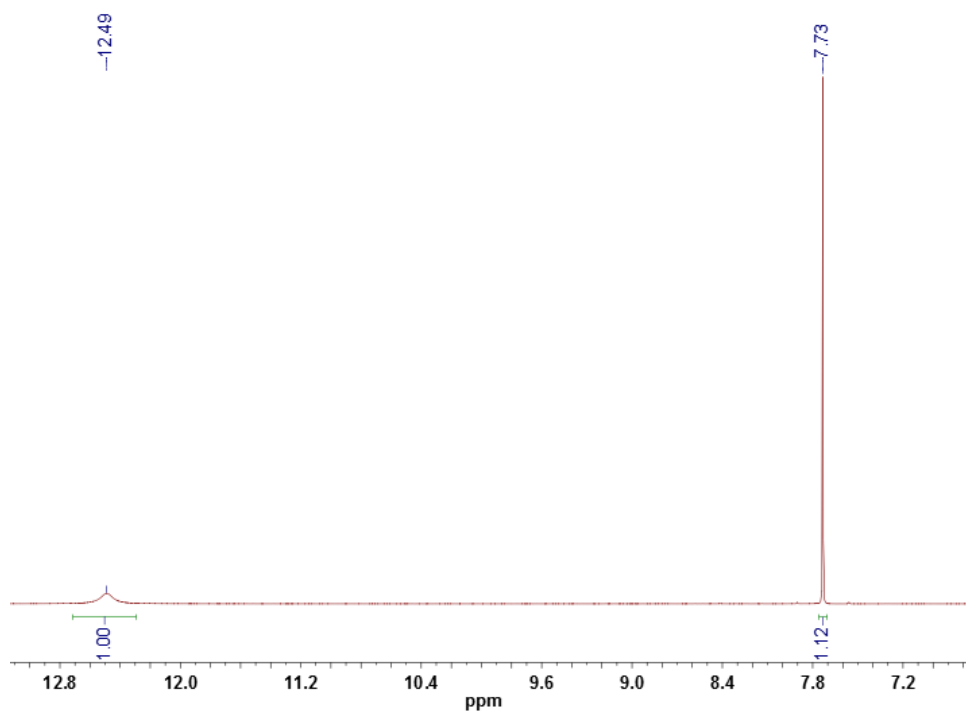
Rys. 6.7. Termogram DTA/TG dla produktu powstałego po nitrowaniu BBI mieszaniną kwasów

Konieczność usunięcia niesymetrycznego izomeru TNBBI z produktów nitrowania wymusiła poszukiwanie rozpuszczalnika, którego można by było użyć do rekrystalizacji i oczyszczania produktu. W tym celu zbadano rozpuszczalność TNBBI w popularnych rozpuszczalnikach organicznych oraz wodzie. TNBBI bardzo dobrze rozpuszcza się w DMSO oraz DMF. Rozpuszczalność związku w etanolu, metanolu, acetonie oraz butan-2-onie wynosi ok. 0,5 g na 100 ml rozpuszczalnika. TNBBI słabo rozpuszcza się w wodzie oraz izopropanolu (ok. 0,3 g/100 ml rozpuszczalnika). W rozpuszczalnikach chloroorganicznych (dichlorometan i chloroform) oraz w niepolarnych węglowodorach (heksan, heptan, benzen, toluen) jest praktycznie nierozpuszczalny.

Po rozpuszczeniu próbki surowego produktu syntezy w najmniejszej objętości wrzącego acetonu i ochłodzeniu roztworu do temperatury ok. -20°C nie pojawiał się żaden osad. Dopiero po zatężeniu na wyparce rotacyjnej pod obniżonym ciśnieniem zaobserwowano wypadanie osadu. Otrzymano krystaliczną substancję zabarwioną na żółto, którą rozpuszczono w deuterowanym dimetylosulfotlenku i poddano analizie NMR. Uzyskane widmo ^1H -NMR tak oczyszczonego związku przedstawiono na rys. 6.8.

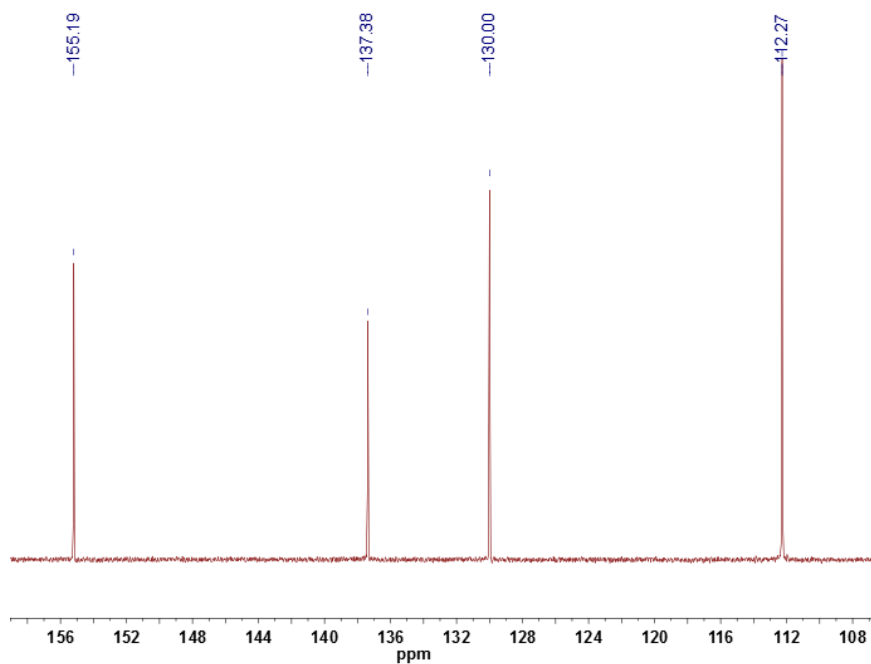
Zgodnie z przywidywaniami w widmie są tylko dwa sygnały, które już wcześniej zostały przyporządkowane symetrycznemu izomerowi tetranitrobenzimidazolu, a zatem w wyniku krystalizacji z acetonu wyodrębniono oczekiwany i pożądaný produkt nitrowania BBI klasyczną

mieszaniną nitrującą. Drugiego izomeru nie udało się wyizolować z roztworu pokryształizacyjnego.



Rys.6.8. Widmo ^1H -NMR próbki po krystalizacji z acetonu

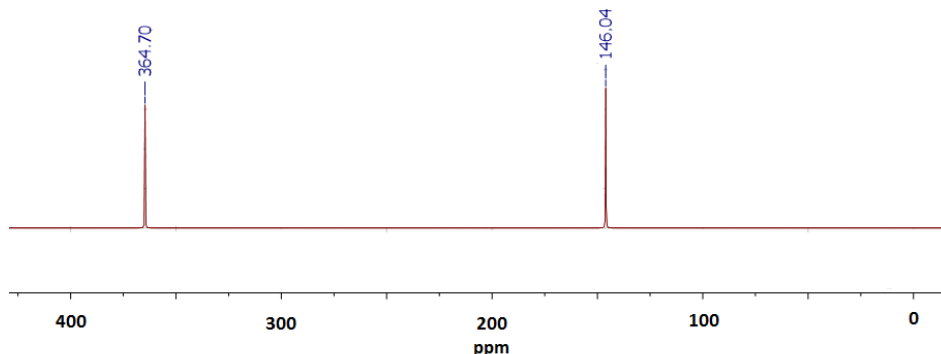
Zarejestrowano również widma ^{13}C - i ^{15}N -NMR 5,5',6,6'-tetranitrowej pochodnej BBI oczyszczonej poprzez krystalizację acetonu, rys. 6.9 i 6.10.



Rys. 6.9. Widmo ^{13}C -NMR próbki po krystalizacji z acetonu

W widmie węglowym występują 4 sygnały, czyli dokładnie tyle, ile w widmie ^{13}C -NMR 2,2'-bibenzimidazolu, a ich przesunięcia chemiczne mają wartości zbliżone do odpowiednich sygnałów w widmie substratu, tzn. BBI. Sygnał 155,19 ppm można przyporządkować atomom węgla w pozycjach 5,5',6,6' połączonym z grupami nitrowymi. Kolejne dwa piki (o przesunięciach 137,38 ppm i 130,00 ppm) reprezentują odpowiednio atomy węgla w pozycjach 2 i 3 w pierścieniu benzenowym, czyli te wspólne dla pierścieni imidazolowych i benzenowych. Ostatni sygnał pochodzi od atomów węgla pierścienia aromatycznego połączonych z wodorami. Tak jak w przypadku BBI, nie obserwuje się sygnału od mostkujących atomów węgla (z powodu długiego czasu relaksacji jąder w tym otoczeniu chemicznym).

Widmo ^{15}N -NMR, zamieszczone na rys. 6.10, także potwierdza, że otrzymanym związkiem jest symetryczna tetranitrowa pochodna BBI (sym-TNBBI), ponieważ występuje na nim sygnał o przesunięciu $\delta = 364,70$ ppm, który jest charakterystyczny dla azotu grupy nitrowej.

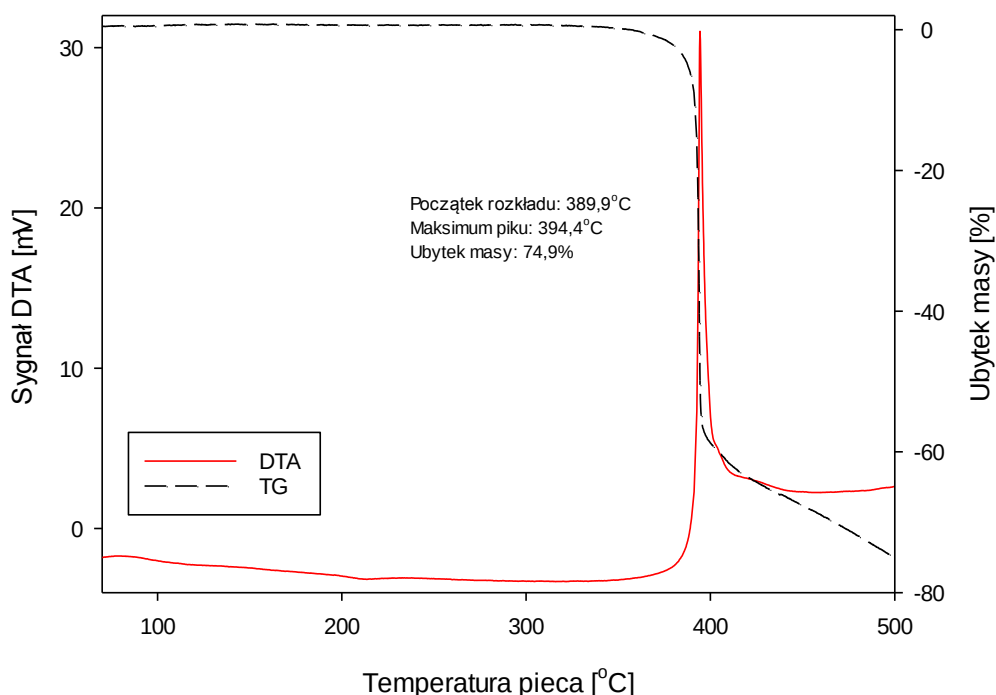


Rys. 6.10. Widmo ^{15}N -NMR próbki po krystalizacji z acetonu

Wyniki analiz strukturalnych pozwalają zatem jednoznacznie stwierdzić, że w wyniku nitrowania BBI klasyczną mieszaniną nitrującą oraz rekrytalizacji surowego produktu z acetonu otrzymano 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazol.

Termogram TG/DTA sym-TNBBI przedstawiono na rys. 6.11. Ma wszystkie cechy charakterystyczne dla czystych związków wybuchowych. Ulega on gwałtownemu, silnie egzotermicznemu rozkładowi w jednym etapie, w temperaturze ok. 390°C. Poniżej tej temperatury w próbce nie zachodzą żadne przemiany związane z wymianą masy lub energii z otoczeniem. Z uwagi na wybitnie ujemny bilans tlenowy TNBBI (-88,8%), masa stałej

pozostałości po wybuchowej pirolizie jest stosunkowo duża – stanowi ok. 40% początkowej masy próbki. Podczas dalszego ogrzewania ulega ona powolnemu utlenieniu, ponieważ atmosferę pieca stanowiło powietrze. Skutkuje to dalszym, ok. 15% ubytkiem masy, po osiągnięciu temperatury w piecu równej 500°C.

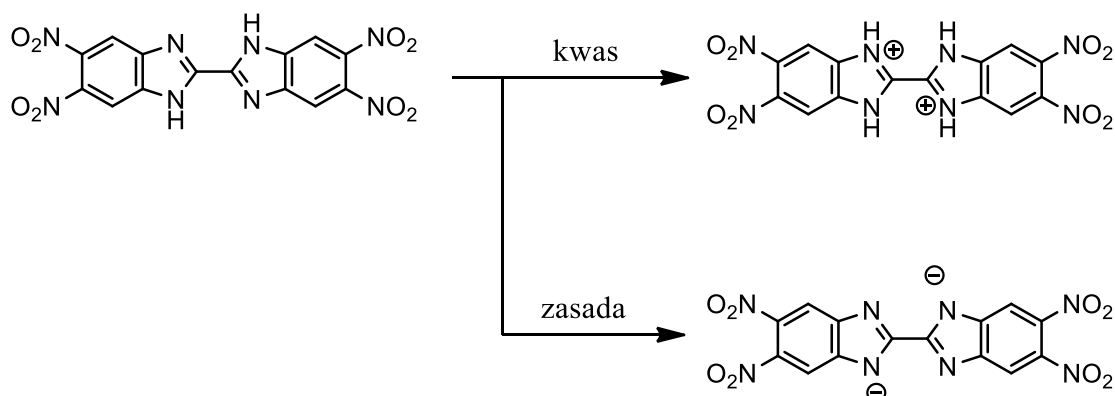


Rys. 6.11. Termogram DTA/TG sym-TNBBI

Reasumując, nitrowanie BBI mieszaniną $\text{HNO}_3/\text{H}_2\text{SO}_4$ prowadzi do otrzymania mieszaniny dwóch izomerów TNBBI. Wydajność tej reakcji jest jednak niewielka, a proces oczyszczania produktu głównego bardzo uciążliwy i powoduje dalsze obniżenie wydajności syntezy. Dlatego zdecydowano się wykorzystać w reakcji nitrowania BBI wyłącznie dymiący kwas azotowy(V), 100% HNO_3 . Oczekiwano, że dużo mniejsze stężenia jonu nitroniowego w czystym HNO_3 niż w mieszaninie nitrującej będzie sprzyjać powstawaniu symetrycznego TNBBI, ponieważ ten kierunek ataku kationów NO_2^+ jest faworyzowany przez mechanizm substytucji elektrofilowej. W sytuacji konkurowania o będące stale w niedomiarze kationy nitroniowe, zachodzą przede wszystkim te reakcje, które mają najmniejszą energię aktywacji. Ponadto mocny kwas siarkowy(VI) bez wątpienia protonuje cząsteczki TNBBI, czyniąc ugrupowania iminometylowe podstawnikami drugiego rodzaju (dezaktywującymi w reakcjach substytucji elektrofilowej i kierującymi atak elektrofila w pozycję meta).

Tetranitrobibenzimidazole, analogicznie do dinitrobenzimidazoli [92], mają zdolność do przyłączania protonu do atomów azotu w pozycjach 1,1' w obecności kwasów oraz

odszczępienia protonów od atomów azotu w pozycjach 3,3' w środowisku zasadowym. W pierwszym przypadku powstaje kation z ładunkiem +2, zaś w drugim – dideprotonowany anion TNBBI, rys. 6.12.



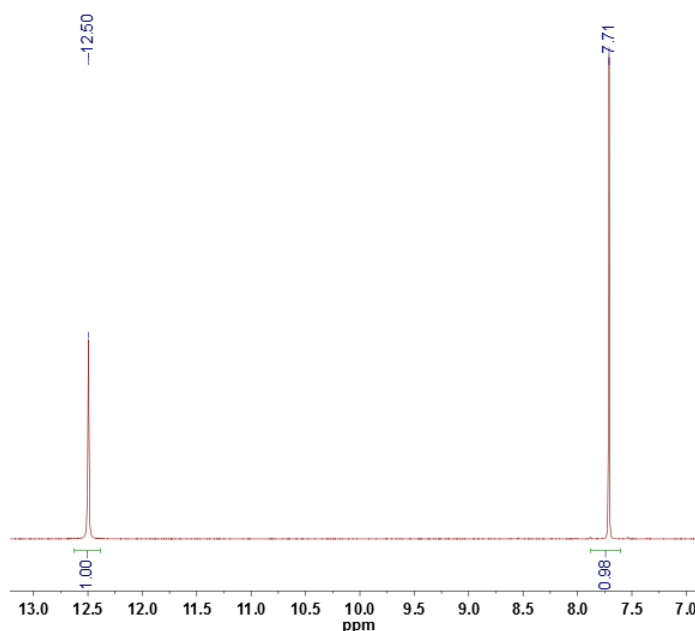
Rys 6.12. Ogólny schemat reakcji 5,5',6,6'-tetranitrobibenzimidazolu z kwasami i zasadami

Amfoteryczne właściwości TNBBI można najłatwiej potwierdzić sprawdzając jego rozpuszczalność w kwasach oraz zdolność do tworzenia soli z zasadami. Synteza soli TNBBI została opisana w kolejnych podrozdziałach, natomiast w celu sprawdzenia jego rozpuszczalności w kwasach, próbki TNBBI o masie 0,0414 g wprowadzano do 5,6 cm³ H₂SO₄ o stężeniu 95%, 8,45 cm³ HCl(aq) o stężeniu 36% oraz 5,5 cm³ HNO₃ o stężeniu 85%. Stosunek molowy TNBBI/kwas wynosił w każdym przypadku 1:1000. Zaobserwowano szybkie i całkowite rozpuszczenie się TNBBI w H₂SO₄ oraz częściowe w stężonym kwasie solnym oraz w 85% HNO₃. Rozpuszczanie się TNBBI wodnych roztworach mocnych kwasów świadczy o jego jonizacji, tzn. o protonowaniu atomów azotu w pozycjach 1 i 1'.

6.2.2. Nitrowanie BBI kwasem azotowym(V)

W reaktorze o pojemności 150 ml umieszczono 40 ml 100% kwasu azotowego(V) ochłodzonego do temperatury 5°C i wprowadzano porcjami 3 g BBI tak, aby temperatura mieszaniny reakcyjnej nie przekroczyła 10°C. Następnie mieszaninę reakcyjną ogrzano do 60°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 15 minut. Wylanie mieszaniny na 200 g pokruszonego lodu spowodowało wypadnięcie żółtego osadu, który po odsączeniu został przemyty wodą i etanolem, a następnie poddany suszeniu w temperaturze 60°C przez 24 godz. Otrzymano 3,11 g produktu, co stanowi 58,4% wydajności teoretycznej. Podobnie jak w wyżej opisanych przypadkach, analizę składu jakościowego surowych produktów syntezy wykonano wykorzystując multijądrowy rezonans magnetyczny.

Na rys. 6.13 przedstawiono widmo ^1H -NMR produktu nitrowania BBI czystym kwasem azotowym. Występują na nim tylko dwa sygnały, co potwierdza, że w tych warunkach wyłącznym produktem syntezy jest 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazol.



