

UNIVERZITA PARDUBICE  
FAKULTA CHEMICKO-TECHNOLOGICKÁ

BAKALÁŘSKÁ PRÁCE

2013

Karel Kubát

Univerzita Pardubice  
Fakulta chemicko-technologická  
Ústav energetických materiálů

Mechanismy primárního rozkladu energetických  
materiálů s vysokým obsahem dusíku

Karel Kubát

Bakalářská práce

2013

University of Pardubice  
Faculty of Chemical Technology  
Institute of Energetic Materials

Mechanisms of the primary decomposition of extremely nitrogen-rich  
energetic materials during their initiation

Karel Kubát

Bachelor thesis

2013

## ZADÁNÍ BAKALÁŘSKÉ PRÁCE

(PROJEKTU, UMĚLECKÉHO DÍLA, UMĚLECKÉHO VÝKONU)

Jméno a příjmení: **Karel Kubát**  
Osobní číslo: **C09075**  
Studijní program: **B2802 Chemie a technická chemie**  
Studijní obor: **Chemie a technická chemie**  
Název tématu: **Mechanizmy primárního rozkladu energetických materiálů s vysokým obsahem dusíku**  
Zadávající katedra: **Ústav energetických materiálů**

### Z á s a d y p r o v y p r a c o v á n í :

1. Na základě literární rešerše vyvodte, o které typy energetických sloučenin s vysokým obsahem dusíku je v současnosti zájem.
2. Nalezněte dosud publikované informace o mechanismu primárního štěpení sloučenin pod bodem 1.
3. Získané informace vyhodnoťte a zpracujte formou bakalářské práce.

Rozsah grafických prací:  
Rozsah pracovní zprávy:  
Forma zpracování bakalářské práce: **tištěná**  
Seznam odborné literatury:

Vedoucí bakalářské práce: **prof. Ing. Svatopluk Zeman, DrSc.**  
Ústav energetických materiálů

Datum zadání bakalářské práce: **25. února 2013**  
Termín odevzdání bakalářské práce: **19. července 2013**

  
prof. Ing. Petr Lošťák, DrSc.  
děkan

L.S.

  
prof. Ing. Svatopluk Zeman, DrSc.  
vedoucí ústavu

V Pardubicích dne 24. února 2013

**Prohlašuji:**

Tuto práci jsem vypracoval samostatně. Veškeré literární prameny a informace, které jsem v práci využil, jsou uvedeny v seznamu použité literatury.

Byl jsem seznámen s tím, že se na moji práci vztahují práva a povinnosti vyplývající ze zákona č. 121/2000 Sb., autorský zákon, zejména se skutečností, že Univerzita Pardubice má právo na uzavření licenční smlouvy o užití této práce jako školního díla podle § 60 odst. 1 autorského zákona, a s tím, že pokud dojde k užití této práce mnou nebo bude poskytnuta licence o užití jinému subjektu, je Univerzita Pardubice oprávněna ode mne požadovat přiměřený příspěvek na úhradu nákladů, které na vytvoření díla vynaložila, a to podle okolností až do jejich skutečné výše.

Souhlasím s prezenčním zpřístupněním své práce v Univerzitní knihovně.

V Pardubicích dne 19. 7. 2013

Karel Kubát

## **Poděkování**

Zde bych chtěl poděkovat vedoucímu své bakalářské práce prof. Ing. Svatopluku Zemanovi, DrSc. za odborné vedení, rady a pomoc při vypracování této práce.

Zároveň chci poděkovat své rodině za podporu při studiu.

## **Abstrakt**

Pozornost je věnována publikovaným údajům o tepelném rozkladu derivátů 1,2,4-triazolu, tetrazolu a 1,2,4,5-tetrazinu. V případě popsáných rozkladů nitroaminosubstituovaných triazolů je primárním krokem toho děje homolýza vazby N-NO<sub>2</sub>. To samé je možno říci o nitroamino derivátech odvozených od tetrazolu. Komplikovanější nejednoznačná situace je v oblasti studia tepelného štěpení derivátů 1,2,4,5-tetrazinu; zde v závislosti na druhu substituce v jeho polohách 3 a 6 může docházet pravděpodobně jak k primárnímu štěpení heterocyklického substituentu tak k primárnímu zániku 1,2,4,5-tetrazinového skeletu. Je konstatováno že relativně nízká četnost výskytu experimentálních údajů z tepelného štěpení energetických sloučenin s vysokým obsahem dusíku, souvisí s relativně nedávným začátkem výzkumně vývojové aktivity v této oblasti.

## **Klíčová slova**

Triazoly

Tetrazoly

Tetraziny

Tepelný rozklad

Mechanismus



## **Title**

Mechanisms of the primary decomposition of extremely nitrogen-rich energetic materials during their initiation

## **Abstract**

Attention is paid to the published data on thermal decomposition of derivatives of 1,2,4-triazole, tetrazole and 1,2,4,5-tetrazine. In the case of decomposition of the nitramine substituted triazoles, the primary homolysis of the N-NO<sub>2</sub> bond is the primary step. The same can be said about nitramino derivatives, derived from tetrazole. A more complicated situation is in the thermal cleavage of the 1,2,4,5-tetrazine derivatives; here, depending on the substitution at the positions 3 and 6, there may be primary split in the heterocyclic substituent as well as in the 1,2,4,5-tetrazine skeleton. It is stated that the relatively low incidence in literature data from the experimental thermal decomposition study of the high nitrogen energetic compounds is related to the relatively recent beginning of the research activities in this field.

## **Keywords**

Triazole

Tetrazole

Tetrazine

Thermal decomposition

Mechanism

# Obsah

<b>1.</b>	<b>ÚVOD .....</b>	<b>15</b>
1.1.	HISTORIE ENERGETICKÝCH MATERIÁLŮ .....	15
1.2.	SOUČASNOST ENERGETICKÝCH MATERIÁLŮ .....	16
<b>2.</b>	<b>OBECNÉ KATEGORIE VÝBUŠIN .....</b>	<b>17</b>
2.1.	TŘASKAVINY .....	17
2.2.	SEKUNDÁRNÍ VÝBUŠINY .....	17
2.3.	„TERCIÁRNÍ VÝBUŠINY“ .....	18
2.4.	HNACÍ HMOTY .....	18
<b>3.</b>	<b>VYSOKOENERGETICKÉ MATERIÁLY (HEDM) .....</b>	<b>19</b>
<b>4.</b>	<b>ENERGETICKÉ MATERIÁLY S VYSOKÝM OBSAHEM DUSÍKU .....</b>	<b>20</b>
4.1.	POLYMERNÍ DUSÍK CG-N .....	20
4.2.	DALŠÍ POLYMERY DUSÍKU .....	21
4.3.	STABILIZACE LÁTEK S VYSOKÝM OBSAHEM DUSÍKU .....	21
4.4.	MOŽNÉ VYUŽITÍ .....	22
<b>5.</b>	<b>TETRAZOLOVÉ DERIVÁTY .....</b>	<b>22</b>
5.1.	ROZKLAD MONO-SUBSTITUOVANÝCH TETRAZOLŮ .....	22
5.2.	Rozklad di-substituovaných tetrazolů .....	23
	5.2.1.Substituce na poloze 1 a 5 .....	23
	5.2.2.Substituce na poloze 2 a 5 .....	24
<b>6.</b>	<b>NITRAMINOTETRAZOL .....</b>	<b>24</b>
6.1.	5-NATZ .....	25
6.2.	NETZ .....	26
6.3.	NITZ .....	26
6.4.	DNTP .....	27
<b>7.</b>	<b>DERIVÁTY TRIAZOLU .....</b>	<b>27</b>
7.1.	3-NRTZ A 4-NRTZ .....	27
<b>8.</b>	<b>DERIVÁTY 1,2,4,5-TETRAZINU .....</b>	<b>28</b>
8.1.	SYNTÉZA DHT A BTATZ .....	29
8.2.	ROZKLAD DHT .....	30
8.3.	ROZKLAD DERIVÁTŮ DHT .....	31
8.4.	ROZKLAD BTATZ .....	32
<b>9.</b>	<b>3,6-DIGUANIDINO-1,2,4,5-TETRAZIN A JEHO DIPERCHLORÁT .....</b>	<b>35</b>

9.1. ROZKLAD 3,6-DIGUANIDINO-1,2,4,5-TETRAZINU A JEHO DIPERCHLORÁTU.....	36
<b>10. ZÁVĚR.....</b>	<b>36</b>
<b>SEZNAM POUŽITÉ LITERATURY .....</b>	<b>38</b>

