



Sveučilište u Zagrebu
PRIRODOSLOVNO-MATEMATIČKI FAKULTET
Kemijski odsjek

Petar Štrbac

**DERIVATI 5-AMINOTETRAZOLA –
POMICANJE GRANICA U KEMIJI
DUŠIKOM BOGATIH
ORGANSKIH SPOJEVA**

Kemijski seminar 1

Zagreb, 2021. godina

Sadržaj

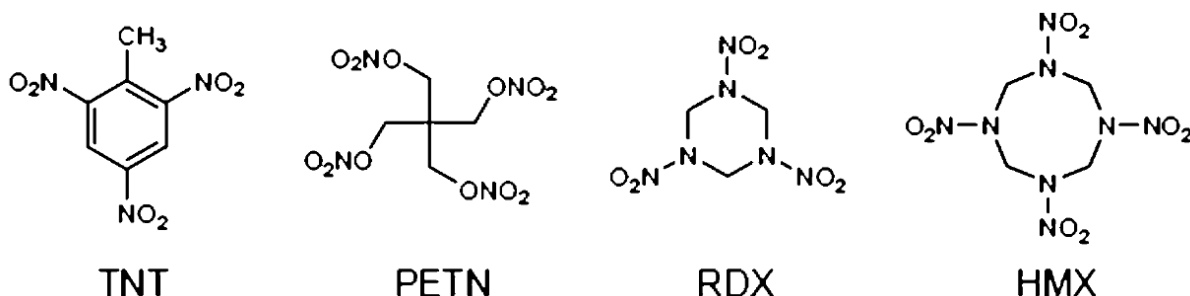
§ 1. UVOD.....	1
1.1. Visoko energetski materijali.....	1
1.2. Dušikom bogati spojevi.....	3
1.3. Tetrazol.....	5
§ 2. 5-AMINOTETRAZOL.....	8
2.1. Svojstva 5-aminotetrazola.....	8
2.2. Sinteza 5-aminotetrazola.....	10
2.3. Derivati 5-aminotetrazola.....	12
2.3.1. Diazotetrazol.....	12
2.3.2. 5,5'-Azotetrazol.....	14
2.3.3. 1-Diazidokarbamoil-5-azidotetrazol.....	16
§ 3. ZAKLJUČAK.....	18
§ 4. LITERATURNI IZVORI.....	XV

§ 1. UVOD

1.1. Visoko energetske materijali

Visoko energetske materijali su materijali čiji je kemijski raspad popraćen naglim oslobađanjem energije. U moderno doba život bez energetskih materijala visoke učinkovitosti nije zamisliv zbog njihove široke primjene, posebice u rudarstvu, građevinarstvu te čak i u metalurgiji.¹

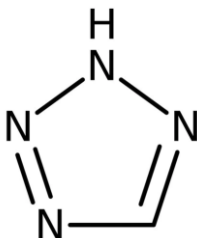
Ovisno o količini energije i brzini njenog oslobađanja mogu se podijeliti na primarne, sekundarne i terciarne te potisnike. Zajednička značajka većine organskih i anorganskih visoko energetskih spojeva su funkcionalne skupine bogate dušikom kao što su nitro, nitrato i nitrimino. Spojevi koji su danas u uporabi nisu se promijenili više od stoljeća te sve slabije zadovoljavaju ekološke i sigurnosne standarde što potiče znanstvenike na razvijanje novih „zelenijih“, energetski bogatijih, stabilnijih i sigurnijih spojeva.



Slika 1. Tradicionalni visoko energetske spojevi

Glavni nedostatak tradicionalnih spojeva upravo su nitro funkcionalne skupine čiji su spojevi otrovni i kontaminiraju okoliš, tlo i podzemne vode. U posljednje vrijeme razvijaju se razni dušikom bogati spojevi koji ne sadrže nitro skupine te njihova energija raspada dolazi od velike topline stvaranja, za razliku od intramolekularne oksidacije ugljikovog kostura u tradicionalnim visoko energetskim spojevima. Svojstva novih visoko energetskih spojeva određuju omjer C/H/N, gustoća, toplina stvaranja, osjetljivost na udar, trenje, termička

stabilnost, brzina i tlak raspada te prihvatljivost za okoliš. Spojevi temeljeni na heterocikličkom kosturu (azoli) imaju dobra prethodno navedena svojstva.²



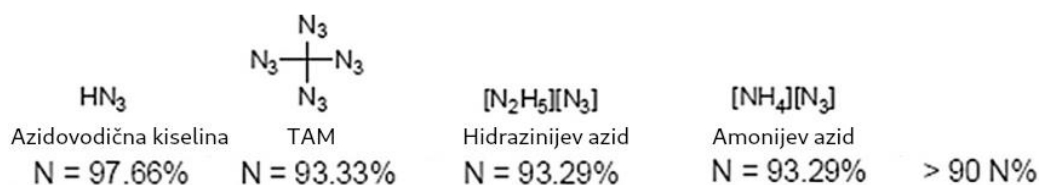
Slika 2. 1H-Tetrazol

Tetrazolni kostur, otkriven 1885. godine, zbog svoje izrazite stabilnosti i otpornosti na kiseline, lužine, oksidirajuće i reducirajuće tvari pokazao se kao najperspektivniji za derivatizaciju.³

