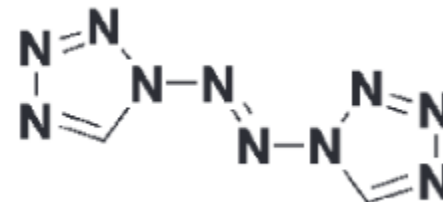
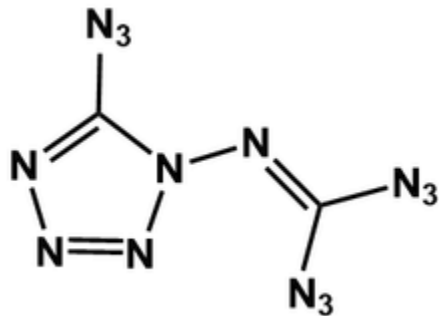


Derivati 5-aminotetrazola – pomicanje granica u kemiji dušikom bogatih organskih spojeva

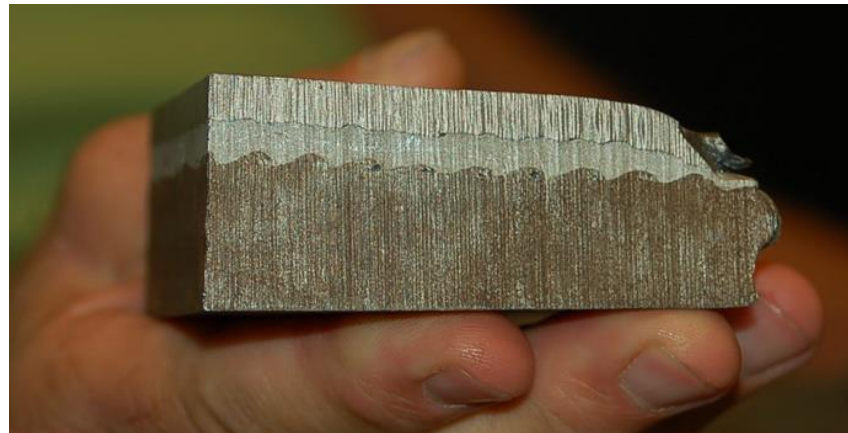
Petar Štrbac

Kemijski seminar 1



Visoko energetska materijala (EM)

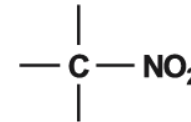
- Materijali čiji je kemijski raspad popraćen naglim oslobađanjem energije
- Široka primjena: rudarstvo, građevinska industrija, metalurgija



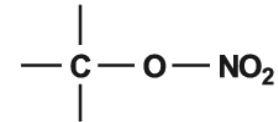
Slika 1. Metali zavareni uporabom visoko-energetskih materijala

Visoko energetski materijali (EM)

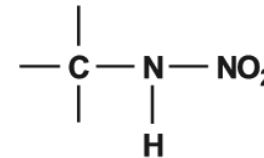
- Tradicionalni EM – bazirani na nitro, nitrato, nitramino i nitrimino skupinama
- Organski nitro spojevi – toksični i dugotrajno se nakupljaju u okolišu (POP)
- Zastarjeli – više od stoljeća nema novih EM u trenutnoj uporabi