Rys. 6.13. Widmo ^1H NMR produktu nitrowania BBI czystym kwasem azotowym

Następnym etapem optymalizacji syntezy TNBBI było wyznaczenie stężenia kwasu azotowego zapewniającego największą wydajność i czystość produktu. W tym celu przeprowadzono reakcje nitrowania BBI za pomocą kwasów o stężeniu 90%, 80% i 70%. Pozostałe warunki syntezy były takie same jak podczas nitrowania 100% HNO_3 . Zawsze stosunek molowy HNO_3/BBI był równy 40:1, a zatem kwas azotowy był używany w 10-krotnie większej ilości niż by to wynikało ze stechiometrii reakcji. Wyniki tej serii doświadczeń zebrano w tabeli 6.3.

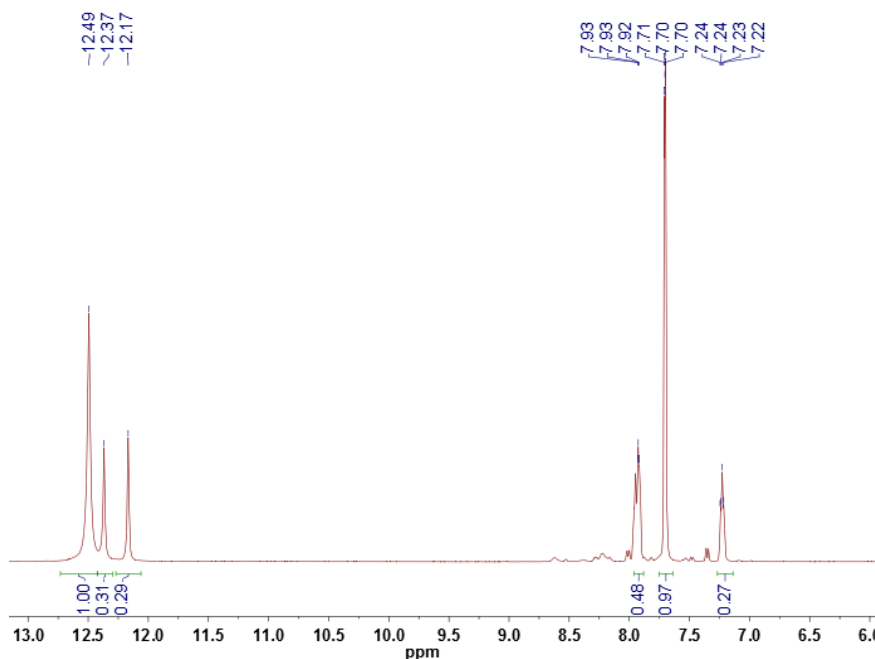
Tabela 6.3. Wyniki badań wpływu stężenia HNO_3 na wydajność syntezy TNBBI i czystość produktu

Stężenie HNO_3 [%]	Masa produktu [g]	Wydajność [%]	Sygnały ^1H -NMR
100	11,63	65,7	12,54; 7,71
90	11,38	64,3	12,50; 7,70
80	11,42	64,6	12,50; 7,70
70	11,52	62,5	12,49; 12,37; 12,17; 7,93; 7,70; 7,23

Najmniejsze stężenie HNO_3 , przy którym jedynym produktem nitrowania BBI jest symetryczny izomer TNBBI, wynosi 80%. Zmniejszenie stężenia kwasu azotowego do 70% skutkuje pojawieniem się w produktach reakcji di- i trinitrowych pochodnych BBI (produktów niepełnego nitrowania BBI). Analiza widma ^1H -NMR (rys. 6.14) otrzymanej w tych warunkach

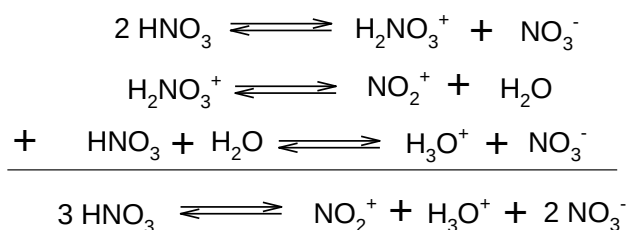
mieszaniny związków pozwala stwierdzić, że wśród nich nie ma 2,2'-bibenzimidzolu oraz asymetrycznego tetranitrobibenzimidzolu.

Wydajność reakcji nitrowania BBI za pomocą HNO_3 o stężeniu z przedziału 80-100% oraz czystość produktu jest niemal identyczna, a zatem najbardziej uzasadnione jest stosowanie kwasu o stężeniu 80%.



Rys. 6.14. Widmo protonowego NMR po nitrowaniu BBI w 70% HNO_3

W ostatnim etapie badań optymalizacyjnych syntezy TNBBI określono konieczny nadmiar kwasu azotowego, aby w możliwie niskiej temperaturze uzyskać jak największą wydajność reakcji. Biorąc po uwagę, że w 100% HNO_3 z trzech moli kwasu powstaje 1 mol kationów nitroniowych (schemat reakcji na rys. 6.15), najmniejsza wartość stosunku molowego HNO_3 /BBI, niezbędna do transformacji BBI w jego tetranitrową pochodną, wynosi 12:1.



Rys. 6.15. Schemat reakcji jonizacji zachodzących w 100% HNO_3

Przeprowadzone badania wykazały jednak, że w przypadku użycia kwasu o stężeniu 80% niezbędne jest prowadzenie reakcji nitrowania przy stosunku molowym HNO_3 /BBI

równym co najmniej 24:1. W przeciwnym razie ilość kwasu jest niewystarczająca do rozpuszczenia substratu w mieszaninie reakcyjnej przed osiągnięciem 60°C. Wówczas reakcja nitrowania zachodzi w warunkach heterogenicznych, a to skutkuje wydłużeniem czasu jej trwania, a także obniżeniem wydajności i pogorszeniem czystości produktu.

Możliwym rozwiązaniem jest oczywiście prowadzenie reakcji w wyższej temperaturze, ale w tych warunkach należy się liczyć z nasileniem reakcji konkurencyjnych do nitrowania, tzn. utlenianiem substratu. Stwierdzono, że podgrzanie mieszaniny reakcyjnej do 70°C lub 80°C powoduje zwiększoną emisję tlenków azotu, które są oczywiście produktami redukcji kwasu azotowego.

Na podstawie uzyskanych wyników badań parametrycznych procesu syntezy TNBBI można zatem stwierdzić, że najlepiej prowadzić ją w temperaturze z przedziału 50-60°C, wykorzystując w roli czynnika nitrującego 80% kwas azotowy(V), przy stosunku molowym $\text{HNO}_3/\text{BBI} = 24:1$.

6.2.3. Pomiar wrażliwości TNBBI na bodźce mechaniczne

Zdolność materiału wybuchowego do reagowania na zewnętrzne oddziaływania o charakterze mechanicznym, termicznym lub elektrycznym szybką przemianą chemiczną, której towarzyszy wydzielenie energii i uwolnienie gazów, nazywana jest jego wrażliwością. Tak więc każdy materiał wybuchowy poddany działaniu jakiegoś bodźca inicjującego, o intensywności przekraczającej jego odporność na ten rodzaj oddziaływania, ulega egzotermicznemu rozkładowi objawiającemu się dźwiękiem, błyskiem, ewolucją gazów lub zmianą barwy próbki, np. jej częściowym zwęgleniem. Do typowych bodźców mechanicznych należy uderzenie i tarcie. Podczas pomiaru wrażliwości na te bodźce wykorzystywane są próbki o miligramowej masie, a jego wyniki pozwalają ocenić bezpieczeństwo operowania danym materiałem wybuchowym. Z tych powodów, każdy nowo otrzymany związek lub mieszanina wybuchowa są w pierwszej kolejności poddawane badaniu wrażliwości na uderzenie i tarcie.

Badania wrażliwości TNBBI na uderzenie zostały przeprowadzone zgodnie z polską normą PN-EN 13631-4 [93]. Wykorzystywano standardowy, nieoprzyrządowany katar Kasta. Oznacza to, że skutki pojedynczego testu oceniano tylko wizualnie i słuchowo. Ok. 10 mg próbkę, umieszczono pomiędzy dwoma stalowymi cylinderkami i obciążano uderzeniem 5-kg odważnika spadającego z różnych wysokości, zmniejszanych z krokiem 2 cm do momentu aż w 6 kolejnych próbach nie stwierdzono żadnych oznak rozkładu próbki (trzask, błysk, zwęglenie próbki). Następnie zwiększano wysokość spadku o 1 cm i ponownie sprawdzano reakcję próbki na uderzenie odważnika. W ten sposób wyznaczono z dokładnością ± 1 cm

największą wysokość swobodnego spadku odważnika, poniżej której prawdopodobieństwo zainicjowania rozkładu próbki jest bliskie zeru. Tak określona wartość nazywana jest wrażliwością na uderzenie (dawniej nazywano ją dolną granicą wrażliwości na uderzenie). Stwierdzono, że dla TNBBI parametr ten wynosi 30 cm, co odpowiada energii uderzenia równej ok. 15 J ($5 \text{ kg} \times 0,3 \text{ m} \times 10 \text{ m} \cdot \text{s}^{-2}$). Dokładnie taką samą wrażliwość na uderzenie ma trotyl [6, 94].

Badania wrażliwości na tarcie zostały przeprowadzone zgodnie z normą PN-EN 13631-3 [95]. Podobnie jak podczas pomiaru wrażliwości na uderzenie, wyznaczono tzw. dolną granicę wrażliwości, czyli największą siłę docisku trących powierzchni, poniżej której prawdopodobieństwo zainicjowania rozkładu próbki jest bliskie zeru. Rozkład TNBBI nie został zainicjowany, nawet gdy wartość tej siły była równa 360 N, a jest to maksymalne możliwe obciążenie w standardowym aparacie Petersa. To pozwala sklasyfikować TNBBI jako MW niewrażliwy na ten rodzaj bodźca inicjującego.

Względnie mała wrażliwość TNBBI na uderzenie i niewrażliwość na tarcie umożliwiają bezpieczne posługiwanie się tym materiałem wybuchowym, w szczególności możliwe jest formowanie z niego ładunków metoda prasowania bez konieczności stosowania dodatków flegmatyzujących.

6.2.4. Parametry równania Arrheniusa reakcji rozkładu TNBBI

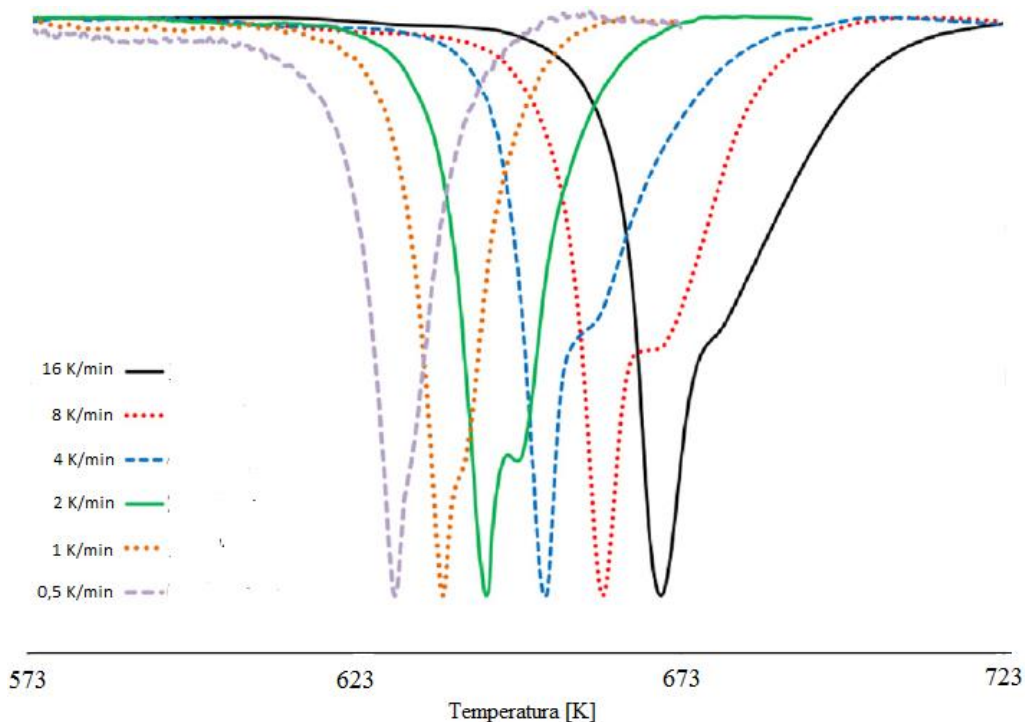
Analizy termiczne badanych związków połączonymi technikami TG/DTA oraz DSC (różnicowa mikrokalorymetria skaningowa) wykonywano przy różnych szybkościach ogrzewania. Stwierdzono, że wraz ze wzrostem szybkości ogrzewania położenie ekstremów (maksimów lub minimów) pików rozkładu przesuwają się dość regularnie w stronę wyższych temperatur. Umożliwia to wyznaczenie kinetycznych parametrów rozkładu termicznego w oparciu o zależność wyprowadzoną przez Kissingera [96, 97]:

$$\frac{d \ln \left(\frac{\beta}{T_m^2} \right)}{d \left(\frac{1}{T} \right)} = - \frac{E_a}{R} \quad (6.1)$$

gdzie: β – szybkość ogrzewania próbki [K/min], T_m – temperatura, której odpowiada minimum pików rozkładu przy danej szybkości ogrzewania [K], E_a – energia aktywacji [J/mol], R – uniwersalna stała gazowa (8,314 J/mol·K), T – temperatura [K].

W celu wyznaczenia temperatur T_m , w których położone są ekstrema pików rozkładu przy różnych szybkościach ogrzewania β , wykorzystano mikrokalorymetr skaningowy Q2000 wyprodukowany przez firmę TA Instruments. Próbkę TNBBI o masie ok. 21 mg umieszczano

w wentylowanym naczynku (otwór w pokrywie) wykonanym z tlenku glinu i ogrzewano od 30°C do 550°C (303-823 K) z szybkościami 0,5; 1; 2; 4; 8 i 16 °C/min. Atmosferę pieca stanowił azot podawany z natężeniem 50 ml/min. Zarejestrowane w tych warunkach krzywe DSC przedstawiono na rys. 6.16.



Rys. 6.16. Krzywe DSC zarejestrowane podczas ogrzewania próbek TNBBI z różnymi szybkościami

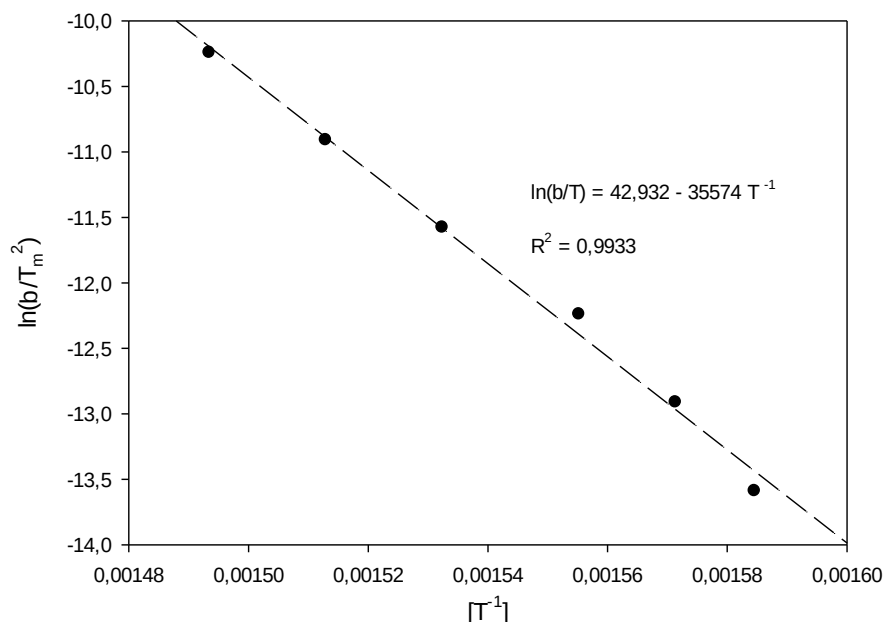
Odczytane z termogramów DSC temperatury, w których termiczny rozkład próbki przebiega z największą szybkością (odpowiada im minimum na krzywej DSC), zebrano w tabeli 6.4.

Tabela 6.4. Wyniki pomiarów temperatury minimum piku rozkładu

Lp.	Szybkość ogrzewania, β [K/min.]	Temperatura minimum piku rozkładu, T_m [K]
1	0,5	631,1
2	1,0	636,4
3	2,0	643,0
4	4,0	652,6
5	8,0	661,0
6	16,0	669,6

Znając wartości szybkości ogrzewania (β) i odpowiadające im temperatury pików rozkładu (T_m) wyznaczono energię aktywacji (E_a) i współczynnik przedwykładniczy (A) (czynnik częstości) reakcji termicznego rozkładu TNBBI. Zastosowano metodę najmniejszych

kwadratów do znalezienia jawnej postaci zależności Kissingera (6.1). Wykres zależności $\ln(\beta/T_m^2)$ od $1/T$ przedstawiono na rys. 6.17. Symbolem R oznaczono współczynnik korelacji liniowej.



Rys. 6.17. Wykres zależności Kissingera dla reakcji rozkładu sym-TNBBI

Współczynnik R jest bliski jedności, co potwierdza liniowy charakter zależności $\ln(\beta/T_m^2)$ od $1/T$. Wykorzystując współczynnik kierunkowy i wyraz wolny tej zależności, obliczono kinetyczne parametry termicznego rozkładu TNBBI. Wynoszą one: $E_a = 289,359$ kJ/mol oraz $A = 4,4 \cdot 10^{18} \text{ s}^{-1}$. Logarytmiczna postać równania Arrheniusa jest zatem następująca:

$$\ln k = 42,932 - 289359 (R \cdot T)^{-1} \quad (6.2)$$

Równanie to może być wykorzystane do wyznaczenia stałej szybkości termicznego rozkładu TNBBI (k) w różnych temperaturach T .

Energia aktywacji termicznego rozkładu TNBBI (ok. 290 kJ/mol) jest większa niż w przypadku TATB (250-260 kJ/mol) [15]. Potwierdza to dużą odporność termiczną badanego związku, wciąż jednak jest ona mniejsza od wymaganej od związków wybuchowych zdolnych wytrzymać ogrzewanie do 500°C (ok. 320 kJ/mol).

6.2.5. Charakterystyki termodynamiczne i parametry detonacyjne TNBBI

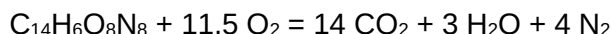
Standardową entalpię tworzenia ΔH° związków organicznych o złożonej budowie, czyli entalpię reakcji syntezy danego związku z pierwiastków w ich stanach podstawowych, wyznacza się zwykle wykorzystując eksperymentalne wartości ciepła spalania związku. Ciepło spalania z definicji jest to ilość ciepła wydzielona przy całkowitym spalaniu paliwa w bombie kalorymetrycznej, tj. w warunkach, w których produkty spalania oziębiają się w stałej objętości do temperatury otoczenia. Znając ciepło spalania i wykorzystując prawo Hessa, wg którego entalpia danej reakcji jest równa sumie entalpii reakcji, na które da się ją rozłożyć, można z łatwością obliczyć standardową entalpię tworzenia.

Pomiar ciepła spalania TNBBI wykonano kalorymetrem automatycznym KL-12Mn, produkcji PPHU Precyzja, Bydgoszcz. Pomiar polegał na całkowitym spalaniu próbki zaprasowanego materiału o masie ok. 1 g w atmosferze tlenu pod ciśnieniem 2,5 MPa w bombie kalorymetrycznej zanurzonej w łaźni wodnej i na rejestracji przyrostu temperatury wody w łaźni za pomocą czujnika termistorowego. Ciepło spalania (Q) obliczane jest w sposób automatyczny i przedstawione na cyfrowym wyświetlaczu kalorymetru. Wyniki pomiarów zamieszczono w tabeli 6.5.