1.2. Dušikom bogati spojevi

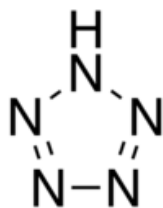
Velika razlika u energijama veza za jednostruko, dvostruko i trostruko povezane atome dušika kao i njihova jačina čini dušik jedinstvenim elementom. Zbog tih svojstava dušik je i danas najzanimljiviji građevni element za razvijanje novih visoko energetskih spojeva.

Više teorijskih istraživanja provedeno je s ciljem da se odgovori na pitanje: je li moguće pripremiti poli-dušikove spojeve koji će svojim raspadom proizvesti elementarni dušik i veliku količinu energije? Sintezom N_x spojeva mogli bi se dobiti izvrsni visoko energetski materijali s velikom standardnom entalpijom stvaranja. Istraživanja ovakvih spojeva započela su početkom 20. stoljeća kada su Ott i Ohse objavili sintezu dušikom bogatog spoja C_3N_{12} . Do danas su poznate samo dvije homoleptičke vrste dušika, didušik i azidni anion. U posljednje vrijeme istraživala se mogućnost postojanja raznih N_x vrsta: N_3 , N_3^+ , N_4 , N_4^+ , N_5^- , N_6 , N_6^{4-} , N_7^- , N_8 , N_{10} , N_{13}^+ . Termodinamički najstabilnija vrsta dušika bazirana je na pentazolnim jedinicama. Od ostalih polidušikovih spojeva izomeri N_6 i N_8 najviše su istraživani. Istraživanja su se svodila se na pronalaženje mogućih struktura i predviđanje njihove stabilnosti. Ipak, do danas nije poznat niti jedan visoko energetski spoj temeljen isključivo na dušiku. Posljednji sintetizirani dušikom bogati spojevi su azidovodična kiselina, tetraazidometan, hidrazinijev azid, amonijev azid, 5-azido-1*H*-tetrazol i drugi.⁴



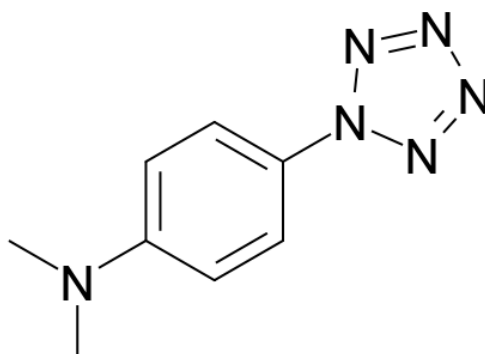
Slika 3. Spojevi s udjelom dušika >90 %⁴

Ciklički pentazolijev kation N_5^+ nije poznat zbog pretpostavljene antiaromatičnosti, dok je lančani pentazenijev kation N_5^+ pripremljen raspadom supstituiranih arilpentazola pri niskim temperaturama.



Slika 4: Pentazol

Prisutnost N_5H i N_5^- potvrđena je ^{15}N NMR spektroskopijom produkata raspada. Pretpostavlja se da bi uvijek pentazolatnog aniona u vodi bez kompleksirajućih vrsta bio svega nekoliko sekundi. Pronalazak pentazola potaknuo je pokušaje da se pripreve njegove soli kao što je $N_5^+N_5^-$.

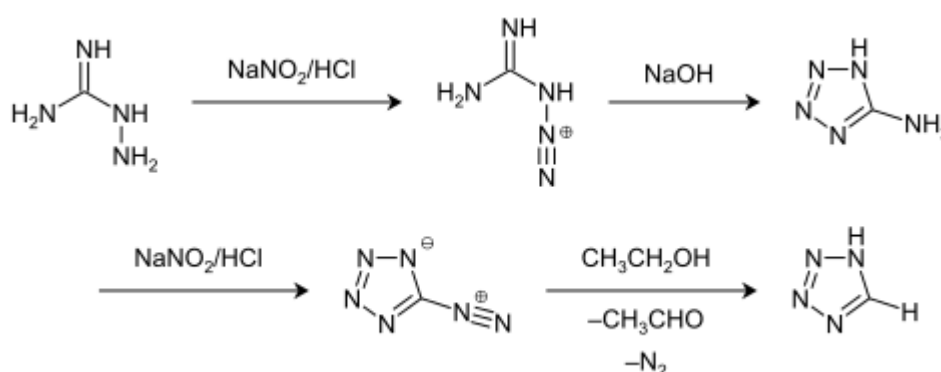


Slika 5. 4-Dimetilaminofenilpentazol

4-Dimetilaminofenilpentazol među najstabilnijim je poznatim pentazolnim derivatima, ipak raspada se na temperaturi preko $50\text{ }^\circ\text{C}$.⁵

