

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

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.

mgr inż. Łukasz Gutowski

Synthesis and study of the properties of nitro derivatives of 2,2'-bibenzimidazole and N-oxide of benzo [c] cinnoline with increased resistance to thermal stimuli

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 polynitrocalixarenes. 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, ¹³C, ¹⁵N) 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.