Tabela 6.5. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych i entalpia tworzenia TNBBI

Parametr	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3
Masa próbki [g]	1,0320	1,0462	1,0527
Ciepło spalania próbki [J]	14811,4	14618,9	15008,0
Ciepło spalania 1 g próbki, Q [J/g]	14352,1	13973,3	14256,7
Średnie ciepło spalania, $Q_{\text{śr}}$ [J/g]	14194,0		
Średnie molowe ciepło spalania, $Q_{\text{śr}}$ [kJ/mol]	5879,9		
Entalpia reakcji spalania, $\Delta_{\text{sp}} H^\circ$ [kJ/mol]	-5896,0		
Standardowa entalpia tworzenia, $\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	-470,5		

Założono, że wyłącznymi produktami spalania TNBBI w warunkach pomiaru kalorymetrycznego, są ditlenek węgla, woda i azot:



Standardowe entalpie tworzenia CO_2 i H_2O wynoszą odpowiednio: -393,50 i -285,84 kJ/mol [98]. Zgodnie z prawem Hessa entalpia tworzenia TNBBI jest równa różnicy pomiędzy entalpią tworzenia produktów spalania i entalpią spalania:

$$14 \times (-393,50) + 3 \times (-285,84) - (-5896) = -470,5 \text{ kJ/mol.}$$

Wybitnie ujemna wartość entalpii tworzenia TNBBI jest kolejnym dowodem na jego wyjątkowo dużą stabilność termodynamiczną (trwałość) tego związku. Zdecydowanie

przewyższa pod tym względem TNT (-74,5 kJ/mol) [99] i NTO (-140 kJ/mol) [100], które są powszechnie uznawane za trwałe i mało wrażliwe materiały wybuchowe.

Parametry detonacyjne TNBBI obliczono za pomocą programu CHEETAH [101]. Do opisu gazowych produktów detonacji stosowano równanie stanu BKW z zestawem parametrów BKWC: $\alpha = 0.499123809964$, $\beta = 0.402655787895$, $\kappa = 10.8636743138$, $\Theta = 5441.84607543$ [102]. W obliczeniach wykorzystano wyznaczone na drodze doświadczalnej wartości gęstości (1,74 g/cm³) i standardowej entalpii tworzenia. Obliczono prędkość i ciśnienie detonacji oraz energię (ciepło) detonacji. Wyniki obliczeń przedstawiono w tabeli 6.6. W celach porównawczych w tabeli umieszczono także parametry innych mało wrażliwych materiałów wybuchowych: TNT, TATB i TACOT.

Tabela 6.6. Parametry termodynamiczne i detonacyjne TNBBI zestawione z innymi MW

Parametr	TNBBI	TNT	TATB	TACOT
Wzór sumaryczny	C ₁₄ H ₆ N ₈ O ₈	C ₇ H ₅ N ₃ O ₆	C ₆ H ₆ N ₆ O ₆	C ₁₂ H ₄ N ₈ O ₈
Masa molowa, [g/mol]	414,25	227,13	258,15	388,21
Bilans tlenowy, [%]	-88,8	-73,9	-55,8	-74,2
Gęstość, [g/cm ³]	1,74	1,60	1,85	1,64
Entalpia tworzenia, [kJ/mol]	-470,5	-74,5	-140	461-742,3 [103, 104]
Prędkość detonacji, [m/s]	6200	6710	7550	7250
Ciśnienie detonacji, [GPa]	14,5	17,9	25,5	21-25,4 [104, 105]
Ciepło detonacji, [kJ/kg]	2848	4519	-	3250 [105]

Mała zawartość aktywnego tlenu oraz mała wartość entalpii tworzenia TNBBI skutkują tym, że pod względem parametrów detonacyjnych ustępuje nie tylko dwóm najważniejszym termostabilnym materiałom wybuchowym, tzn. TATB i TACOT, ale także trotylowi.

6.3. Otrzymywanie i badanie właściwości soli 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu

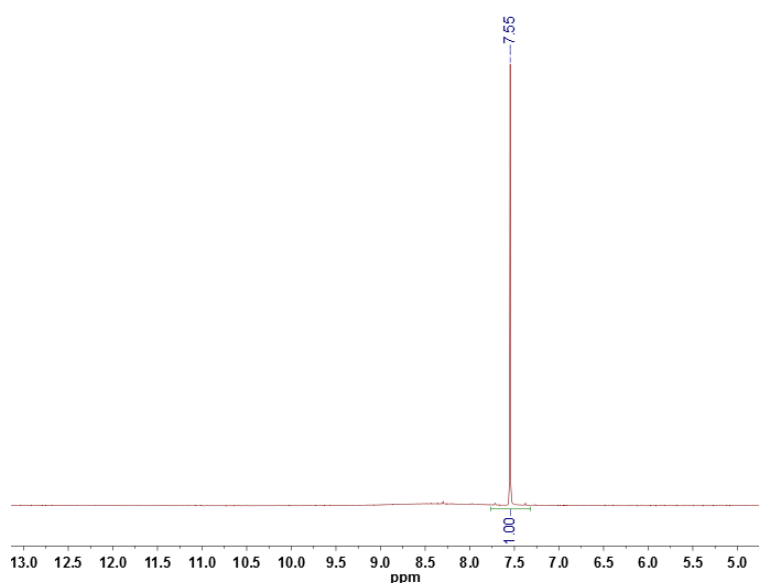
6.3.1. Synteza soli sodowej

Do trójszyjnej, okrągłodennej kolby o pojemności 250 ml, zaopatrzonej w termoparę, mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną, wlało 100 ml alkoholu etylowego, wsypano 0,5 g TNBBI i ogrzano zawartość kolby do 70°C. Po całkowitym rozpuszczeniu się TNBBI, do kolby wsypano 0,2 g wodorowęglanu sodu. Barwa roztworu zmieniła się z jasnożółtej na intensywnie żółtą. Mieszaninę kondycjonowano w 70°C przez 30 min. Po tym czasie, mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury pokojowej. Odsączono nieprzereagowany biały osad NaHCO₃ na lejku Büchnera. Przesącz wstawiono do zamrażarki na dwie doby. Nie zaobserwowano wytrącenia się osadu. W celu wydzielenia produktu, odparowano rozpuszczalnik na wyparce rotacyjnej pod obniżonym ciśnieniem i wysuszono osad

w suszarce w temperaturze 60°C. Otrzymano 0,56 g zabarwionej na żółto substancji z metalicznym połyskiem. Wydajność reakcji wynosiła ok. 80%.

Próby otrzymania soli w wyniku reakcji z wodorotlenkami metali (NaOH i KOH) zakończyły się niepowodzeniem. W tych warunkach otrzymano kompleksy Meisenheimera, czyli dodatkowo oderwane zostały protony od atomów węgla z pierścieni benzenowych. Taki przebieg reakcji obserwowano w roztworze wodnym, metanolowym, etanolowym oraz w tetrahydrofuranie.

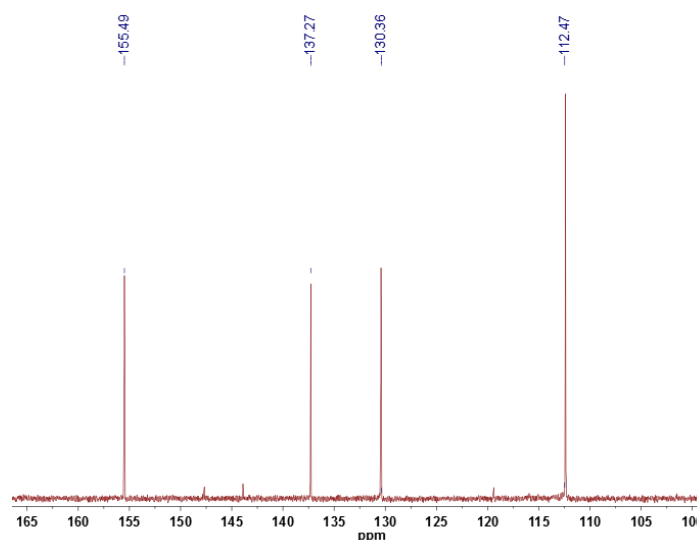
Strukturę otrzymanych soli potwierdzono wykorzystując technikę multyjądowego NMR. Próbki rozpuszczano w deuterowanym DMSO. Zarejestrowane widma soli disodowej TNBBI przedstawiono na rys. 6.18 (^1H -NMR) i 6.19 (^{13}C -NMR).



Rys. 6.18. Widmo protonowego NMR soli disodowej TNBBI

Na widmie protonowym, jest tylko jeden sygnał o przesunięciu chemicznym równym 7,72 ppm. Reprezentuje protony związane z atomami węgla z pierścieni benzenowych. Brak sygnału o przesunięciu ok. 12,5 ppm świadczy o utworzeniu dwuujemnego anionu TNBBI.

Na widmie ^{13}C -NMR, rys. 6.19, widoczne są 4 sygnały o przesunięciach: 155,49 ppm; 137,28 ppm; 130,42 ppm oraz 112,38 ppm. Pochodzą one od atomów węgla z pierścieni benzenowych.



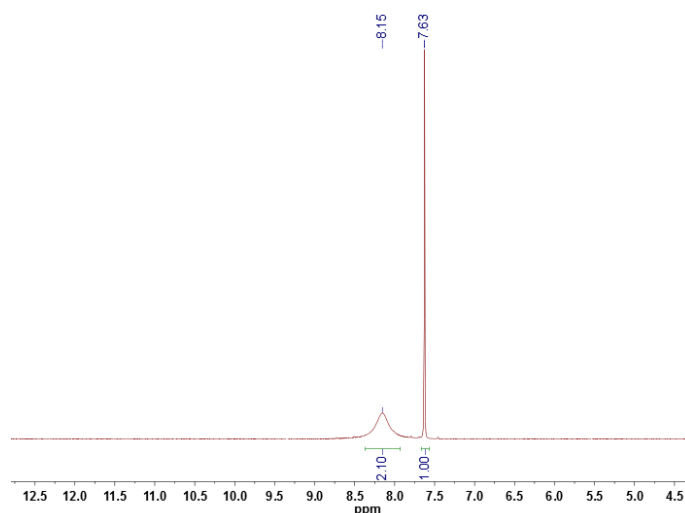
Rys. 6.19. Widmo ^{13}C -NMR soli disodowej TNBBI

Przesunięcia chemiczne sygnałów anionu TNBBI są zbliżone do wartości zarejestrowanych w przypadku niezjonizowanego TNBBI (rys. 6.9). Świadczy to o tym, że jonizacja TNBBI w obecności NaHCO_3 polega na oderwaniu protonów od atomów azotu z pierścieni imidazolowych.

6.3.2. Synteza soli diamonowej TNBBI

Syntezę soli diamonowej TNBBI (ATNBBI) przeprowadzono w trójszyjnej, okrągłodennej kolbie o pojemności 1000 cm^3 , zaopatrzonej w termoparę, mieszadło magnetyczne oraz chłodnicę zwrotną. Do kolby wiano 500 cm^3 etanolu i wsypało $3,0\text{ g}$ TNBBI. Zawartość reaktora ogrzano do 70°C i po całkowitym rozpuszczeniu TNBBI, do kolby wprowadzono 250 cm^3 etanolowego roztworu amoniaku (zawierającego ok. $0,3\text{ g}$ NH_3). Nastąpiła gwałtowna zmiana barwy roztworu reakcyjnego z żółtej na pomarańczową, a następnie z roztworu wytrącił się pomarańczowy osad. Reakcję prowadzono jeszcze przez 30 min. , utrzymując temperaturę ok. 70°C . Następnie, mieszaninę reakcyjną schłodzono do temperatury pokojowej, wytrącony osad odsączono na lejku Büchnera i wysuszono w suszarce w temperaturze 60°C . Przesącz wstawiono do lodówki na dwie doby. Wytrącony osad oddzielono od roztworu i wysuszono. Łącznie otrzymano $2,45\text{ g}$ soli diamonowej 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu (ATNBBI). Wydajność syntezy wynosi ok. 75%.

Dowodów na zajście w tych warunkach reakcji strącania soli diamonowej TNBBI dostarczają widma NMR protonowe oraz azotowe. W widmie ^1H -MNR (rys. 6.20) nie ma sygnału reprezentującego atomy wodoru z pierścieni imidazolowych (ok. $12,50\text{ ppm}$), Szeroki sygnał o przesunięciu chemicznym $8,25\text{ ppm}$ wskazuje na obecność kationu amoniowego.

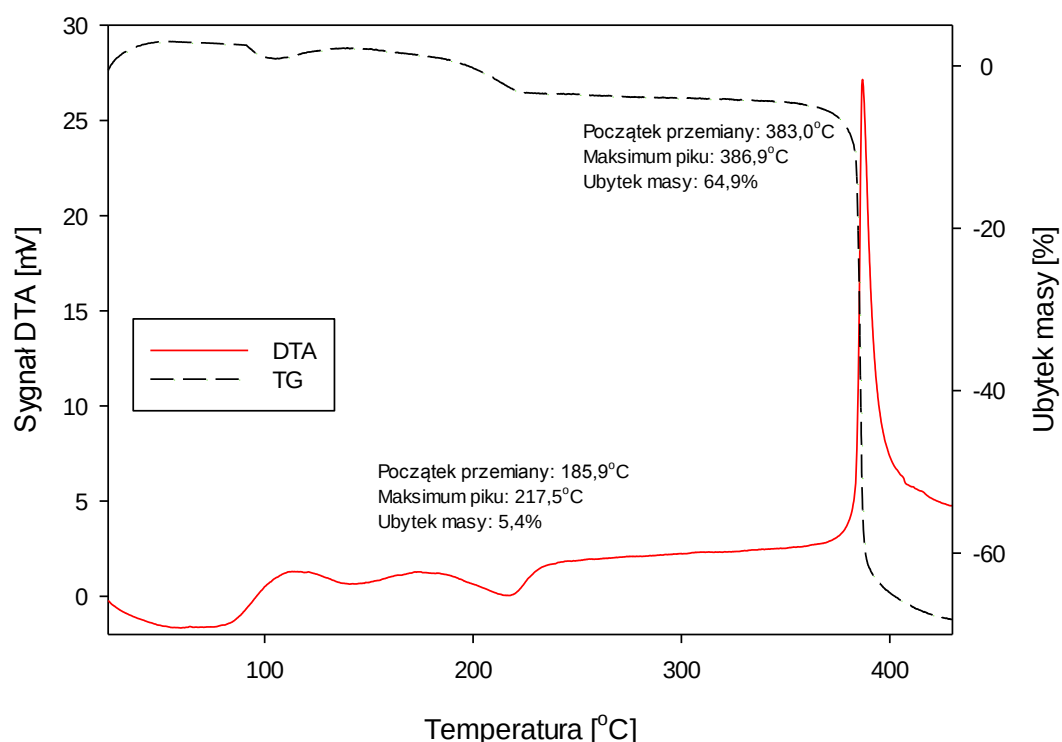


Rys. 6.20. Widmo ^1H -NMR soli diamonowej TNBBI

Warto zauważyć, że sygnał pochodzący od wodorów C-H (7,55 ppm) pojawił się przy wyższych wartościach δ niż to zaobserwowano w przypadku sym-TNBBI (7,70 ppm) lub jego soli sodowej (7,77 ppm).

Na rys. 6.21 umieszczono termogram DTA/TG soli diamonowej TNBBI. Szybki egzotermiczny rozkład próbki, rozpoczyna się w temperaturze ok. 383°C. Maksimum piku rozkładu położone jest w 387°C, a zatem o ok. 7°C niższej niż w przypadku TNBBI. W zakresie temperatur 186-230°C, próbka traci ok. 5,4 % swej masy i pochłaniana jest przy tym energia (przemiana endotermiczna). Można przypuszczać, że po przekroczeniu 186°C, dochodzi do częściowego rozkładu soli z uwolnieniem amoniaku (zawartość NH_3 w ATNBBI wynosi 7,6%). Pozostały w naczynku, zanieczyszczony TNBBI, wytrzymuje ogrzewanie do ok. 383°C, po czym rozkłada się ulegając gazyfikacji w ok. 65%.

Niewielki ubytek masy w temperaturze ok. 80°C związany jest bez wątpienia z odparowaniem rozpuszczalnika (etanol), który został zaokludowany podczas krystalizacji reakcyjnej soli diamonowej TNBBI.



Rys. 6.21. Termogram DTA/TG soli amonowej TNBBI

Soli sym-TNBBI z kationami wysokoazotowymi nie udało się otrzymać ani poprzez reakcję z węglanami, np.: guanidyny, ani poprzez strącenie soli barowej 5,5',6,6'-tetranitro-2,2'-bibenzimidazolu i jej reakcję z siarczanem(VI) aminy.

6.3.3. Wrażliwość ATNBBI na bodźce mechaniczne

Wrażliwość soli diamonowej TNBBI na bodźce mechaniczne wyznaczono w taki sam sposób jak w przypadku TNBBI, pkt. 6.2.3. Okazało się, że ATNBBI jest niewrażliwy na tarcie (tak jak TNBBI), natomiast jej wrażliwość na uderzenie wynosi 12 J, a zatem jest nieco wrażliwsza na ten rodzaj bodźca niż TNBBI. Różnica jest jednak niewielka i może to być spowodowana inną postacią krystaliczną tych materiałów.

6.3.4. Charakterystyki termodynamiczne i parametry detonacyjne ATNBBI

Pomiary gęstości wyprasek i ciepła spalania ATNBBI wykonano identycznie jak podczas badań TNBBI. Wyniki tych pomiarów wykorzystano do obliczenia parametrów detonacyjnych, które także przeprowadzono w programie obliczeń termochemicznych CHEETAH. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych zebrano w tabeli 6.7, a wyniki obliczeń zawiera tabela 6.8.

Tabela 6.7. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych i entalpia tworzenia ATNBBI

Parametr	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3
Masa próbki [g]	1,0391	1,0428	1,0692
Ciepło spalania próbki [J]	15777,9	15154,4	15669,1
Ciepło spalania 1 g próbki, Q [J/g]	15184,2	14532,4	14655,0
Średnie ciepło spalania, Q_{sr} [J/g]	14790,5		
Średnie molowe ciepło spalania, Q_{sr} [kJ/mol]	6630,7		
Entalpia reakcji spalania, $\Delta_{sp} H^\circ$ [kJ/mol]	-6645,6		
Standardowa entalpia tworzenia, ΔH° [kJ/mol]	578,4		

Przyjmując, że wyłącznymi produktami spalania ATNBBI w warunkach pomiaru kalorymetrycznego, są ditlenek węgla, woda i azot: $C_{14}H_{12}O_8N_{10} + 13 O_2 = 14 CO_2 + 6 H_2O + 5 N_2$, obliczono entalpię tworzenia. Wynosi ona -593,3 kJ/mol. Jest to wartość mniejsza o ok. 100 kJ/mol od entalpii tworzenia TNBBI, a zatem ATNBBI jest jeszcze trwalszym związkiem niż TNBBI. Jest to wynik stabilizującego wpływu oddziaływań jonowych w sieci krystalicznej soli.