# SEZNAM ILUSTRACÍ

OBR. 1: TŘASKAVÁ RTUŤ, AZID OLOVNATÝ A STYFNÁT OLOVNATÝ.....	17
OBR. 2: NITROGLYCERIN.....	17
OBR. 3: TNT, RDX A HMX.....	18
OBR. 4: DUSIČNAN AMONNÝ A DINITROTOLUEN.....	18
OBR. 5: NITROCELULOSA.....	19
OBR. 6: BTATz, FOX-7, CL-20.....	20
OBR. 7: CG-N.....	20
OBR. 8: $N_4(TDN_4)$ , $N_3$ A $N_5$ .....	21
OBR. 9: 5-MONO-SUBSTITUOVANÝ TETRAZOL.....	23
OBR. 10: 1,5-DI-SUBSTITUOVANÝ TETRAZOL.....	23
OBR. 11: VZNIK BENZIMIDAZOLU.....	23
OBR. 12: 2,5-DI-SUBSTITUOVANÝ TETRAZOL.....	24
OBR. 13: 5-NATZ, NETZ, NITZ A DNTP.....	25
OBR. 14: ROZPAD NITZ.....	27
OBR. 15: PROTONOVANÝ TRIAZOLOVÝ KRUH.....	28
OBR. 16: REAKCE 1,2,3-TRIAMINO GUANIDIN CHLORIDU S ACETYLACETONEM.....	29
OBR. 17: VZNIK DHT.....	29
OBR. 18: CHLORACE DHT.....	29
OBR. 19: VZNIK BTATZ.....	30
OBR. 20: PŘENOS ELEKTRONU.....	30
OBR. 21: PŘENOS PROTONU.....	30
OBR. 22: ODŠTĚPENÍ VODÍKU.....	31
OBR. 23: DHT, $(DHT(HClO_4)_2)$ , $(DHT(HNO_3)_2)$ , $(DHT(HDN)_2)$ A $(DHT(Bim))$ .....	32
OBR. 24: OBECNÉ SCHÉMA ROZKLADU.....	32
OBR. 25: VÝSLEDEK Z TG-DTG.....	33
OBR. 26: PRVNÍ SCHÉMA ROZPADU BTATZ.....	33
OBR. 27: DRUHÉ SCHÉMA ROZPADU BTATZ.....	34
OBR. 28: VZNIK MELAMINU A MELEMU.....	35
OBR. 29: VZNIK 3,6-DIGUANIDINO-1,2,4,5-TETRAZINU.....	35
OBR. 30: ROZKLAD $[(DGTz)(H_2O)_2]$ A $[(DGTz)(ClO_4)_2]$ .....	36

## SEZNAM TABULEK

TABULKA 1:	PŘEHLED TERMOCHEMICKÝCH CHARAKTERISTIK NITRAMINOTETRAZOLŮ .....	255
TABULKA 2:	PŘEHLED TERMOCHEMICKÝCH CHARAKTERISTIK DERIVÁTŮ TRIAZOLU .....	288

## SEZNAM ZKRATEK A ZNAČEK

<b>TNT</b>	2,4,6-trinitrotoluen
<b>RDX</b>	1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan
<b>HMX</b>	1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazokan
<b>AN</b>	dusičnan amonný
<b>NC</b>	nitrocelulosa
<b>HEDM</b>	vysokoenergetické materiály
<b><math>\epsilon</math>-HNIW</b>	$\epsilon$ -2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan
<b>BTATz</b>	3,6-bis(1 <i>H</i> -1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazin
<b>FOX-7</b>	1,1-diamino-2,2-dinitroethen
<b>CL-20</b>	2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan
<b>Cg-N</b>	kubická rovinná dusíkatá struktura
<b>5-NATZ</b>	5-nitroaminotetrazol
<b>NETZ</b>	1,N-diethyl-5-nitroaminotetrazol
<b>NITZ</b>	5,6-dihydro-4-nitro-4 <i>H</i> -imidazo[1,2- <i>d</i> ]-tetrazol
<b>DNTP</b>	5,6,7,8-tetrahydro-5,8-dinitro-tetrazolo[1,5- <i>b</i> ][1,2,4]triazin
<b>3-NRTZ</b>	N-nitro-1 <i>H</i> -1,2,4-triazol-5-amin
<b>4-NRTZ</b>	N-nitro-4 <i>H</i> -1,2,4-triazol-4-amin
<b>DHT</b>	3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin
<b>(DHT(HClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>)</b>	3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin diperchlorát
<b>(DHT(HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>)</b>	3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin dinitrát
<b>(DHT(HDN)<sub>2</sub>)</b>	3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin bisdintramid
<b>(DHT(Bim))</b>	3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin bisdinitroimidazol
<b>DSC</b>	diferenciální skenovací kalorimetrie
<b>TGA</b>	termogravimetrie
<b>TG-DTG</b>	diferenciální termogravimetrie
<b>[(DGTz)(H<sub>2</sub>O)<sub>2</sub>]</b>	3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazin
<b>[(DGTz)(ClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>]</b>	3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazin diperchlorát

# 1. Úvod

Energetické materiály můžeme charakterizovat jako materiály, u kterých je jejich chemická přeměna doprovázena uvolňováním velkého množství energie (exotermický rozklad nebo exotermická reakce). Tuto energii dokáží uchovat v kompaktní a snadno dostupné formě. Obsah této energie a rychlost jejího uvolnění dělí tyto materiály na primární výbušiny (třaskaviny), sekundární výbušiny, „terciární výbušiny“ (neoficiální skupina, jejichž nejznámější zástupce je dusičnan amonný), propelenty (hnací hmoty), pyrotechnika a také materiály nebezpečné výbuchem a samo-zápalem. [1]

Třaskaviny slouží k iniciaci výbušin a hnacích hmot a to z důvodu rychlého přechodu jejich hoření v detonaci a nízké citlivosti k vnějším podnětům, což jsou náraz, ráz, tepelný impulz, elektrická jiskra a jiné. Výbušiny individuální nebo směsné (trhaviny) obsahují velké množství rychle uvolněné energie, ale jejich citlivost je výrazně nižší než u třaskavin. Propelenty svojí energii uvolňují mnohem pomaleji, v řádech milisekund až sekund. Základním předpokladem výbušin, ať už třaskavin nebo trhavin, je vznik intenzivní rázové vlny. Ta se může šířit ve vzduchu, v kapalině nebo v pevné látce. Převážná většina energetických látek je užívána v civilním sektoru. Moderní pokroky a moderní život by byl nemožný bez těchto materiálů. [2]

## 1.1. Historie energetických materiálů

Počátek energetických materiálů lze spojovat s objevem, že spalování organické hmoty je možné urychlit jejím dokonalým promísením se zdrojem kyslíku, např. ledkem (zde původně dusičnanem draselným). Tento objev pochází z Číny, několik století před naším letopočtem. Dalším mezníkem byl vynález střelného prachu, dnes známý spíše jako černý prach, který se datuje rokem 220 před naším letopočtem, taktéž z Číny. [3]

Jeho původní složení je: 75% dusičnanu draselného, 15% uhlí a 10% síry. Toto složení má však mnoho podob ale průměrně se pohybuje v tomto složení: 50-85% dusičnanu draselného, 0-30% uhlí a 0-50% síry. [3] Od této chvíle bylo lidstvo fascinováno pyrotechnikou, což pravděpodobně nikdy nepřestane a to hlavně ze dvou důvodů: zaprvé, jako zdroj zkázy a ničení, při použití ve vojenském odvětví, hlavně jako pohonná látka pro

palné zbraně a primitivní rakety, a zadruhé, pro civilní účely jako součást bezpečnostních prvků automobilů, zábavné pyrotechniky (ohňostroje) a jiné.

## 1.2. Současnost energetických materiálů

Dnes už ovšem pyrotechnika nachází mnohem větší a velmi důležité využití v řadě technických odvětví. Pro civilní účely to jsou zejména: airbagy, utahovače pásů, hasicí přístroje, světlice, zápalky, výroba nanoporézních pěn a pohonné látky. [3] Další oblastí využitím moderní pyrotechniky je samozřejmě vojenská technika. Zde se zejména jedná o raketové pohonné hmoty, vojenské světlice, zapalovače a iniciátory, zpoždňovací zařízení v rozbuškách, maskovací a klamná zařízení, signální ohně, stopovací zaměřovače, generátory plynu a kouře a v neposlední řadě letecká protiopatření zejména klamné cíle. [3]

Další aplikací výbušin je průmyslové využití. Jedná se zde zejména o dobývání surovin, ať už jde o povrchové rozrušování horniny, hlubinné odstřely nebo prorážení stěny vrtu při těžbě ropy a zemního plynu. Neméně významné průmyslové aplikace jsou řízené demolice staveb, řezání, sváření, tvarování a zpeňování kovů. [2]

Neméně významným sektorem pro použití výbušin je samozřejmě armádní sektor. Známost aplikací jsou náplně různých muničních objektů (dělostřelecké i ruční granáty, miny, hlavice raket apod.). Ovšem nejstarší aplikací je jejich použití jako výmetné nálože (propelenty) v palných zbraních a nyní i raketových motorech. Zde nalézáme dvojí využití, hlavní skupinou je přímé armádní využití v raketách pro ničení cílů nebo nosné rakety, ať už s konvenční hlavici nebo nekonvenční náplní. Z těchto nosných raket s moderními propelenty vzniklo velmi důležité odvětví zabývající se dobýváním vesmíru. Tento celý sektor, ať už jde o armádu nebo vesmírné mise, je nejnákladnějším odvětvím v technologii výbušin. [1]

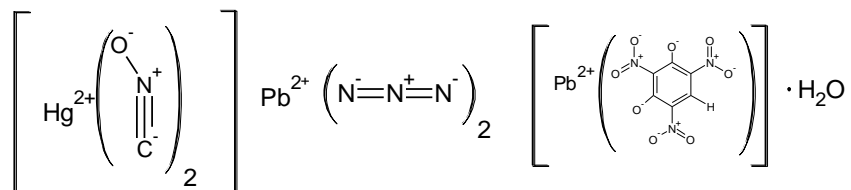
Díky výrazné finanční podpoře vývoje a aplikace energetických materiálů pro vojenské účely se nám rozšiřuje sortiment sloučenin, využitelných jako výbušiny, v takovém časovém měřítku, které by civilní průmysl nemohl nikdy mít. [1]