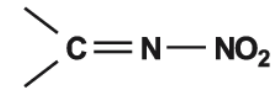
Nitro



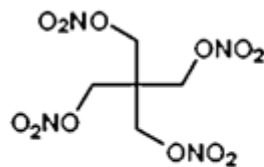
Nitrato



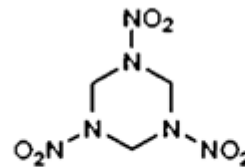
Nitramino



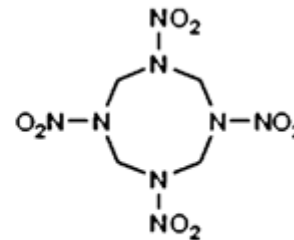
Nitrimino



PETN



RDX

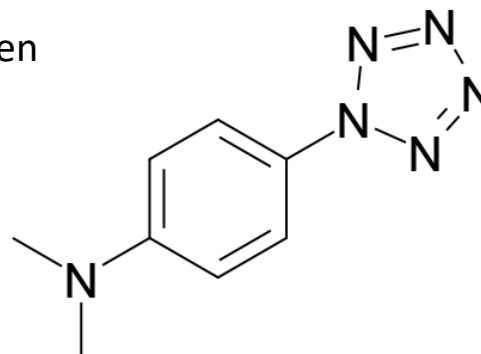


HMX

Slika 2. Nekoliko tradicionalnih EM u trenutnoj uporabi

Dušik kao baza za nove EM

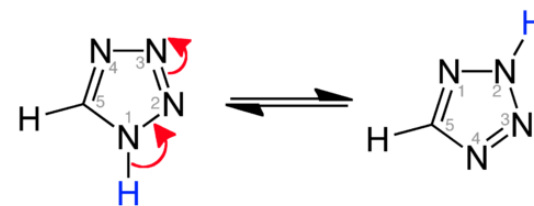
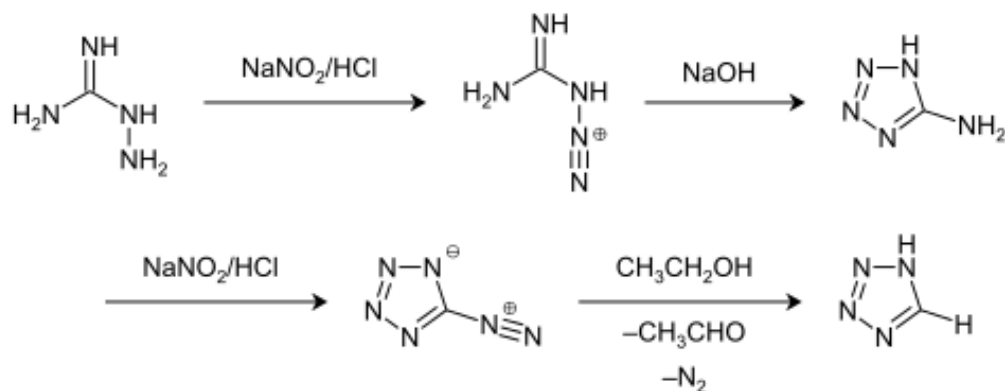
- Danas najzanimljiviji građevni element za razvijanje novih EM – velika pohranjena energija u EM koji sadrže dušik
- Inertnost produkata raspada EM – molekule elementarnog dušika
- Do danas poznate samo dvije stabilne vrste dušika, molekula didušika N_2 i azidni anion N_3^-
- Mogućnost postojanja raznih N_x vrsta – istraživanja *in-silico*
- N_3 , N_3^+ , N_4 , N_4^+ , N_5^- , N_6 , N_6^{4-} , N_7^- , N_8 , N_{10} , N_{13}^+
- Termodinamički najstabilniji pentazolni anion – pronađen eksperimentalno ^{14}N spektroskopijom NMR



Slika 3. 4-Dimetilaminofenilpentazol – najstabilniji derivat pentazola

1H-Tetrazol

- Heterocikl s 4 dušika i 1 ugljikom
- Visoki udio dušika od 79,8 % – vrlo stabilan
- Stabilan i tetrazolatni anion
- Zanimljiv za nove visoko energetske materijale
- Priprava nesupstituiranog tetrazola i njegova derivatizacija teška