1.3. Tetrazol

Tetrazol, heterocikl s visokim udjelom dušika prvi je put dokazao 1885. godine Bladin na fakultetu Upsal. Reakcijom dicijanofenilhidrazina s dušikastom kiselinom nastao je 5-cijano-2-feniltetrazol. Iako je objašnjenje reakcije postalo moguće tek nakon točnog određivanja strukture dicijanofenilhidrazina, Bladin je reakcijama na cijanofeniltetrazolu dokazao postojanje tetrazola. Tetrazol se pokazao kao iznimno stabilan spoj, postojan je u kiselim, lužnatim, oksidirajućim i reducirajućim uvjetima.³

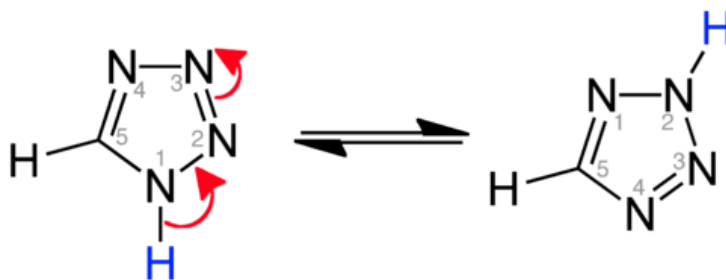


Slika 6. Sinteza tetrazola⁶

Tetrazol sadrži 79,8 % dušika, a zbog velikog broja N–N veza i napetosti prstena ima visoku standardnu entalpiju stvaranja od 320 kJ/mol. Otpuštanjem protona sa NH skupine nastaje vrlo stabilni tetrazolatni anion koji je izoelektronski s ciklopentadienilnim anionom.

Kemijska i fizikalna svojstva tetrazola mogu se jednostavno promijeniti derivatizacijom prstena raznim funkcionalnim skupinama. Jednostavna derivatizacija, zanimljiva svojstva i kombinacija mogućih jedinstvenih kemijskih struktura upravo je i privukla znanstvenike da istraže kemiju tetrazola.

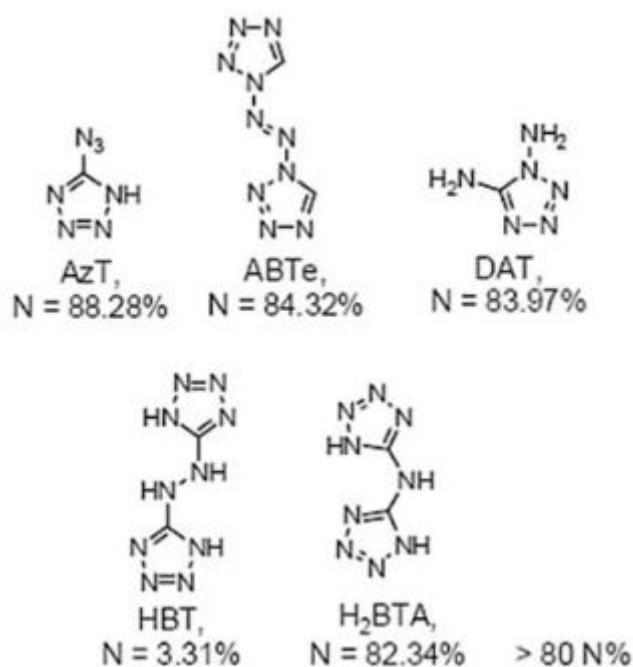
Peteročlani tetrazolni prsten sadrži dvije dvostruke i tri jednostruke veze koje povezuju četiri atoma dušika i jedan atom ugljika. Brojanje atoma počinje od atoma dušika pored ugljika, tako da je ugljik na položaju 5. Postoji u dva tautomerna oblika, a za razlikovanje pojedinog tautomera ime derivata tetrazola sadrži i položaj kiselog protona.⁶



Slika 7. Tautomerizacija tetrazola

Većina tetrazola su kristalične krutine. Termalna stabilnost varira drastično, neki derivati raspadaju se pri taljenju, dok se 5-guanilaminotetrazol ne tali čak pri 300 °C. Općenito tetrazoli pokazuju kisela svojstva te su njihove soli eksplozivne. Otapaju se u polarnim otapalima, čak i u vodi. Nesupstituirani tetrazol i C-supstituirani 1*H* tetrazoli posjeduju amfoterna svojstva, slabe su kiseline (1*H* tetrazol $pK_a = 2,68$) i stvaraju soli s alkalijskim i zemnoalkalijskim elementima. S ionima prijelaznih metala tetrazoli tvore koordinacijske komplekse preko N_2 atoma, najčešće kao monodentantni ligand. Elektrofilna i nukleofilna supstitucija događaju se na položaju 5. Soli C-supstituiranih 1*H* tetrazola nakon alkilacije alkil-halogenidima, esterima sumporne kiseline ili organskim kiselinama daju smjese 1,5- i 2,5- supstituiranih produkata, zbog ambidentantne prirode tetrazolatnog aniona.