## 2. Obecné kategorie výbušin

### 2.1. Třaskaviny

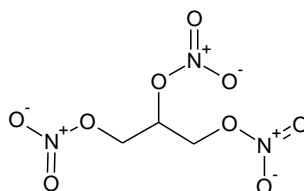
První skupinou jsou třaskaviny. Mezi dnes hojně využívané třaskaviny patří zejména fulminát rtuťnatý (třaskavá rtuť), azid olovnatý a trinitrozircinát olovnatý (styfnát olovnatý). (viz. Obr. 1) [4]



**Obr. 1:** třaskavá rtuť, azid olovnatý a styfnát olovnatý

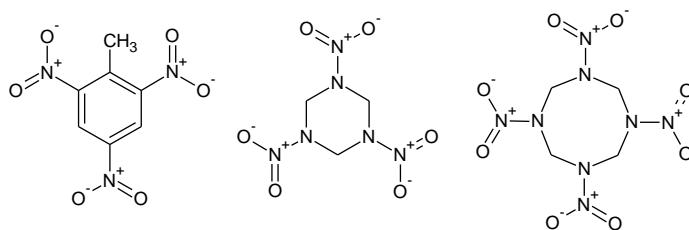
### 2.2. Sekundární výbušiny

Druhou kategorií jsou sekundární výbušiny. Mezi nejstarší patří 1,2,3-tri-nitroxypropan (nitroglycerin) (viz. Obr.2), který v čisté formě nenachází již použití (z důvodu vysoké citlivosti), ale je významnou komponentou dynamitů a některých propelentů.



**Obr. 2:** nitroglycerin

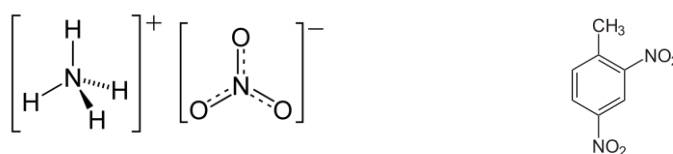
Další i dnes hojně využívanou výbušinou je bezesporu 2,4,6-trinitrotoluen (viz. Obr.3). Mezi jeho hlavní přednosti patří relativně nízká cena, dostatečná pracovní schopnost a nízká citlivost. [5] Dnes už se ovšem používá spíše ve směsi s výkonnějšími trhavinami, těmi jsou 1,3,5-trinitro-1,3,5-triazinan (hexogen, RDX) a 1,3,5,7-tetranitro-1,3,5,7-tetraazokan (oktogen, HMX) (viz. Obr.3). Poslední zmiňovaný je pokládán za nejvýkonnější technologicky a cenově dostupnou výbušinu. [5]



**Obr. 3:** TNT, RDX a HMX

### 2.3. „Terciární výbušiny“

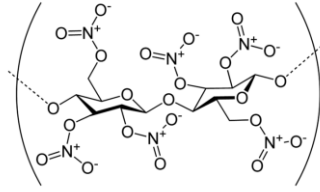
Třetí, neoficiální kategorii jsou tzv. terciární výbušiny. Tyto látky nejsou kategorizované jako výbušiny, ale jsou schopny silným počinem detonovat. Patří sem zejména dusičnan amonný (AN) nebo také dinitrotoluen. (viz. Obr. 4) [1]



**Obr. 4:** dusičnan amonný a dinitrotoluen

### 2.4. Hnací hmoty

Čtvrtou kategorií jsou hnací hmoty neboli propelenty. Najdeme zde bezdýmné prachy, tuhé a kapalné pohonné hmoty pro rakety. Jako nejstarší propelent můžeme považovat černý střelný prach. Dnes už se ovšem nepoužívá a to hlavně z důvodů malého výkonu a vysoké hygroskopičnosti. [5] Našel však využití v zábavní pyrotechnice. Nejpoužívanější komponentou, respektive pojivem propelentů je nitrát celulosy (nitrocelulosa, NC – nejstarší energetický polymer) (viz. Obr. 5), který se používá jak ve formě jednosložkových propelentů tak ve směsi s dalšími nitráty jako dvousložkové, po případě i trojsložkové s obsahem nitraminů. [4]

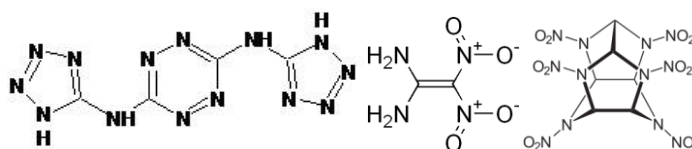


**Obr. 5:** nitrocelulosa

### 3. Vysokoenergetické materiály (HEDM)

Výzkum, zabývající se energetickými materiály, v současné době klade důraz na splnění požadavků pro využití v budoucím civilním a vojenském sektoru. Těmito požadavky jsou zejména dobrá tepelná stabilita, necitlivost k podnětům, dobrý výkon, technologická a ekonomická nenáročnost a v neposlední řadě i šetrnost k životnímu prostředí.

Odpovědí na tyto požadavky jsou materiály s vysokým obsahem energie a vysokou hustotou nebo-li HEDM (High Energy Density Materials). Tyto látky jsou vhodnými kandidáty pro oblast výbušin, pyrotechnických aplikací, pohonných směsí atd. [6] Neboť se vyznačují vyšším výkonem, a také zvýšenou necitlivostí vůči teplotnímu šoku, tření a elektrostatickému výboji. Tyto HEDM se dělí do dvou skupin podle způsobu uvolňování energie. Do první skupiny patří materiály, které uvolňují energii oxidací páteřního uhlíku. [2] Zde můžeme nalézt moderní výbušiny, jako například HMX (zejména jeho nová  $\epsilon$ -polymorfnní modifikace) a  $\epsilon$ -HNIW ( $\epsilon$ -CL20,  $\epsilon$ -2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan). Druhou skupinou jsou materiály, které využívají k uvolnění energie velmi vysokou pozitivní slučovací entalpii. Sem patří převážně látky s vysokým obsahem dusíku, zejména deriváty 1,2,4,5-tertrazinu a tetrazolu například 3,6-bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazol-5-yl-amino)-1,2,4,5-tetrazin (BTATz) (viz. obr.6). Dalšími mohou být třeba a 1,1-diamino-2,2-dinitroethen (FOX-7) nebo 2,4,6,8,10,12-hexanitro-2,4,6,8,10,12-hexaazaisowurtzitan (CL-20) (viz. Obr.6). [2]

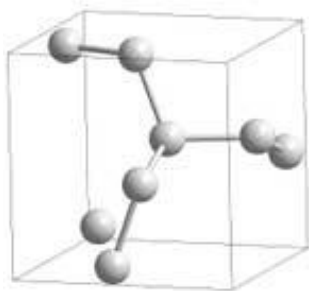


Obr. 6: BTATz, FOX-7, CL-20

## 4. Energetické materiály s vysokým obsahem dusíku

### 4.1. Polymerní dusík Cg-N

Základní myšlenkou materiálů s vysokým obsahem dusíku bylo použití čistého dusíku, respektive jeho polymerní formy. Čistý dusík může být považován za látku schopnou uložit velké množství energie a to zejména díky obrovskému rozdílu vazebné energie mezi trojnásobnou a jednoduchou vazbou. [7] V prvním případě tato energie činí 954 kJ/mol a ve druhém je to 160 kJ/mol.[8] Polymerní dusík se podařilo i syntetizovat, je známa pod označením cg-N (cubic gauche nitrogen structure) tedy kubická rovinná dusíkatá struktura. (viz. Obr. 7) [7]



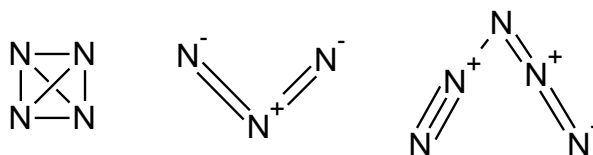
Velkými pozitivy této sloučeniny je její vysoká hustota a vysoká slučovací entalpie. Také byl předpovězen detonační tlak, který dosahoval až deseti-násobku detonačního tlaku HMX (dosud nejvýkonnější výbušina). [7]

Obr. 7: cg-N

Největší slabinou cg-N je vysoká nestabilita. Při pokojové nebo nižší teplotě je stabilní až při tlacích 150-200 GPa. [7] Díky těmto obrovským tlakům je jeho praktické využití zcela nemožné.