Tabela 6.8. Parametry termodynamiczne i detonacyjne TNBBI i ATNBBI

Parametr	TNBBI	ATNBBI
Wzór sumaryczny	$C_{14}H_6N_8O_8$	$C_{14}H_{12}N_{10}O_8$
Masa molowa, [g/mol]	414,25	448,31
Bilans tlenowy, [%]	-88,8	-121,3
Gęstość, [g/cm ³]	1,74	1,59
Entalpia tworzenia, [kJ/mol]	-470,5	-578,4
Prędkość detonacji, [m/s]	6200	5780
Ciśnienie detonacji, [GPa]	14,25	11,40
Ciepło detonacji, [kJ/kg]	2848	2780

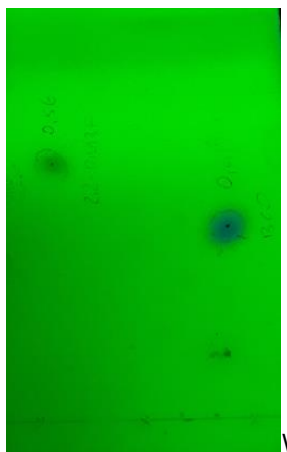
Mała zawartość aktywnego tlenu w soli amonowej TNBBI oraz niska gęstość i bardzo mała wartość entalpii tworzenia powodują, iż parametry detonacyjne tego związku są jeszcze gorsze niż w przypadku TNBBI. Uwzględniając dodatkowo fakt, że podczas ogrzewania sól uwalnia amoniak już poniżej 190°C, należy uznać, iż nie jest to perspektywiczny materiał wybuchowy.

7. Synteza i badanie właściwości nitropochodnych N-tlenku benzo[c]cynnoliny

7.1. Synteza i identyfikacja N-tlenku benzo[c]cynnoliny

Do trójszyjnej kolby okrągłodennej, zanurzonej w łaźni wodnej i ustawionej na mieszadle magnetycznym, wprowadzono 3,0 g 2,2'-dinitrobifenylu (DNBF) oraz 55 cm³ etanolu. Osobno przygotowano roztwór 6,0 g dziewięciowodnego siarczku sodu i 1,2 g wodorotlenku sodu w 10 cm³ wody destylowanej. Po ogrzaniu etanolowego roztworu DNBF do 70°C, rozpoczęto wkraplanie roztworu siarczku sodu. Podczas wkraplania zaobserwowano zmianę barwy roztworu z zielonego, przez żółty aż do ciemnobrązowego. Po 60 min. cała ilość roztworu Na₂S/NaOH została wkroplona. Mieszaninę dalej utrzymywano w temperaturze 70°C przez 4 godziny. Po upływie tego czasu z roztworu oddestylowano etanol na wyparce rotacyjnej i dodano 100 cm³ wody destylowanej. Brunatny osad odsączono pod obniżonym ciśnieniem i wysuszono w suszarce o temperaturze 60°C przez 24h. Następnie rozpuszczono osad we wrzącym etanolu używając możliwie małej ilości tego rozpuszczalnika. Porcję etanolowego roztworu przelewano do osobnej zlewki, a następnie dodawano do niej wody destylowanej, aż do wypadnięcia białego osadu oraz zmiany barwy roztworu na różową. Otrzymano 2,15 g produktu, co jest odpowiada 89,2% wydajności teoretycznej.

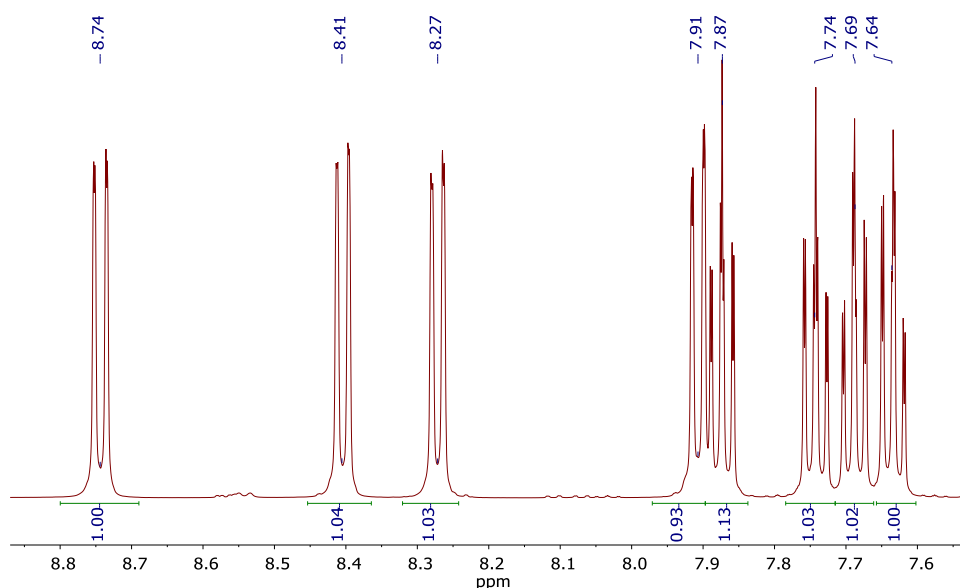
Na chromatogramie TLC produktu syntezy zaobserwowano tylko jedną plamkę o współczynniku podziału (R_f) wynoszącym 0,34. Fazą ruchomą był octan etylu w mieszaninie z heksanem w stosunku objętościowym 3:7. Chromatogram wizualizowano oświetlając go promieniowaniem o długości fali 254 nm. Dla porównania, po lewej stronie naniesiono substrat, rys. 7.1.



Rys. 7.1. Chromatogram TLC zawierający substrat (po lewej) i produkt syntezy (po prawej)

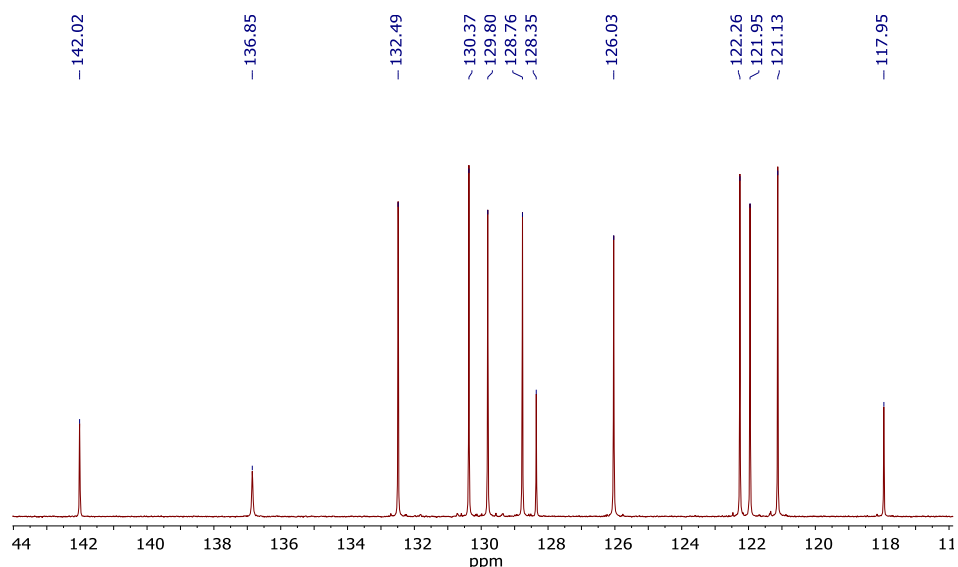
Widma multijądrowego rezonansu magnetycznego wszystkich próbek opisanych w niniejszym rozdziale wykonano, tak samo jak w przypadku próbek TNBBI i jego soli. Związki rozpuszczano w DMSO-d₆, a widma rejestrowano za pomocą spektrometru Bruker Avance III HD 500MHz.

W widmie $^1\text{H-NMR}$ BCO (Rys. 7.2) występują sygnały pochodzące od ośmiu protonów o przesunięciach chemicznych: 7,64 ppm (t), 7,69 ppm (t), 7,74 ppm (t), 7,87 ppm (t), 7,91 ppm (d), 8,27 ppm (d), 8,41 ppm (d) i 8,74 ppm (d). Pomimo tego, że w reakcji cyklizacji redukcyjnej brały udział tylko grupy nitrowe, to widmo protonowe również może dostarczyć dowodów na zajście pożądanej reakcji. Widmo $^1\text{H-NMR}$ 2,2'-dinitrobifenylu zawiera jedynie 4 sygnały [45]. Każdy z nich reprezentuje 2 atomu wodoru z uwagi na symetrię cząsteczki. Dwukrotne zwiększenie liczby sygnałów przywodzi na myśl wniosek, że grupy nitrowe zostały zredukowane do dwóch różnych grup funkcyjnych. Reakcję redukcji wykonano w środowisku zasadowym, można w ten sposób uzyskać azo- lub azoksyzwiązek. Jednak na widmie protonowym benzo[c]cynnoliny znalazłyby się 4 sygnały analogicznie, jak w przypadku DNBF.



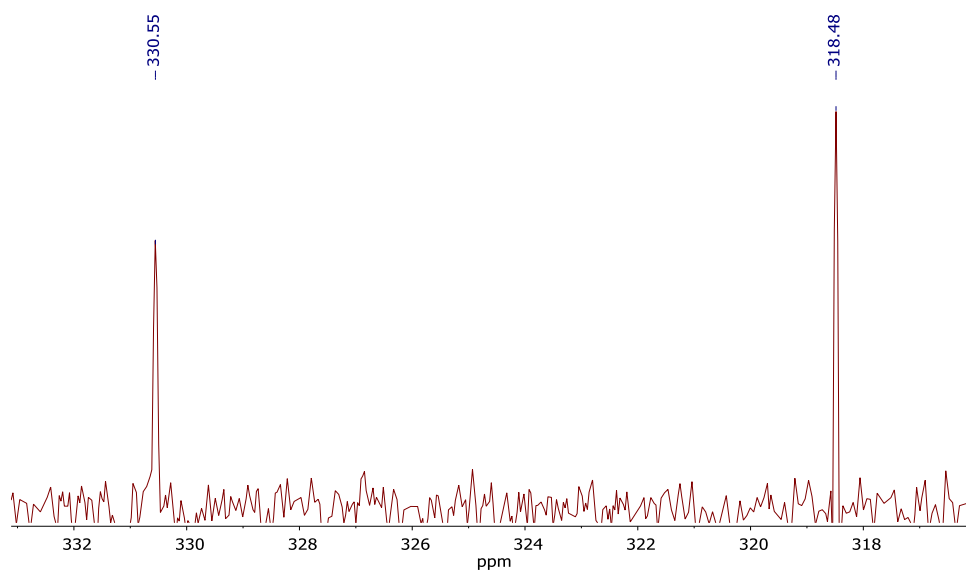
Rys. 7.2. Widmo $^1\text{H-NMR}$ N-tlenku benzo[c]cynnoliny

Widmo $^{13}\text{C-NMR}$ (Rys. 7.3) zawiera dwanaście pików odpowiadających jądrom atomów węgla tworzących pierścienie benzenowe w N-tlenku benzo[c]cynnoliny. Również w tym wypadku dwukrotne zwiększenie liczby sygnałów, w stosunku do DNBF (6 sygnałów) [45], świadczy o tym, że otrzymano N-tlenek benzo[c]cynnoliny. Ich przesunięcia chemiczne wynoszą: 117,95 ppm, 121,13 ppm, 121,95 ppm, 122,26 ppm, 126,03 ppm, 128,35 ppm, 128,76 ppm, 129,80 ppm, 130,37 ppm, 132,49 ppm, 136,85 ppm, 142,02 ppm.



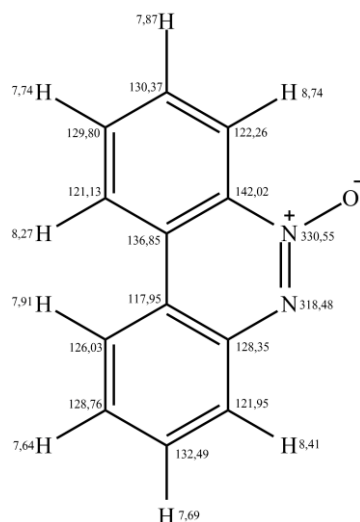
Rys. 7.3. Widmo ^{13}C -NMR N-tlenku benzo[c]cynnoliny

Zgodnie z oczekiwaniami w widmie ^{15}N -NMR otrzymanego związku są dwa sygnały o przesunięciach chemicznych 318,48 ppm i 330,55 ppm pochodzące od grupy azoksovej. Brak sygnałów o przesunięciach chemicznych z zakresu 360-370 ppm, świadczy o braku grup nitrowych w wydzielonym związku, rys. 7.4.



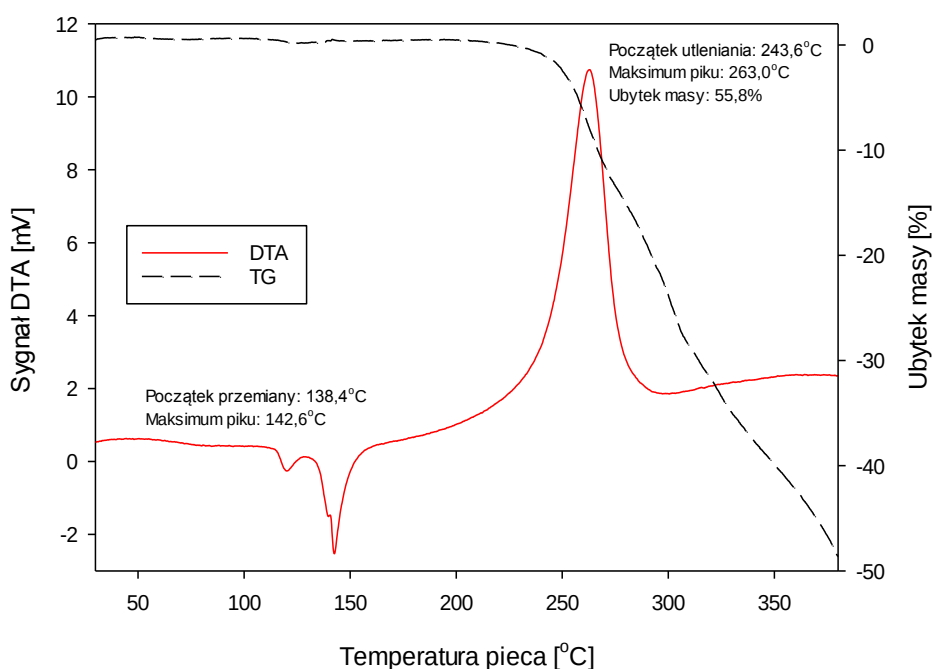
Rys. 7.4. Widmo ^{15}N -NMR N-tlenku benzo[c]cynnoliny

Wszystkie powyższe widma NMR jednoznacznie potwierdzają strukturę N-tlenku benzo[c]cynnoliny (BCO). Wartości sygnałów NMR poszczególnych atomów tworzących ten związek przedstawiono na rys. 7.5.



Rys. 7.5. Wartości przesunięć chemicznych jąder w cząsteczce N-tlenku benzo[c]cynnoliny

Przeprowadzono także analizę termiczną produktu syntezy technikami DTA/TG. Próbkę BCO ogrzewano w atmosferze powietrza z szybkością 5°C/min. Uzyskany termogram przedstawiono na rys. 7.6.



Rys. 7.6. Termogram DTA/TG zarejestrowany dla N-tlenku benzo[c]cynnoliny

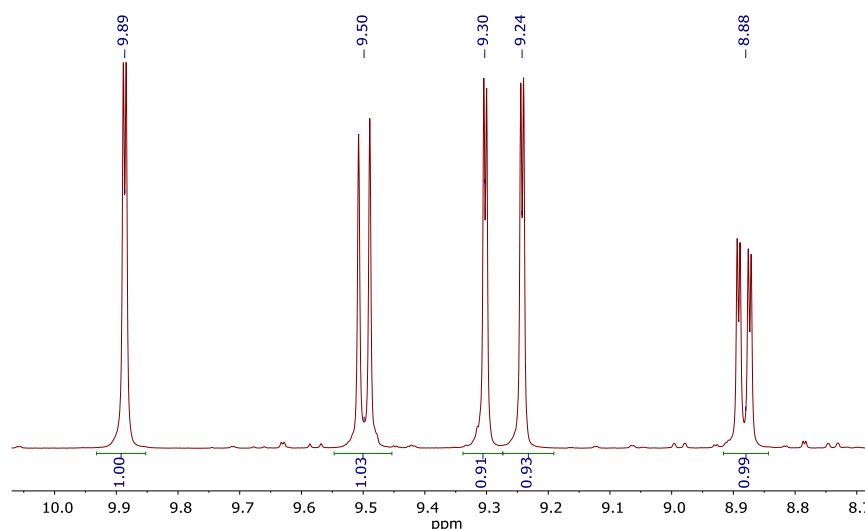
Przebieg krzywych TG/DTA, wykonanych w atmosferze powietrza syntetycznego, pozwala stwierdzić, że w warunkach pomiaru, BCO topi się w przedziale temperatur 138-150°C, a następnie ulega powolnemu utlenieniu. Świadczy o tym malejąca masa próbki i egzotermiczny charakter procesu. BCO nie jest związkiem energetycznym, więc gdyby to

była czysta termiczna destrukcja, ten etap termolizy musiałby wiązać się z pochłonięciem energii.

7.2. Synteza trinitropochodnych N-tlenku benzo[c]cynnoliny

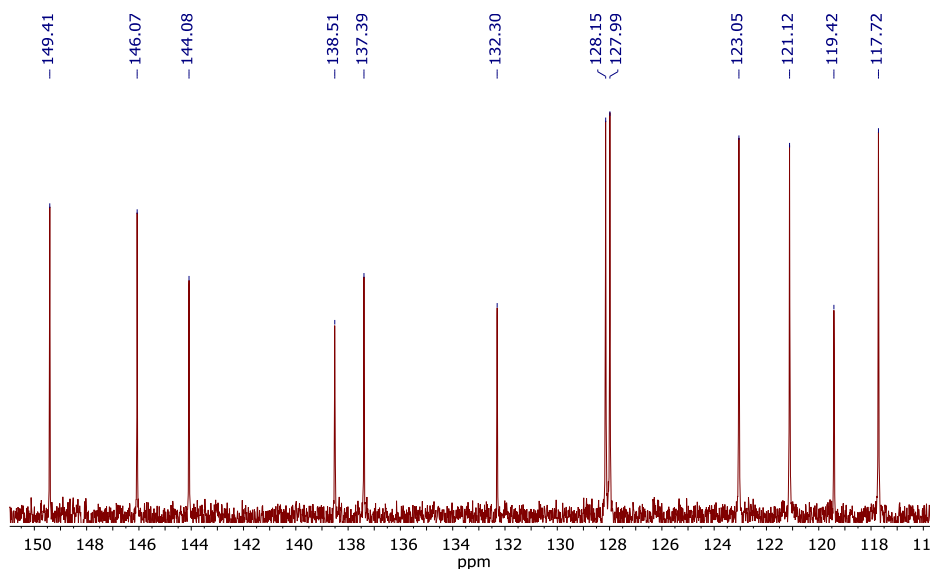
Aby sprawdzić czy możliwe jest uzyskanie trinitrowych pochodnych BCO w wyniku reakcji z dymiącym kwasem azotowym(V), próbkę N-tlenku benzo[c]cynnoliny o masie 0,5 g wprowadzono do 3,3 g 99% HNO₃ umieszczonego w kolbie okrągłodennej o pojemności 10 ml. Mieszaninę powoli ogrzano do 70°C i utrzymywano w tej temperaturze przez 4 godz., po czym schłodzono do temperatury pokojowej i wylano ją na zimną wodę destylowaną. Wytrącone żółto-zielone osady odsączono pod obniżonym ciśnieniem, przemyto wodą i suszono w suszarce o temperaturze 60°C przez 24 godziny. Wstępną analizę produktu reakcji BCO ze stężonym kwasem azotowym wykonano techniką TLC. Fazę stacjonarną stanowił Silicagel 60 naniesiony na folię aluminiową. Chromatogramy rozwijano za pomocą roztworu octanu etylu w heksanie w stosunku objętościowym 3:7. W każdym przypadku stwierdzono obecność dwóch plamek o współczynnikach retencji równych 0,31 i 0,44.