Termički raspad tetrazolnog prstena najčešće se događa od 150 do 200 °C. Tetrazolni prsten se također može razoriti s jakim kiselinom grijanjem do 160 °C. Stabilan je u vrlo oksidirajućim uvjetima, ali jaki reducirajući kao litijev aluminijev hidrid reduciraju 1,5-disupstituirane 1*H* tetrazole, otvarajući prsten pri čemu nastaju sekundarni amini i azidovodik.

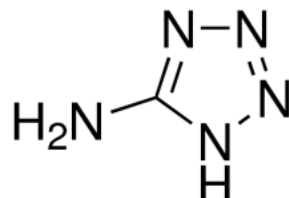


Slika 8. Derivati tetrazola sa udjelom dušika >80 %⁴

Tetrazoli se općenito mogu smatrati izvorima plina, što je korisno kada je potrebna brza ili umjereno brza promjena tlaka, primjerice u zračnim jastucima u automobilima. Njihove soli pak, detoniraju i mogu se koristiti kao primarni eksplozivi.⁴

§ 2. 5-AMINOTETRAZOL

2.1. Svojstva 5-aminotetrazola



Slika 9. 5-Aminotetrazol

5-Aminotetrazol je prvi sintetizirao Thiele diazotizacijom aminogvanidina s natrijevim nitritom i klorovodičnom kiselinom. Kristalizira iz vodene otopine u obliku monohidrata i daje bezbojne prizme. Bezvodni oblik je izrazito higroskopan, a monohidrat kristalnu vodu gubi na temperaturi preko 100 °C. Tali se s raspadom pri 200–203 °C. Otapa se u dietil-eteru dok je slabo je topljiv u etanolu. Dobro se otapa u vodenim otopinama lužina i jakih kiselina, dobro se otapa u vrućoj, a slabo u hladnoj vodi. 5-Aminotetrazol je slaba kiselina, ali pokazuje i amfoterna svojstva slična aminokiselinama.⁷

5-Aminotetrazol je zanimljiv kao početni spoj za daljnju derivatizaciju tetrazola. Velika kemijska stabilnost tetrazola, kao i činjenica da se supstituenti uvode prije same ciklizacije, ostavljaju amino skupinu kao reaktivni dio molekule, sličnih kemijskih svojstava kao amino skupina anilina. Neke njegove soli s kationima metala su eksplozivne. Kobaltova sol postoji u obliku ružičastih kristala topljivih u vodi koji se eksplozivno raspadnu prilikom grijanja na 230 °C. Olovova sol je bezbojna i deflagrira prilikom grijanja na 300 °C.

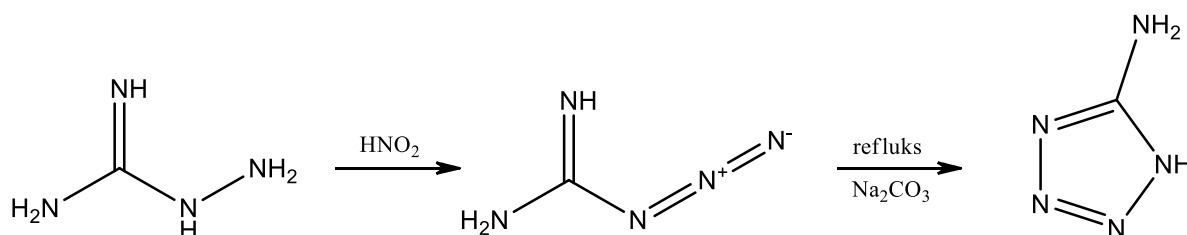
Diazotizaciju 5-aminotetrazola prvi je proveo Thiele. Reakcijom s natrijevim nitritom u klorovodičnoj kiselini nastao je spoj koji nije bilo moguće karakterizirati jer se eksplozivno raspadne u otopini pri 0 °C. Kasnije je utvrđeno da tom reakcijom nastaje nestabilni diazotetrazol koji spontano detonira u vodenoj otopini u koncentraciji već od 1 %. Unatoč tomu priprava diazonijevog spoja je vrlo korisna u sintezi drugih 5-supstituiranih tetrazola, kao što je 5-nitrotetrazol. Velika stabilnost i sigurnost 5-aminotetrazola dozvoljava njegovu

sintezu u bilo kojoj količini, u laboratoriju ili u industriji. Osim uporabe za daljnju derivatizaciju tetrazola, zbog svojeg velikog udjela dušika koristi se kao sredstvo za hlađenje u potisnicima raketa, gdje sagorjeva bez dima i ne narušava balistička svojstva.