## 4.2. Další polymery dusíku

Výpočetní předpovědi dále uvádějí poly-dusíkaté molekuly, jako jsou  $N_4$ ,  $N_8$ ,  $N_{20}$ , až dokonce dusíkatý fulleren  $N_{60}$ . [7] Z těchto molekul se ovšem povedlo syntetizovat pouze molekulu  $N_4(\text{TdN}_4)$  (viz. Obr.8) která měla životnost pouze  $1\mu\text{s}$ . [7] Úspěch však přišel při syntéze radikálového iontu azidu  $N_3$  nebo také kationtu  $N_5$ . (viz. Obr. 8) [9]



**Obr. 8:**  $N_4(\text{TdN}_4)$ ,  $N_3$  a  $N_5$

U těchto sloučenin roste obtížnost syntézy s rostoucím počtem přímo vázaných atomů dusíku, ve srovnání s analogicky vázaným uhlíkem. Je to způsobeno tím, že přímo vázaný dusík má vysokou endotermickou a termodynamickou nestabilitu. [10] Důvod této nestability spočívá v tvorbě krátké trojné vazby molekuly dusíku z nepřetržitého řetězce dusíkatých atomů, vzájemně vázaných jednoduchou a dvojnou vazbou, což je doprovázeno uvolňováním velkého množství energie. Proto jsou nepřetržité řetězce snadno narušitelné ve srovnání s uhlíkatými analogy. [10]

## 4.3. Stabilizace látek s vysokým obsahem dusíku

Nejpoužívanější stabilizací dusíkatých atomů je jejich zabudování do organických molekul a to převážně ve formě  $\text{NO}_2^-$  a/nebo aza-aromátů. Když potom zvýšíme obsah dusíku v molekule nad 50% hm. dostáváme na dusík bohaté energetické materiály. [5] Tyto látky mají vysoký počet N-N a C-N vazeb, což přináší řadu výhod.

Hlavní výhodou těchto látek je složení produktů výbuchu, tedy hlavně dusíku, což vede jednak k zvýšení výkonnostních parametrů (zvýšením počtu molekul plynných spalin na gram výchozí látky) a bezdýmnému spalování. To, že zmíněné produkty obsahují hlavně  $N_2$ , je možné energetické materiály tohoto typu považovat za ekologické (inertní plyn). Tyto látky jsou také charakterizovány vysokou hnací silou, vysokým měrným impulsem a vysokou teplotou plamene. Další nezanedbatelnou výhodou je nízká citlivost vůči nárazu, tření a elektrickému výboji. [11]

Nevýhodou těchto látek jsou složité syntézy, od kterých se odvíjí vysoká cena.

#### 4.4. Možné využití

Jejich možné využití je ve specializované pyrotechnice, zejména v airbázích. Dalším využitím jsou prekurzory „zelených“ třaskavin. Možné další využití naleznou jako speciální trhaviny, převážně v hlubinných vrtech při těžbě ropy. A v neposlední řadě jako propelenty do speciálních zařízení. [5]

### 5. Tetrazolové deriváty

Jedním ze základních kamenů pro syntézu vysoce dusíkatých sloučenin je bezesporu tetrazol. Bylo by tedy správné začít práci o rozkladech právě tímto heterocyklem a jeho deriváty. Zmíněnou skupinu sloučenin lze rozdělit do tří základních skupin, řazených podle stability základního heterocyklického skeletu. První skupina je samotný tetrazol, substituovaný na poloze 5, druhou skupinou jsou tetrazoly s dvěma substituenty a to v polohách 1 a 5 a do třetí skupiny patří tetrazoly také s dvěma substituenty, avšak v polohách 2 a 5.

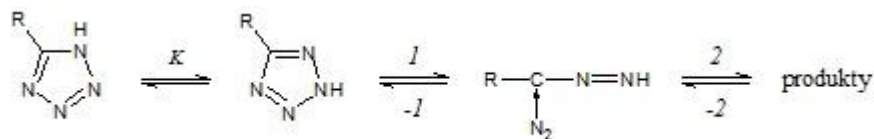
#### 5.1. Rozklad mono-substituovaných tetrazolů

Při rozkladu tetrazolových mono-substituovaných sloučenin hraje zásadní roli právě jejich substituent v poloze 5. Existují dokonce důkazy o tom, že v pevném stavu se 5-mono-substituované tetrazoly mohou vyskytovat i v *1H*-formě, v roztocích je tato forma převládající. Tato forma má však nízkou rychlost rozkladu a proto rozkladné reakce musí probíhat přes izomerizační fázi *2H*-formy.

Při rozkladu 5-mono-substituovaných tetrazolů vznikají převážně deriváty triazolu, tetraziny a 1,3,5-triaziny které se vyskytují také u rozpadu 2,5-di-substituovaných tetrazolů. Karbodiimidy které jsou typické pro rozklad 1,5-di-substituovaných tetrazolů se zde nevyskytují. [12]

Kinetická data rozkladu na dusíku nesubstituovaných tetrazolů a kinetická data získaná z degradace 2,5-di-substituovaných tetrazolů, nabývají stejných hodnot. [12] Z tohoto

je patrné že 2*H*-forma hraje rozhodující roli při rozkladu. Musí tedy docházet k rychlé prototropní tautomerii. (viz. Obr. 9) [12]

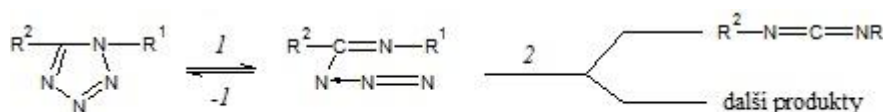


**Obr. 9: Rozklad 5-mono-substituovaného tetrazolu**

## 5.2. Rozklad di-substituovaných tetrazolů

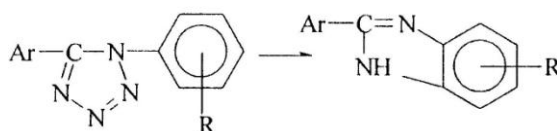
### 5.2.1. Substituce na poloze 1 a 5

Při rozkladu této skupiny sloučenin vznikají karbodiimidy, produkty vzniklé cyklizací a disproportionací. (viz. Obr. 10) [12]



**Obr. 10: Rozklad 1,5-di-substituovaného tetrazol**

Kromě karbodiimidů vznikají také benzimidazoly. [16a] Vznik těchto sloučenin je však podmíněn přítomností naftylu jako jednoho ze substituentů. (viz. Obr. 11)



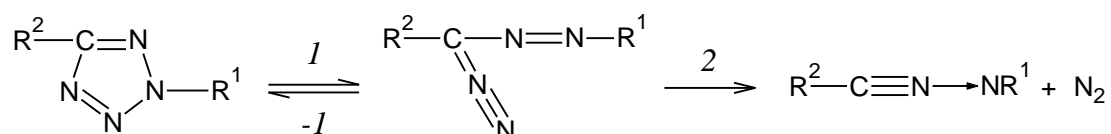
**Obr. 11: vznik benzimidazolu**

Substituenty v poloze 5 vyvíjejí jen slabý vliv na rychlost rozkladu, naopak substituenty na poloze 1 ovlivňují rychlost reakce výrazně. Přeměna tetrazolů na příslušné azidy je endotermická, což dokládá hodnota  $\Delta H^0 = 41,85 \text{ kJ / mol}$ . [12] Tato přeměna je však

souhrnem několika fází, které limituje otevření tetrazolového kruhu. Hodnota aktivační energie pro otevření tetrazolového kruhu je pro každý substituent odlišná. Když je substituentem alkyl dosahuje hodnota 152,75 kJ / mol a při substituentu arylu je to 141,03 kJ / mol. [12] Rozkladem 5-aminotetrazolů se substituentem v poloze 1 dochází k reverzibilní izomerizaci podobné, kterou známe při rozkladu furoxanu přes dinitroso-formu.

### 5.2.2. Substituce na poloze 2 a 5

Na rozdíl od 1,5-disubstituovaných analogů je tato skupina tetrazolových derivátů méně stabilní. Je to způsobeno zejména snížením energetické bariery reakce 1 (viz. Obr. 12), [12] z důvodu stabilizace elektronu z přechodného stavu  $2\pi$ -systému vazby  $N=C$  a zvýšené rychlosti reakce 2, která je srovnatelná se zpětnou reakcí  $-1$ . V procesu vydělení dusíku za vzniku nitriliminu, nedochází k přeskupení skeletu, jako tomu je u 1,5-di-substituovaného tetrazolu. (viz. Obr. 12) [12]

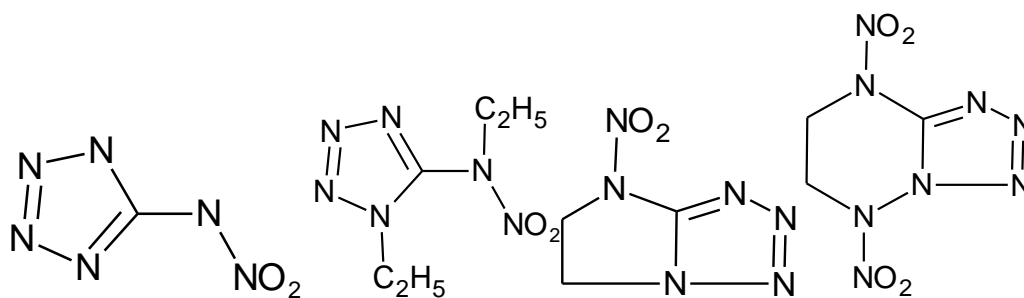


**Obr. 12:** Rozklad 2,5-di-substituovaného tetrazolu

## 6. Nitraminotetrazol

Nitraminotetrazoly, které jsou získány z aminotetrazolů, mohou mít v budoucnu široké uplatnění, například jako „chladné generátory plynu“, modifikátory rychlosti hoření raketových paliv a v neposlední řadě jako samotné výbušiny (v tom i prekurzory třaskavin). Jedním ze znaků této skupiny derivátů je poměrně rychlá termolýza kondenzované fázi. [13] V molekulách nitraminotetrazolů existují dvě reakční centra a těmi jsou, nitramin a tetrazol. Každé z těchto center může iniciovat rozkladnou reakci. Patří sem 5-nitraminotetrazol (5-NATZ), 1,N-diethyl-5-nitraminotetrazol (NETZ), 5,6-dihydro-4-nitro-4*H*-imidazo[1,2-*d*]tetrazol (NITZ) a nakonec 5,6,7,8-tetrahydro-5,8-dinitro-tetrazolo[1,5-*b*][1,2,4]triazin (DNTP). (viz. Obr. 13) [13]