Ustalone w ten sposób warunki rozdziału chromatograficznego wykorzystano do separacji składników mieszaniny za pomocą chromatografii kolumnowej z wykorzystaniem kolumny szklanej o wysokości 40 cm i średnicy 2 cm. Fazą stacjonarną był także Silicagel 60 w ilości ok. 25 g. Został wprowadzony do kolumny pod postacią zawiesiny w eluencie, co skutkowało jej wypełnieniem w 2/3 wysokości. Produkt rozpuszczono w 2 cm³ acetonu. Rozdział izomerów przeprowadzono pod ciśnieniem atmosferycznym i w temperaturze otoczenia. Zbierano po ok. 5 cm³ eluentu z rozpuszczonymi w nim izomerami. Każdorazowo kontrolowano poprawność rozdziału za pomocą chromatografii planarnej. Następnie porcje roztworów zawierających tylko jeden izomer połączono, odparowano rozpuszczalnik, a strukturę wyizolowanych związków potwierdzono wykonując ich widma NMR. Wartości przesunięć chemicznych sygnałów odbiegały od tych z pracy [89] o ±0,2 ppm, więc można stwierdzić, że wyodrębniono dwa izomery konstytucyjne trinitrobenzo[c]cynnoliny. Ostateczne wyniki tych analiz przedstawiono na rys. 7.7-7.10.



Rys. 7.7 Widmo ^1H -NMR N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny

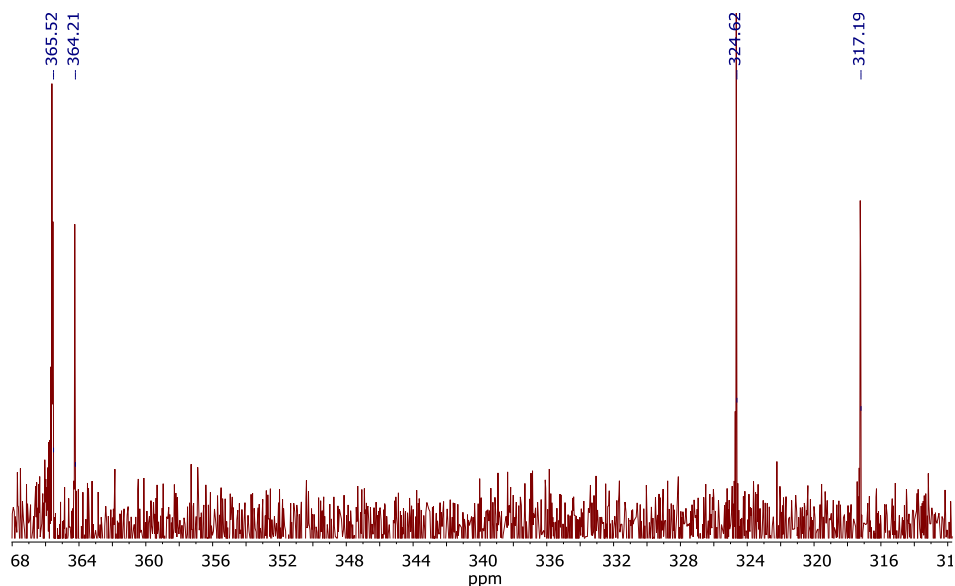
Widmo protonowe produktu o współczynniku opóźnienia 0,31 można przyporządkować N-tlenkowi 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny. Znajduje się na nim 5 sygnałów o przesunięciach chemicznych 8,88 ppm (d), 9,24 ppm (s), 9,30 ppm (s), 9,50 ppm (d) oraz 9,89 ppm (s), rys. 7.8. Zmniejszenie liczby sygnałów o 3 w stosunku do N-tlenku benzo[c]cynnoliny, świadczy o podstawieniu trzech atomów wodoru przez grupy nitrowe. Na podstawie powyższych danych można stwierdzić, że wyodrębniono N-tlenek 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny, a jednym z dowodów jest brak sygnału przy przesunięciu chemicznym 8,28 ppm, charakterystycznego dla 2,4,10-TrNBCO.



Rys. 7.8. Widmo ^{13}C -NMR N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny

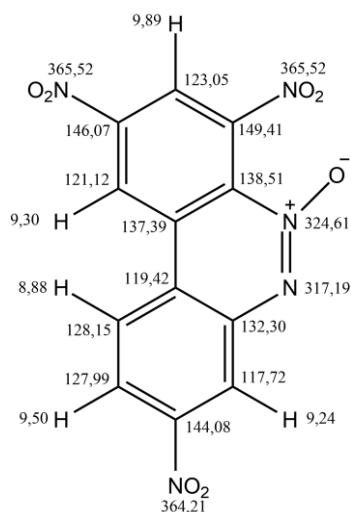
W widmie ^{13}C -NMR jest 12 sygnałów o następujących przesunięciach chemicznych: 117,72 ppm, 119,42 ppm, 121,12 ppm, 123,05 ppm, 127,99 ppm, 128,15 ppm, 132,30 ppm,

137,39 ppm, 138,51 ppm, 144,08 ppm, 146,07 ppm i 149,41ppm, rys. 7.8. Potwierdza to, że w trakcie reakcji nie doszło do niepożądanych reakcji utleniania pierścieni benzenowych.



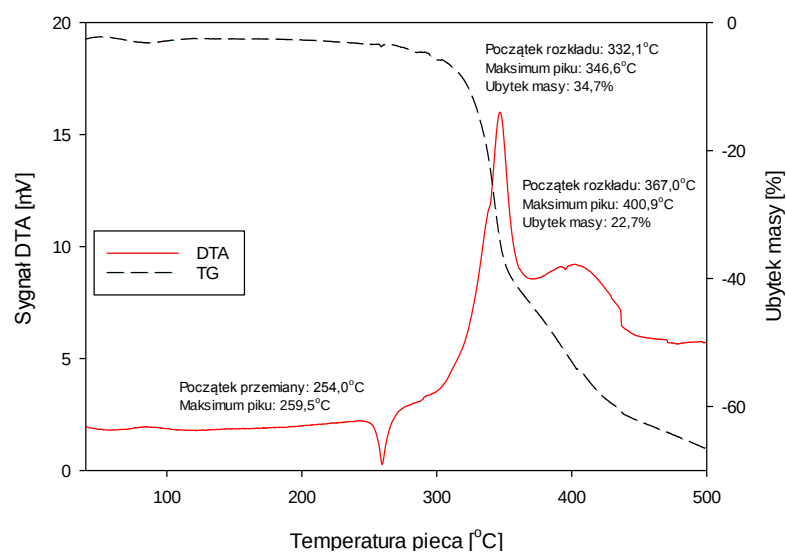
Rys. 7.9. Widmo ^{15}N -NMR N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny

Natomiast na widmie azotowym, rys. 7.9, dostrzec można dwa dodatkowe sygnały (365,52 ppm i 364,21 ppm) potwierdzające otrzymanie związku nitrowego, rys. 7.9. Przyporządkowania sygnałów do konkretnych atomów dokonano na rys 7.10.



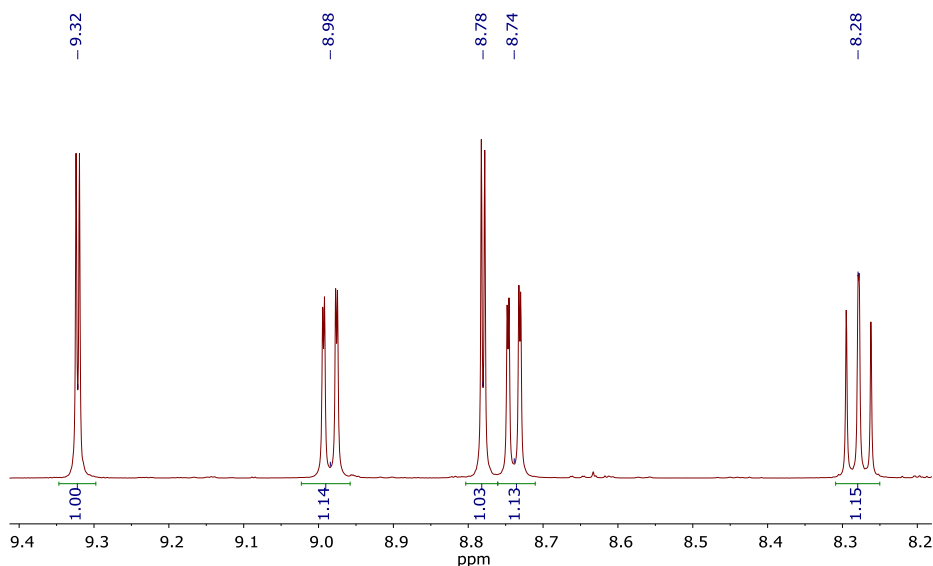
Rys. 7.10. Przyporządkowania sygnałów z widm NMR do konkretnych w cząsteczce N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny

Termogram TG/DTA N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny przedstawiono na rys. 7.11.



Rys. 7.11. Termogram DTA/TG zarejestrowany dla 2,4,8-TrNBCO

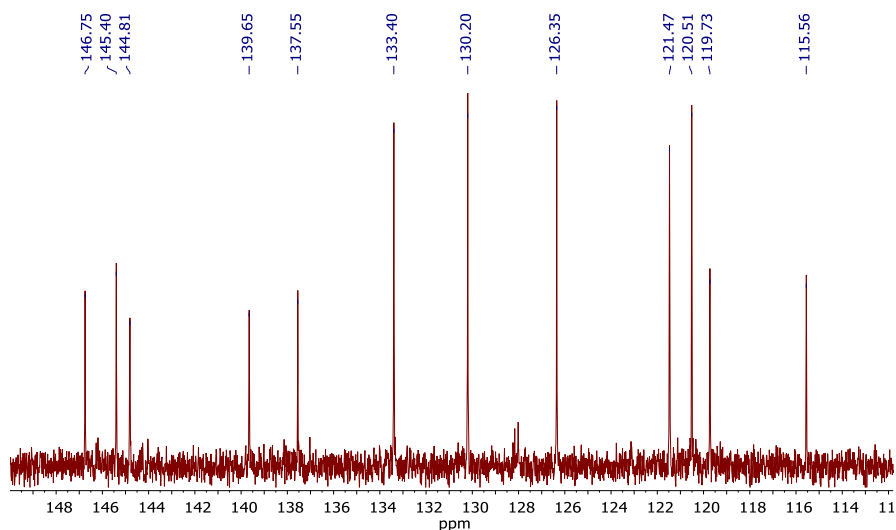
N-tlenek 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny topi się w przedziale temperatur 254-259°C, a powyżej 300°C rozpoczyna się jego powolny rozkład. Pierwszy etap zachodzi z największą szybkością w ok. 347°C. Próbkę traci wtedy prawie 35% swej masy. Drugi etap rozkładu rozpoczyna się w 367°C. Całkowity ubytek masy wynosi 57,2%. Obserwowana gazyfikacja związku jest wynikiem odrywania kolejnych grup nitrowych połączonego z utlenianiem stałych produktów destrukcji powstającymi tlenkami azotu i tlenem atmosferycznym, rys. 7.11.



Rys. 7.12. Widmo $^1\text{H-NMR}$ N-tlenku 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny

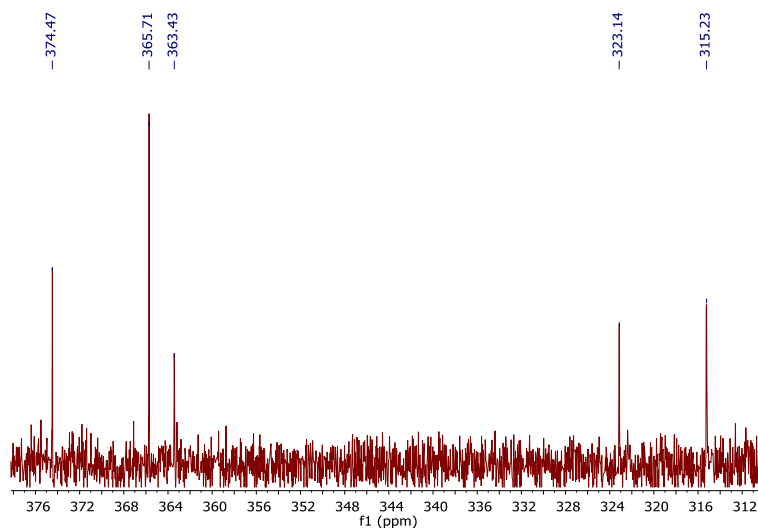
Widmo $^1\text{H-NMR}$ produktu o współczynniku opóźnienia 0,44 można przyporządkować N-tlenkowi 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny. Znajduje się na nim 5 sygnałów o przesunięciach chemicznych 8,28 ppm (t), 8,74 ppm (d), 8,78 ppm (s), 8,98 ppm (d) and 9,32 ppm (s). Triplet

o przesunięciu chemicznym 8,28 ppm oraz liczba sygnałów i ich wartości przesunięć niemal identyczne, jak w pracy [89] wskazują na to, że uzyskano w/w pochodną trinitrową, rys. 7.12.



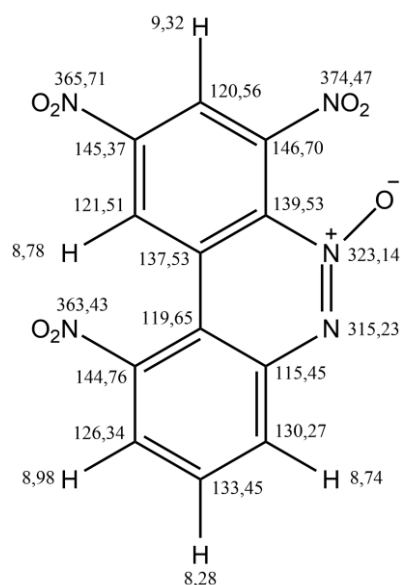
Rys. 7.13. Widmo ^{13}C -NMR N-tlenku 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny

W widmie ^{13}C -NMR występuje 12 sygnałów o następujących przesunięciach chemicznych: 115,56 ppm, 119,73 ppm, 120,51 ppm, 121,47 ppm, 126,35 ppm, 130,20 ppm; 133,40 ppm, 137,55 ppm, 139,65 ppm, 144,81 ppm, 145,40 ppm oraz 146,75, rys 7.13. Zatem podobnie jak w przypadku poprzedniego związku otrzymano pochodną benzo[c]cynnoliny.



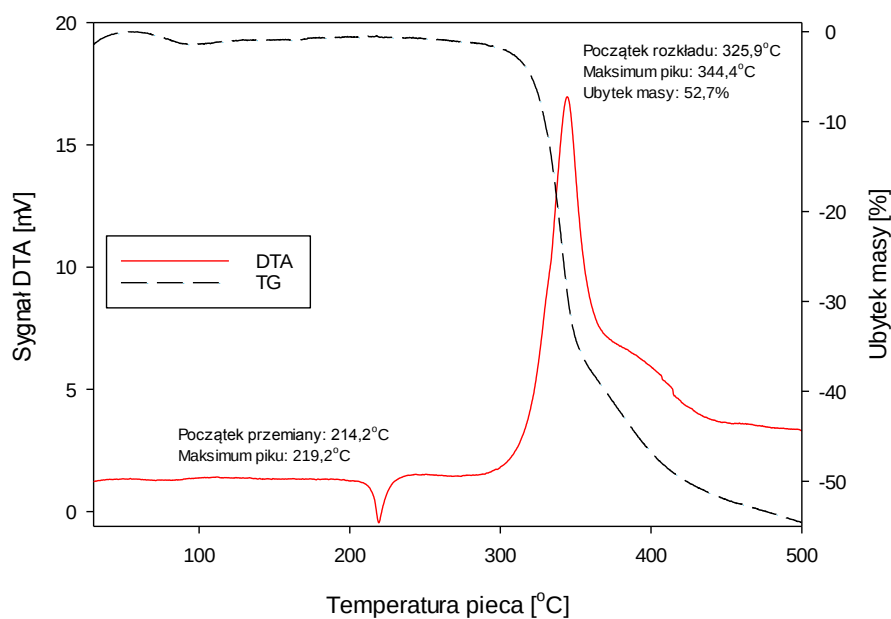
Rys. 7.14. Widmo ^{15}N -NMR N-tlenku 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny

Na widmie ^{15}N -NMR pojawił się dodatkowy sygnał od azotu grupy nitrowej, co świadczy, że uzyskano asymetrycznie podstawiony związek nitrowy. Przyporządkowania sygnałów do konkretnych atomów dokonano na rys 7.15.



Rys. 7.15. Przyporządkowanie sygnałów NMR dla N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny

Wyniki analizy termicznej N-tlenku 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny przedstawiono na rys. 7.16.



Rys. 7.16. Termogram DTA/TG N-tlenku 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny

Otrzymany związek topi się w temperaturze ok. 214°C, a zatem w niższej od tej wyznaczonej podczas badań wcześniej omówionego izomeru 2,4,8-TrNBCO (Rys. 7.11). Według autorów pracy [89], dzieje się tak ze względu na zawadę steryczną wywołaną przez grupę nitrową znajdującą się w pozycji 10. Termiczny rozkład 2,4,10-TrNBCO rozpoczyna się

w 326°C. Proces ten zachodzi z największą szybkością w 344,4°C i towarzyszy mu ok. 53% ubytek masy. Dalszy przebieg termolizy jest bardzo podobny do rozkładu 2,4,8-TrNBCO.

7.3. Synteza i badanie właściwości N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny

Po stwierdzeniu, że nitrowanie BCO dymiącym kwasem prowadzi do otrzymania mieszaniny pochodnych trinitrowych, konieczne było powiększenie skali syntezy oraz wyizolowanie izomeru 2,4,8-TrNBCO, ponieważ z danych literaturowych wynikało, że w pochodnej 2,4,10-TrNBCO nie można podstawić czwartego atomu wodoru grupą nitrową. W tym celu 4,0 g BCO rozpuszczono w 30 cm³ 99% HNO₃. Uzyskany roztwór ogrzano do 70°C i utrzymywano tę temperaturę w ciągu 2 godz. Po schłodzeniu do 20°C, zawartość reaktora wylano na zimną wodę. Powstały żółty osad odsączono pod obniżonym ciśnieniem, przemyto wodą i suszono w suszarce w temperaturze 60 °C. Otrzymano 4,83g produktu.

Izomery 2,4,8- i 2,4,10-TrNBCO rozdzielono wykorzystując fakt, że pierwszy z nich gorzej rozpuszcza się w acetonie. Po oddzieleniu izomeru 2,4,10-TrNBCO otrzymano ok. 2,5 g czystego N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny (wydajność 36%). Przesącz (acetonowy roztwór 2,4,10-TrNBCO) odparowano do sucha, a uzyskany produkt przekrystalizowano z 1,4-dioksanu, co skutkowało otrzymaniem 1,62 g N-tlenku 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny (wydajność 23%).