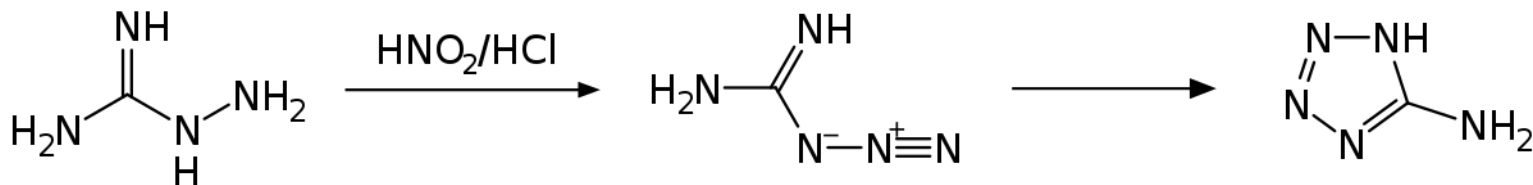


Slika 6. Tautomerizacija

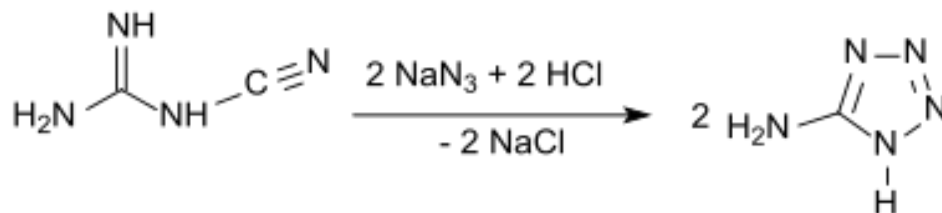
Slika 5. Priprava tetrazola hidrolizom diazonijeve soli 5-aminotetrazola

5-Aminotetrazol

- Jednostavna sinteza iz aminogvanidina ili cijanogvanidina
- Amino skupina na položaju 5 kao osnova za daljnje derivatiziranje prstena
- Sadrži kiseli NH proton – tvori stabilne soli
- Vrlo stabilan – moguća sinteza na industrijskoj skali



Slika 7. Priprava 5-aminotetrazola iz aminogvanidina

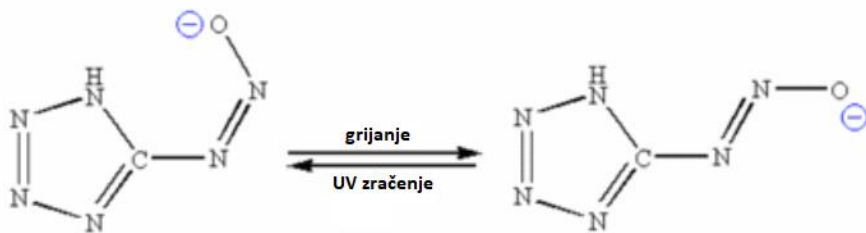


Slika 8. Priprava 5-aminotetrazola iz cijanogvanidina

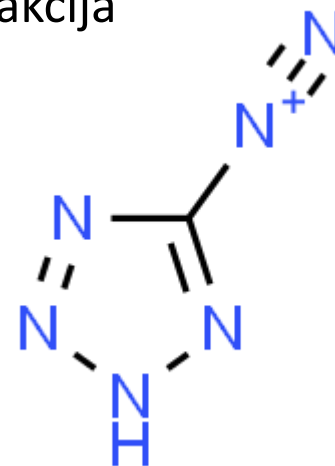
Derivati 5-aminotetrazola

Diazotetrazolat

- Pripravlja se diazotizacijom 5-aminotetrazola
- Vrlo nestabilan, dolazi do spontanog raspada čak u vodenim otopinama pri 0 °C
- Tetrazoldiazotatne soli pak stabilne i mogu se izolirati
- Postoje dva izomera *cis* i *trans*
- Koristi se za derivatizaciju tetrazola – Sandmeyerova reakcija