U posljednje vrijeme soli 5-aminotetrazola i zemnoalkalijskih metala se istražuju kao sredstvo za bojanje plamena u signalnim raketama i bakljama bez upotrebe otrovnih perklorata.⁸

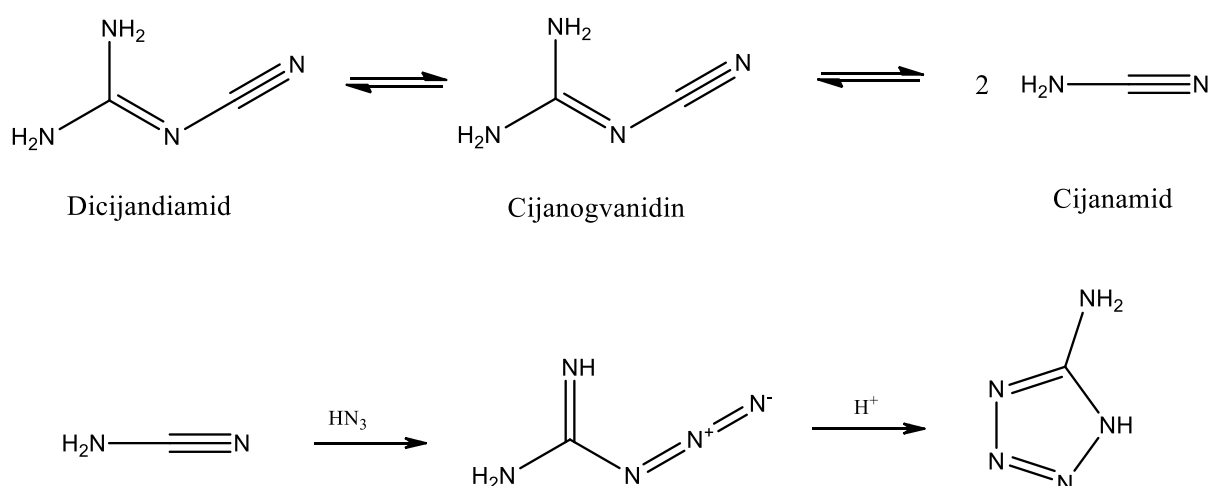
2.2. Sinteza 5-aminotetrazola

Objavljeno je više sinteza 5-aminotetrazola od kojih su samo dvije praktične. U Thieleovoj sintezi 5-aminotetrazol se dobiva reakcijom dušikaste kiseline s aminogvanidin-nitratom. Naknadno je utvrđeno da tom reakcijom nastaje guanilazid, koji se grijanjem u prisustvu baze ciklizira u 5-aminotetrazol.



Slika 10. Thieleova sinteza 5-aminotetrazola

Ciklizacija gvanilazida je također katalizirana kiselinom. Schtolle i Shick su pripravili 5-aminotetrazol reakcijom azidovodika i dicijandiamida (cijanogvanidina). Proučavanjem reakcijskog mehanizma otkriveno je da od dicijandiamida nastaju dvije molekule cijanamida koje reagiraju s azidovodikom pri čemu nastaje gvanilazid, koji se zatim ciklizira u 5-aminotetrazol.



Slika 11. Schtolle i Shick sinteza 5-aminotetrazola

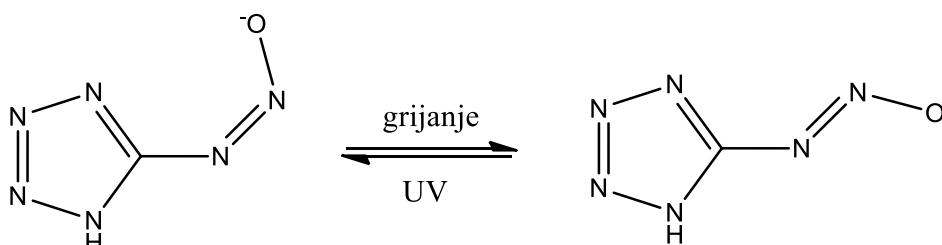
Obje sinteze imaju velika iskorištenja. Prednost Thieleove sinteze je brzina i sigurnost, cijeli proces traje nekoliko sati. Schollevova sinteza ima veće iskorištenje i dobiva se nešto čistiji 5-aminotetrazol, ali se koristi vrlo toksičan i eksplozivan azidovodik.⁹