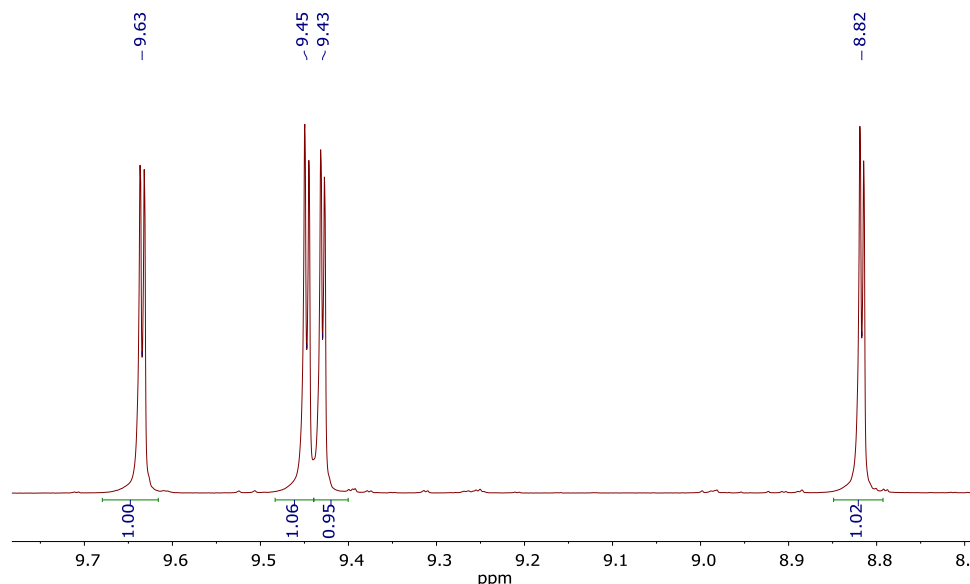
7.3.1. Otrzymywanie i wydzielenie TNBCO

Do trójszyjnej kolby, zaopatrzonej w termoparę oraz wkraplacz, wlało 8 cm³ 15% oleum, a następnie wprowadzono małymi porcjami 1,0 g N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny. Do uzyskanego roztworu wkroplono 4 cm³ mieszaniny nitrującej składającej się z 2 cm³ 15% oleum oraz 2 cm³ 100% kwasu azotowego(V). Po dodaniu ostatniej porcji mieszaniny nitrującej, zamontowano chłodnicę zwrotną i podwyższono temperaturę w reaktorze do 115 °C. Reakcję prowadzono w tych warunkach przez 4 godz. Bezbarwny początkowo roztwór przyjął barwę czerwoną, a kolba wypełniła się brunatnymi tlenkami azotu.

Mieszaninę reakcyjną ochłodzono do temperatury otoczenia i wylano na 200 cm³ lodowatej wody destylowanej. Wytrącił się żółty, kłaczkowaty osad, który odsączono na lejku Büchnera pod obniżonym ciśnieniem. Produkt reakcji suszono w temperaturze 60 °C przez dobę.

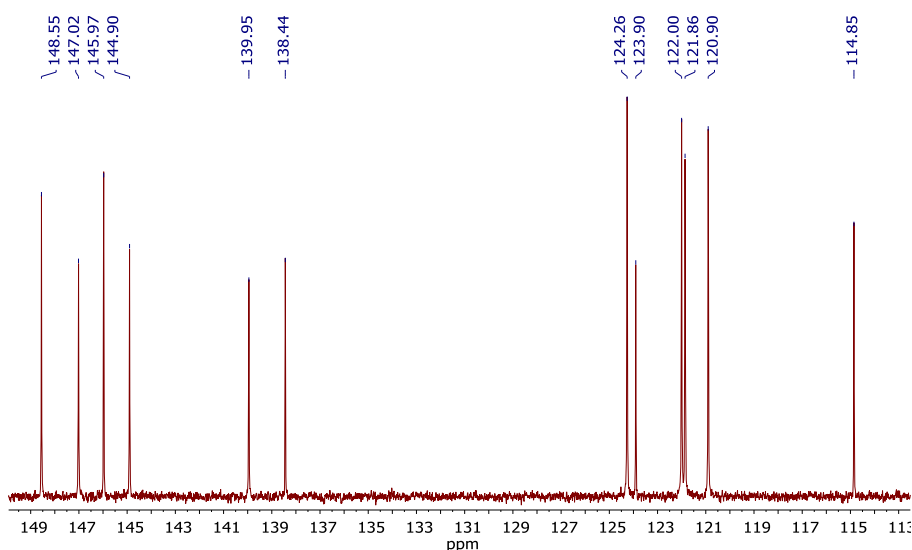
Wstępna analiza składu produktów nitrowania została wykonana metodą TLC, w warunkach identycznych do opisanych pkt. 7.2. Wyniki tej analizy wskazywały, że surowe produkty reakcji zawierają dwie substancje, przy czym jedna z nich o współczynniku retencji 0,32 to substrat, czyli 2,4,8-TrNBCO, zaś drugi produkt o R_f = 0,61 nie był wcześniej

obserwowany. Podobnie jak wcześniej, związki rozdzielono wykorzystując chromatografię kolumnową. Czystość każdej porcji eluatu sprawdzano techniką TLC. Eluaty zawierające tylko związek o wyższym współczynniku retencji połączono i odparowano eluent. Uzyskany produkt poddano analizie NMR w celu jego ostatecznej identyfikacji, rys. 7.17-7.19.



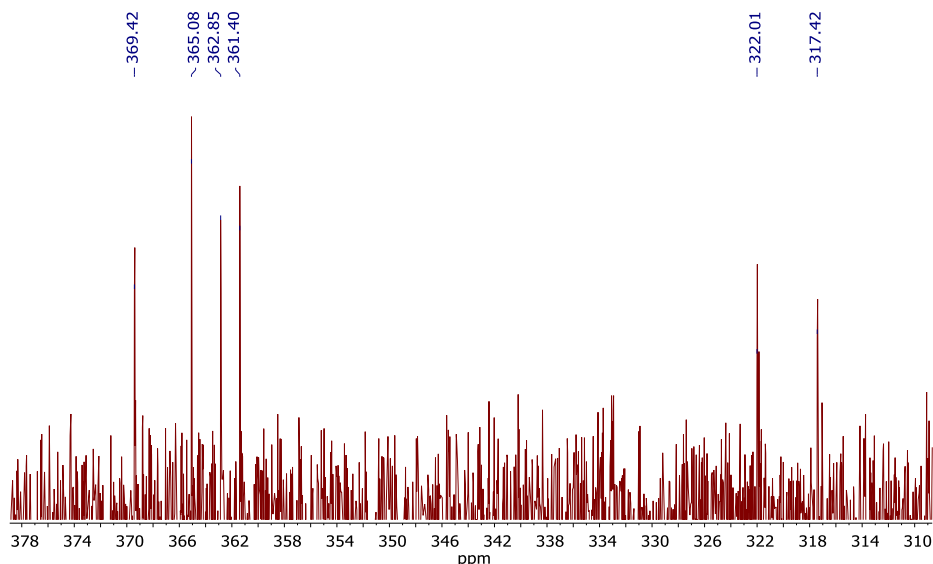
Rys. 7.17. Widmo ^1H -NMR N-tlenku 1,3,7,9-tetranitronitrobenzo[c]cynnoliny

Na widmie ^1H -NMR widoczne są sygnały pochodzące od czterech protonów o przesunięciach chemicznych: 8,82 ppm (s), 9,43 ppm (s), 9,45 ppm (s), 9,63 ppm (s), rys. 7.18. Obecność czterech singletów świadczy o tym, że otrzymano tetranitrozwiązek, w którym żaden z protonów nie sąsiaduje z innym atomem wodoru. Zbliżone wartości przesunięć chemicznych do tych odnotowanych w [89] potwierdzają otrzymanie TNBCO.



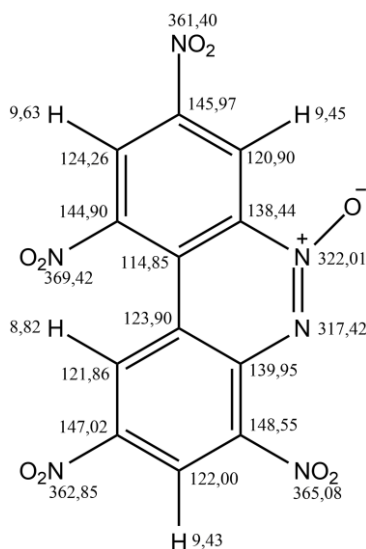
Rys. 7.18. Widmo ^{13}C -NMR N-tlenku 1,3,7,9-tetranitronitrobenzo[c]cynnoliny

Sygnały w widmie węglowym pochodzą od dwunastu jąder atomowych węgla o następujących przesunięciach chemicznych: 114,85 ppm, 120,90 ppm, 121,86 ppm, 122,00 ppm, 123,90 ppm, 124,26 ppm, 138,44 ppm, 139,95 ppm, 144,90 ppm, 145,97 ppm, 147,02 ppm oraz 148,55 ppm. Na tej podstawie można stwierdzić, że rdzeń cząsteczki nie został zmieniony, bowiem wartości przesunięć sygnałów są zbliżone do tych zarejestrowanych dla pochodnych trinitrowych BCO.



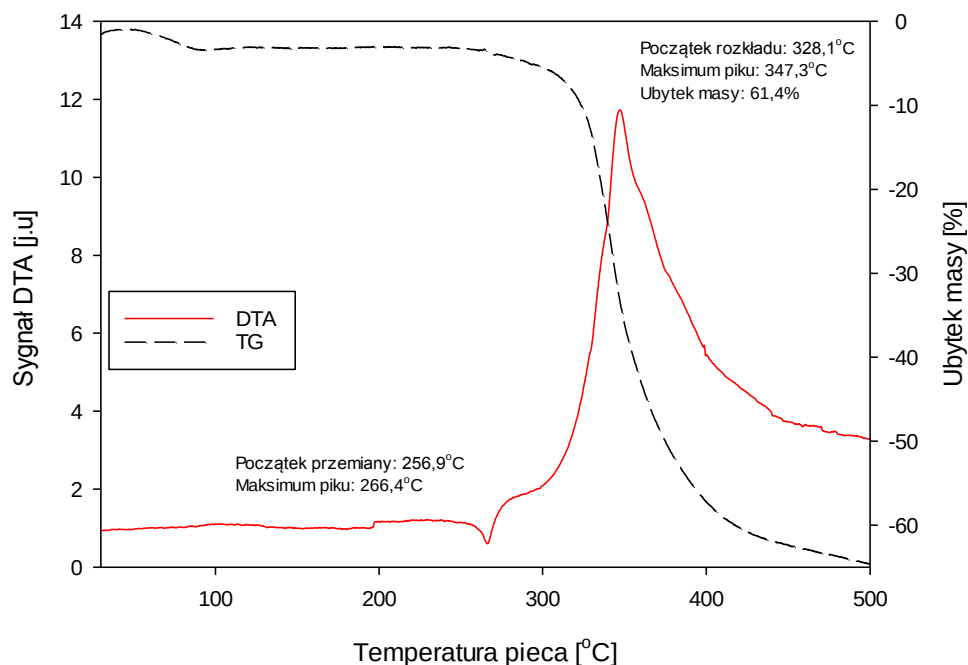
Rys. 7.19. Widmo ^{15}N -NMR N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny

W widmie ^{15}N -NMR można dostrzec cztery sygnały, które reprezentują jądra atomów azotu w grupach nitrowych i jednoznacznie potwierdzają substytucję czwartego atomu wodoru i pełne znitrowanie N-tlenku benzo[c]cynnoliny, rys. 7.19. Przyporządkowania wszystkich sygnałów dokonano na rys. 7.20.



Rys. 7.20. Przyporządkowanie sygnałów NMR w N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny

Termogram TG/DTA tetranitrowej pochodnej BCO przedstawiono na rys. 7.21. Związek topi się w temperaturze ok. 260°C i rozkłada powyżej 300°C.



Rys. 7.21. Termogram DTA/TG zarejestrowany dla próbki TNBCO (N₂, 10 K/min)

Spośród wszystkich nitrowych pochodnych BCO, badanych w niniejszej pracy, TNBCO charakteryzuje się najwyższymi wartościami temperatur topnienia i rozkładu. Dużej odporności termicznej sprzyja symetryczna struktura cząsteczki TNBCO. W jego przypadku zarejestrowano także największą wartość ubytku masy (ok. 61%) po ogrzaniu w atmosferze azotu do 500°C. To z kolei jest spowodowane większą zawartością aktywnego tlenu w cząsteczce (bilans tlenowy TNBCO jest równy -72%).

7.3.2. Optimalizacja syntezy TNBCO

Podjęto próbę optymalizacji warunków syntezy TNBCO. W tym celu przeprowadzono cztery dodatkowo reakcje nitrowania 2,4,8-TrNBCO za pomocą mieszaniny 15% oleum i 99% HNO₃, podczas których zmieniano czas trwania i temperaturę reakcji. Za każdym razem użyto 1 g N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny. Badania rozpoczęto od temperatury 115°C i prowadzono syntezy przez 4, 6 i 8 godz. natomiast dla temperatury 125°C prowadzono syntezy jedynie przez 2 i 4 godz. Stwierdzono, że wprowadzenie czwartej grupy nitrowej zachodzi z największą wydajnością, spośród badanych warunków, gdy nitrowanie prowadzi się w 125°C przez 2 godz. W tych warunkach, stałe produkty zawierały najmniej substratu i najwięcej TNBCO (76% mol.). Po wylaniu na wodę mieszaniny reakcyjnej, która była

ogrzewana przez godzinę w 135°C nie nastąpiło wypadnięcie osadu, co może świadczyć o zająsci rozkładu substratu

Warunki te ustalono na podstawie widm NMR. Pod uwagę brane były pola powierzchni dwóch pików pochodzących od protonów, które znajdowały się w tym samym otoczeniu: 9,51 ppm odpowiadający atomowi wodoru H9 w N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny oraz 9,64 ppm odpowiadający za wodór H2 w N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny. Wybrano powyższe sygnały do analizy, bowiem reprezentują one proton, którego najbliższe otoczenie nie zmienia się w trakcie reakcji.

Czasowo temperaturowe warunki prowadzenia reakcji nitrowania 2,4,8-TrNBCO oraz wyniki analizy widm NMR produktów tych reakcji wraz z oszacowanym stopniem przemiany substratu w produkt zestawiono w Tabeli 7.1.

Tabela 7.1. Wyniki badań optymalizacyjnych syntezy TNBCO

T [°C]	Czas reakcji [h]	Masa surowego produktu [g]	Zawartość TNBCO [% mol]	Zawartość TNBCO [% mas.]	Masa TNBCO [g]	Wydajność [%]
115	4	0,64	26	28	0,18	15,8
115	6	0,60	43	46	0,28	24,5
115	8	0,63	29	31	0,20	17,5
125	2	0,61	76	78	0,48	42,1
125	4	0,62	42	45	0,28	24,6

Produkty reakcji prowadzonej w 125°C przez 2 godz. dodatkowo oczyszczono poprzez krystalizację z octanu etylu. TNBCO wytrącano z roztworu za pomocą heksanu. Otrzymano ok. 0,4 g czystego produktu. Wydajność reakcji wynosi ok. 35%. Oznacza to, że wprowadzenie czwartej grupy nitrowej do trinitrowej pochodnej BCO wymaga bardzo ostrych warunków – bezwodne środowisko i wysoka temperatura.

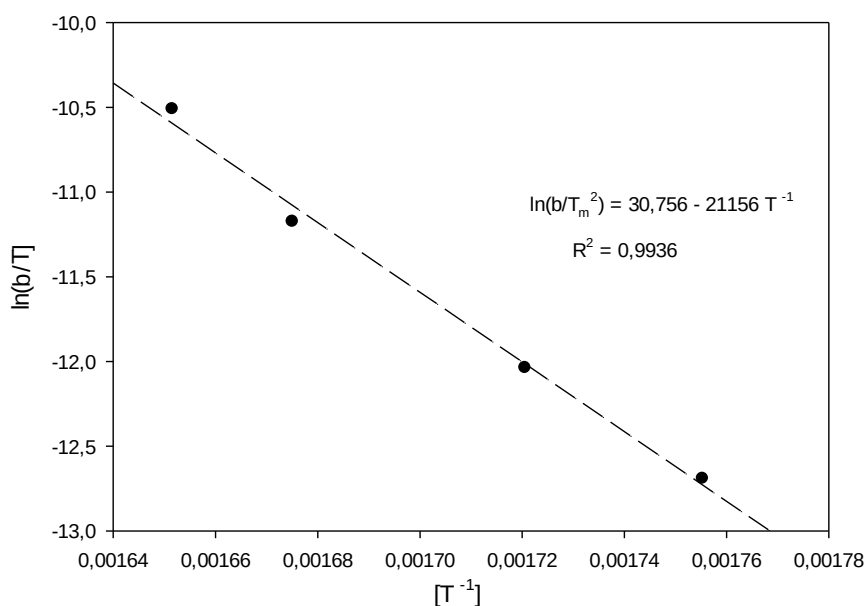
7.4. Parametry równania Arrheniusa reakcji rozkładu TNBCO

Odczytane z termogramów TG /DTG temperatury, w których termiczny rozkład próbki przebiega z największą szybkością (odpowiada im minimum na krzywej DTG), zebrano w tabeli 7.2.

Tabela 7.2. Wyniki pomiarów temperatury minimum piku rozkładu

Lp.	Szybkość ogrzewania, β [K/min.]	Temperatura minimum piku rozkładu, T_m [K]
1	1	569,7
2	2	581,2
3	5	597,0
4	10	605,5

Podobnie jak w przypadku sym-TNBBI, wykorzystując wyniki z tab. 7.1, wyznaczono pozorną energię aktywacji (E_a) i czynnik częstości (A) reakcji termicznego rozkładu TNBCO. Wykres zależności $\ln(\beta/T_m^2)$ od $1/T$ przedstawiono na rys. 7.27.



Rys. 7.29. Wykres zależności Kissingera dla reakcji rozkładu TNBCO

Wykorzystując współczynnik kierunkowy i wyraz wolny zależności $\ln(\beta/T^2) = f(1/T)$, obliczono kinetyczne parametry termicznego rozkładu TNBBI: $E_a = 175,891$ kJ/mol oraz $A = 2,3 \cdot 10^{13} \text{ s}^{-1}$. Logarytmiczna postać równania Arrheniusa jest zatem następująca:

$$\ln k = 30,756 - 175891 (R \cdot T)^{-1} \quad (7.1)$$

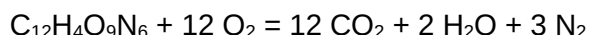
Energia aktywacji termicznego rozkładu TNBCO (ok. 176 kJ/mol) jest dużo mniejsza niż w przypadku TATB (250-260 kJ/mol) [15] oraz TACOT (237±14 kJ/mol) [106], które są sztandarowymi przykładami termostabilnych materiałów wybuchowych.

7.5. Wrażliwość nitrowych pochodnych BCO na bodźce mechaniczne

N-tlenek 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny ma bardzo słabo zaznaczone właściwości wybuchowe, ponieważ okazał się niewrażliwy na tarcie i uderzenie (>360 N i >50 J). 2,4,10-TrNBCO ulega częściowemu rozkładowi po uderzeniu z energią 14 J. Nie wykazuje natomiast objaw rozkładu podczas rozcierania przy nacisku 360 N. Tetranitrowa pochodna BCO jest materiałem wybuchowym wrażliwym na uderzenie (8 J) i niewrażliwym na tarcie (>360 N).