Slika 9. Tetrazoldiazotatni anion

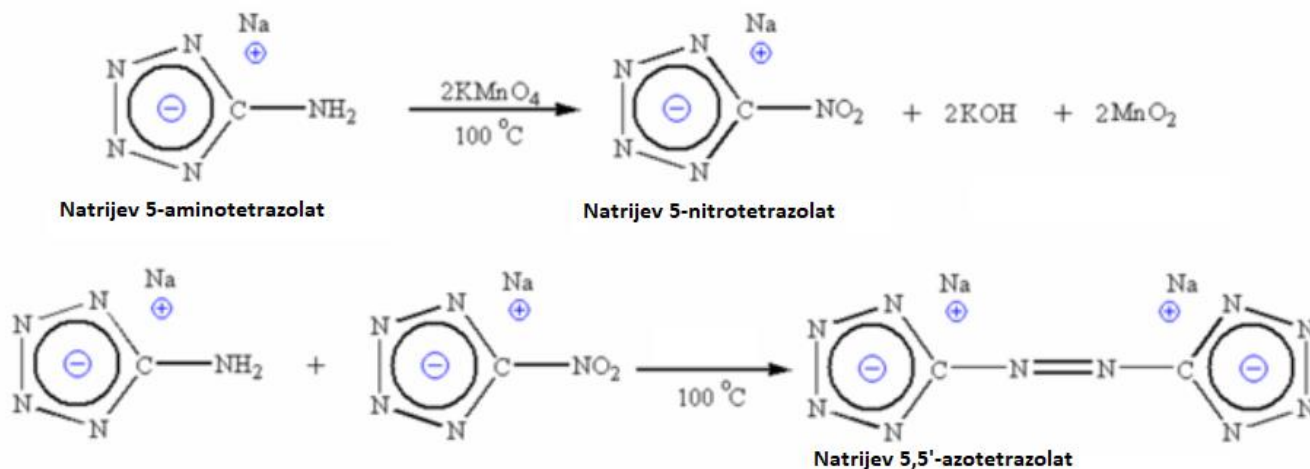


Slika 10. Diazotetrazolat

Derivati 5-aminotetrazola

5,5'-Azotetrazol

- Pripravlja se oksidacijom 5-aminotetrazola s kalijevim permanganatom u suvišku NaOH
- Čisti nije moguće izolirati zbog spontanog raspada
- Tvori stabilne soli sa alkalijским metalima, kristalizira kao dihidrat
- Soli imaju kemijski ima svojstva „normalnih” azo spojeva

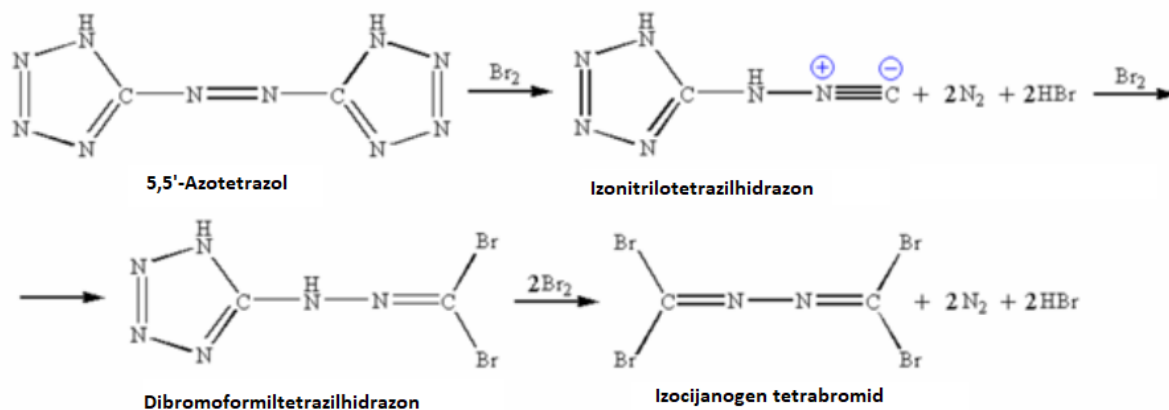


Slika 11. Sinteza 5,5'-azotetrazolata

Derivati 5-aminotetrazola

5,5'-Azotetrazol

- Zanimljivost – reakcija s bromom u vodenoj otopini
- Dolazi do raspada oba tetrazolna prstena
- Nastaje egzotičan spoj – izocijanogen tetrabromid
- Stabilna krutina tališta 42 °C