**Obr. 13:** 5-NATZ, NETZ, NITZ a DNTP

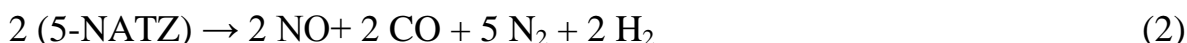
**Tabulka 1:** přehled termochemických charakteristik nitraminotetrazolů

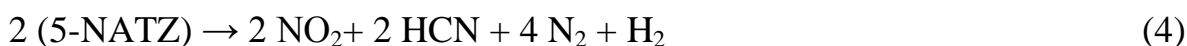
Sloučenina	Bod tání [°C]	Píková teplota rozkladu $T_{\max}$ [°C]	$\Delta H_{decom.}$ [J/g]
5-NATZ	nemá	119	3520
NETZ	48	115	1250
NITZ	nemá	152	2836
DNTP	nemá	91	3277

Maximální teploty rozkladů jednotlivých látek a uvolněné teplo při rozkladu, jsou uvedeny v tabulce. (viz. Tabulka. 1) [13] Z této tabulky je také patrné, že kromě NETZ žádný ze studovaných derivátů netaje před rozkladem.

### 6.1. 5-NATZ

Hlavním spouštěčem rozkladné reakce 5-NATZ je štěpení tetrazolového kruhu. Zde vzniká primárně reaktivní diradikál  $N_2$ . Při rozkladu, dokumentovaném sumárními rovnicemi (viz. Tabulka. 1) [13], vznikají, jako rozkladné plyny, molekuly CO, CO<sub>2</sub>, HCN, H<sub>2</sub>O, H<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>, N<sub>2</sub>O, NO a NO<sub>2</sub>. Velké množství N<sub>2</sub> v produktech souvisí s vysokou hodnotou rozkladného tepla  $\Delta H_{decom.}$  (viz. Tabulka. 1) a přítomnosti atomu uhlíku v rozkladných produktech ve formě CO a CO<sub>2</sub>. I když byly detekovány i všechny hlavní oxidy dusíku v produktech toho rozkladu [13], není jisté, zda jsou výsledkem přímého rozpadu N-NO<sub>2</sub>. Existenci těchto oxidů je možno vysvětlit rovnicemi 2 – 4, které jsou v různém zastoupení kroky reakce 1. [13]



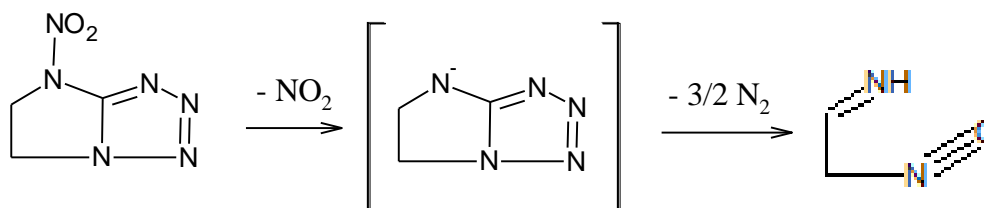


## 6.2. NETZ

Zavedením ethylskupin do polohy 1 a na aminický atom nitraminoskupiny vzniká NETZ, čímž dojde ke stabilizaci molekuly vůči tepelnému rozkladu ale také ke snížení hodnoty  $\Delta H_{decom.}$ , a související snížení mřížkové energie krystalu vede ke snížení bodu tání tohoto derivátu (ostatní deriváty z tabulky 1 netají bez rozkladu). Zavedením ethyl skupiny také dojde k posunu reakčního centra, z tetrazolového kruhu na nitraminovou skupinu. Prvotně tedy dochází ke štěpení vazby N-NO<sub>2</sub>. Následně po tomto štěpení uniká část NO<sub>2</sub> do plynné fáze a část zůstává v kondenzované fázi a zapojuje se do redox reakcí na straně ethylskupiny v poloze 1. Malé množství HCN obsažené v produktech rozkladu, [13] navzdory velkému obsahu H, C a N v molekule, je způsobeno tím, že jen malé procento C-N vazeb zůstane beze změny.

## 6.3. NITZ

Kompozičně podobná derivátu NETZ je NITZ; zde jako by se ethyl skupina podílela na vzniku pětičlenného imidazolového kruhu („ztužuje molekulu“ NITZ). Tato podobnost je doložena přibližně stejnou teplotou rozkladu (viz. Tabulka. 1), avšak z důvodů vyšší „tuhosti“ molekuly oproti NETZ, zůstává NITZ pevným až do svého rozkladu. Prvním detekovaným plynem, při rozkladu této látky, je NO<sub>2</sub>, [13] tedy rozklad této sloučeniny začíná opět na vazbě N-NO<sub>2</sub>. Variant toho štěpení je několik, jednou z nich může být následující schéma (viz. Obr. 14). [13] Obsah plynného HCN v produktech degradace je podobný jako v případě 5-NATZ, ale je vyšší než u NETZ. Je to známkou, že většina vazeb C-N zůstala neporušena. [13]



**Obr. 14:** rozpad NITZ

## 6.4. DNTP

Zavedením další nitroskupiny do imidazolového kruhu molekuly NITZ vzniká derivát DNTP. Tato sloučenina zůstává krystalická až do svého rozkladu při relativně nízké teplotě. (viz. Tabulka. 1) Z uvedeného se dá usuzovat, že příčinou rozkladu DNTP je primární zánik neobvykle dlouhé vazby mezi dusíkovými atomy v polohách 5 a 6. [13] Sumární vzorec rozkladné reakce však neobsahuje žádnou molekulu  $\text{NO}_2$ , kterou by jsme očekávali [13]. DNTP má totiž velmi vysokou energii rozkladu a tím je dána vysoká rychlost dalšího kroku rozkladné reakce a molekula  $\text{NO}_2$  nestačí přejít do plynných produktů. (viz. schema 5)

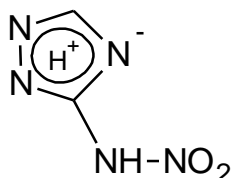


## 7. Deriváty triazolu

### 7.1. 3-NRTZ a 4-NRTZ

Pro srovnání triazolů s tetrazoly jsou zde uvedeny rozklady N-nitro-1*H*-1,2,4-triazol-5-amin (3-NRTZ) a N-nitro-4*H*-1,2,4-triazol-4-amin (4-NRTZ). Obecně platí že triazoly jsou stabilnější než tetrazoly, což dokládá vyšší počátek rozkladu (teplota počátku rozkladu). (viz. Tabulka. 2) [13] Z těchto hodnot je také patrné že 3-NRTZ je více tepelně stabilnější než 4-NRTZ. Rozdíl mezi těmito teplotami rozkladu je způsoben hlavně tím, že 3-NRTZ obsahuje protonovaný imino-dusíkový atom, který tvoří rezonanční strukturu stabilizovanou záporně nabitým protonovaným triazolovým kruhem. (viz. Obr. 15) [13] Rozkladná reakce je silně exotermní a v důsledku toho, plyny vytvořené tímto rozkladem, mají tendenci uvolňovat se až

v pozdějších fázích reakce. Těmito plyny jsou CO, CO<sub>2</sub>, HCN, N<sub>2</sub>O, NO a NO<sub>2</sub>. [13] Na rozdíl od nitroaminotetrazolů je obtížné specifikovat zde primární reakční centrum molekuly. Nicméně, vzhledem k tepelné stabilitě 1,2,4-triazolového kruhu, se zdá patrné, že je to opět vazba nitraminová tedy N-NO<sub>2</sub>. [13]



**Obr. 15:** protonovaný triazolový kruh

**Tabulka 2:** přehled termochemických charakteristik derivátů triazolu

Sloučenina	Bod tání [°C]	Píková teplota rozkladu T <sub>max</sub> [°C]	$\Delta H_{decom.}$ [J/g]
3-NRTZ	nemá	221	2950
4-NRTZ	nemá	167	1230