7.6. Charakterystyki termodynamiczne i parametry detonacyjne TNBCO

Pomiary ciepła spalania wykonano analogicznie, jak w przypadku sym-TNBBI oraz jego soli amonowej. Wszystkie dane umieszczono w tabeli 7.3. Zakładając, że reakcja spalania N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny ma postać:



i wykorzystując wyniki pomiarów kalorymetrycznych obliczono standardową entalpię tworzenia TNBCO:

$$12 \times (-393,51) + 2 \times (-285,84) - (-5577,7) = 284,0 \text{ kJ/mol.}$$

Tabela 7.3. Wyniki pomiarów kalorymetrycznych i entalpia tworzenia TNBCO

Parametr	Pomiar 1	Pomiar 2	Pomiar 3
Masa próbki [g]	1,0320	1,0462	1,0527
Ciepło spalania próbki [J]	15229,5	15419,2	15639,6
Ciepło spalania 1 g próbki, Q [J/g]	14825,1	14738,3	14856,7
Średnie ciepło spalania, Q_{sr} [J/g]	14806,7		
Średnie molowe ciepło spalania, Q_{sr} [J/mol]	5570,3		
Entalpia reakcji spalania, $\Delta_{\text{sp}} H^\circ$ [kJ/mol]	-5577,7		
Standardowa entalpia tworzenia, $\Delta_f H^\circ$ [kJ/mol]	284,0		

N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny można sprasować do gęstości 1,75 g/cm³. Tę wartość gęstości wykorzystano podczas obliczania parametrów detonacyjnych za pomocą kodu CHEETAH. Wyniki tych obliczeń przedstawiono w tabeli 7.4. W celach porównawczych

w tejże tabeli umieszczono także parametry detonacyjne HNS policzonymi w analogiczny sposób oraz charakterystyki TNC, TATB i TACOT zaczerpnięte z literatury.

Tabela 7.4. Zestawienie obliczonych parametrów detonacyjnych TNBCO i HNS z danymi literaturowymi dla TNC, TATB i TACOT

Parametr	TNBCO	HNS	TNC	TATB	TACOT
Wzór sumaryczny	$C_{12}H_4N_6O_9$	$C_{14}H_6N_6O_{12}$	$C_{12}H_5N_5O_8$	$C_6H_6N_6O_6$	$C_{12}H_4N_8O_8$
Masa molowa, [g/mol]	376,20	450,23	347,20	258,15	388,21
Bilans tlenowy, [%]	-72,3	-67,5	-85,3	-55,8	-74,2
Gęstość, [g/cm ³]	1,75	1,74 ^[107]	1,74 ^[109]	1,85	1,64
Entalpia tworzenia, [kJ/mol]	284,0	78,2 ^[108]	18,9 ^[109]	-140	461-742,3 ^[103, 104]
Prędkość detonacji, [m/s]	7223	7227	6778	7550	7250
Ciśnienie detonacji, [GPa]	23,4	23,2	19,5	25,5	21-25,4 ^[104, 105]
Ciepło detonacji, [kJ/kg]	4779	4804	4228	-	3250 ^[105]

Analiza danych zawartych w tabeli 7.4, pozwala stwierdzić, że pod względem parametrów detonacyjnych TNBCO nie ustępuje obecnie wykorzystywanym termostabilnym materiałom wybuchowym, tzn. HNS i TACOT. Korzystniejszy bilans tlenowy heksanitrostilbenu jest niwelowany przez dużo większą entalpię tworzenia TNBCO, będącą wynikiem obecności grupy azoksowej. Wpływ tej grupy jest doskonale widoczny przy zestawieniu TNBCO z innym związkiem o podobnej strukturze chemicznej, czyli 1,3,7,9-tetranitrokarbazolem (TNC). Przy podobnej gęstości ładunku N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny, mający ok. 15-krotnie większą wartością entalpii tworzenia, cechuje się wyższą prędkością (o 6,6%) oraz ciśnieniem detonacji (o 20%) w porównaniu do TNC.

8. Podsumowanie i wnioski

Synteza 2,2'-bibenzimidazolu była pierwszym etapem otrzymywania 5,5',6,6'-tetranitrobibenzimidazolu. Wykorzystano w niej metodę polegającą na reakcji kwasu etanodiowego z 1,2-diaminobenzenem katalizowaną kwasem polifosforowym(V). Synteza była prowadzona w autoklawie ze względu na wysoką temperaturę procesu (165°C). Celem lepszego wykorzystania aminy, stosowano 20% nadmiar kwasu etanodiowego. Analiza termiczna wykazała, że związek ten jest bardzo trwały termicznie. Ogrzany do temperatury powyżej 400°C, nie rozkłada się, lecz sublimuje. Krystalizację BBI można przeprowadzić w rozpuszczalniku używanym do jego syntezy, czyli w glikolu etylenowym.

Do pełnego znitrowania 2,2'-bibenzimidazolu wystarczy użycie kwasu azotowego(V) o stężeniu powyżej 80%. Na każdy mol BBI należy użyć co najmniej 24 mole kwasu. Reakcję należy prowadzić w temperaturze 60°C. Ogrzanie układu reakcyjnego powyżej 65°C skutkuje intensywnym uwalnianiem brunatnych dymów, co świadczy o zajściu niepożądanych reakcji utleniania. Zastosowanie mieszaniny nitrującej złożonej z 100% kwasu azotowego(V) oraz stężonego kwasu siarkowego(VI) pozwala na uzyskanie dwóch izomerów TNBBI o stosunku molowym 10:1. Niewielka syntezy TNBBI tą metodą może być wynikiem protonowania BBI przez mocny kwas siarkowy. Asymetrycznej pochodnej nie udało się wyodrębnić.

TNBBI może być krystalizowany z glikolu etylenowego, podobnie jak substrat wykorzystywany do jego syntezy. Dobrze rozpuszcza się również w glicerynie oraz polarnych rozpuszczalnikach aprotycznych, takich jak dimetylosulfotlenek oraz dimetyloformamid. Niewielkie próbki mogą być krystalizowane z acetonu, w którym rozpuszczalność nie przekracza 0,5 g/100 ml rozpuszczalnika w temperaturze wrzenia. Podobne wyniki uzyskano dla etanolu oraz butan-2-olu. TNBBI jeszcze gorzej rozpuszcza się w wodzie oraz izopropanolu (ok. 0,3 g/100 ml rozpuszczalnika) zaś w rozpuszczalnikach chloroorganicznych (dichlorometan i chloroform), a także w niepolarnych węglowodorach alifatycznych (heksan, heptan) i aromatycznych (benzen, toluen) jest praktycznie nierozpuszczalny.

Na podstawie wyników analizy termicznej można stwierdzić, że sym-TNBBI zaczyna rozkładać się w 390°C, a zatem w temperaturze wyższej niż w przypadku TATB i TACOT. Badania wrażliwości na bodźce mechaniczne (tarcie i uderzenie) wykazały, że można się nim bezpiecznie posługiwać i formować w ładunki bez konieczności flegmatyzacji, bowiem pod względem wrażliwości przypomina trotyl (15J i >360 N). Entalpia tworzenia TNBBI wynosi -470,5 kJ/mol, co potwierdza wyjątkowo dużą trwałość tego związku. O jego odporności termicznej świadczy wysoka wartość pozornej energii aktywacji, ok. 290 kJ/mol. Z uwagi na niekorzystny bilans tlenowy (-88,8%), TNBBI nie charakteryzuje się wysokimi parametrami

detonacyjnymi. Obliczone wartości prędkości i ciśnienia detonacji są równe odpowiednio: 6200 m/s i 14,5 GPa przy gęstości 1,74 g/cm³.

Podobnie jak w przypadku 5,6-dinitrobenzimidazoli, sym-TNBBI wykazuje właściwości kwasowe i może tworzyć sole. W czasie realizacji projektu badawczego udało się jedynie uzyskać sól sodową oraz amonową. Nie jest wykluczone, że sole z innymi kationami metali, można otrzymać w wyniku reakcji z odpowiednim węglanem lub wodorowęglanem. Jak wiele aromatycznych związków nitrowych, TNBBI tworzy kompleksy Meisenheimera w wyniku reakcji z wodorotlenkami sodu czy potasu. Na podstawie analizy DTA/TG można stwierdzić, że sól amonowa zaczyna rozkładać się w temperaturze 186°C, co w połączeniu z małą gęstością i mniejszą zawartością aktywnego tlenu niż w przypadku TNBBI, sprawia, że nie jest to perspektywiczny materiał wybuchowy.

Do cyklizacji redukcyjnej 2,2'-dinitrobifenyłu użyto etanolowego roztworu dziewięciowodnego siarczku sodu oraz wodorotlenku sodu. Po oddestylowaniu etanolu i wylaniu pozostałości na wodę, rozpuszczono osad we wrzącym etanolu, a następnie wytrącono produkt wodą. Pozwala to uzyskać czysty BCO z wydajnością porównywalnej do literaturowej.

Zgodnie z przewidywaniami udało się uzyskać trinitrobenzo[c]cynnoliny w reakcji BCO z dymiącym kwasem azotowym, co zostało potwierdzone za pomocą techniki multijądrowego rezonansu magnetycznego. Aby wyizolować N-tlenek 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny, należy najpierw surowy produkt zadać acetonem. Do roztworu przechodzi tylko N-tlenek 2,4,10-trinitrobenzo[c]cynnoliny, który po odparowaniu acetonu, można oczyścić poprzez rekrytalizację z 1,4-dioksanu. Otrzymane związki topią w temperaturach wynoszących odpowiednio 254°C oraz 214°C.

Potwierdzono doniesienia literaturowe, że N-tlenku 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny nie można uzyskać w wyniku nitrowania 2,4,10-TrNBCO. Dlatego w roli substratu zastosowano 2,4,8-TrNBCO. Wprowadzano go do mieszaniny dymiącego kwasu azotowego(V) z 15% oleum. Największy stopień przemiany pochodnej trinitrowej w tetranitrową uzyskano, gdy reakcję prowadzono w 125°C przez 2 godz. Wydajność tak prowadzonej reakcji nitrowania wynosi ok. 35% i jest wartość kilkakrotnie wyższa od podawanych w literaturze.

Podczas ogrzewania, TNBCO topi się w 257°C i niemal natychmiast rozpoczyna się jego powolny rozkład. W związku z tym temperatura topnienia stanowi jednocześnie graniczną wartość temperatury, w której można stosować TNBCO. Parametry detonacyjne TNBCO (7223 m/s oraz 23,4 GPa) są podobne do parametrów HNS i TACOT. Względnie mała wartość energii aktywacji termicznego rozkładu (176 kJ/mol) i duża wrażliwość na uderzenie (8 J)

wykluczają możliwość wykorzystania TNBCO jako termostabilnego i mało wrażliwego materiału wybuchowego.

Wyniki badań literaturowych i eksperymentalnych przeprowadzonych w ramach niniejszej pracy pozwalają na sformułowanie następujących wniosków:

1. W reakcji 2,2'-bibenzimidazolu z kwasem azotowym(V) o stężeniu przekraczającym 80% można selektywnie otrzymać 5,5',6,6'-tetranitro-2-2'-bibenzimidazol z wydajnością sięgającą 67%. Jeżeli nitrowanie BBI prowadzone jest w obecności kwasu siarkowego(VI) otrzymuje się mieszaninę izomerów. Sole TNBBI można otrzymać w reakcjach z węglanami lub wodorowęglanami metali, chociaż w ten sposób nie udało się otrzymać soli z kationami wysokoazotowymi.
2. Biorąc pod uwagę wysoką temperaturę rozkładu TNBBI, która wynosi 390°C oraz dużą wartość pozornej energii aktywacji reakcji rozkładu (ok. 290 kJ/mol), należy stwierdzić, że TNBBI spełnia wymogi odporności cieplnej stawiane termostabilnym materiałom wybuchowym. Wrażliwość na bodźce mechaniczne porównywalna z TNT jest jego kolejną zaletą. Z uwagi na wybitnie ujemny bilans tlenowy TNBBI (-88,8%), jego parametry detonacyjne są nieznacznie niższe niż te, które cechują trotyl.
3. Działając dymiącym kwasem azotowym(V) na N-tlenek benzo[c]cynnoliny można otrzymać pochodne trinitrowe, bez konieczności wydzielania związku mononitrowego z mieszaniny reakcyjnej. Nitrowanie N-tlenku 2,4,8-trinitrobenzo[c]cynnoliny mieszaniną HNO₃-oleum prowadzi do uzyskania TNBCO. Taka metoda syntezy nie była dotychczas opublikowana w literaturze. Wszystkie pochodne nitrowe BCO topią się w temperaturach niższych o kilkadziesiąt stopni od temperatury, w której szybkość rozkładu jest największa.
4. Spośród nitrowych pochodnych BCO to N-tlenek 1,3,7,9-tetranitrobenzo[c]cynnoliny wydaje się być zdolnym do detonacji. Parametrami detonacyjnymi dorównuje takim termostabilnym MW jak HNS czy TACOT. TNBCO cechuje się również podobną wrażliwością na bodźce mechaniczne. Jednakże relatywnie mała wartość pozornej energii aktywacji reakcji rozkładu (ok. 176 kJ/mol) i możliwy rozkład zaraz po stopieniu, pozwalają zakwalifikować ten związek do grupy materiałów wybuchowych o podwyższonej odporności na ogrzewanie, jednakże dużo niższej niż charakteryzująca termostabilne materiały wybuchowe.

Bibliografia:

- [1] K. Shipp, L. Kaplan, *Reactions of α -substituted polynitrotoluenes. II. The generation and reactions of 2,4,6-trinitrobenzyl anion*, Journal of Organic Chemistry 1966, 31, 857-861.
- [2] B. Dobratz, *The insensitive high explosive triaminotrinitrobenzene (TATB): development and characterization – 1888 to 1994*, Raport LA-13024H, Los Alamos National Laboratory, 1994.
- [3] M. Coburn, *2,6-Bis(picryloamino)-3,5-dinitropyridine and a method for its preparation*, US Patent 3678061, 1972.
- [4] A. Skider, N. Skider, *A review of advanced high performance, insensitive and thermally stable energetic materials emerging for military and space applications*, Journal of Hazardous Materials 2004, A112, 1-15.
- [5] J. Agrawal, *Past, present & future of thermally stable explosives*, Central European Journal of Energetic Materials 2012, 9(3), 273-290.
- [6] P. Pagoria, *A comparison of the structure, synthesis, and properties of insensitive energetic compounds*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2016, 41, 452-469.
- [7] H. Cady, A. Larson, *The crystal structure of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, Acta Crystallographica 1965, 18, 485-496.
- [8] M. Faber, R. Srivastava, *Thermal decomposition of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, Combustion and Flame 1981, 42, 165-171.
- [9] J. Sharma, J. Hoffsommer, D. Glover, C. Coffey, F. Santiago, A. Stalovy, S. Tasuda, *Comparative study of molecular fragmentation in sub-initiated TATB caused by impact, UV, heat and electron beams*, in Shock Waves in Condensed Matter, J. Asay, R. Graham, G. Straub, eds., Elsevier Science Publisher, Amsterdam, 1984.
- [10] M. Foltz, D. Ornellas, P. Pagoria, A. Mitchell, *Recrystallization and solubility of 1,3,5-triamino-2,4,6-trinitrobenzene*, Journal of Materials Science 1996, 31, 1893-1901.
- [11] S. Rice, R. Simpson, *The unusual stability of TATB: a review of the scientific literature*, UCRL-LR-103683, University of California, Livermore, CA, 1990.
- [12] C. Tarver, S. Chidester, A. Nichols III, *Critical conditions for impact- and shock-induced hot spots in solid explosives*, Journal of Physical Chemistry 1996, 100, 5794-5799.
- [13] R. Gee, S. Roszac, K. Balasubramanian, L. Fried, *Ab initio based force field and molecular dynamics simulation of crystalline TATB*, Journal of Chemical Physics 2004, 120, 7059-7066.
- [14] T. Brill, K. James, *Kinetics and mechanisms of thermal decomposition of nitroaromatic explosives*, Chemical Reviews 1993, 93, 2667-2692.
- [15] A. Stolovy, E. Jones, J. Aviles, A. Namenson, W. Fraser, *Exothermic reactions in TATB initiated by an electron beam*, J. Chem. Phys., 1983, 78, 229-235; R. Rogers, J. Janney, M. Ebinger, *Kinetic-isotope effects in thermal explosions*, Thermochimica Acta 1982, 59, 287-298.
- [16] E. Kahl, J. Reynolds, *Thermal decomposition of TATB – review of molecular characterization*, LLNL, CA, 2012, <https://ndiastorage.blob.core.usgovcloudapi.net/>
- [17] A. Gonzalez, C. Larson, D. McMillen, D. Golden *Mechanism of decomposition of nitroaromatics. Laser-powered homogeneous pyrolysis of substituted nitrobenzenes*, Journal of Physical Chemistry 1985, 89, 4809.
- [18] U. Nair, G. Gore, R. Sivabalan, S. Pawar, S. Asthana, S. Venugopalan, *Preparation and thermal studies on tetranitrodibenzotetrazapentalene (TACOT): A thermally stable high explosive*, Journal of Hazardous Materials, 2007, 143, 500-505.
- [19] P. Pagoria, *A comparison of the structure, synthesis, and properties of insensitive energetic compounds*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2016, 41, 452-469.
- [20] T. M. Klapotke, T. G. Witkowski, *5,5'-Bis(2,4,6-trinitrophenyl)-2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole) (TKX-55): thermally stable explosive with outstanding properties*, ChemPlusChem 2016, 81, 357-360.
- [21] J. Zhou, L. Dang, F. Bi, B. Wang, J. Zhang, *Research on the thermal behavior of novel heat resistance explosive 5,5'-bis(2,4,6-trinitrophenyl)2,2'-bi(1,3,4-oxadiazole)*, Journal of Analytical and Applied Pyrolysis 2018, 129, 189-194.