2.3. Derivati 5-aminotetrazola

2.3.1. Diazotetrazol

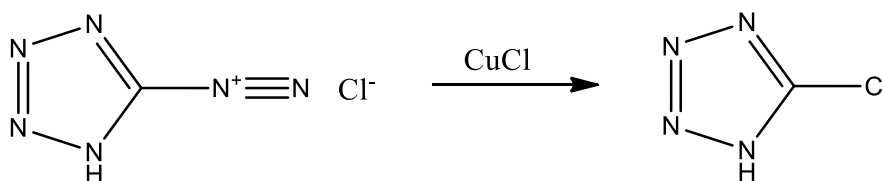
Diazotetrazol je pripravio Thiele diazotizacijom 5-aminotetrazola s natrijevim nitritom u klorovodičnoj kiselini, međutim nije karakterizirao produkt jer se eksplozivno raspada pri 0 °C u otopini.⁷ Ustanovljeno je da je produkt reakcije izrazito nestabilni diazotetrazol. U kiselom mediju diazotetrazol tvori tetrazoldiazonijeve katione koji s anionom kiseline tvore diazonijevu sol. Diazonijeva sol je također vrlo nestabilna sa svojstvima sličnima slobodnom diazotetrazolu. U lužnatim uvjetima diazotetrazol tvori anione tetrazoldiazotata koji s kationima tvore stabilne soli dobro topljive u vodi, ali eksplozivne dok su suhe. Velika nestabilnost diazotetrazola je jedinstvena u kemiji, vjerojatan razlog je jak elektron-odvlačeći utjecaj diazo skupine koji smanjuje stabilnost tetrazolnog prstena. Stabilnost tetrazoldiazotatnih soli može se objasniti elektron-donirajućim učinkom hidroksidnih iona.

Tetrazoldiazotat može postojati kao dva izomera, *cis*- i *trans*-. Nestabilniji *cis*- izomer nastaje prvi, nakon čega prelazi u stabilniji *trans*- izomer. Reverzna reakcija moguća je ozračivanjem UV zračenjem.



Slika 12. *cis*- i *trans*- izomeri diazotatnog aniona

Razlika u stabilnost je toliko velika da se mogu smatrati različitim spojevima. Žučkasti do bezbojni *trans* diazotati su stabilni osušeni, ali *cis* diazotatne soli nestabilne su osušene čak i sa stabilizirajućim aromatskim prstenovima. Unatoč nestabilnosti tetrazoldiazonijevih kationa, imaju veliku važnost u daljnjoj derivatizaciji prstena, kao što je Sandmeyerova reakcija, zamjena diazo skupine sa halogenom ili pseudohalogenom u prisustvu soli bakra(I).



Slika 13. Sandmeyerova reakcija

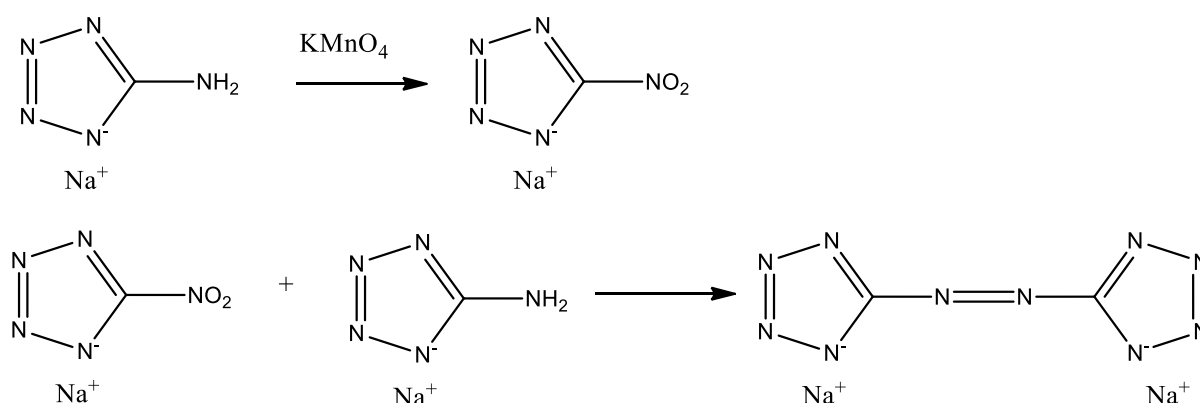
Reakcija se također odvija u prisustvu bakrovih(II) soli ili u prisustvu bakra u prahu. Zbog velike nestabilnosti diazotetrazola, diazotizacija i zamjena diazogrupe se rade simultano, bez izolacije diazotetrazola i brзом pretvorbom u željeni produkt. To se postiže korištenjem suviška bakrovih soli i sporim dokapavanjem zakiseljene otopine 5-aminotetrazola u smjesu bakrove soli i nitrita. Reakcija se provodi s preciznom kontrolom temperature. Kao nusprodukti nastaju 5,5'-azotetrazol, 5,5'-bistetrazol i 5-hidroksitetrazol.

Druga važna reakcija diazotetrazola je adicija na nukleofile, npr. dodavanjem blago zakiseljene otopine natrijevog nitrita na 5-aminotetrazol nastaje tetrazoldiazonijeva sol, koja reagira s 5-aminotetrazolom pri čemu nastaje 5,5'-diazaminotetrazol. Soli tetrazolijevog diazotata u koncentriranoj otopini prilikom dužeg grijanja prelaze u iznimno eksplozivne soli hidroksiazotetrazola. Natrijeva sol *trans*-tetrazolijevog diazotata postoji u obliku bijelih igličastih kristala dobro topljivih u vodi. Prilikom grijanja sol deflagrira bez taljenja.¹⁰

2.3.2. 5,5'-Azotetrazol

5,5'-Azotetrazol prvi je sintetizirao Ratsburg reakcijom kalijeveg permanganata s 5-aminotetrazolom u suvišku vodene otopine natrijevog hidroksida. Slobodni 5,5'-diazotetrazol nestabilan je i pokušaji da se pripravi reakcijom s jakim kiselinama nisu uspjeli, raspada se na tetrazilhidrazin, dušik i mravlju kiselinu. Dušična kiselina uzrokuje stvaranja tetrazilazida.