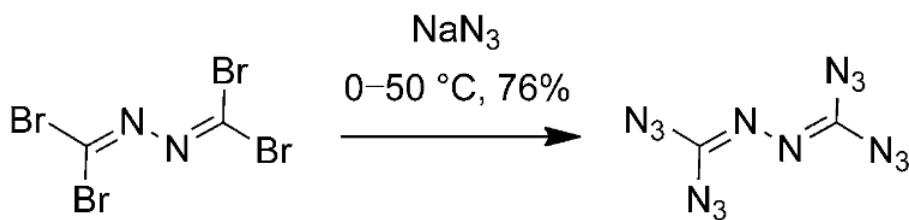


Slika 12. Sinteza izocijanogen tetrabromida

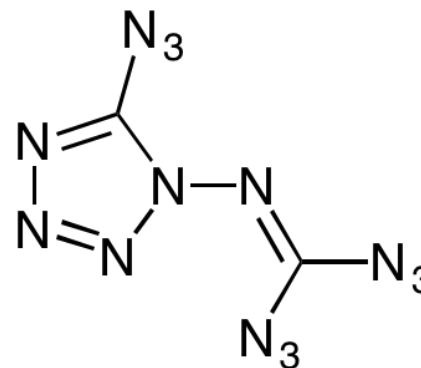
Derivati 5-aminotetrazola

1-Diazidokarbamoil-5-azidotetrazol

- Izocijanogen tetraazid pripravljen 1961. godine
- Reakcija izocijanogen tetrabromida s natrijevim azidom u acetonu
- Bogat dušikom, udio 89.08 % – molekulska formula C_2N_{14}
- 2011. godine objavljena sinteza cikličke forme C_2N_{14} – Klapotke grupa sa LMU Munchen
- Drugačija sinteza – diazotizacija triaminogvanidina



Slika 13. Sinteza izocijanogen tetraazida

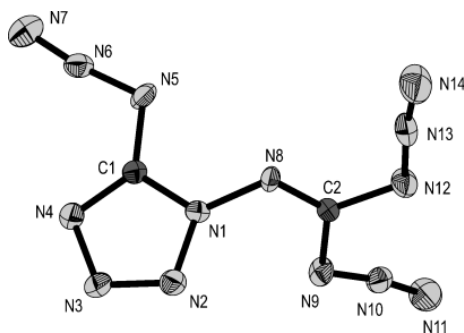


Slika 14. Klapotke – ciklička forma C_2N_{14}

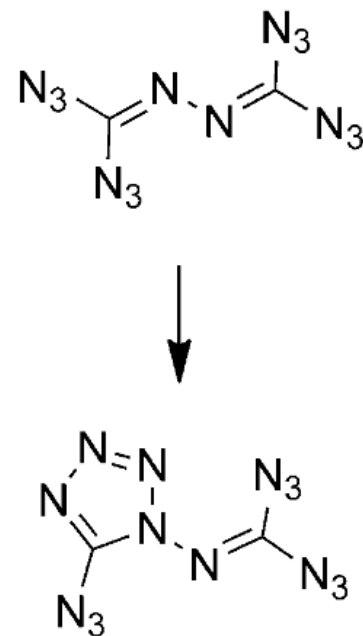
Derivati 5-aminotetrazola

1-Diazidokarbamoil-5-azidotetrazol

- Nedavno istražena sinteza izocijanogen tetraazida iz 1961. godine
- Ustanovljeno da izocijanogen tetraazid iako nastaje odmah ciklizira u zatvorenu formu koju je karakterizirala Klapotke grupa
- Spoj je bezbojna krutina, relativno stabilan, može se izolirati i karakterizirati
- Određena mu je kristalna struktura



Slika 15. Kristalna struktura cikličke forme C_2N_{14}



Slika 16. Ciklizacija izocijanogen tetraazida

Zaključak

- Prikazana su svojstva novih dušikom bogatih „zelenijih“ visoko energetske spojeva dobivenih derivatizacijom 5-aminotetrazola
- 5-Aminotetrazol je popularan u nedavnim istraživanjima zbog jednostavne derivatizacije
- Iako trenutno njihova komercijalna primjena izostaje otvara se perspektiva za daljnje proširenje istraživanja i pronalaženja novih spojeva

Zahvaljujem na pažnji!