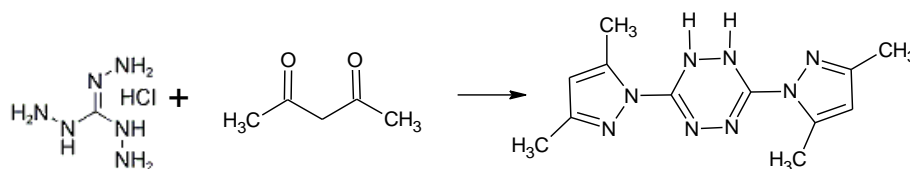
## 8. Deriváty 1,2,4,5-tetrazinu

Mezi vysoce dusíkaté energetické materiály patří bezesporu deriváty 1,2,4,5-tetrazinu, jinak známé jako s-tetraziny. Předmětem zvýšeného zájmu jsou díky vysoké hustotě, termostabilitě a pozoruhodné necitlivosti vůči vnějším podnětům, kterými jsou elektrostatický výboj, tření a pád. Jednou z těchto látek je 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin, nebo-li DHT. Nejvhodnější využití této sloučeniny je jako součásti hnacích hmot raketových a palných zbraní. [14] DHT je typickým příkladem látek s vysokým obsahem dusíku a to hlavně i kvůli jeho vysokému (pozitivnímu) slučovacímu teple, které činí 536 kJ / mol. [14] Tato látka dosahuje při lisování hustoty až 1,56 g / cm<sup>3</sup> a detonační rychlosti až 7,54 km / s. [14] Další látkou, odvozenou z 1,2,4,5-tetrazinu, je sloučenina 3,6-bis (1H-1,2,3,4-tetrazolyl-5-amino)-1,2,4,5-tetrazin, jinak známá pod označením BTATz. Tato látka je považována za jednu z klíčových komponent nové generace pohonných hmot, hasících plynových generátorů a

v neposlední řadě i v automobilovém průmyslu jako náplň do airbagů, poněvadž jeho rozkladem vzniká velké množství „relativně chladného“  $N_2$ . [14] Přídavek BTATz do speciálních raketových paliv může významně zvýšit rychlost hoření paliva. [14]

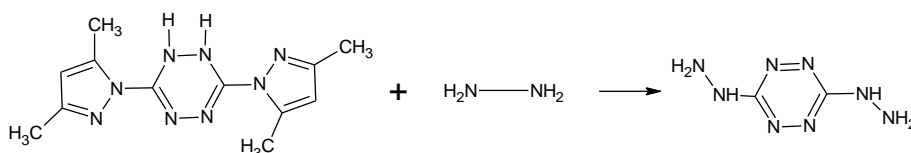
## 8.1. Syntéza DHT a BTATz

Syntéza 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin (DHT) a 3,6-bis (1*H*-1,2,3,4-tetrazolyl-5-amino)-1,2,4,5-tetrazinu (BTATz) je následující: 1,2,3-Triaminoguanidin chlorid reaguje s acetylacetonem na 1,2-dihydro-3,6-bis(3,5-dimethylpyrazoyl)-1,2,4,5-tetrazin (viz. Obr. 16). [15]



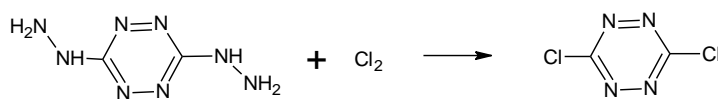
**Obr. 16:** reakce 1,2,3-Triaminoguanidin chloridu s acetylacetonem

Následnou reakcí s hydrazinem je získaný 3,6-dihydrazino-1,2,4,5-tetrazin nebo-li DHT. (viz. Obr. 17) [15]



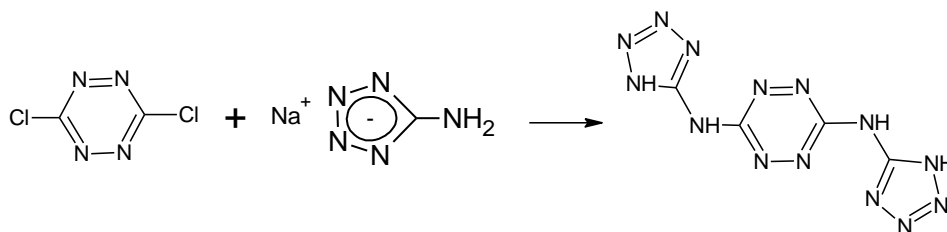
**Obr. 17:** vznik DHT

DHT je potom převeden chlorací plynným  $Cl_2$  v acetonitrilu na 3,6-dichloro-1,2,4,5-tetrazin. (viz. Obr. 18)



**Obr. 18:** chlorace DHT

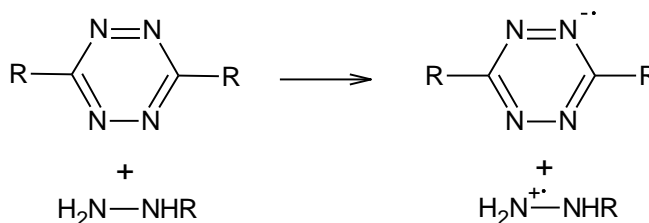
který poté reaguje se sodnou solí 5-aminotetrazolu za vzniku 3,6-bis(1*H*-1,2,3,4-tetrazolyl-5-amino)-1,2,4,5-tetrazin (BTATz). (viz. Obr. 19) [15]



**Obr. 19:** vznik BTATz

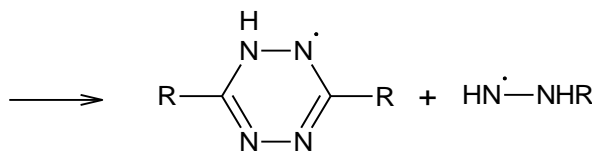
## 8.2. Rozklad DHT

Rozklad DHT je dvoustupňový proces. První etapa je procesem, na kterém participuje hydrazin molekuly DHT – vzniká diaminodihydotetrazin a molekula  $N_2$ . [14] Proces začíná přenosem elektronu z hydrazinu na tetrazinový kruh. (viz. Obr. 20)



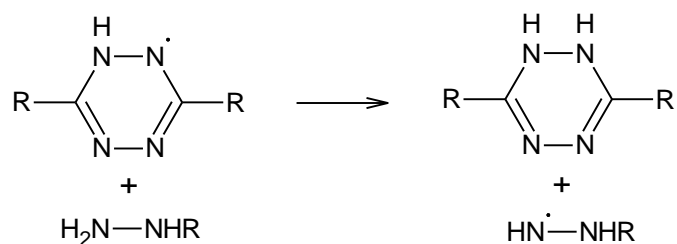
**Obr. 20:** přenos elektronu

po kterém následuje rychlý přenos protonu. (viz. Obr. 21)



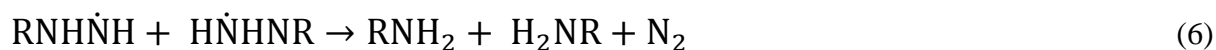
**Obr. 21:** přenos protonu

dalším krokem je odštěpení vodíku z hydrazinu a vznik hydotetrazinového radikálu. (viz. Obr. 22) [14]



**Obr. 22:** odštěpení vodíku

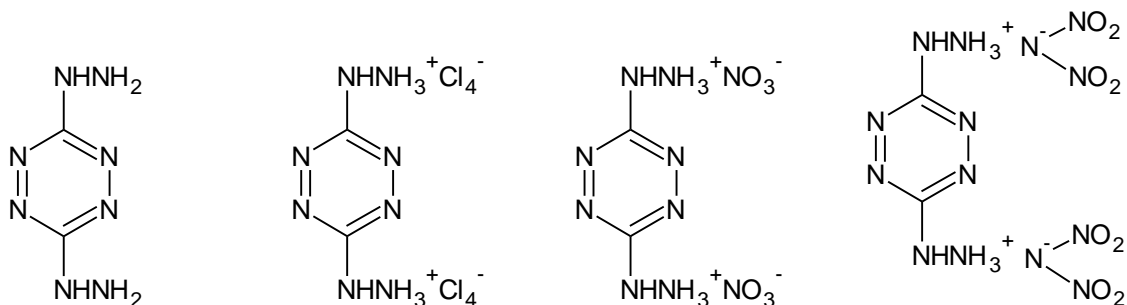
A jako poslední je radikálová reakce hydrazinového radikálu ve smyslu (viz. Obr. 22) za vzniku primárních aminů a N<sub>2</sub>. (viz. rovnice 6) [14]

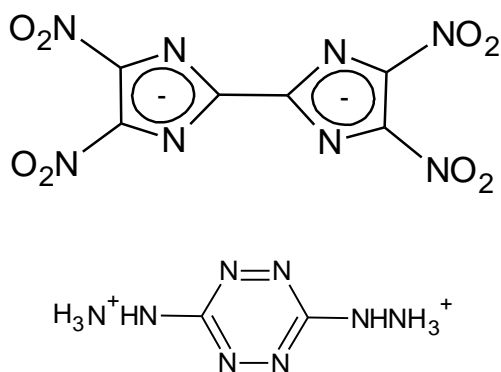


Druhá fáze spočívá v zániku dihydrotetrazinového kruhu za vzniku kyanamidu. Celková hodnota  $\Delta H_{decom.}$  je přibližně 340,2 kJ / mol. [14] Tento celý mechanismus rozkladu umožňuje vysvětlit chování DHT při spalování.