Azotetrazol stvara stabilne soli s kationima metala. Sve soli 5,5'-azotetrazola su eksplozivne te su njihove otopine karakteristično žuto obojane. Otkriće 5,5'-azotetrazola je rezultat neuspješnih pokušaja sinteze 5-nitrotetrazola. 5-Aminotetrazol sadrži amino skupinu koja se može oksidirati do nitro, međutim nastali 5-nitrotetrazol odmah reagira s neizreagiranim 5-aminotetrazolom tvoreći 5,5'-azotetrazolate.¹⁰



Slika 14. Sinteza natrijevog 5,5'-azotetrazolata

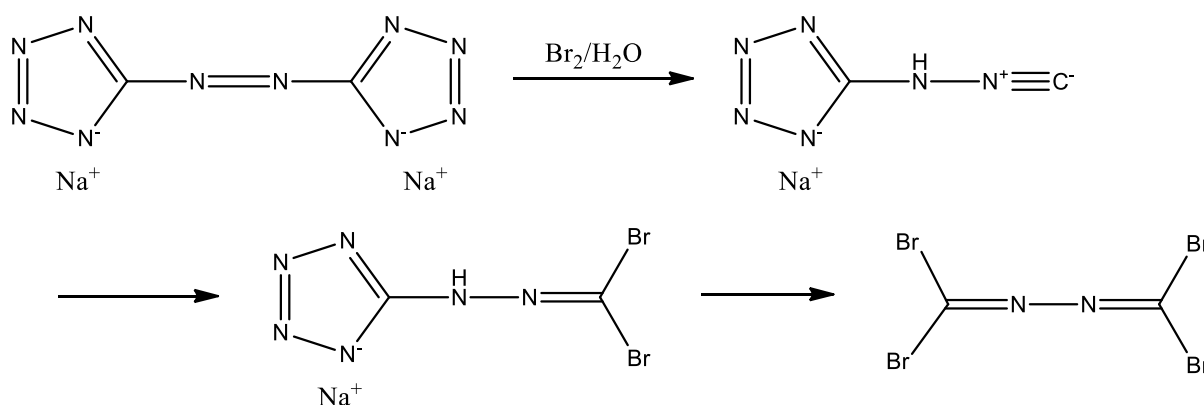
5,5'-Azotetrazol kemijski ima sva svojstva azo spojeva, tetrazolni prsten je stabilan aromatski prsten s kiselim svojstvima. Zbog velike kiselosti tetrazolnih prstenova 5,5'-azotetrazolati ne hidroliziraju te su njihove otopine pH neutralne. Redukcijom jakim reducensima kao što je magnezij nastaje 5,5'-bistetrazoilhidrazin.¹¹

Zanimljivo svojstvo 5,5'-azotetrazolatnih soli je njihova reakcija s vodenim otopinama broma, pri čemu dolazi do raspada oba tetrazolna prstena i nastanka izocijanogen tetrabromida.¹² Do danas ovo je jedini način dobivanja ovog egzotičnog spoja.

Jedna od reaktivnijih soli 5,5'-azotetrazola jest dihidrazinijev 5,5'-azotetrazolat. Pripravlja se reakcijom hidrazin-sulfata s toplom otopinom barijevog 5,5'-azotetrazolata. Istaloženi barijev sulfat ofiltrira se, matičnica se koncentrira uparavanjem nakon čega dolazi do kristalizacije spoja. Udio dušika u dihidrazinijevom 5,5'-azotetrazolatu je 85% te spoj ima veliku toplinu stvaranja. Kristalizira iz vode kao dihidrat, dobro je topljiv u vodi i etanolu. Produkti raspada su dušik, metan i vodik, spoj je stabilan na sobnoj temperaturi, nije osjetljiv na udarac, trenje te elektrostatičko pražnjenje.¹⁰