- [22] T. M. Klapotke, N. Mayr, J. Stierstorfer, M. Weyrauther, *Maximum compaction of ionic organic explosives: Bis(hydroxylammonium) 5,5'-dinitromethyl-3,3'-bis(1,2,4-oxadiazolate) and its derivatives*, Chemistry – A European Journal 2014, 20, 1410-1417.
- [23] M. D. Coburn, *Picrylamino-substituted heterocycles. II. Furazans*, Journal of Heterocyclic Chemistry 1968, 5, 83-87.
- [24] S. Qiu, Z. Ge, J. Jiang, T. Guo, P. Lian, X. Gan, *Synthesis of unsymmetrical nitrofurazanyl ethers*, Asian Journal of Chemistry 2012, 24 (4), 1453-1455.
- [25] E. C. Koch, *Insensitive high explosives II: 3,3'-diamino-4,4'-azoxyfuran (DAAF)*, Propellants, Explosive, Pyrotechnics 2016, 41, 526-538.
- [26] B. Starchenkov, V. G. Adrianov, *4H,8H-Bis(1,2,5-oxadiazolo)[3,4-b:3'4'-e]pyrazine*, Chemistry of Heterocyclic Compounds 1996, 32(5), 618.
- [27] Q. Ma, Z. Lu, L. Liao, J. Huang, D. Liu, J. Li, G. Fan, *5,6-di(2-fluoro-2,2-dinitroetoxy)furazano[3,4-b]pyrazine: a high performance melt-cast energetic material and its polycrystalline properties*, RSC Advances 2017, 7, 38844-38852.
- [28] N. Liu, Y. Shu, L. Zhai, Y. Li, B. Wang, *Synthesis, characterization and properties of heat resistant explosives materials: polynitroaromatic substituted difurazano[3,4-b:3',4'-e]pyrazines*, RSC Advances 2015, 5, 43780-43785.
- [29] C. Li, L. Liang, K. Wang, C. Bian, J. Zhang, Z. Zhou, *Polynitro-substituted bispyrazoles: a new family of high-performance energetic materials*, Journal of Materials Chemistry A 2014, 2, 18097-18105.
- [30] T. M. Klapotke, *Chemistry of High-Energy Materials*, Walter de Gruyter GmbH & Co. KG, Berlin 2011.
- [31] J. P. Agrawal, R. D. Hodgson, *Organic Chemistry of Explosives*, John Wiley & Sons Ltd, Chichester, 2007.
- [32] S. G. Cho, J. R. Cho, E. M. Goh, J. K. Kim, *Synthesis and characterization of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-bi-1H-imidazole (TNBI)*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2005, 30 (6), 445-449.
- [33] S. G. Cho, J. R. Cho, E. M. Goh, J. K. Kim, *Theoretical studies on molecular and explosive properties of 4,4',5,5'-tetranitro-2,2'-biimidazolate (N4BIM) salts*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2006, 31 (1), 33-37.
- [34] a) R. P. Singh, R. D. Verma, D. T. Meshri, J. Shreeve, *Energetic nitrogen-rich salts and ionic liquids*, Angewandte Chemie International Edition 2006, 45, 3584-3601; b) H. Xue, S. W. Arrit, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Energetic salts from N-aminoazoles*, Inorganic Chemistry 2004, 43 (25), 7972-7977.
- [35] D. Kumar, Y. Tang, C. He, G. Imler, D.A. Parrish, J.M. Shreeve, *Multipurpose energetic materials by shuffling nitrogroups on a 3,3'-bipyrazole moiety*, Chemistry-A European Journal 2018, 24, 17220-17224.
- [36] Y. Tang, C. He, G. Imler, D.A. Parrish, J.M. Shreeve, *Aminonitro groups surrounding a fused pyrazolotriazole ring: a superior thermally stable and insensitive energetic material*, ASC Applied Energy Materials 2019, 2, 2263-2267.
- [37] A. Zinke, E. Ziegler, *Untersuchungen über perylene und seine derivate. LIII. Miteil.: Synthese des 2.3.10.11-dibenz-perylens*, Berichte der Deutschen Chemischen Gesellschaft 1941, 74 (1), 115-118.
- [38] a) X. Zhang, H. Xiong, H. Yang, G. Cheng, *1⁴,1⁶,3⁴,3⁶,5⁴,5⁶,7⁴,7⁶-octanitro-2,4,6,8-tetraoxa-1,3,5,7 (1,3)-tetrabenzenacyclooctaphene and its derivatives: thermally stable explosives with outstanding properties*, New Journal of Chemistry, 2017, 41, 5764-5769; b) X. Zhang, H. Xiong, H. Yang, G. Cheng, *Synthesis and characterization of new calixarenes containing explosives with high temperature stabilities*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2017, 42, 942-946.
- [39] X. Zhang, F. Zhou, G. Gao, P. Yang, W. Hu, Q. Zhou, *Synthesis and properties of heat-resistant explosive ZXC-20*, Chinese Journal of Energetic Materials 2020, 28(3), 198-202.
- [40] A. K. Nandi, S. K. Singh, G. H. Kinjir, J. Singh, A. K. Mandal, R. K. Pandey, *Assay of the insensitive high explosive 3-nitro-1,2,4-triazolone (NTO) by acid-base titration*, Central European Journal of Energetic Materials 2013, 10 (1), 113-122.

- [41] H. Huebner, *Ueber Anhydroverbindungen*, Justus Liebigs Annalen der Chemie 1881, 209, 366–372.
- [42] L. Wen, Y. Li, D. Dang, Z. Tian, Z. Ni, N. Meng, *Syntheses, crystal structures and luminescent properties of two new 1D d10 coordination polymers constructed from 2,2'-bibenzimidazole and 1,4-benzenedicarboxylate*, Journal of Solid State Chemistry 2005, 178, 3336–3341.
- [43] E. Muller, G. Bernardinelli, J. Reedijk, *4,4'-Bis(2-picolinimino)-2,2'-bibenzimidazoles: A New Class of Dinucleating Ligands Which Allow for a Tuning of the Metal-Metal Distance. Structures and Properties of a Dicopper(II) Complex and of Two Oxygenation Products of a Dicopper(I) Complex; a Tentative Coordination Chemical Modeling of Hemocyanin*, Inorganic Chemistry 1995, 34, 5979–5988.
- [44] I. Y. Zhang, Y.-J. Hou, M. Pan, L. Chen, Y.-X. Zhu, S.-Y. Yin, H. Shao, C.-Y. Su, *Near-infrared (NIR) emitting Nd/Yb(iii) complexes sensitized by MLCT states of Ru(ii)/Ir(iii) metalloligands in the visible light region*, Dalton Transactions 2015, 44, 15212–15219.
- [45] H. A. Elagab, *Ti (IV) Complexes of Some Heterocyclic Ligands Synthesis, Characterization and Ethylene Polymerization Activity*, Oriental Journal of Chemistry 2016, 32 (1), 681-700.
- [46] T. Wei, J. Liu, H. Lin, Y. Xie, B. Shi, P. Zhang, X. You, Y. Zhang, *Selective Chemosensor of Fe³⁺ Based on Fluorescence Quenching by 2,2'-Bisbenzimidazole Derivative in Aqueous Media*, Chinese Journal of Chemistry 2013, 31, 515–519.
- [47] J. Liu, Q. Lin, Y. Zhang, T. Wei, *A reversible fluorescent chemosensor for Fe³⁺ and H₂PO₄ – with “on-off-on” switching in aqueous media*, Science China Chemistry 2014, 57 (9), 1257-1263.
- [48] J. Liu, Q. Lin, H. Yao, M. Wang, Y. Zhang, T. Wei, Ch., *Turn-on fluorescence sensing of cyanide ions in aqueous solution*, Chemical Letters 2014, 25, 35-38.
- [49] L. Zhang, Y. Hou, M. Pan, L. Chen, Y. Zhu, S. Yin, G. Shao, C. Su, *Near-infrared (NIR) emitting Nd/Yb(iii) complexes sensitized by MLCT states of Ru(ii)/Ir(iii) metalloligands in the visible light region*, Dalton Transactions 2015, 44, 15212-15219.
- [50] I. Mađrzak-Litwa, A. Borowiak-Resterna, *The use of diethylene glycol in the synthesis of 2,2'-bibenzimidazole from o-phenylenediamine and oxalic acid*, Heterocyclic Communications 2014, 20 (3), 99-102.
- [51] Q. Xia, W. Hu, C. Li, J. Wu, L. Yang, X. Han, Y. Shen, Z. Li, X. Li, *Design, synthesis, biological evaluation and molecular docking study on peptidomimetic analogues of XK469*, European Journal of Medicinal Chemistry, 2016, 124, 311-325.
- [52] G. Knaup, *Quantitative Cascade Condensations between o -Phenylenediamines and 1,2-Dicarbonyl Compounds without Production of Wastes*, European Journal of Organic Chemistry 2002, 1368-1373
- [53] D. Jerchel, M. Kracht, K. Krucker, *Untersuchungen uber Benzimidazole*, Justus Leibigs Annalen der Chemie, 1954, 590, 232-238.
- [54] P. P. Kattimani, R. R. Kamble, G. Y. Meti, *Expedient synthesis of benzimidazoles using amides*, RSC Advances 2005, 5, 29447-29455.
- [55] S. Singaravadivel, E. Babu, M. Velayudham, K. Lu, *Sensitized near-infrared luminescence of NdIII, YbIII and ErIII complexes by energy transfer from a ruthenium antenna*, Journal of Organometallic Chemistry 2013, 738, 49-54.
- [56] C. Diego, E. Gomez, C. Avendano, *Reactivity of Cyanodithioformate towards Primary Amiens*, Heterocycles 1985, 23 (30), 649-651.
- [57] J. Yin, R. L. Elsenbaumer, *Efficient Synthesis and Characterization of Novel Bibenzimidazole Oligomers and Polymers as Potential Conjugated Chelating Ligands*, Journal of Organic Chemistry 2005, 70, 9436-9446.

- [58] M. C. Rezende, E. L. Dall'Oglio, C. Zucco, *Puzzling formation of bisimidazole derivatives from hexachloroacetone and diamines*, Tetrahedron Letters 1996, 37 (30), 5265-5268.
- [59] W. Huang, C. Chen, S. Chang, Y. Lee, E. W. Diau, *Synthesis and electron-transfer properties of benzimidazole-functionalized ruthenium complexes for highly efficient dye-sensitized solar cell*, Chemical Communications 2010, 45 (47), 8992-8994.
- [60] B. C. Ennis, G. Holan, E. L. Samuel, *2-Trihalogenomethylbenzazoles. Part IV. Reactions with difunctional nucleophiles. Formation of heterocyclic rings on the 2-position of benzazoles*, Journal of Chemical Society (C) 1967, 33-39.
- [61] K. Ramaiah, J. S. Grosset, D. L. Hooper, P. K. Dubey, J. Ramanatham, Journal of Indian Chemical Society 1999 (76), 140-144.
- [62] R. Indumathy, P.S. Parameswaran, C.V. Aiswaya, B. U. Nair, *Bibenzimidazole containing mixed ligand cobalt(III) complex as a selective receptor for iodide*, Polyhedron 2014, 75, 22-29.
- [63] T. B. Nguyen, L. Ermolenko, A. Al.-Mourabit, *Iron sulfide Catalyzed Redox/Condensation Cascade Reaction between 2-Amino/Hydroxy Nitrobenzenes and Activated Methyl Groups: A straightforward Atom Economical Approach to 2-Hetarylbenzimidazoles and -benzoxazoles*, Journal of American Chemical Society 2013, 135, 177-180.
- [64] A. Kumar, H.K. Sinha, S.K. Dogra, *Electronic spectrum of bibenzimidazole homologue: effects of solvents and acid concentration*, Canadian Journal of Chemistry 1989, 67 (7), 1200-1205.
- [65] I. Mađrzak-Litwa, A. Turguła, D. Rusińska-Roszak, A. Borowiak-Resterna, *The synthesis of hydrophobic 1-alkyl-1H,1'H-2,2'-bibenzo[d]imidazoles*, Heterocyclic Communications 2016, 22 (2), 99-102.
- [66] K. M. Hosamani, H. R. Seetharmareddy, R.S. Keri, M. S. Hanamanthagouda, M. G. Maloney, *Microwave assisted, one-pot synthesis of 5-nitro-2-aryl substituted-1H-benzimidazole libraries: Screening in vitro for antimicrobial activity*, Journal of Enzyme Inhibition and Medicinal Chemistry 2009, 24 (5), 1095-1100.
- [67] R. H. Datani, S. G. Kini, M. Mubeen, *Design, Synthesis and Vasorelaxant activity of 5-Nitro Benzimidazole Derivatives*, Journal of Computational Methods for Molecule Design 2012, 2 (4), 149-157.
- [68] F. A.S. Alasmany, A. M. Smelling, M. E. Zain, A. M. Alafeefy, A. S. Awaad, N. Karodia, *Synthesis and Evaluation of Selected Benzimidazole Derivatives as Potential Antimicrobial Agents*, Molecules, 2015, 20, 15206-15223.
- [69] G. E. Ficken, D. J. Fry, *The nitration of 5-nitro- and 2-methyl-5-nitrobenzimidazoles*, Journal of Chemical Society 1963, 736-738.
- [70] K. Kincaid, J. Beckman, A. Zivkovic, R. L. Halcomb, J. W. Engels, R.D. Kuchta, *Exploration of factors driving incorporation of unnatural dNTPS into DNA by Klenow fragment (DNA polymerase I) and DNA polymerase α* , Nucleic Acid Research 2005, 33(8), 2620-2628.
- [71] R.S. Begunov, A. A. Sokolov, V. O. Belova A. N. Fakhrutolinov, A. S. Shashkov, I. V. Fedyanin, *Reaction of substituted pyrido[1,2-a]benzimidazoles with electrophilic agents*, Tetrahedron Letters 2015, 56 (42), 5701-5704.
- [72] C. Zhu, E. Gras, C. Duhayon, F. Lacassin, X. Cui, R. Chauvin, *The Forgotten Nitroaromatic Phosphines as Weakly Donating P-ligands: An N -Aryl-benzimidazolyl Series in RhCl(CO) Complexes*, Chemistry – An Asian Journal 2017, 12 (21), 2845-2856.
- [73] S. Shi, J. Zhao, X. Gao, C. Lv, L. Yang, J. Hao, H. Huang, J. Yao, W. Sun, T. Yao, L. Ji, *Molecular "light switch" for G-quadruplex DNA: cycling the switch on and off*, Dalton Transactions 2012, 41, 5789-5793.
- [74] A. J. Freyer, Ch. K. Lowe-Ma, R. A. Nissan, W. S. Wilson, *Synthesis and Explosive Properties of Dinitropicrylbenzimidazoles, and the 'Trigger Linkage' in Dinitropicrylbenzotriazoles*, Australian Journal of Chemistry 1992, 45, 525-539.

- [75] S. K. Synthana, S. Unni, Y. M. Kshirsagar, P. R. Bhagat, *Transistion-Metal-Free-Crosscoupling Reactions by Single Electron Transfer (SET)*, European Journal of Organic Chemistry, 2014, 311-314.
- [76] E. Täuber, *Über Diphenylenazon, einen neuen, ringförmig geschlossenen stickstoffhaltigen Atomkomplex*, Chemische Berichte 1891, 24, 3081–3088.
- [77] R. Huisgen, F. P. Gamba, *1,3-Dipolare Cycloadditionen*, 86. *Aromatische Azoxyverbindungen und gespannte Cycloalkene*, Chemische Berichte 1982, 115, 2242-2255.
- [78] C. Paradisi, G. Gonzalez-Trueba, G. Scorrano, *A Practical Synthesis of Substituted Benzo[c]cinnoline-N,N'-dioxides and N-oxides*, Tetrahedron Letters 1993, 34(5), 877-878.
- [79] F. E. King, T. J. King, *New Potential chemotherapeutic agents. Part II. Derivatives of 2-aminobenzocinnoline*, Journal of the Chemical Society 1945, 824–826.
- [80] E. Kilic C. Tüzün, *Improved Procedures For The Preparation of Benzo[c]cinnoline, Its N- oxide and Some Bromo Derivatives and Synthesis of Pyrrolidino, Piperidino, and Morpholinobenzo[c]cinnolines*. Organic Preparations and Procedures International 1990, 22, 485-493.
- [81] W. B. Smith, *Observations on the Reduction of Aryl Nitro Groups with Palladium-Sodium Borohydride*, Journal of Heterocyclic Chemistry 1987, 24, 745-748.
- [82] H. R. Bjorsvik, R. R. Gonzalez, L. Liguori, *Investigations of a Novel Process to the Framework of Benzo[c]cinnoline*, Journal of the Chemical Society 2004, 69, 7720-7727.
- [83] H. Hwang, J. Kim, S. Chang, *Regioselective Introduction of Heteroatoms at the C-8 Position of Quinoline N-oxides: Remote C-H Activation Using N-Oxide as a Sleeping Stone*, Journal of the American Chemical Society 2014, 136, 10770-10776.
- [84] S. Wada, M. Urano, H. Suzuki, *The Newborn Surface of Dull Metals in Organic Synthesis. Bismuth-Mediated Solvent Free One-Step Conversion of Nitroarenes to Azoxy- and Azoarenes*, Journal of Organic Chemistry 2002, 67, 8254-8257.
- [85] D. D. Laskar, D. Prajapati, J. S. Sandhu, *Bi-KOH. An efficien reagent for the coupling or nitroarenes to azo and azoxy compounds*, Journal of the Chemical Society, Perkin Transactions 2000, 1, 67-69.
- [86] Z. Wróbel, K. Stachowska, A. Kwast, *Phenazines and Their N-Oxides as Products of Cyclization og N-Aryl-2-nitrosoamines – Disproof of the reported Homolytic Cross-Coupling Process Leading to Benzo[c]cinnoline Oxides*, European Journal of Organic Chemistry 2014, 7721-7725.
- [87] J. C. Arcos, M. Arcos, J. Miller, *Synthesis of Nitro and Amino Derivatives of Benzo[c]cinnoline*, Journal of Organic Chemistry 1956, 21, 651–654.
- [88] J. W. Barton, M. A. Cocket, *Benzo[c]cinnolines. The nitration of Benzo[c]cinnoline and its N-Oxide*, Journal of the Chemical Society 1962, 2454–2460.
- [89] A. J. Bell, R. W. Read, *Synthesis of Polynitro-Substituted 2'-Nitrobiphenyl-2-amines, Analogues of Polynitro Benzo[c]cinnoline Oxide Derivatives*, Australian Journal of Chemistry 1987, 40, 1813–1829.
- [90] M. Ohta, Japanese Patent 75,100,067 (1975).
- [91] Glikol etylenowy. Karta charakterystyki substancji niebezpiecznej, POCH S. A.
- [92] T. Klapotke, A. Preimesser, J. Stierstorfer, *Energetic derivatives of 2-nitroimino-5,6-dinitrobenzimidazole*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 2015, 40 (1), 60-66.
- [93] Materiały wybuchowe do użytku cywilnego - Materiały wybuchowe kruszące - Część 4: Oznaczanie wrażliwości na uderzenie, PN-EN 13631-4:2004, 2004.
- [94] M. J. Kamlet, H. G. Adolph, *The relationship of impact sensivitywith structure of organic high explosives. II. Polynitroaromatic explosives*, Propellants, Explosives, Pyrotechnics 1979, 4 (2), 30-34.
- [95] Materiały wybuchowe do użytku cywilnego - Materiały wybuchowe kruszące - Część 3: Oznaczanie wrażliwości materiałów wybuchowych na tarcie, PN-EN 13631-3:2006, 2006.

- [96] H. Kissinger, *Variation of peak temperature with heating rate in differential thermal analysis*, Journal of Research of the National Bureau of Standards 1956, 57(4) 217-221.
- [97] H.E. Kissinger, *Reaction kinetics in differential thermal analysis*, Analytical Chemistry 1957, 29(11), 1702-1706.
- [98] P. K. Nag, *Engineering Thermodynamics, 4th Edition*, Tata Mc Graw-Hill Publishing Company Ltd, New Delhi, 2008.
- [99] P.E. Rouse, *Enthalpies of formation and calculated detonation properties of some thermally stable explosives*, Journal of Chemical and Engineering Data 1975, 21(1), 16-20.
- [100] H. Xue, H. Gao, B. Twamley, J. M. Shreeve, *Energetic salts of 3-nitro-1,2,4-triazole and other nitro-substituted salts*, Chemistry of Materials 2007, 19 (7), 1731-1739.
- [101] L.E. Fried, CHEETAH 1.39 User's manual, Livermore, 1996.
- [102] M.L. Hobbs, M.R. Baer, Calibrating the BKW-EOS with a large product species base and [100] TACOT, Technical Specification Summary, www.ocsrespinds.com
- [103] L. Turker, S. Varis, *Prediction of Explosive Performance Properties of z-DBBD and Its Isomers by Quantum Chemical Computations*, Journal of Energetic Materials 2013, 31, 203-216
- [104] R. A. Nissan, W.S. Wilson, R.D. Gilardi, Technical Report NAWCWPNS TP 8211, Naval Air Warfare Center, Weapons Division, China Lake, CA, USA, 1994
- [105] M. Murphy, N. Coleburn, Report AD 329 452, Virginia, USA, 1973.
- [106] T. Gołofit, *Thermal behaviour and safety of 1,3,7,9-tetranitrodibenzo-1,3a,4,6a-tetraazapentalen (z-TACOT)*, Thermochimica Acta 2018, 667, 59-64.