### 8.3. Rozklad derivátů DHT

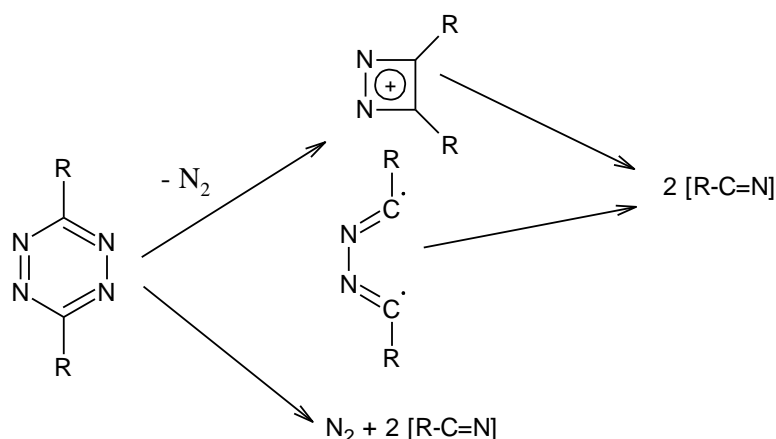
Byla také popsána kinetika tepelného rozkladu 3,6-dihydrazido-1,2,4,5-tetrazinu (DHT) a jeho solí, kterými jsou diperchlorát (DHT(HClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), dinitrát (DHT (HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), bisdintramid (DHT(HDN)<sub>2</sub>), a bisdinitroimidazol (DHT(Bim)). (viz. Obr. 23) [16]





**Obr. 23:** DHT, (DHT(HClO<sub>4</sub>)<sub>2</sub>), (DHT (HNO<sub>3</sub>)<sub>2</sub>), (DHT(HDN)<sub>2</sub>) a (DHT(Bim))

Na základě získaných údajů autoři předložili obecné schéma rozkladu těchto sloučenin [16]: (odštěpení dvou atomů N přecházejících na N<sub>2</sub> a štěpení zbývajících vazby N-N). (viz. Obr. 24)



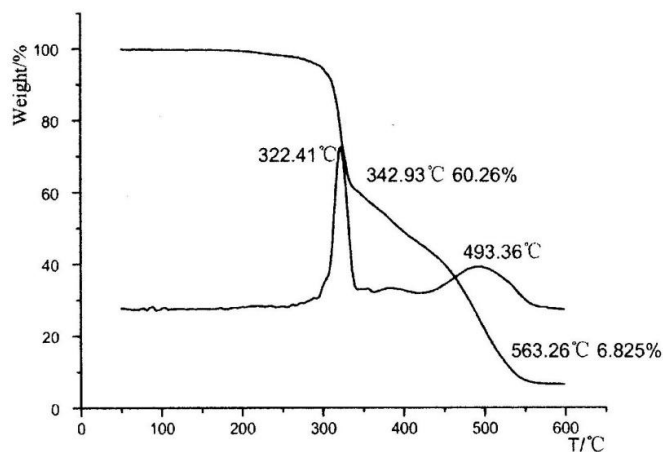
**Obr. 24:** obecné schéma rozkladu

#### 8.4. Rozklad BTATz

V případě BTATz čínští autoři metodami termické analýzy (DSC, TGA) specifikovali jeho kinetické parametry na základě nichž se pokusili zformulovat metody rozkladu. [11] Podle těchto autorů úplný rozklad BTATz (měřeno TG-DTG), se skládá ze dvou hlavních kroků. Při prvním stupni rozkladu, v rozmezí teplot 280 až 340 °C, dochází k otevření tetrazolových a tetrazinových kruhů, což je doprovázeno ztrátou přibližně 40% hmotnosti.



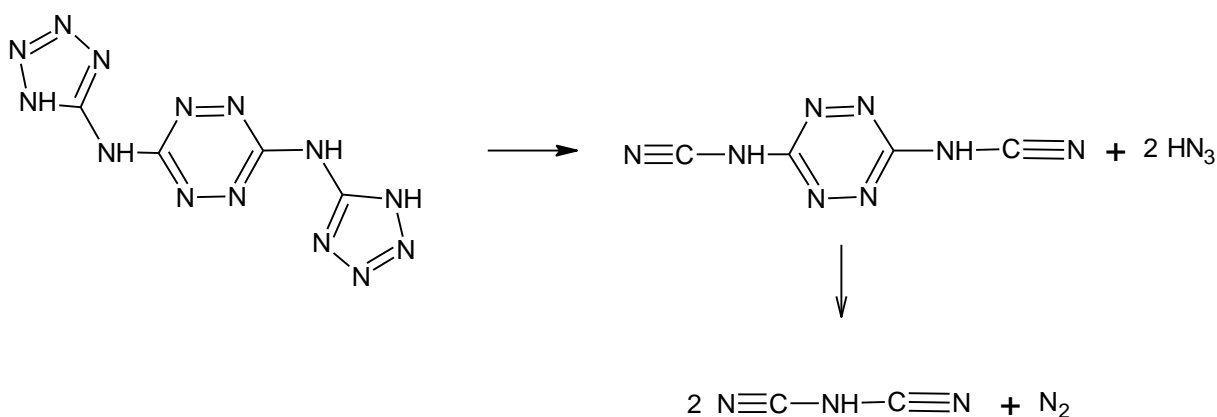
[11] V druhém kroku, při teplotě přibližně 490 °C, [11] dochází k exotermickému rozkladu zbylých částí. Nakonec k úplné degradaci látky dochází při přesáhnutí teploty 560 °C. (viz. Obr. 25) [11] Jak první tak druhý degradační krok se skládá z více komplexů, které se navzájem částečně překrývají.



**Obr. 25:** výsledek z TG-DTG

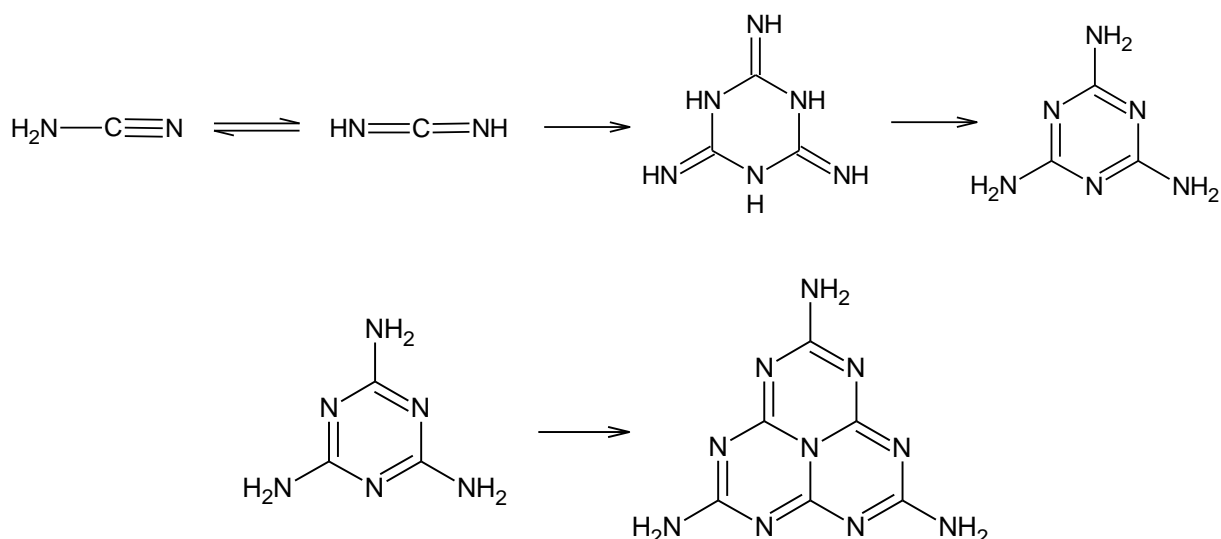
Na základě využití experimentálních výsledků uvedených výše, čínští autoři navrhly dva směry rozkladu BTATz. [11]

Prvním z nich je otevření tetrazolového kruhu při tvorbě bis-kyanotetrazinu, který se ihned hroubí a vzniká HCN a N<sub>2</sub>. (viz. Obr. 26) [11]