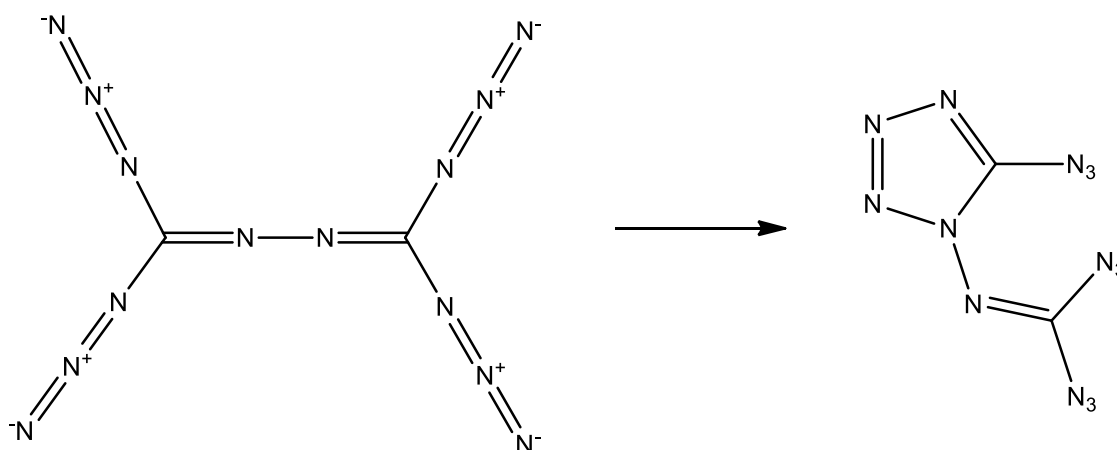
2.3.3. 1-Diazidokarbamoil-5-azidotetrazol

Izocijanogen tetrabromid pripravlja se reakcijom broma s vodenom otopinom natrijevog 5,5'-azotetrazolata, pri čemu dolazi do raspada oba tetrazolna prstena. Sirov izocijanogen bromid u obliku smeđeg ulja može se pročistiti destilacijom s vodenom parom i prekrystalizacijom iz octene kiseline. Čisti izocijanogen tetrabromid je bezbojna krutina temperature tališta 42 °C.



Slika 15. Sintaza izocijanogen tetrabromida

Reakcijom natrijevog azida s izocijanogen tetrabromidom nastaje izocijanogen tetraazid, C_2N_{14} , spoj pripravljen 1961. godine s tada najvećim poznatim udjelom dušika od 89 %.¹²

Slika 16. Izocijanogen tetraazid – otvoren i ciklički oblik¹³

Klapötke i suradnici 2011. godine objavili su sintezu analognog cikličkog spoja C_2N_{14} diazotizacijom triaminogvanidina s natrijevim nitritom. Mijenjajući reakcijske uvjete, ishod reakcije uvijek bi bio ciklički C_2N_{14} stoga su pretpostavili da je „otvorenu“ formu moguće dobiti samo reakcijom natrijevog azida s izocijanogen tetrabromidom.¹³ Ovo je istraženo dvije godine nakon; Banert i suradnici ponovili su izvornu sintezu iz 1961. godine i utvrdili da iako „otvorena“ forma spoja C_2N_{14} nastaje, ubrzo dolazi do njene intramolekularne ciklizacije. Stoga su autori izvorne sinteze zapravo karakterizirali cikličku formu C_2N_{14} .¹⁴

§ 3. ZAKLJUČAK

Prikazana su svojstva novih dušikom bogatih „zelenijih“ visoko energetske spojeva dobivenih derivatizacijom 5-aminotetrazola. Iako trenutno njihova komercijalna primjena izostaje, otvara se perspektiva za daljnje proširenje istraživanja i pronalaženja novih spojeva.

§ 4. LITERATURNI IZVORI

1. M. Sućeska, *Eksplodije i eksplozivi njihova mirnodobska primjena*, Brodarski institut, Zagreb, 2001.
2. S. Manzoor, Q. Tariq, X. Yin, J. Zhang, *Defence Technology* (2021).
3. R. C. Elderfield, *Heterocyclic Compounds* **8**, John Wiley & Sons, New York, 1961.
4. T. M. Klapötke, T. G. Witkowski, *Propellants Explos. Pyrotech.* **40** (2015) 366–373.
5. R. N. Butler, A. Fox, S. Collier, L. A. Burke, *J. Chem. Soc., Perkin Trans. 2* **10** (1998) 2243–2248.
6. F. Kurzer, L. E. A. Godfrey, *Angew. Chem. Int. Ed.* (1963) **2** 459–476.
7. J. Thiele, J. T. Marais, *Annalen der Chemie* **270** (1893) 144–160.
8. V. Ernst, T. M. Klapötke, J. Stierstorfer, *Z. Anorg. Allg. Chem.* **633** (2007) 879–887.
9. J. S. Mihina, R. M. Herbst, *J. Org. Chem.* **15** (1950) 1082–1092.
10. П. Ф. Бубнов, *Иницирующие взрывчатые вещества и средства инициирования*, Москва, 1940.
11. T. M. Klapötke, C. M. Sabaté, *Chem. Mater.* **20** (2008) 3629–3637.
12. US Patent 2990412, *Isocyanogen tetraazide and its preparation*, 1961.
13. T. M. Klapötke, F. A. Martin, J. Stierstorfer, *Angew. Chem. Int. Ed.* **50** (2011) 4227–4229.
14. K. Banert, S. Richter, D. Schaarschmidt, H. Lang, *Angew. Chem. Int. Ed.* **52** (2013) 3499–3502.