**Obr. 26:** schéma prvního směru rozpadu BTATz

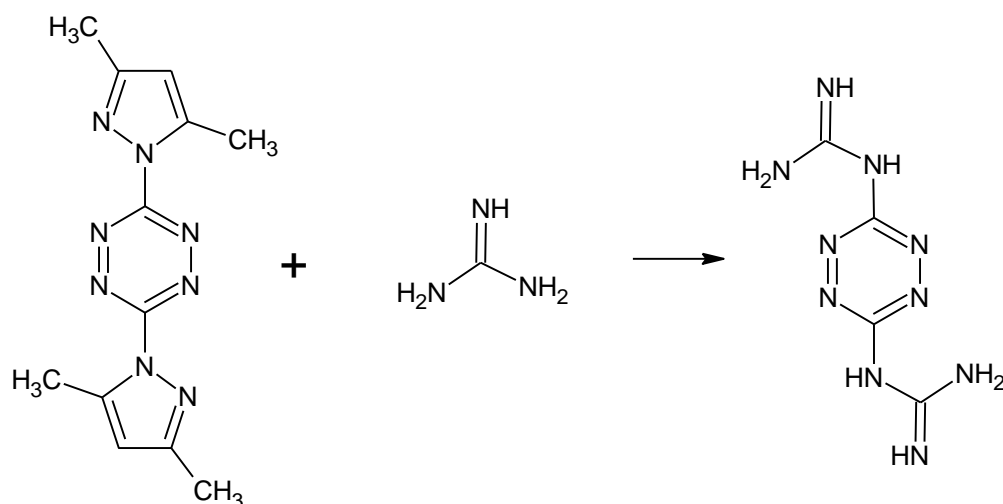




**Obr. 28:** vznik melaminu a melemu

## 9. 3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazin a jeho diperchlorát

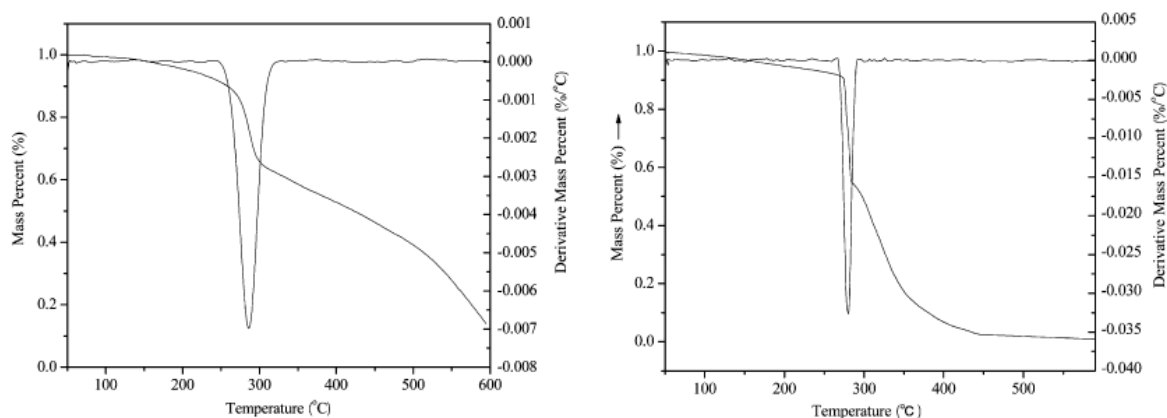
Dalšími studovanými sloučeninami jsou v literatuře uváděny 3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazin  $[(\text{DGTz})(\text{H}_2\text{O})_2]$  a jeho diperchlorát  $[(\text{DGTz})(\text{ClO}_4)_2]$ . [17] Tyto látky vznikají substitucí guanidinových skupin vodíků v polohách 3 a 6 tetrazinového cyklu. (viz. Obr. 29) Když jsou přítomny 2 molekuly  $\text{H}_2\text{O}$  vzniká  $[(\text{DGTz})(\text{H}_2\text{O})_2]$  a když máme k dispozici 2 molekuly  $\text{HClO}_4$  získáme  $[(\text{DGTz})(\text{ClO}_4)_2]$  [17]



**Obr. 29:** vznik 3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazinu

## 9.1. Rozklad 3,6-diguanidino-1,2,4,5-tetrazinu a jeho diperchlorátu

U těchto sloučenin se předpokládají 2 stupně tepelného rozkladu. První stupeň rozkladu  $[(DGTz)(H_2O)_2]$  souvisí s úbytkem 38% hmotnosti při teplotách od 247 - 323,4 °C. [17] U látky  $[(DGTz)(ClO_4)_2]$  je ztráta 49,7 % v rozmezí teplot 263 – 294,9 °C. (viz. Obr. 30) [17] Tato fáze obsahuje odštěpení aminoskupin v DGTz a tetrazinového kruhu. Druhý stupeň je mnohem pomalejší a kontinuálně snižuje hmotnost až do 600 °C. [17] Při této teplotě nalezneme pouze  $[(DGTz)(H_2O)_2]$  a to maximálně 1% z původní hmotnosti. Přítomnost  $[(DGTz)(ClO_4)_2]$  ve zbytku není prokázána. [17] Tyto sloučeniny obsahují velké množství C, H, N atomů. Z výpočtu je jasné, že většina produktů je  $N_2$ . Obsah dalších plynných produktů je mnohem nižší. [17]



**Obr. 30:** rozklad  $[(DGTz)(H_2O)_2]$  a  $[(DGTz)(ClO_4)_2]$

## 10. Závěr

V porovnání s energetickými materiály, obsahujícími klasické explozoforní skupiny ( $NO_2$ ,  $N_3$  a jiné), výzkum mechanismu tepelného štěpení sloučenin s vysokým obsahem dusíku je poměrně málo zmiňován v literatuře. Je to pochopitelné, protože aktivita v oblasti energetických materiálů tohoto typu začala poměrně nedávno. Protože zmíněná nová skupina sloučenin se ukazuje pro praktické využití velice zajímavou, je nutno studovat nejen jejich syntézu ale i stabilitní vlastnosti. V této oblasti dominuje použití thermoanalytických metod,

zejména DSC a TGA v kombinaci s metodami plynové chromatografie. Na základě těchto metod byly studovány mechanismy rozkladu derivátů triazolu, tetrazolu a s-tetrazinu.

Pokud se týká mono-nitrovaných 1,2,4-triazolů zde ze sporadických údajů v literatuře se ukazuje, že N-nitro-1*H*-1,2,4-triazol-5-amin (3-NRTZ) je tepelně stálejší než N-nitro-4*H*-1,2,4-triazol-4-amin (4-NRTZ); z publikovaných údajů se dá předpokládat, že primárním štěpením zde je homolýza vazby N-NO<sub>2</sub>.

V případě tetrazolových derivátů jejich tepelné štěpení silně závisí na kvalitě a kvantitě substituentů tetrazolového skeletu. Nicméně, v případě 5-nitramino-tetrazolů může docházet k primární homolýze N-NO<sub>2</sub> vazby, je-li na aminickém dusíku vázán další substituent. U 2,5-disubstituovaných tetrazolů, včetně nesubstituovaného, hraje rozhodující roli jejich 2*H*-forma. 1,5-disubstituovaných tetrazolů rychlost tohoto rozkladu výrazně ovlivňuje substituent v poloze 1, substituce v poloze 5 zde má jen slabý vliv.

U derivátů 3,6-dihydrazido-1,2,4,5-tetrazinu vedly závěry z experimentálního sledování jejich tepelného rozkladu k poznatku, že při štěpení zde dochází k primární destrukci tetrazinového skeletu za vzniku plynného dusíku a kondenzovaných dusíkatých látek. Je-li ovšem s-tetrazin v polohách 3,6 substituován aminoheterocykly např. 5-aminotetrazolem, to je v případě 3,6-bis-1*H*-1,2,4,5-tetrazoyl-5-amino)-1,2,4,5-tetrazinu, dochází buď k primárnímu štěpení tetrazolového skeletu za vzniku HCN a NH<sub>3</sub> nebo primárnímu zániku s-tetrazinového kruhu. Na tomto případě je vidět, že naše znalosti o štěpení sloučenin toho typu nejsou zatím dostatečné.

## Seznam použité literatury

- [1] Zeman, S.; Vávra, P., *Chemické Listy* 2010, 104, 791–797
- [2] Singh, R. P.; Verma, R. D.; Meshri, D. T.; Shreeve, J. M.; *Angewandte chemie Int. Ed.* 2006, 45, 3584-3601
- [3] Steinhauser, G.; Klapötke, T. M.; *Angewandte chemie Int. Ed.* 2008, 47, 3330-3347
- [4] Huynh, M. H. V.; Coburn, M. D.; Meyer, T. J.; Wetzler, M.; *PNAS*; 2006; vol. 103; no. 27; 10322–10327
- [5] Zeman, S.; osobní sdělení, 2013
- [6] Wu, B.; Wang, S.; Yang, L.; Zhang, T.; Zhang, J.; Zhou, Z.; Yu, K.; *European Journal of Inorganic Chemistry*; 2011; 2616-2623
- [7] Eremets, M. I.; Trojan, I. A.; Gavriliuk, A. G.; Medvedev, S. A.; *Static Compression of Energetic Materials*; Springer, New Yourk, 2008; str. 75-94
- [8] Talawar, M.B.; Sivabalan, R.; Mukundan, T.; Muthurajan, H.; Sikder, A.K.; Gandhe, B. R.; Rao, A. S.; *Journal of Hazardous Materials*; 2009; 161; 589-607
- [9] Nguyen, M. T.; Ha, T.; *Chemical Physics Letters*; 2001; 335(3-4); 311-320
- [10] Tang, Y.; Yang, H.; Wu, B.; Ju, X.; Lu, Ch.; Cheng, G.; *Proc. 16th Seminar „New Trends in Research of Energetic Materials“*; Univ. Pardubice, 2013; 353-361
- [11] Zhang X-G., Zhang W., Zhu H., Yang S-Q., Zhanf S-Q., Xu S., Study on thermal decomposition characteristics of high-nitrogen energetic compounds. *Proc. 42<sup>nd</sup> Int. Annual Conf. ICT, Karlsruhe, 2011, str. 52/1-52/10.*

- [12] Manelis G.B., Nazin G.M., Rubtsov Yu.I., Strunin A.A., Thermal decomposition and combustion of explosives and propellants, Taylor & Francis, New York, 2003, str. 113-116.
- [13] Gao, A.; Rheingold, A. L.; Brill, T. B.; Propellants, Explosives, Pyrotechnics; 1991; 16, 97-104
- [14] Sinditskii, V.P.; Egorshchikov, V.Y.; Rudakov, G.F.; Burzhava, A.V.; Filatov, S.A.; Sang, L.D.; Thermochemica Acta; 2012; 535; 48– 57
- [15] Pagoria, F. P.; Lee, G. S.; Mitchell, A. R.; Schmidt, R. D.; Thermochemica Acta; 2002; 384; 187-204
- [16] Oxley, J. C.; Smith, J. L.; Chen, H.; Thermochemica Acta; 2002; 384; 91–99
- [17] Li, Z.; Xie, S.; Zhang, J.; Feng, J.; Wang, K.; Zhang, T.; Journal of Chemical & Engineering Data; 2012; 57; 729–736